

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



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

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/124772 A1

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/000101

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

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
10/01,404 6 avril 2010 (06.04.2010) FR

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

(72) Inventeur; et

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

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; IFP Energies
Nouvelles, F-32852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

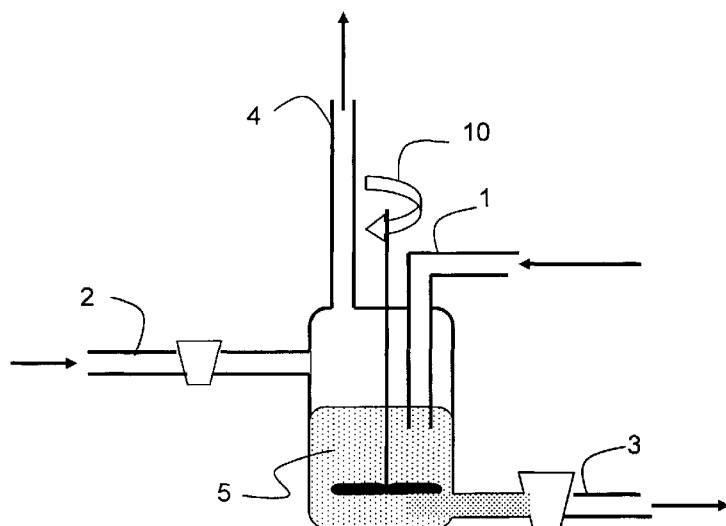
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR ELIMINATING HYDROGEN HALIDES IN GASEOUS PHASE

(54) Titre : PROCEDE PERMETTANT L'ELIMINATION D'HALOGENURES D'HYDROGENE EN PHASE GAZEUSE



(57) Abstract : The present invention relates to
a method of eliminating at least one hydrogen
halide contained in a gaseous feedstock,
comprising at least one step consisting in
bringing the gaseous feedstock into contact
with a material comprising at least one metal
oxide under conditions for capturing the
hydrogen halides in the form of a solid.

(57) Abrégé : La présente invention concerne
un procédé d'élimination d'au moins un
halogénure d'hydrogène contenu dans une
charge gazeuse comportant au moins une étape
consistant à mettre en contact la charge gazeuse
avec un matériau comprenant au moins un
oxyde métallique dans des conditions
permettant la capture des halogénures
d'hydrogène sous la forme d'un solide.

Figure 1

WO 2011/124772 A1

WO 2011/124772 A1



SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, **Publiée :**
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

PROCEDE PERMETTANT L'ELIMINATION D'HALOGENURES D'HYDROGENE EN PHASE GAZEUSE

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

Il existe un certain nombre de procédés de gazéification de combustibles solides (par exemple de centrales thermiques) qui produisent un mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂) qui forme un gaz de synthèse. Ces combustibles peuvent être du charbon, du coke, de l'asphalte (obtenu par desasphaltage de coupes pétrolières lourdes), de la biomasse, ou des déchets ménagers.

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

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

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

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

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

Ces impuretés sont de natures diverses et avec des teneurs différentes en fonction de la charge utilisée dans l'alimentation des unités de gazéification. Notamment, des halogénures peuvent être présents dans ces gaz. Parmi ces halogénures, les halogénures d'hydrogène sont très répandus.

Dans les gaz, le chlorure d'hydrogène (HCl) semble prédominer alors que le bromure d'hydrogène (HBr) semble plutôt s'accumuler dans les cendres. Par exemple, les teneurs types en brome dans les gaz issus de l'incinération des ordures ménagères sont de l'ordre de 30 à 200 mg/kg alors que pour le chlore, les teneurs sont de l'ordre de 3 000 à 6 000 mg/kg. Les teneurs type en HCl des gaz issus de la gazéification de charbon sont comprises entre 50 et 500 ppm.

Un des moyens les plus efficaces d'éliminer les halogénures d'hydrogène est de laver les gaz à la sortie du gazéifieur avec de l'eau et notamment de l'eau contenant une base. Les halogénures d'hydrogène se dissolvent dans l'eau et sont éliminés.

Pour cela, la température de l'eau doit se situer en-dessous de 50°C. Après épuration, le gaz de synthèse à 50°C doit être réchauffé vers 200°C à 300°C pour une utilisation dans les réaction de gaz à l'eau ou dans un procédé Fischer-Tropsch. Cette méthode peut être considérée comme coûteuse du point de vue énergétique.

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

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

Pour cela la présente invention propose un procédé d'élimination d'au moins un halogénure d'hydrogène contenu dans une charge gazeuse comportant au moins une étape consistant à mettre en contact la charge gazeuse avec un matériau comprenant au moins un oxyde métallique dans des conditions permettant la capture des halogénures d'hydrogène sous la forme d'un solide.

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

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

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'halogénure d'hydrogène est de formule générale HX , dans laquelle H représente l'hydrogène et X est un élément appartenant au groupe 17 de la classification de Mendeleïev, choisi parmi le fluor, le chlore, le brome, et l'iode.

5 Selon un mode de réalisation de l'invention, l'oxyde métallique est de formule est générale A_mO_n , dans laquelle O représente l'oxygène et A est un élément appartenant à la ligne 4 du tableau périodique de la classification de Mendeleïev, choisi parmi le calcium, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, m et n étant des entiers positifs.

10 Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé utilise un oxyde métallique seul ou un mélange d'oxydes de calcium, de vanadium, de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre, et de zinc.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le solide obtenu lors de la mise en contact est un halogénure de formule AX_2 à l'état solide.

15 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le solide obtenu lors de la mise en contact est un halogénure de formule AX à l'état solide.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la charge est issue de fumées de combustion ou de gaz de synthèse.

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

- la figure 1 est une représentation schématique d'un mode de réalisation de l'invention.
 - la figure 2 est une représentation schématique d'un autre mode de
- 25 réalisation de l'invention.

La présente invention concerne un procédé d'élimination des halogénures d'hydrogène à partir d'une charge contenant des halogénures d'hydrogène.

Les halogénures d'hydrogène ont pour formule générale HX , dans laquelle H représente l'hydrogène et X est un élément appartenant au groupe 17 de la

30 classification de Mendeleïev, choisi parmi le fluor, le chlore, le brome, et l'iode.

Le procédé selon l'invention comporte au moins une étape dans laquelle la charge contenant les halogénures d'hydrogène est mise en contact avec un matériau comprenant au moins un oxyde métallique dans des conditions permettant la capture des halogénures d'hydrogène sous la forme d'un solide.

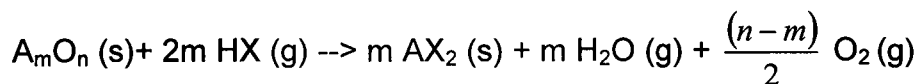
5 L'oxyde métallique utilisé dans le cadre de l'invention est de formule générale A_mO_n , dans laquelle O représente l'oxygène et A est un élément appartenant à la ligne 4 du tableau périodique de la classification de Mendeleïev, choisi parmi le calcium, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, m et n étant des entiers positifs. La mise en contact se fait à des
10 températures supérieures ou égales à 200°C.

Au moins une partie du flux gazeux, contenant les halogénures d'hydrogène, subie cette étape.

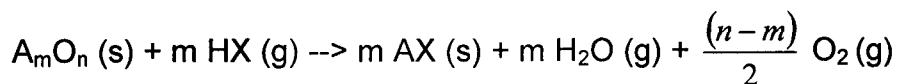
Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la totalité du flux gazeux, contenant les halogénures d'hydrogène, subie cette étape.

15 Le principe de l'invention est basé sur la réaction de transformations de phase de l'oxyde métallique A_mO_n selon une des réactions suivantes données à titre d'exemple en fonction des coefficients stoechiométriques de l'oxyde :

- $m \leq n$



20 - $m > n$



n et m sont des entiers positifs, (s) signifie que le composé se trouve à l'état solide , (g) signifie que le composé se trouve à l'état gazeux

25 Le but de cette étape est de capturer la totalité de l'halogène sous forme solide. Pour illustrer l'invention, certains exemples de solides sont fournis ci-après mais ne sont en aucun cas limitatifs de l'invention :

- Cas où $n=m=1$: alors $AO + 2 HX \rightarrow AX_2 + H_2O$

avec Ca= calcium, $CaO (s) + 2 HCl (g) \rightarrow CaCl_2 (s) + H_2O (g)$

avec V= vanadium, $VO (s) + 2 HCl (g) \rightarrow VCl_2 (s) + H_2O (g)$

avec Mn= manganese, $MnO (s) + 2 HCl (g) \rightarrow MnCl_2 (s) + H_2O (g)$

5 avec Fe= fer, $FeO (s) + 2 HCl (g) \rightarrow FeCl_2 (s) + H_2O (g)$

avec Co= cobalt, $CoO (s) + 2 HCl (g) \rightarrow CoCl_2 (s) + H_2O (g)$

avec Ni= nickel, $NiO (s) + 2 HCl (g) \rightarrow NiCl_2 (s) + H_2O (g)$

avec Cu= cuivre, $CuO (s) + 2 HCl (g) \rightarrow CuCl_2 (s) + H_2O (g)$

avec Zn= zinc, $ZnO (s) + 2 HCl (g) \rightarrow ZnCl_2 (s) + H_2O (g)$

10 - Cas où $n>m$:

avec Cr= chrome, $Cr_2O_3 (s) + 6 HCl (g) \rightarrow 2 CrCl_3 (s) + 3 H_2O (g)$

avec Mn= manganese, $MnO_2 (s) + 2 HCl (g) \rightarrow MnCl_2 (s) + H_2O (g) + 0,5 O_2 (g)$

avec Mn= manganese, $Mn_2O_3 (s) + 4 HCl (g) \rightarrow 2 MnCl_2 (s) + 2 H_2O (g) + 0,5 O_2 (g)$

avec Mn= manganese, $Mn_3O_4 (s) + 6 HCl (g) \rightarrow 3 MnCl_2 (s) + 3 H_2O (s) + 0,5 O_2 (g)$

15 avec Fe= fer, $Fe_2O_3 (s) + 6 HCl (g) \rightarrow 2 FeCl_3 (s) + 3 H_2O (g)$

avec Fe= fer, $Fe_3O_4 (s) + 6 HCl (g) \rightarrow 3 FeCl_2 (s) + 3 H_2O (g) + 0,5 O_2 (g)$

avec Co= cobalt, $Co_3O_4 (s) + 6 HCl (g) \rightarrow 3 CoCl_2 (s) + 3 H_2O (g) + 0,5 O_2 (g)$

- Cas où $n<m$:

avec Cu= cuivre, $Cu_2O (s) + 2 HCl (g) \rightarrow 2 CuCl (s) + H_2O (g)$

20 Les oxydes métalliques peuvent se trouver sous forme massique, c'est-à-dire à l'état pur, ou en mélange les uns avec les autres. A titre d'exemple il peut être cité le ferrate de calcium, de formule $2CaO.Fe_2O_3$ (également connu sous la formule $Ca_2Fe_2O_5$), le ferrate de zinc de formule $ZnO.Fe_2O_3$ (également connu sous la formule Fe_2ZnO_4), le ferrate de manganèse de formule $MnO.Fe_2O_3$, (également
25 connu sous la formule Fe_2MnO_4), la delafossite de formule $Cu_2O.Fe_2O_3$ (également connu sous la formule $Cu_2Fe_2O_4$).

Les oxydes métalliques préférés dans le cadre de l'invention sont le cuivre (Cu), le fer (FE), le manganèse (Mn), seuls ou e, mélange et notamment un mélange de cuivre et de fer.

5 Les oxydes métalliques peuvent être supportés sur des matériaux de support comme des silices, ou des alumines, ou silices-alumines, ou tout autre type de support solide. Des matériaux de support solides tels que les zéolithes naturelles ou synthétiques peuvent être utilisés dans le cadre de la présente invention. A titre d'exemple, on peut citer les faujasites, les mordenites, les zéolithes X et Y Les oxydes métalliques initiaux peuvent être également disposés sur des matériaux de support tels que les argiles naturelles ou synthétiques, les aluminates, les silicates, 10 les titanates, les structures "spinelles". La teneur en métal des oxydes métalliques initiaux supportés est comprise entre 0,01% poids et 15% poids, de manière préférée entre 0,01% poids et 7% poids, de manière encore plus préférée 0,01% et 5% en poids.

15 Les oxydes métalliques peuvent être sur un matériau de mélange. Le matériau de mélange comprend le support ainsi que des composés ayant participé à la préparation du support, tel que par exemples des liants, des additifs, des diluants, des agents porogènes. A titre d'exemple non limitatif, des additifs lubrifiants pourront être utilisés (acide stéarique, graphique...), des additifs (amidon...), des additifs 20 argileux (montmorillonite, kaolinite...) ou tout autre additif connu de l'homme de l'art. Lorsque l'oxyde métallique initial est dans un matériaux de mélange, le matériaux de mélange comprend de préférence plus de 15% en poids d'oxyde métallique, plus préférentiellement plus de 50% en poids d'oxyde métallique, encore plus préférentiellement plus de 90% en poids d'oxyde métallique.

25 Les oxydes métalliques peuvent être sous forme solide ou liquide, sous forme de poudre, de billes ou d'extrudés. L'invention n'exige pas de restriction particulière quant à la forme de l'oxyde métallique utilisé.

Le matériau comprenant au moins un oxyde métallique avec lequel est mise en contact la charge peut ainsi comprendre entre 0,01% poids et 100% poids d'oxyde 30 métallique.

La charge du procédé selon l'invention contient entre 0,0001% volumique et 100% volumique d'halogénures d'hydrogène sous forme gazeuse, préférentiellement entre 0,0001% volumique et 50% volumique d'halogénures d'hydrogène et de façon plus préférentielle entre 0,0001% volumique et 10% volumique d'halogénures d'hydrogène. La charge peut être un effluent d'oxydoréduction partielle d'hydrocarbure.

Les conditions de mise en oeuvre de la réaction entre l'oxyde métallique et la charge gazeuse contenant les halogénures d'hydrogène sont choisies de manière à garder le solide initial et final, issu de la capture de l'halogène, sous forme solide. La température d'utilisation des oxydes métalliques va dépendre du point de fusion de l'halogénure solide, par exemple dans le cas de l'oxyde de zinc (ZnO), il ne faut pas dépasser 280°C car le point de fusion du chlorure de zinc (ZnCl_2) est de 283°C , dans le cas de l'oxyde cuivreux (Cu_2O), il ne faut pas dépasser 420°C car le point de fusion du chlorure de cuivre (CuCl) est de 430°C , dans le cas de l'oxyde cuivrique (CuO) il ne faut pas dépasser 610°C car le point de fusion du chlorure cuivrique CuCl_2 est de 620°C , dans le cas de l'oxyde de manganèse (MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 et Mn_3O_4), il ne faut pas dépasser 640°C car le point de fusion du chlorure de manganèse (MnCl_2) est de 650°C , dans le cas de l'oxyde de fer (FeO ou de Fe_3O_4), il ne faut pas dépasser 660°C car le point de fusion du chlorure de fer (FeCl_2) est de 670°C , dans le cas de l'oxyde de calcium (CaO), il ne faut pas dépasser 760°C car le point de fusion du chlorure de calcium (CaCl_2) est de 772°C , pour l'oxyde de nickel (NiO), la température peut atteindre 990°C car le point de fusion du chlorure de nickel (NiCl_2) est de 1001°C .

De manière générale, le contact entre la charge comportant des halogénures d'hydrogène et l'oxyde métallique peut être réalisé dans les conditions de disponibilité de la charge, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 20 MPa, de préférence entre 0,1 MPa et 7 MPa et une température comprise entre 200°C et 1500°C , de préférence comprise entre 500°C et 1100°C . Dans le cas d'halogénures d'hydrogène produit lors de l'incinération, la mise en contact entre la charge comportant les halogénures d'hydrogène et l'oxyde métallique initial peut être réalisée à une pression comprise entre 0,1 MPa et 1 MPa, et de préférence à une pression comprise entre 0,1 MPa et 0,3 MPa, et à une température comprise entre

200°C et 1500°C, et de préférence à une température comprise entre 500°C et 1100°C. Le traitement selon le procédé de l'invention d'autres charges gazeuses telles que des gaz issus de gazéfieurs peut être réalisé dans des conditions de pression comprises entre 0,1MPa et 20 MPa, et de préférence à une pression
5 comprise entre 0,1 MPa et 7 MPa, et des températures comprises entre 200°C et 1500°C et de préférence à des températures comprises entre 500°C et 1100°C.

La mise en contact entre l'oxyde métallique initial de formule $AxOy$ et la charge contenant les halogénures d'hydrogène peut être réalisée de multiples manières.

Cette mise en contact peut être effectuée dans une colonne de mise en contact de
10 type gaz-solide ou liquide-solide. L'oxyde métallique solide initial peut être fixé sur les éléments de la colonne, par exemple sur les plateaux distributeurs ou sur le garnissage de la colonne ou être utilisé en tant que tel comme élément de garnissage de la colonne.

Un mode de réalisation de l'invention est illustrée sur la figure 1. La charge
15 comportant l'halogénure d'hydrogène arrive par le conduit (2) d'arrivée de charge et est mise en contact avec l'oxyde métallique initial $AmOn$ en suspension dans un solvant liquide agité par un agitateur (10) contenu dans une enceinte (5). Les gaz épurés et éventuellement une partie des halogénures d'hydrogène non capturés sont évacués par le conduit (4) provenant du haut de l'enceinte (5). Le solvant chargé en
20 oxyde métallique transformé est évacué par le conduit (3) partant du bas de l'enceinte (5).

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

Comme illustré sur la figure 2, la mise en contact peut être réalisée par balayage de
25 l'effluent comportant des halogénures d'hydrogène arrivant par le conduit (8) d'arrivée de la charge dans un réacteur (6) contenant l'oxyde métallique $AmOn$ disposé sous forme de lits fixes (7). L'effluent gazeux "propre" ou appauvri en halogénures d'hydrogène est évacué du réacteur (6) par le conduit (9) provenant du haut du réacteur (6).

30 Dans une autre forme de mise en œuvre du procédé, il est possible d'utiliser la technique du lit mobile. Dans ce cas la charge comportant les halogénures

d'hydrogène est mise en contact dans un réacteur avec l'oxyde métallique sous forme de poudre ou de particules. La circulation de la charge permet de mettre en mouvement par effet d'entraînement les particules maintenant une répartition homogène et disjointe des particules d'oxydes métalliques de formule A_mO_n .

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

Exemples:

Exemple 1 selon l'invention:

Cette exemple a été réalisée dans une unité pilote à lit fixe. Le réacteur est rempli
10 par l'adsorbant. Une bouteille d'azote contenant 0,00015g d'HCl gazeux / litre permet d'injecter l'halogénure d'hydrogène dans l'unité. 23 g de CuO sont chargés dans le réacteur. Ce réacteur est chauffé à 400°C, un débit de 25 ml/min du mélange azote et HCl gazeux est injecté pendant 24 heures. A la sortie de l'unité pilote la ligne plonge dans un bac rempli d'eau afin de dissoudre l'HCl gazeux non retenu par
15 l'adsorbant. La teneur en chlore de cette eau sera ensuite déterminée par spectroscopie atomique. Connaissant la quantité d'HCl injecté et la quantité dissout dans l'eau, il pourra en être déduit la quantité capturée par l'adsorbant.

Dans les conditions de l'exemple 1, il n'a pas été détecté de chlore dans l'eau de lavage des gaz après 24 heures d'expérimentation. L'adsorbant a retenu la totalité de
20 l'HCl injecté dès 400°C

Exemple 2 selon l'invention:

Dans la même unité pilote que l'exemple 1, 33,5 g de FeO ont été chargés dans le réacteur. Le réacteur a été chauffé à 550°C pendant 24 heures. Le même gaz (azote + HCl gazeux) est injecté dans le système comme lors de l'exemple 1. L'eau de
25 lavage des gaz de sortie est analysée et la teneur en chlore est égale à 10^{-5} g.

L'oxyde de fer a permis de capturer 99,8% de la totalité de l'HCl injecté dans le système.

Exemple 3 selon l'invention:

Dans la même unité pilote que l'exemple 1, 32,7 g d'un mélange équi-pondéral de
30 CuO et de FeO est chargé dans le réacteur. Le réacteur est chauffé à 400°C.

Au bout de 24 heures d'expérimentation, l'analyse de l'eau de lavage permet de vérifier que le mélange d'adsorbant a permis de capturer 100% de l'HCl injecté dans le système.

Exemple 4 selon l'invention:

5 Dans la même unité pilote que l'exemple 1, 28,6 g de MnO ont été chargé dans le réacteur. Le réacteur a été chauffé à 550°C pendant 24 heures. Le même gaz (azote + HCl gazeux) est injecté dans le système comme lors des exemples précédents. L'eau de lavage des gaz de sortie est analysée et la teneur en chlore est égale à $1,2 \cdot 10^{-5}$ g.

10 L'oxyde de manganèse a permis de capturer 99,7% de la totalité de l'HCl injecté dans le système.

Les 4 exemples précédents illustrent bien le fait que le procédé selon l'invention permet de capturer presque la totalité de l'halogénure d'hydrogène présent dans la charge initiale.

15

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

REVENDICATIONS

1. Procédé d'élimination d'au moins un halogénure d'hydrogène contenu dans une charge gazeuse comportant au moins une étape consistant à mettre en contact
5 la charge gazeuse avec un matériau, comprenant au moins un oxyde métallique, dans des conditions, pression comprise entre 0,1 MPa et 20 MPa et une température comprise entre 200°C et 1500°C, permettant la capture des halogénures d'hydrogène sous la forme d'un solide.
2. Procédé d'élimination d'au moins un halogénure d'hydrogène selon la
10 revendication 1, dans lequel l'halogénure d'hydrogène est de formule générale HX, dans laquelle H représente l'hydrogène et X est un élément appartenant au groupe 17 de la classification de Mendeleïev, choisi parmi le fluor, le chlore, le brome, et l'iode.
3. Procédé d'élimination d'au moins un halogénure d'hydrogène selon une des
15 revendications 1 à 2, caractérisé en ce que l'oxyde métallique est de formule est générale A_mO_n , dans laquelle O représente l'oxygène et A est un élément appartenant à la ligne 4 du tableau périodique de la classification de Mendeleïev, choisi parmi le calcium, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, m et n étant des entiers positifs.
- 20 4. Procédé d'élimination des halogénures d'hydrogène selon une des revendications 1 à 3, utilisant un oxyde métallique seul ou un mélange d'oxydes de calcium, de vanadium, de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre, et de zinc.
5. Procédé d'élimination d'au moins un halogénure d'hydrogène selon une des
25 revendications 1 à 4, dans lequel le solide obtenu lors de la mise en contact est un halogénure de formule AX_2 à l'état solide.
6. Procédé d'élimination d'au moins un halogénure d'hydrogène selon une des revendications 1 à 5, lequel le solide obtenu lors de la mise en contact est un halogénure de formule AX à l'état solide.

7. Procédé d'élimination d'au moins un halogénure d'hydrogène selon une des revendications 1 à 6, dans lequel la charge est issue de fumées de combustion ou de gaz de synthèse.

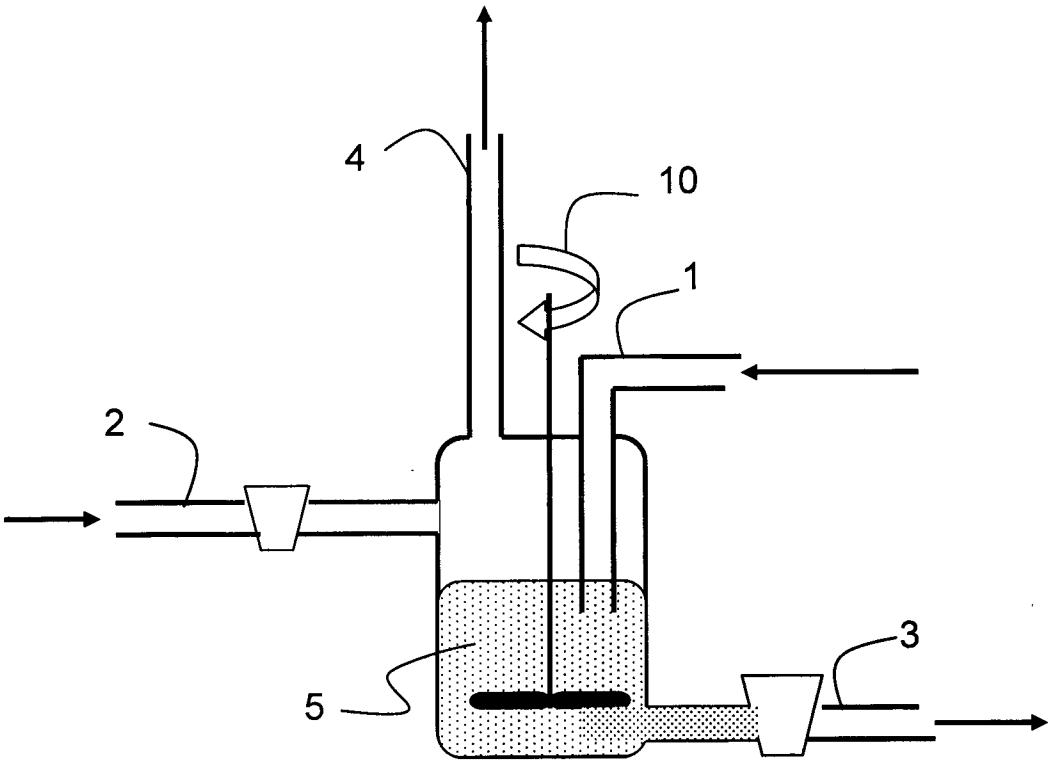


Figure 1

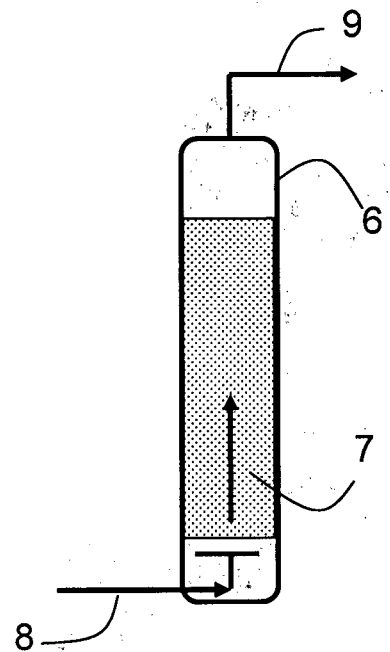


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/000101

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

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 705 639 A1 (JAPAN PIONICS [JP]) 10 April 1996 (1996-04-10) abstract page 2, lines 7-10; 42 - page 3, line 17 page 4, lines 23-26	1-7
X	WO 02/058824 A1 (INEOS FLUOR HOLDINGS LTD [GB]; DRAPER LEE COLIN [GB]; SCOTT JOHN DAVID) 1 August 2002 (2002-08-01) abstract page 3, lines 17-30 page 9, line 18 - page 10, line 10 page 10, line 28 - page 12, line 7 ----- -/-	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 2011

Date of mailing of the international search report

07/06/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Howe, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/000101

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 202 10 008 U1 (WALHALLA KALK GMBH & CO KG [DE]; MSB MUELLKRAFTWERK SCHWANDORF [DE]) 24 October 2002 (2002-10-24) abstract page 1, paragraph 1 page 2, paragraph 3 - page 3, paragraph 3 page 10, paragraph 2-4 page 12, paragraph 2 - page 14, paragraph 2 -----	1-7
X	EP 0 861 803 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 2 September 1998 (1998-09-02) abstract page 3, lines 18-38 page 4, lines 17-33 page 5, lines 22-31 -----	1-7
X	EP 0 173 640 A2 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 5 March 1986 (1986-03-05) abstract page 2, line 24 - page 4, line 11; example 1 -----	1-7
X	US 2006/120933 A1 (BOARDMAN RICHARD D [US] ET AL) 8 June 2006 (2006-06-08) abstract paragraphs [0002], [0014], [0026] -----	1-7
X	FR 2 643 893 A1 (ESPAN CARBUROS METAL [ES]) 7 September 1990 (1990-09-07) abstract page 1, line 27 - page 2, line 10 -----	1-7
A	US 2007/006730 A1 (HSU JUNG-NAN [TW] ET AL) 11 January 2007 (2007-01-11) abstract paragraphs [0007], [00-9], [0011], [0014], [0015], [0020] -----	1-7
A	US 2009/060808 A1 (BAUM MARC M [US] ET AL) 5 March 2009 (2009-03-05) abstract paragraphs [0004], [0008], [0035] -----	1-7
A	EP 0 792 681 A1 (JAPAN PIONICS [JP]) 3 September 1997 (1997-09-03) abstract page 2, lines 7-11 page 3, lines 3-28 page 4, lines 20-22, 32-35 -----	1-7
A	US 2007/000385 A1 (STOUFFER MARK R [US]) 4 January 2007 (2007-01-04) abstract paragraphs [0001], [0013], [0014], [0020] -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/000101

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0705639	A1	10-04-1996	DE 69513615 D1 05-01-2000
		DE 69513615 T2 04-05-2000	
		JP 3566995 B2 15-09-2004	
		JP 8109008 A 30-04-1996	
		US 5589148 A 31-12-1996	
WO 02058824	A1	01-08-2002	AT 282466 T 15-12-2004
		AU 2002226536 B2 13-04-2006	
		BR 0206518 A 17-02-2004	
		CA 2433146 A1 01-08-2002	
		DE 60201973 D1 23-12-2004	
		DE 60201973 T2 02-03-2006	
		EP 1353742 A1 22-10-2003	
		ES 2236498 T3 16-07-2005	
		JP 4080336 B2 23-04-2008	
		JP 2004529868 T 30-09-2004	
		US 2004076569 A1 22-04-2004	
DE 20210008	U1	24-10-2002	NONE
EP 0861803	A1	02-09-1998	CA 2229993 A1 27-08-1998
		JP 2848592 B2 20-01-1999	
		JP 10251002 A 22-09-1998	
EP 0173640	A2	05-03-1986	NONE
US 2006120933	A1	08-06-2006	AU 2005326721 A1 10-08-2006
		BR PI0518805 A2 09-12-2008	
		CA 2587200 A1 10-08-2006	
		CN 101065175 A 31-10-2007	
		CN 101869803 A 27-10-2010	
		EP 1817094 A2 15-08-2007	
		KR 20070101246 A 16-10-2007	
		NZ 554801 A 25-06-2010	
		US 2009031929 A1 05-02-2009	
		WO 2006083360 A2 10-08-2006	
FR 2643893	A1	07-09-1990	BE 1004114 A3 29-09-1992
		CH 680132 A5 30-06-1992	
		DE 4004454 A1 13-09-1990	
		ES 2010473 A6 01-11-1989	
		GB 2229430 A 26-09-1990	
		IE 64525 B1 09-08-1995	
		IT 1237811 B 17-06-1993	
		LU 87664 A1 15-05-1990	
		NL 9000504 A 01-10-1990	
FR 2643893	A1		PT 90982 A 07-11-1990
US 2007006730	A1	11-01-2007	NONE
US 2009060808	A1	05-03-2009	AU 2008292847 A1 05-03-2009
		CA 2698114 A1 05-03-2009	
		CN 101820974 A 01-09-2010	
		EP 2203242 A2 07-07-2010	
		WO 2009029876 A2 05-03-2009	
EP 0792681	A1	03-09-1997	DE 69619219 D1 21-03-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/000101

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		DE 69619219 T2	29-08-2002
		JP 3716030 B2	16-11-2005
		JP 9234337 A	09-09-1997
		US 5756060 A	26-05-1998

US 2007000385	A1	04-01-2007	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000101

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

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 705 639 A1 (JAPAN PIONICS [JP]) 10 avril 1996 (1996-04-10) abrégé page 2, ligne 7-10; 42 - page 3, ligne 17 page 4, ligne 23-26	1-7
X	WO 02/058824 A1 (INEOS FLUOR HOLDINGS LTD [GB]; DRAPER LEE COLIN [GB]; SCOTT JOHN DAVID) 1 août 2002 (2002-08-01) abrégé page 3, ligne 17-30 page 9, ligne 18 - page 10, ligne 10 page 10, ligne 28 - page 12, ligne 7 ----- -/--	1-7



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 mai 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/06/2011

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

Howe, Patrick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000101

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 202 10 008 U1 (WALHALLA KALK GMBH & CO KG [DE]; MSB MUELLKRAFTWERK SCHWANDORF [DE]) 24 octobre 2002 (2002-10-24) abrégé page 1, alinéa 1 page 2, alinéa 3 - page 3, alinéa 3 page 10, alinéa 2-4 page 12, alinéa 2 - page 14, alinéa 2 -----	1-7
X	EP 0 861 803 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 2 septembre 1998 (1998-09-02) abrégé page 3, ligne 18-38 page 4, ligne 17-33 page 5, ligne 22-31 -----	1-7
X	EP 0 173 640 A2 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 5 mars 1986 (1986-03-05) abrégé page 2, ligne 24 - page 4, ligne 11; exemple 1 -----	1-7
X	US 2006/120933 A1 (BOARDMAN RICHARD D [US] ET AL) 8 juin 2006 (2006-06-08) abrégé alinéas [0002], [0014], [0026] -----	1-7
X	FR 2 643 893 A1 (ESPAN CARBUROS METAL [ES]) 7 septembre 1990 (1990-09-07) abrégé page 1, ligne 27 - page 2, ligne 10 -----	1-7
A	US 2007/006730 A1 (HSU JUNG-NAN [TW] ET AL) 11 janvier 2007 (2007-01-11) abrégé alinéas [0007], [00-9], [0011], [0014], [0015], [0020] -----	1-7
A	US 2009/060808 A1 (BAUM MARC M [US] ET AL) 5 mars 2009 (2009-03-05) abrégé alinéas [0004], [0008], [0035] -----	1-7
A	EP 0 792 681 A1 (JAPAN PIONICS [JP]) 3 septembre 1997 (1997-09-03) abrégé page 2, ligne 7-11 page 3, ligne 3-28 page 4, ligne 20-22,32-35 -----	1-7
A	US 2007/000385 A1 (STOUFFER MARK R [US]) 4 janvier 2007 (2007-01-04) abrégé alinéas [0001], [0013], [0014], [0020] -----	1-7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000101

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0705639	A1	10-04-1996	DE 69513615 D1	05-01-2000
			DE 69513615 T2	04-05-2000
			JP 3566995 B2	15-09-2004
			JP 8109008 A	30-04-1996
			US 5589148 A	31-12-1996
WO 02058824	A1	01-08-2002	AT 282466 T	15-12-2004
			AU 2002226536 B2	13-04-2006
			BR 0206518 A	17-02-2004
			CA 2433146 A1	01-08-2002
			DE 60201973 D1	23-12-2004
			DE 60201973 T2	02-03-2006
			EP 1353742 A1	22-10-2003
			ES 2236498 T3	16-07-2005
			JP 4080336 B2	23-04-2008
			JP 2004529868 T	30-09-2004
			US 2004076569 A1	22-04-2004
DE 20210008	U1	24-10-2002	AUCUN	
EP 0861803	A1	02-09-1998	CA 2229993 A1	27-08-1998
			JP 2848592 B2	20-01-1999
			JP 10251002 A	22-09-1998
EP 0173640	A2	05-03-1986	AUCUN	
US 2006120933	A1	08-06-2006	AU 2005326721 A1	10-08-2006
			BR PI0518805 A2	09-12-2008
			CA 2587200 A1	10-08-2006
			CN 101065175 A	31-10-2007
			CN 101869803 A	27-10-2010
			EP 1817094 A2	15-08-2007
			KR 20070101246 A	16-10-2007
			NZ 554801 A	25-06-2010
			US 2009031929 A1	05-02-2009
			WO 2006083360 A2	10-08-2006
FR 2643893	A1	07-09-1990	BE 1004114 A3	29-09-1992
			CH 680132 A5	30-06-1992
			DE 4004454 A1	13-09-1990
			ES 2010473 A6	01-11-1989
			GB 2229430 A	26-09-1990
			IE 64525 B1	09-08-1995
			IT 1237811 B	17-06-1993
			LU 87664 A1	15-05-1990
			NL 9000504 A	01-10-1990
FR 2643893	A1		PT 90982 A	07-11-1990
US 2007006730	A1	11-01-2007	AUCUN	
US 2009060808	A1	05-03-2009	AU 2008292847 A1	05-03-2009
			CA 2698114 A1	05-03-2009
			CN 101820974 A	01-09-2010
			EP 2203242 A2	07-07-2010
			WO 2009029876 A2	05-03-2009
EP 0792681	A1	03-09-1997	DE 69619219 D1	21-03-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000101

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		DE 69619219 T2	29-08-2002
		JP 3716030 B2	16-11-2005
		JP 9234337 A	09-09-1997
		US 5756060 A	26-05-1998

US 2007000385	A1	04-01-2007	AUCUN
