

BREVET D'INVENTION

Date de priorité :

Classification internationale : B01J 20/04, B01J 20/10, B01J 20/28, B01J 20/30, B01J 20/32

Numéro de dépôt : BE2015/5744

Date de dépôt : 16/11/2015

Titulaire :

CARMEUSE RESEARCH AND TECHNOLOGY
1348, LOUVAIN-LA-NEUVE
Belgique

Inventeur :

MASSET Louis
4620 FLERON
BelgiqueSOMERHAUSEN Bernard
1400 NIVELLES
Belgique**AGENT DE CAPTATION POUR LE TRAITEMENT DES FUMÉES**

La présente invention se rapporte à un agent de captation pour le traitement de gaz, ayant une phase active qui comporte un silicate de calcium hydraté de type $(CaO)_x(SiO_2)_y(H_2O)_z$ avec un rapport molaires Ca/Si compris entre 1,55 et 1,72, de préférence entre 1,65 et 1,72 et un rapport molaires H₂O/Ca compris entre 1 et 1,4, de préférence entre 1,1 et 1,3, « z » étant compris entre 0,3 et 0,8, l'agent de captation ayant une surface spécifique supérieure à 120 m²/g, de préférence supérieure à 150 m²/g et de manière particulièrement préférée supérieure à 200 m²/g et un volume poreux supérieur à 0,4 cm³/g, de préférence supérieur à 0,6 cm³/g et de manière particulièrement préférée supérieur à 0,8 cm³/g.

5

AGENT DE CAPTATION POUR LE TRAITEMENT DES FUMÉES**10 Objet de l'invention**

[0001] La présente invention concerne un agent de captation solide pour le traitement des gaz de fumées ainsi qu'un procédé de préparation d'un tel agent. La présente invention concerne également un procédé de traitement de gaz de fumées au moyen dudit agent de captation.

15

Etat de la technique

[0002] De nombreux procédés industriels émettent des gaz contenant des composés acides tels que SO₂, SO₃, HCl, HBr et HF... Afin d'éviter au maximum que ces composés acides soient libérés dans l'atmosphère, des efforts considérables ont déjà été consentis pour le développement et l'amélioration de procédés de traitement des gaz de fumées.

20

[0003] Parmi les procédés de traitement connus, plusieurs font appel à un agent solide, dit agent de captation. Afin qu'il capte les composés acides présents dans les gaz, cet agent est mis en contact avec les gaz à purifier, soit sous forme de poudre soit sous forme de particules en suspension liquide.

25

[0004] Selon un premier procédé de traitement, dit « procédé humide », les gaz sont lavés dans un absorbeur à l'aide d'une suspension aqueuse d'un agent de captation. Les composés acides captés sont récupérés dans la suspension à la sortie de l'absorbeur sous forme de produits de réaction, combinés avec l'agent de captation. Par exemple, le SO₂ et le SO₃ captés sont récupérés dans cette suspension sous forme de sulfites et/ou sulfates.

30

[0005] Selon un second procédé de traitement, dit « procédé semi-humide », la suspension aqueuse d'un agent de captation est injectée dans l'absorbeur sous forme de gouttelettes. Le débit et la concentration d'agent de captation dans ladite suspension et la température des gaz à traiter sont tels que l'eau présente dans la suspension est évaporée et entraînée par les gaz. Les composés acides captés sont récupérés sous forme de produits de

35

réaction dans des résidus solides.

[0006] Dans un troisième procédé de traitement, dit « procédé sec », les gaz sont mis en contact direct avec un agent de captation solide, soit par injection sèche dudit agent dans l'absorbeur ou dans un lit entraîné, soit par maintien de l'agent dans un lit fluidisé. Il est également possible de faire passer les gaz à travers un lit fixe d'un agent de captation. Les
5 composés captés sont alors présents sous forme de produits de réaction dans le résidu solide. Traditionnellement, on utilise, comme agents de captation solides, des composés contenant du calcium sous une forme susceptible de réagir avec les composés acides.

[0007] Parmi les composés acides, le SO_2 est généralement le plus difficile à capter par réaction chimique à cause de son caractère acide moins prononcé. Ainsi, un agent de captation
10 basique qui capte efficacement le SO_2 capte a fortiori les composés plus acides tels que HCl , HBr , HF et SO_3 . Par conséquent, les agents de captation peuvent être évalués par leur capacité à capter le SO_2 étant entendu qu'ils captent également les autres composés acides susmentionnés. Cette approche est également adoptée dans la présente description.

[0008] Un premier exemple d'un agent de captation solide connu est l'hydroxyde de calcium. La réaction entre le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et le SO_2 présent dans les gaz est favorisée par une humidité élevée, telle que celle rencontrée, par exemple, dans des procédés humides ou dans des
15 procédés semi-humides. Afin d'arriver à une captation de SO_2 acceptable lors de la mise en œuvre d'un procédé dit « sec », il est généralement admis que l'injection d'eau dans les gaz en association avec le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ améliore les performances du procédé.

[0009] Un désavantage important du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est sa consistance pâteuse en association avec une humidité relative élevée. Ceci entraîne la formation de dépôts solides dans les installations et augmente le risque de colmatage, ce qui oblige l'utilisateur à traiter les gaz dans des conditions de faible humidité relative et donc, dans des conditions non optimales de
20 traitement de gaz. L'empatement des grains de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est d'autant plus important que la porosité est plus faible.

[0010] Un autre désavantage du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilisé en procédé sec est son manque de sélectivité (captation importante de CO_2), sa réactivité limitée vis-à-vis du SO_2 et sa tendance importante à la passivation.

[0011] On a d'autre part constaté que durant le traitement de gaz, la réactivité d'un agent à base de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ présent sous forme de granules descend jusqu'à un niveau très bas alors qu'il contient toujours une quantité significative de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui n'a pas réagi avec les
30 composés du gaz à purifier. En pratique, on constate que le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ doit être utilisé en excès important pour le traitement de gaz, ce qui entraîne en outre une quantité élevée de déchets à mettre en décharge.

- [0012]** D'autres agents de captation solides connus sont les silicates de calcium hydratés de formule $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z$ contenant une quantité variable d'eau libre.
- [0013]** Dans DE-OS-3611769, il est proposé d'utiliser comme agent de captation un granulat de silicate de calcium hydraté riche en chaux, tel qu'issu du procédé de fabrication de
5 béton, cet agent ayant de préférence une porosité élevée.
- [0014]** Dans le procédé semi-humide décrit dans US 4 804 521, on utilise comme agent de captation un silicate de calcium hydraté ou un aluminat de calcium hydraté, préparé par réaction d'une suspension aqueuse contenant un composé calcique alcalin (CaO ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$) avec une silice ou une alumine.
- 10 [0015]** Selon le procédé sec décrit dans US 5 100 643, on injecte dans le gaz une poudre fluide semi-sèche contenant un tel silicate de calcium. Un procédé de préparation d'une telle poudre semi-sèche est décrit dans US 5 401 481.
- [0016]** Avec les agents de captation connus à base de silicates de calcium hydratés, on observe que les résidus de ces agents après réaction peuvent contenir une fraction significative
15 de calcium qui n'a pas réagi durant le traitement des gaz, de manière telle qu'on a généralement besoin d'un excès d'agent de captation, ce qui entraîne à nouveau un excès de déchets solides. Afin de remédier à ce problème, il est proposé dans US 4 804 521, US 5 100 643 et US 5 401 481 de recycler, au moins partiellement, les résidus solides du procédé de traitement, résidus qui peuvent encore comprendre des cendres volantes contenant de la silice. Ainsi ces résidus solides
20 sont ajoutés à la suspension aqueuse dans laquelle le silicate de calcium hydraté est préparé.
- [0017]** On connaît un grand nombre de silicates de calcium hydratés de différentes compositions et structures cristallines. Une étude détaillée de différents silicates de calcium hydratés, de leurs structures et de leurs procédés de préparation se trouve dans le chapitre 5
25 "*The Calcium Silicate Hydrates*" de l'ouvrage "*The CHEMISTRY of CEMENTS*" édité par H.F.W. Taylor et publié par Académie Press en 1964. Parmi les silicates de calcium hydratés, on trouve des composés cristallins tels que notamment la tobermorite, la xonotlite, la foshagite, l'afwillite, la hillebrandite, et des composés mal ou peu cristallisés, tels que notamment le CSH(I) et le CSH(II).
- [0018]** Le document WO 00/48710 divulgue des agents de captation comportant des
30 silicates de calcium hydratés dans une phase pré-tobermoritique, présentant un rapport molaire Ca/Si compris entre 1 et 5, un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}$ entre 0,1 et 2 et une granulométrie entre 0,5 et 30 mm. L'agent de captation étant obtenu à partir de cristobalite et de quartz. Ce type de produit est fabriqué en suspension aqueuse et le séchage pour obtenir un produit sec représente des coûts considérables.

Buts de l'invention

[0019] Le but de la présente invention est de remédier aux désavantages des agents de captation connus de l'état de la technique et de proposer un agent de captation avec une efficacité améliorée comportant du silicate de calcium hydraté avec des rapports molaires Ca/Si et Ca/H₂O dans une plage étroite et une granulométrie particulièrement fine.

[0020] L'invention propose également une méthode de fabrication de l'agent de captation et un procédé de purification de fumées utilisant l'agent de captation selon l'invention.

10 Résumé de l'invention

[0021] La présente invention divulgue un agent de captation pour le traitement de gaz, ayant une phase active qui comporte un silicate de calcium hydraté de type $(CaO)_x(SiO_2)_y(H_2O)_z$ avec un rapport molaire Ca/Si compris entre 1,55 et 1,72, de préférence entre 1,65 et 1,72 et un rapport molaire H₂O/Ca compris entre 1 et 1,4, de préférence entre 1,1 et 1,3, « z » étant compris entre 0,3 et 0,8, l'agent de captation ayant une surface spécifique supérieure à 120 m²/g, de préférence supérieure à 150 m²/g et de manière particulièrement préférée supérieure à 200 m²/g et un volume poreux supérieur à 0,4 cm³/g, de préférence supérieur à 0,6 cm³/g et de manière particulièrement préférée supérieur à 0,8 cm³/g.

[0022] Les modes d'exécution préférés de l'invention comportent au moins une, ou une combinaison quelconque appropriée des caractéristiques suivantes :

- la taille moyenne des particules (D50) est inférieure à 1000 µm, de préférence inférieure à 500 µm et de manière particulièrement préférée inférieure à 300 µm ;
- ledit agent comporte en outre du chlorure de sodium, du chlorure de calcium ou du chlorure de fer hydraté au sein de ses pores ;
- ledit agent comporte en outre un agent de fluidification sélectionné parmi la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, le monoéthylène-glycol, le diéthylène-glycol et le triéthylène-glycol.

[0023] L'invention divulgue également un procédé de préparation d'un agent de captation selon l'invention caractérisé en ce que du silicate de calcium hydraté est obtenue par:

- préparation d'une suspension aqueuse de silice et de chaux, au départ de silice colloïdale de fumée de silice ou de terre à diatomée ;
- séchage à l'aide de la chaleur.

[0024] Selon des modes préférés de l'invention la préparation de la silice colloïdale, de la fumée de silice ou la terre à diatomée ou un mélange de ces ingrédients comporte au moins une des étapes suivantes:

- broyage préalable jusqu'à obtenir des particules d'un diamètre d_{50} inférieur à 30 μm ;
- 5 - ajout de silice colloïdale fraîchement synthétisée dans une proportion de 1 à 5 % de préférence de 2 à 4 % avant la synthèse du CSH ;
- ajout de sel de chlore, de préférence du chlorure de sodium, du chlorure de calcium ou du chlorure de fer.

[0025] L'invention divulgue également un procédé de traitement de gaz par mise en
10 contact de l'agent de captation selon l'invention avec les gaz à traiter.

[0026] Selon l'un des modes préférés de l'invention, le procédé de traitement de gaz consiste en un procédé sec, dans lequel les gaz sont mis en contact direct avec l'agent de captation où le gaz à traiter traverse de préférence un électrofiltre ou un filtre à manches contenant cet agent.

15 **[0027]** On évalue l'efficacité de l'agent de captation selon l'invention en mesurant la concentration de SO_2 en tant que composé indicateur, dans les gaz à la sortie de l'électrofiltre ou du filtre à manches et on remplace l'agent de captation quand la concentration dépasse une valeur limite préalablement fixée.

20 **Description détaillée de l'invention**

[0028] L'objet de la présente invention est de fournir un agent de captation à base de silicate de calcium hydraté (CSH) ou d'une composition contenant du silicate de calcium hydraté sous forme de poudre pour le traitement des fumées ainsi qu'une méthode de fabrication de ce produit. L'invention divulgue également un procédé de purification de fumées à l'aide de l'agent
25 de captation de la présente invention.

[0029] Les silicates de calcium hydratés (CSH) sont généralement caractérisés par les ratios molaires CaO/SiO_2 et $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$ et par ses caractéristiques structurelles telles que sa microstructure (CSH de type α , β ou γ), sa teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la stabilité de l'eau moléculaire, son volume poreux (VP), la taille de ses pores, sa surface spécifique (BET) et la teneur en CO_2 . La
30 faible capacité de captage du CO_2 est une propriété très recherchée dans la mesure où les gaz à purifier sont généralement des gaz de combustion beaucoup plus chargés en CO_2 qu'en SO_2 ou HCl par exemple (10 % de CO_2 contre 0,2 % de SO_2 par exemple).

[0030] Certaines propriétés ne sont d'ailleurs obtenues que dans certaines conditions de synthèse faisant intervenir la T° , le temps, la pression et les additifs utilisés.

[0031] Pour obtenir une efficacité maximale dans la captation du SO₂, SO₃, HCl, HF, voire certains métaux lourds, et une stabilité optimale du produit, on recherche aussi généralement des propriétés de résistance au gel malgré sa forte teneur en eau résiduelle (test de 3 jours à -20°C) et d'écoulement optimal (mesuré par l'indice de cohésion à vitesses

5 croissante et décroissante dans le Granu-Drum de la société Aptis).

[0032] Pour atteindre ces caractéristiques, la granulométrie des CSH selon l'invention ne doit pas dépasser en moyenne (D50) et mesuré en volume, 1000 µm, de préférence 500 µm et de manière particulièrement préférée 200 µm. Les mesures de tailles de particules sont effectuées par diffraction laser où toutes les particules sont assimilées à des sphères. L'appareil

10 utilisé est le senseur Sympatec HELOS/KR selon la méthode de Fraunhofer.

[0033] Une manière particulièrement avantageuse de préparer le CSH est de remplacer de 2 à 4 %, de préférence environ 3 % de la silice par de la silice colloïdale fraîchement préparée. Pour ce faire, on fait réagir un acide dilué (H₂SO₄, HCl, ...) avec une solution de silicate de soude. Cette façon de procéder est appelée « procédé amplifié » selon la présente invention.

15 **[0034]** Un tableau comparatif entre le CSH divulgué dans WO 00/48710 et celui de la présente invention montre les principales différences suivantes :

Paramètres	Ca/Si (rapport molaire)	H ₂ O/Ca (rapport molaire)	Granulométrie	Surface spécifique
WO 00/48710	1 à 5 1,54 à 5 (préféré) 1,54 à 2,5 (+préféré)	0,1 à 2 0,1 à 1 (préféré) 0,25 à 1 (+préféré)	0,5 à 30 mm	BET>120m ² /g
Présente invention	1,55 < Ca/Si < 1,72 préféré 1,65 < Ca/Si < 1,72	0,1 à 2 0,1 à 1 0,25 à 1	<1000µm préféré <500µm <300µm	BET>120m ² /g préféré >150 m ² /g VP>0,4 cm ³ /g

[0035] La silice colloïdale fraîche utilisée en petite quantité (1 à 5 %) dans le mélange

20 de silice permet d'augmenter la BET jusqu'à 200 m²/g et un volume poreux VP > 0,5 cm³/g. Le volume poreux est mesuré selon la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

[0036] Le « Ca » représente uniquement la teneur en calcium pouvant réagir avec la silice. Si un des réactifs (chaux ou silice) contient du carbonate de calcium qui ne participe pas à la synthèse hydrothermale du CSH, ce calcium n'entre pas en ligne de compte pour le calcul du

25 ratio Ca/Si. Ce carbonate de calcium est dosé par thermogravimétrie.

[0037] Les ratio Ca/Si très spécifiques dans les gels de CSH selon la présente invention présentent l'avantage qu'ils libèrent du Ca(OH)₂ qui en milieu aqueux s'ionise en ions Ca⁺⁺ et hydroxyles (OH⁻) neutralisant les gaz acides.

- [0038]** On a pu démontrer que pour des ratios molaires Ca/Si < ou = 1.72, seul du CSH est formé. Pour des ratios supérieurs, on obtient un mélange de CSH et d'hydrate de calcium. Pour un ratio Ca/Si >1,72 le CSH est donc dilué avec de l'hydrate de calcium et ses performances diminuent.
- 5 [0039]** Les gels de CSH comportent de l'eau sous trois formes différentes :
- 1) eau de contact capillaire entre grains de CSH : Ec.
 - 2) eau contenue dans les pores du CSH : Ep.
 - 3) eau de constitution du gel de silicate de calcium : Eg.
- L'eau totale = Et = Ec + Ep + Eg.
- 10 [0040]** Lorsqu'on réalise une analyse thermogravimétrique d'un tel produit, on distingue quatre zones :
- 1) De 25 à 150°C, on évapore l'eau de contact capillaire et l'eau contenue dans les pores.
 - 2) De 350 à 500 °C, on déshydrate Ca(OH)₂ en CaO et H₂O.
 - 3) De 550 à 800 °C, on libère l'eau de constitution du CSH.
- 15** 4) De 800 à 1000°C, on décarbonate le CaCO₃, qui peut avoir trois origines :
- a. Impureté provenant de la silice amorphe.
 - b. Impureté de la chaux vive.
 - c. Carbonatation du CSH et décalcification de celui-ci.
- [0041]** La capture des gaz acides (SO₂, SO₃, HCl, HF) par un solide poreux n'est véritablement performante que lorsque les pores de ce solide sont partiellement ou totalement remplis d'eau et de sels dissous. Ces gaz se dissolvent dans l'eau des pores où de l'hydrate de calcium s'est lui aussi dissous. La réaction acide-base entre Ca(OH)₂ et les gaz acides se fait en milieu dissous dans les pores et ensuite le gypse et/ou le chlorure de calcium formés se déposent à la surface interne des pores.
- 20**
- 25 [0042]** Dans les hydrates de calcium secs ayant des volumes poreux entre 0.08 et 0.2 cm³/g, l'eau est apportée par les fumées et se condense préférentiellement par effet capillaire dans des pores. Dans le cas de figure de la présente invention, l'eau se trouve déjà dans les pores dès la fabrication du solide poreux et du Ca(OH)₂ y est déjà dissous prêt à réagir avec les gaz acides.
- 30 [0043]** En ajoutant un sel de chlorure lors de la synthèse du CSH (par exemple chlorure de sodium, chlorure de calcium ou chlorure de fer), le chlore forme des chlorures de calcium hydratés dans les pores qui relâchent progressivement de l'eau de cristallisation lors du contact avec les gaz chauds. Ils libèrent ainsi de l'eau disponible pour la dissolution des gaz acides. :
- CaCl₂.6H₂O stable en-dessous de 30°C

- $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ stable de 30 à 45°C
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stable de 45 à 87°C

Les essais de performance ont montré un effet très bénéfique du chlore dans le réactif pour traiter des gaz pauvres en HCl.

- 5 **[0044]** Le tableau suivant compare l'efficacité de différents agents de capture testés en incinérateur. La surface spécifique (BET - Brunauer-Emmett-Teller) des poudres est mesurée selon la norme ISO9277, seconde édition du premier septembre 2010. Le calcul de la répartition poreuse est basé sur l'analyse pas à pas de la branche d'adsorption de l'isotherme par la méthode BJH, de Barrett, Joyner et Halenda (1951), classiquement utilisée avec l'azote à 77K
- 10 comme gaz adsorbant. La méthode est décrite dans la norme DIN66134.

[0045] Réactions chimiques relatives aux agents de captation

- 1) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \Rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
- 2) $(\text{CaO})_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z + x \text{SO}_2 + x/2 \text{O}_2 \Rightarrow x \text{CaSO}_4 + y \text{SiO}_2 + z \text{H}_2\text{O}$

15 $1,6 < X/Y < 1,72$

$0,25 < Z/X < 1$

- La réaction de captation des polluants tels que l'oxyde de soufre par le CSH libère la silice et l'eau de constitution du CSH. Seule la chaux présente dans la molécule du CSH réagit avec le polluant. Le CSH présente donc l'inconvénient d'avoir une plus grande quantité de matière ne participant pas à la réaction de capture du polluant que l'hydrate de calcium. Néanmoins cet inconvénient est largement compensé par la plus grande réactivité du CSH vis-à-vis du polluant du fait de sa grande surface spécifique et de son haut volume poreux.
- 20

Agents de capture	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ standard	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ amélioré	CSH (sans silice précipitée fraîche) selon l'invention	CSH (avec silice précipitée fraîche) selon l'invention
Accès à l'alcalinité c.-à-d. $\text{Ca}(\text{OH})_2^*$	34%	50%	87%	95%
BET en m^2/g	22	40	>120	>150-(200)
VP en cm^3/g	0.08	0.2	>0.4	>0.6
% d'alcalinité	90% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	95% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	63% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	63% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Kg d'alcalinité c.-à-d. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utiles (c.-à-d. qui ont réagi avec SO_2) par 100 kg de produit	$34 \cdot 0.9 = 30.6$ kg	$50 \cdot 0.95 = 47.5$ kg.	$87 \cdot 0.63 = 54.8$ kg	$95 \cdot 0.63 = 60$ kg

« * » L'accès à l'alcalinité est obtenu par l'analyse du sorbent après son exposition à des fumées synthétiques contenant O₂, N₂, SO₂, HCl et CO₂. Le % de Ca(OH)₂ provenant d'un hydrate ou d'un CSH combiné à du SO₂ et ou du HCl par rapport à l'hydrate total disponible exprime l'accès des gaz polluants SO₂ et HCl à l'alcalinité du Ca(OH)₂ mis en œuvre.

5

Le CSH selon l'invention contient d'avantage d'alcalinité accessible par 100 kg de produit et de ce fait génère moins de déchets par kg de SO₂ capté ; ce qui est un grand avantage parce que les frais de mise en décharge sont moins importants.

10 Modes de synthèse des laits de CSH

[0046] La synthèse du CSH peut se faire à pression atmosphérique à environ 95°C pendant environ 3 heures, ou à haute pression (entre 5 et 10 bars, correspondant à des températures de vapeur saturante entre 150 et 180°C). Comme les temps de synthèse sont raccourcis dans ces conditions (environ 30 minutes), la synthèse peut se faire en mode « batch »,

15 ou en continu dans un réacteur de type serpentin thermostatisé ou simplement isolé contre les déperditions de chaleur.

[0047] De nombreuses synthèses réalisées en laboratoire et à l'échelle semi-industrielle (de 0.5 m³ à 25 m³), montrent que les propriétés de surface du CSH ne dépendent pas des propriétés de surface des silices amorphes utilisées pour leur fabrication ; par contre,

20 l'ajout d'une faible quantité (environ 3 % de la silice totale) de silice colloïdale fraîchement synthétisée, influence considérablement les qualités de surface.

[0048] La synthèse de la silice colloïdale est réalisée en faisant réagir de l'acide sulfurique dilué avec du silicate de soude en solution. On attend quelques minutes afin que la silice colloïdale précipite en formant une suspension laiteuse. Ensuite, on introduit la silice

25 amorphe (terre de diatomée, fumée de silice, ...) et la chaux vive pour réaliser la synthèse de la suspension de CSH.

Modes de séchage des laits de CSH selon l'invention

[0049] Le séchage a pour but de ramener le pourcentage d'humidité de l'agent de captation d'environ 78 % d'eau libre à 5-20 % d'eau libre afin d'obtenir un agent de captation

30 en poudre ayant des propriétés d'écoulement adéquates.

Séchage du lait de CSH à pression atmosphérique et température inférieure à 500 °C (pour ne pas altérer l'hydratation du CSH)

[0050] Les calories peuvent être obtenues en brûlant un combustible fossile ou en récupérant des calories perdues (fours rotatifs à chaux sans préchauffeur, fours de cimenterie, etc.) via un échangeur de chaleur.

[0051] Les calories peuvent être transportées par :

- 1) de l'air appauvri en CO₂ (pour éviter la carbonatation du gel de CSH),
- 2) de l'azote (solution coûteuse),
- 3) de la vapeur d'eau qui a l'avantage d'avoir une chaleur spécifique double de celle de l'air et ainsi de transporter deux fois plus de calories pour la même température.

Séchage du lait de CSH sous pression

[0052] Lors que le CSH est réalisé sous pression, par exemple à 150 °C et une pression supérieure à 5 bar, par détente à pression atmosphérique, l'eau libre du CSH s'évapore lors de l'atomisation de la pâte.

Mesure des performances du CSH selon l'invention

[0053] On distingue essentiellement trois systèmes pour mesurer les performances d'un agent de captation:

20

1) La méthode du point de percée sur 10 g de poudre granulée ou sur 250 mg de poudre fine. Cette méthode se pratique sur une poudre sèche et ne représente donc pas la réalité industrielle. Dans cette méthode, on définit un « temps de percement » qui est le temps pour que la concentration des polluants de sortie du lit soit égale à la concentration des polluants en entrée de celui-ci. Ce temps de percement est l'image de la performance de l'agent de captation.

25

2) La méthode de captation en vol

Dans une tour verticale de quelques mètres de haut, on saupoudre l'agent de captation. Des fumées recomposées traversent le cylindre et rencontrent l'agent de captation à contre-courant. L'agent de captation qui a réagi se dépose dans le fond du cylindre. Un filtre récolte les fines particules de poudre qui ont été entraînées par les fumées. Cette méthode présente l'inconvénient de l'incertitude sur la répartition uniforme de la poudre dans toute la section du cylindre.

30

3) La simulation à l'échelle réduite du fonctionnement d'un filtre à manches industriel utilisé en dépollution de fumées

C'est ce système qui a été choisi pour tester la performance des agents de captation de la présente invention car il s'approche le plus des conditions réelles d'utilisation.

- 5 Le filtre à manches fait 35 m² de surface filtrante, soient 12 rangées de 5 manches par rangée. Une manche fait donc 0.58 m² de surface latérale, 0.58 m de périmètre et 1 m de longueur. Comme dans tout filtre industriel, l'agent de captation est envoyé en continu sur les manches et les douze rangées de manches sont régulièrement battues à l'air comprimé, rangée après rangée, avec un temps de cycle réglable de 30 à 60 minutes. La vitesse de filtration des
- 10 fumées est de 1m/minute et le flux de fumées recomposées peut être ajusté en fonction de la température de filtration pour respecter cette vitesse.

EXEMPLES

[0054] La synthèse de lait de CSH a été réalisée dans un réacteur PARR de laboratoire.

- 15 La synthèse du CSH a été faite durant trois heures à différentes températures. Dans le cas du CSH amplifié, 3 % de silice colloïdale fraîche a été ajoutée lors de la synthèse.

La variation des caractéristiques structurelles en fonction de la température de synthèse du CSH accéléré et non-acceléré sont repris dans le tableau ci-dessous.

- 20 On utilise de la diatomite de Cekesa (Espagne) avec une surface spécifique de 103 m²/g et un volume poreux de 0,29 cm³/g contenant 72 % de SiO₂; 27,2 % de CaCO₃ et 0,8% de (Al₂O₃ + MgO).

- [0055]** Les exemple 1 à 6 sont effectués avec un rapport Ca/Si de 1,7 ; les exemples 7 à 9 avec un rapport Ca/Si de 1,55 et les exemples 10 à 12 avec un rapport Ca/Si de 1,72. Les essais 7 à 12 ont été effectués autour des températures qui ont été considérées comme les plus
- 25 favorables dans les essais 1 à 6.

Exemple	T (°C)	Ca/Si	BET (m ² /g)	VP (cc/g)	BET (m ² /g)	VP (cc/g)
			Non amplifié à la silice colloïdale fraiche		Amplifié à la silice colloïdale fraiche	
1	95	1,7	120	0,42	180	0,6
2	120	1,7	130	0,40	185	0,6
3	140	1,7	160	0,50	200	0,9
4	150	1,7	198	0,64	220	1.1
5	160	1,7	170	0,52	200	0,9
6	180	1,7	130	0,40	180	0,6
7	140	1,55	142	0,48	190	0,9
8	150	1,55	150	0,59	210	1,0
9	160	1,55	138	0,50	185	0,8
10	140	1,72	160	0,45	192	0,7
11	150	1,72	195	0,51	212	0,9
12	160	1,72	165	0,47	205	0,8

On remarque qu'aux alentours de 150 °C les surfaces spécifiques et le volume poreux sont les plus grands et donc les plus favorables pour la dépollution des fumées.

5

Comparaison des performances

Comparaison des performances de capture des polluants selon la simulation à l'échelle réduite du fonctionnement d'un filtre à manches industriel utilisé en dépollution de fumées.

[0056] Les performances du CSH selon l'invention ont été comparées avec des Ca(OH)₂.

10 Les conditions de synthèse du CSH sont celles réalisée à 150 °C et 5 bar durant trois heures. Le lait de CSH a été séché ensuite dans un atomiseur sans contact direct avec les fumées du générateur à air chaud fonctionnant au gaz naturel. Il restait 15 % d'eau résiduelle après séchage. La mention « kg d'acide », signifie poids total de SO₂ et HCl.

Différentes compositions de fumées ont été testées et les résultats sont repris dans le tableau

15 suivant.

[0057] Composition des fumées n° 1:1000 mg/Nm³ SO₂ et 1000 mg/Nm³ HCl à 160°C, 10% H₂O, 5% CO₂.

Type d'agent de captation	% de captation de l'acide dans les fumées		
	2 kg agent par kg acide	3 kg agent par kg acide	4 kg agent par kg acide
CSH selon l'invention	SO ₂ = 74% / HCl = 96%	SO ₂ = 83% / HCl = 99%	SO ₂ = 90% / HCl = 99.5%
CSH amplifié à la silice fraîche	SO ₂ = 78% / HCl = 98%	SO ₂ = 86% / HCl = 100%	SO ₂ = 94% / HCl = 100%
Ca(OH) ₂ BET=40 m ² /g & VP=0.2 cm ³ /g	SO ₂ = 62% / HCl = 93%	SO ₂ = 70% / HCl = 96%	SO ₂ = 76% / HCl = 98%
Ca(OH) ₂ BET=22 m ² /g & VP=0.1 cm ³ /g	SO ₂ = 38% / HCl = 60%	SO ₂ = 43% / HCl = 70%	SO ₂ = 51% / HCl = 74%

5 [0058] Composition des fumées n° 2 :250 mg/Nm³ SO₂ et 1000 mg/Nm³ HCl à 160°C, 10% H₂O, 5% CO₂

Type d'agent de captation	% de captation de l'acide dans les fumées		
	2 kg agent par kg acide	3 kg agent par kg acide	4 kg agent par kg acide
CSH selon l'invention	SO ₂ = 86% / HCl = 91%	SO ₂ = 92% / HCl = 96%	SO ₂ = 99% / HCl = 99%
CSH amplifié à la silice fraîche	SO ₂ = 90% / HCl = 94%	SO ₂ = 94% / HCl = 98%	SO ₂ = 100% / HCl = 100%
Ca(OH) ₂ BET=40 m ² /g & VP=0.2 cm ³ /g	SO ₂ = 74% / HCl = 83%	SO ₂ = 83% / HCl = 94%	SO ₂ = 94% / HCl = 98%
Ca(OH) ₂ BET=22 m ² /g & VP=0.1 cm ³ /g	SO ₂ = 64% / HCl = 60%	SO ₂ = 68% / HCl = 65%	SO ₂ = 69% / HCl = 69%

[0059] Composition des fumées n° 3 :**10** 1000 mg/Nm³ SO₂ et 0 mg/Nm³ HCl à 160°C, 10% H₂O, 5% CO₂

Type d'agent de captation	% de captation de l'acide dans les fumées		
	2 kg agent par kg acide	3 kg agent par kg acide	4 kg agent par kg acide
CSH selon l'invention	SO ₂ = 50%	SO ₂ = 52%	SO ₂ = 60%
CSH amplifié à la silice fraîche	SO ₂ = 55%	SO ₂ = 60%	SO ₂ = 65%
Ca(OH) ₂ BET=40 m ² /g & VP=0.2 cm ³ /g	SO ₂ = 42%	SO ₂ = 50%	SO ₂ = 55%

[0060] La comparaison des tests de performance permet de voir l'avantage du CSH selon l'invention, en particulier lorsque celui-ci est amplifié à la silice fraîche par rapport aux deux versions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auquel il a été comparé durant les essais comparatifs.

REVENDEICATIONS

- 1.** Agent de captation pour le traitement de gaz, ayant une phase active qui comporte un silicate de calcium hydraté de type $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z$ avec un rapport molaires Ca/Si compris entre 1,55 et 1,72, de préférence entre 1,65 et 1,72 et un rapport molaires $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}$ compris entre 1 et 1,4, de préférence entre 1,1 et 1,3, « z » étant compris entre 0,3 et 0,8, l'agent de captation ayant une surface spécifique supérieure à 120 m²/g, de préférence supérieure à 150 m²/g et de manière particulièrement préférée supérieure à 200 m²/g, et un volume poreux supérieur à 0,4 cm³/g, de préférence supérieur à 0,6 cm³/g et de manière particulièrement préférée supérieur à 0,8 cm³/g.
- 2.** Agent de captation selon la revendication 1, caractérisé en ce que la taille moyenne des particules (d50) est inférieure à 1000 µm, de préférence inférieure à 500 µm et de manière particulièrement préférée inférieure à 300 µm.
- 3.** Agent de captation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit agent comporte en outre du chlorure de sodium, du chlorure de calcium ou du chlorure de fer hydraté au sein de ses pores.
- 4.** Agent de captation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit agent comporte en outre un agent de fluidification sélectionné parmi la monoéthanol-amine, la diéthanol-amine, la triéthanol-amine, le monoéthylène-glycol, le diéthylène-glycol et le triéthylène-glycol.
- 5.** Procédé de préparation d'un agent de captation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que du silicate de calcium hydraté est obtenu par :
- préparation d'une suspension aqueuse de silice et de chaux, au départ de silice colloïdale de fumée de silice ou de terre à diatomée ;
 - séchage à l'aide de la chaleur.
- 6.** Procédé de préparation selon la revendication 5, caractérisé en ce que la silice colloïdale, la fumée de silice ou la terre à diatomée ou un mélange de ces ingrédients est broyée préalablement jusqu'à obtenir des particules d'un diamètre d50 inférieur à 30 µm.
- 7.** Procédé de préparation selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que de la silice colloïdale fraîchement synthétisée est ajoutée dans une proportion de 1 à 5 %, de préférence de 2 à 4 % avant la synthèse du CSH.
- 8.** Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape d'ajout de sel de chlore, de préférence du chlorure de sodium, du chlorure de calcium ou du chlorure de fer.

- 9.** Procédé de traitement de gaz au moyen d'un agent de captation, caractérisé en ce que l'on met un agent de captation suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4 en contact avec les gaz à traiter.
- 10.** Procédé de traitement suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'il
- 5** consiste en un procédé sec, dans lequel les gaz sont mis en contact direct avec l'agent de captation.
- 11.** Procédé de traitement suivant la revendication 10, caractérisé en ce que les gaz à traiter traversent un électrofiltre ou un filtre à manches contenant l'agent de captation.
- 12.** Procédé de traitement suivant l'une quelconque des revendications 9 à 11,
- 10** caractérisé en ce qu'on mesure la concentration de SO₂ en tant que composé indicateur, dans les gaz à la sortie de l'électrofiltre ou du filtre à manches et qu'on remplace l'agent de captation quand la concentration dépasse une valeur limite préalablement fixée.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

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

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE LPCARM0003BE00
Demande nationale belge n° 201505744	Date du dépôt 16-11-2015
	Date de priorité revendiquée
Déposant (Nom) CARMEUSE RESEARCH AND TECHNOLOGY	
Date de la requête d'une recherche de type international 30-01-2016	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN65503
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;B01J20/10;B01J20/28;B01J20/30;B01J20/32	
II. DOMAINES RECHERCHES	
Documentation minimale consultée	
Système de classification	Symboles de la classification
IPC	B01J
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés	
III. <input type="checkbox"/> IT A ETE ESTIME QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	
IV. <input type="checkbox"/> ABSENCE D'UNITE DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE A L'ETENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 201505744

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J20/04 B01J20/10 B01J20/28 B01J20/30 B01J20/32 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00/48710 A1 (CARMEUSE SA [BE]; HUBERT PAUL [BE]; PONCELET GEORGES [BE]; BARTIAUX ST) 24 août 2000 (2000-08-24) * Les revendications 7, 9, 10-11, 15-16; Page 14, lignes 19-23. * -----	1-12
A	GB 2 356 194 A (UNIV GREENWICH [GB]) 16 mai 2001 (2001-05-16) * le document en entier * -----	1-12
A	US 2003/051841 A1 (MATHUR VIJAY K [US] ET AL) 20 mars 2003 (2003-03-20) * le document en entier * -----	12
A	EP 1 235 758 B1 (MATHUR VIJAY [US]) 30 novembre 2005 (2005-11-30) * le document en entier * -----	1-4
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
° Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée 8 juillet 2016		Date d'expédition du rapport de recherche de type international
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Mc Donnell, Shane

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 726 807 B1 (MATHUR VIJAY K [US]) 27 avril 2004 (2004-04-27) * le document en entier * -----	1-4

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 201505744

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0048710	A1	24-08-2000	AUCUN

GB 2356194	A	16-05-2001	AU 1289701 A 06-06-2001
			CA 2390518 A1 17-05-2001
			CN 1420804 A 28-05-2003
			EP 1230020 A1 14-08-2002
			GB 2356194 A 16-05-2001
			JP 2003513779 A 15-04-2003
			US 7247601 B1 24-07-2007
			WO 0134294 A1 17-05-2001

US 2003051841	A1	20-03-2003	AU 2002247062 A1 12-08-2002
			CA 2437066 A1 08-08-2002
			US 2003051841 A1 20-03-2003
			US 2006272549 A1 07-12-2006
			WO 02060986 A2 08-08-2002

EP 1235758	B1	30-11-2005	AT 311353 T 15-12-2005
			AU 6941100 A 19-03-2001
			CA 2382869 A1 01-03-2001
			DE 60024483 D1 05-01-2006
			DE 60024483 T2 17-08-2006
			EP 1235758 A1 04-09-2002
			WO 0114274 A1 01-03-2001

US 6726807	B1	27-04-2004	US 6726807 B1 27-04-2004
			US 2005103459 A1 19-05-2005



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN65503	Date du dépôt(<i>jour/mois/année</i>) 16.11.2015	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>)	Demande n° BE201505744
Classification internationale des brevets (CIB) INV. B01J20/04 B01J20/10 B01J20/28 B01J20/30 B01J20/32			
Déposant CARMEUSE RESEARCH AND TECHNOLOGY			

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 Mc Donnell, Shane
--	--------------------------------

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°
BE201505744

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	3, 4, 6-8
	Non : Revendications	1, 2, 5, 9-12
Activité inventive	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-12
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-12
	Non : Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

1 **Ad point V**

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

1.2 Il est fait référence au document suivant :

D1 WO 00/48710 A1 (CARMEUSE SA [BE]; HUBERT PAUL [BE]; PONCELET GEORGES [BE]; BARTIAUX ST) 24 août 2000 (2000-08-24)

1.3 Le document D1 (WO0048710) divulgue (les références entres parenthèses s'appliquent à ce document, D1) {les références entres accolades s'appliquent à l'application présente} les revendications 7, 9:

1.4 Un Procédé de préparation d'un agent de captation, caractérisé en ce que la phase prétobermoritique du silicate de calcium hydraté est obtenue par : 1) préparation d'une suspension aqueuse de silice et de chaux, au départ de cristobalite ou d'un mélange constitué principalement de cristobalite et de silice amorphe {fumée de silice}, 2) chauffage sous agitation de cette suspension.

1.5 D1 divulgue que la cristobalite est broyée jusqu'à obtenir des particules d'un diamètre d_{50} inférieur à 30 micromètres.

1.6 Il est considéré que le procédé de D1 est identique à la présente revendication 5, donc l'agent de captation produit dans D1 est identique à l'agent de captation de la revendication présente 1.

1.7 D1 divulgue un procédé de traitement de gaz au moyen d'un agent de captation, où les gaz sont mis en contact direct avec l'agent de captation (La revendication 11). D1 divulgue même un procédé sec (La revendication 10).

1.8 L'agent de captation de D1 peut utiliser comme par exemple un filtre à manches (Page 14, lignes 19-23).

1.9 D1 divulgue même qu'on mesure la concentration de SO_2 tel que défini dans la revendication présente 12 (Les revendications 15 et 16).

1.10 L'agent de captation de D1 est présent sous forme de granules ayant un diamètre compris entre 0,5 et 1 mm {la taille moyenne des particules (d_{50}) est inférieur à 1000 micron} (Page 18, lignes 14-16).

- 1.11 La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet de des revendications 1, 5 et 9-12 n'étant pas nouveau.
- 1.12 Les caractéristiques des revendications 2-4, 6-8 ne représente que des options que l'homme du métier sélectionnerait, selon le cas, parmi plusieurs possibilités évidentes, afin de résoudre le problème posé, sans faire preuve d'esprit inventif ou ne sont pas claires.
- 1.13 Il est notée que la présente demande est dirigée vers un agent de captation avec une efficacité améliorée comportant du silicate de calcium hydraté avec des rapports molaires Ca/Si et Ca/H₂O dans une plage étroite (§[0019]). Néanmoins c'est le Ca(OH)₂ qui est libérée dans le milieu aqueux, c'est à dire, une atmosphère humide, et s'ionise en ions Ca²⁺ et hydroxyles (OH⁻) qui neutralisant les gaz acides. Il n'y a aucun effet technique lié à l'agent de captation sans comprendre le Ca(OH)₂ humide. Pour reconnaître une étape inventive dans la présente demande, un effet technique doit être démontré entre l'agent de captation de la demande présente et l'agent de captation divulgué dans D1.

2 **Ad point VIII**

2.1 **Certaines observations relatives à la demande**

- 2.2 La revendication 7 n'est pas claire.
- 2.3 La revendication 7, qui est dépendante des revendications 5 et 6, fait référence "de la silice colloïdale fraîchement synthétisée est ajoutée..", mais les revendications 5 et 6 ne contiennent pas "de la silice colloïdale fraîchement synthétisée".