



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C01D 7/00, B01D 53/40, C01D 7/42	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/38800 (43) Date de publication internationale: 5 août 1999 (05.08.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP99/00330 (22) Date de dépôt international: 21 janvier 1999 (21.01.99) (30) Données relatives à la priorité: 9800060 29 janvier 1998 (29.01.98) BE (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GHODSI, Mehdi [BE/BE]; Avenue des Noisetiers 66, B-1170 Bruxelles (BE). HAVELANGE, Nicolas [BE/BE]; Rue de la Réforme 50, B-1050 Bruxelles (BE). POELLAER, Stéphane [BE/BE]; Rue des Egyptiens 13, B-1050 Bruxelles (BE). NINANE, Léon [BE/FR]; 1, rue Laennec, F-54110 Dombasle-sur-Meurthe (FR). DEMILIE, Paul [BE/BE]; Hameau du Bois d'Arpès 3, B-7181 Arquennes (BE). (74) Mandataires: ANTHOINE, Paul etc.; Solvay (Société Anonyme), 310, rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (BE).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR PURIFYING A GAS CONSISTING OF ACID COMPOUNDS		
(54) Titre: PROCEDE D'EPURATION D'UN GAZ EN COMPOSES ACIDES		
(57) Abstract		
<p>The invention concerns a method for purifying a gas consisting of acid compounds which consists in subjecting the gas to a dry or semi-wet treatment with a basic reagent comprising an anhydrous sodium carbonate powder, with specific surface area greater more than 2 m²/g, which while it is being handled, is maintained in an atmosphere with relative humidity less than 20 % and/or to which a desiccant has been added.</p>		
(57) Abrégé		
<p>Procédé pour l'épuration d'un gaz en composés acides, selon lequel on soumet le gaz à un traitement par voie sèche ou semi humide avec un réactif basique comprenant une poudre de carbonate de sodium anhydre, de surface spécifique supérieure à 2 m²/g qui, pendant sa manutention, est maintenue dans une atmosphère présentant une humidité relative inférieure à 20 % et/ou est additionnée d'un agent dessiccant.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Procédé d'épuration d'un gaz en composés acides

La présente invention est le résultat des travaux qui ont été effectués dans le laboratoire du Service de Chimie Industrielle et Analytique de la Faculté des Sciences Appliquées de l'Université Libre de Bruxelles.

L'invention concerne l'épuration des gaz en composés acides, au moyen
5 d'un réactif basique, tels que les fumées provenant de la combustion de combustibles fossiles ou de l'incinération de déchets ménagers ou hospitaliers.

Le bicarbonate de sodium, à l'état de poudre, est connu comme réactif pour épurer des gaz en composés acides. Il trouve notamment une application pour épurer des fumées en oxydes de soufre, en oxydes d'azote (notamment en oxyde
10 nitrique) et en halogénure d'hydrogène de formule générale HX (notamment en fluorure d'hydrogène et en chlorure d'hydrogène). De telles fumées sont communément générées par l'incinération d'ordures ménagères ou de déchets hospitaliers, ainsi que par la combustion de combustibles d'origine fossile, notamment dans les centrales thermiques de production d'électricité.

15 Dans ces applications, le gaz à épurer est mis en contact avec le bicarbonate de sodium à l'état d'une poudre finement broyée à une température généralement comprise entre 120 et 250 °C.

L'expérience a montré que le carbonate de sodium anhydre pouvait également convenir pour épurer un gaz en composés acides, à condition qu'il soit
20 mis en oeuvre à l'état d'une poudre de grande surface spécifique. Dans une étude de K. MOCEK, E. LIPPERT et E. ERDÖS (Collection Czechoslovak Chemical Communications, vol. 57, n° 11, 1992, pages 2302-2308 : "The reactivity of different active forms of sodium carbonate with respect to sulfur dioxide"), on cite l'emploi de carbonate de sodium présentant une surface spécifique de
25 $11 \text{ m}^2/\text{g}$, obtenu par calcination de bicarbonate de sodium dans des conditions particulières [définies dans le brevet tchèque 171 524 (correspondant au brevet Etats-Unis 4 105 744)]. Dans cette étude de MOCEK et coll., du carbonate de sodium de surface spécifique égale ou inférieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ s'est révélé inactif. La soude légère du commerce (obtenue par calcination de bicarbonate de sodium) et
30 la soude dense du commerce (obtenue par calcination de carbonate de sodium monohydraté) présentent généralement une surface spécifique de 1 à $2 \text{ m}^2/\text{g}$ au maximum et se révèlent inactives pour l'épuration des gaz acides.

On a observé que la réactivité, vis-à-vis des gaz acides, du carbonate de sodium anhydre de grande surface spécifique diminue rapidement au cours du temps, ce qui constitue un inconvénient.

On a maintenant trouvé que l'on peut remédier à cet inconvénient avec des poudres de carbonate de sodium anhydre, soumises à un traitement de manutention particulier.

En conséquence, l'invention concerne un procédé pour l'épuration d'un gaz en composés acides, selon lequel on soumet le gaz à un traitement par voie sèche ou semi humide avec un réactif basique comprenant une poudre de carbonate de sodium de surface spécifique supérieure à 2 m²/g, le procédé se caractérisant en ce qu'on met en oeuvre une poudre de carbonate de sodium anhydre qui, pendant sa manutention, est maintenue dans une atmosphère présentant une humidité relative inférieure à 20 % et/ou est additionnée d'un agent dessicant.

Dans le procédé selon l'invention, le réactif basique comprend une poudre de carbonate de sodium anhydre de grande surface spécifique, supérieure à 2 m²/g. Par définition, la surface spécifique de la poudre de carbonate de sodium anhydre est obtenue par la méthode de mesure B.E.T. à adsorption d'azote. On utilise avantageusement une poudre de carbonate de sodium anhydre présentant une surface spécifique au moins égale à 5 m²/g, par exemple comprise entre 5 et 12 m²/g, les surfaces spécifiques supérieures à 7 m²/g étant préférées. Sont spécialement recommandées, les poudres de carbonate de sodium anhydre présentant une granulométrie définie par un diamètre moyen de particule de 95 à 115 µm et un étalement granulométrique tel que 95 % en poids de la poudre présente un diamètre de particule situé entre 60 et 150 µm. Dans cette application de l'invention, le diamètre moyen D_m est défini par la relation

$$D_m = \frac{\sum n_i \cdot D_i}{\sum n_i}$$

dans laquelle n_i désigne la fréquence (en poids) des particules de diamètre D_i, les diamètres D_i étant mesurés par la méthode d'analyse granulométrique par diffraction de rayons laser.

En plus de la poudre de carbonate de sodium anhydre, le réactif basique peut éventuellement comporter du carbonate de sodium hydraté (par exemple du carbonate de sodium monohydraté) et/ou du bicarbonate de sodium. Le cas échéant, sa teneur pondérale en carbonate de sodium hydraté et/ou en bicarbonate de sodium est inférieure à 5 % (de préférence à 1 %) du poids de carbonate de sodium anhydre. Les particules de la poudre de carbonate de sodium anhydre

peuvent éventuellement porter un enrobage en un matériau différent du carbonate de sodium. On préfère que le carbonate de sodium anhydre ne porte pas un tel enrobage, afin de ne pas nuire à sa réactivité vis-à-vis des gaz acides.

La poudre de carbonate de sodium anhydre peut être obtenue par tout
5 moyen adéquat capable de lui conférer une surface spécifique supérieure à $2 \text{ m}^2/\text{g}$ (de préférence au moins égale à $5 \text{ m}^2/\text{g}$). Un moyen recommandé consiste à soumettre une poudre de bicarbonate de sodium à un chauffage dans une atmosphère présentant une humidité relative inférieure à 20 % (de préférence égale au maximum à 2 %), pour décomposer plus de 95 % (de préférence au
10 moins 99 %) en poids du bicarbonate de sodium en carbonate de sodium anhydre.

Dans le procédé selon l'invention, le traitement du gaz avec le réactif basique peut être indifféremment un traitement par voie sèche ou un traitement par voie semi humide. On entend par traitement par voie sèche un traitement dans lequel le réactif basique est introduit à l'état d'une poudre solide dans le gaz, en
15 l'absence d'un liquide, en particulier d'eau. En général, dans le traitement par voie sèche, le réactif basique est mis en oeuvre à l'état d'une poudre que l'on injecte dans un courant du gaz, circulant à l'intérieur d'une chambre de réaction ou d'une canalisation. On entend par traitement semi humide un traitement dans lequel le réactif basique est introduit dans le gaz en présence d'une quantité de liquide
20 (habituellement de l'eau) telle que celui-ci soit totalement vaporisé au contact du gaz. Dans le traitement par voie semi humide, le réactif basique est généralement mis en oeuvre à l'état d'une poudre dispersée dans un liquide, généralement de l'eau. Selon l'invention, on préfère le traitement par voie sèche. Des informations concernant le traitement de la fumée avec le réactif basique sont accessibles dans
25 le brevet européen EP-603 218 et la demande internationale WO 95/19835, tous les deux au nom de SOLVAY (Société Anonyme).

Dans le procédé selon l'invention, la poudre de carbonate de sodium anhydre contient un agent dessicant ou est maintenue dans une atmosphère présentant une humidité relative inférieure à 20 %, pendant sa manutention.
30 L'agent dessicant et ladite atmosphère ont pour fonction d'éviter un vieillissement de la poudre de carbonate de sodium anhydre, ce vieillissement se caractérisant par une diminution de la réactivité du carbonate de sodium à décomposer des gaz acides, en particulier les halogénures d'hydrogène (spécialement le chlorure d'hydrogène et le fluorure d'hydrogène), les oxydes de soufre (spécialement le
35 dioxyde de soufre) et les oxydes d'azote (spécialement l'oxyde nitrique). En variante, la poudre de carbonate de sodium anhydre peut à la fois contenir un

agent dessicant et être maintenue dans une atmosphère ayant une humidité relative inférieure à 20 %, pendant sa manutention.

Dans le procédé selon l'invention, on entend, par manutention, à la fois la manipulation de la poudre de carbonate de sodium anhydre (transport, emballage, emmagasinage) et son stockage. La manutention est normalement considérée depuis le moment où la poudre de carbonate de sodium anhydre est fabriquée, jusqu'au moment où elle est mise en contact avec le gaz à épurer.

L'atmosphère mise en oeuvre pour la manutention du carbonate de sodium doit être inerte vis-à-vis du carbonate de sodium, avoir une température compatible avec la préservation des propriétés de la poudre de carbonate de sodium anhydre et présenter une humidité relative inférieure à 20 %. Nonobstant ces trois conditions, le choix de l'atmosphère de manutention n'est pas critique. Elle peut par exemple être de l'air, de l'azote, de l'argon ou du dioxyde de carbone. L'air et le dioxyde de carbone conviennent bien.

Toutes autres choses étant égales, on préfère mettre en oeuvre une atmosphère de manutention dont la température est inférieure à 250 °C (de préférence inférieure à 100 °C, les températures de 10 à 25 °C étant spécialement recommandées) et dont l'humidité relative n'excède pas 10 % (de préférence 7 %). Pour ce qui concerne l'humidité relative de l'atmosphère, les valeurs de 0 à 7 % sont spécialement recommandées, celles de 0 à 5 % (par exemple de 0,1 à 2 %) étant spécialement avantageuses. L'air sec est préféré.

Dans le cas des poudres de carbonate de sodium anhydre dont la surface spécifique est supérieure à 5 m²/g (par exemple comprise entre 5 à 12 m²/g), l'atmosphère de manutention présente de préférence une humidité relative de 0 à 5 % et une température de 10 à 25 °C.

Dans le procédé selon l'invention, l'atmosphère de manutention peut être calme.

Dans une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention, on soumet la poudre de carbonate de sodium anhydre à un balayage continu avec l'atmosphère de manutention. Dans cette forme de réalisation de l'invention, le balayage peut par exemple consister en une circulation de l'atmosphère au contact de la surface supérieure d'un lit de la poudre de carbonate de sodium anhydre. En variante, le balayage peut consister en une circulation ascendante de l'atmosphère à travers un lit de la poudre de carbonate de sodium anhydre. Dans cette variante de l'invention, le lit de carbonate de sodium anhydre peut être un lit fixe ou un lit fluidisé.

L'agent dessicant mis en oeuvre, le cas échéant, dans le procédé selon l'invention n'est pas critique. Les gels de silice et les hydroxydes des métaux alcalins sont spécialement recommandés. L'hydroxyde de sodium convient bien. La quantité optimum d'agent dessicant dépend de divers paramètres, notamment de l'agent dessicant sélectionné, de la surface spécifique et de la granulométrie de la poudre de carbonate de sodium anhydre et des conditions de manutention de celle-ci, notamment de la température de stockage, de l'humidité relative de l'atmosphère de stockage et de la durée de stockage avant son utilisation. En pratique, on obtient de bons résultats dans le cas où la composition réactive contient de 1 à 20 parties en poids (de préférence de 2 à 15 parties en poids) d'agent dessicant pour 100 parties en poids de carbonate de sodium anhydre.

L'agent dessicant est généralement utilisé à l'état d'une poudre. A cet effet, il peut être mélangé mécaniquement à la poudre de carbonate de sodium anhydre. En variante, on mélange une poudre de l'agent dessicant à une poudre de bicarbonate de sodium et on soumet ensuite la poudre de bicarbonate de sodium, additionnée de l'agent dessicant à un chauffage, dans les conditions énoncées plus haut, pour former la poudre de carbonate de sodium anhydre.

Selon une autre forme de réalisation particulière de l'invention, pour obtenir la poudre de carbonate de sodium anhydre, on soumet une poudre de bicarbonate de sodium à un chauffage dans une atmosphère présentant une humidité relative inférieure à 20 % (de préférence égale au maximum à 2 %), pour décomposer plus de 95 % (de préférence au moins 99 %) du poids du bicarbonate de sodium en carbonate de sodium anhydre. Dans cette forme de réalisation de l'invention, la température du chauffage doit être suffisante pour décomposer sensiblement la totalité du bicarbonate de sodium en un temps acceptable. Elle est avantageusement supérieure à 50 °C. La température de chauffage doit être inférieure à 270 °C et il est préférable qu'elle n'excède pas 250 °C. Des températures de 60 à 150 °C conviennent bien, les températures de 100 à 120 °C étant préférées. Dans cette variante de l'invention, le chauffage doit être réalisé dans une atmosphère dont l'humidité relative est contrôlée de manière qu'elle soit en permanence inférieure à 20 %. En règle générale, on recommande que l'humidité relative de l'atmosphère dans laquelle on exécute le chauffage n'excède pas 5 %, de préférence 2 %, les valeurs de 0 à 2 % (par exemple de 0,1 à 2 %) étant spécialement avantageuses. Dans la forme de réalisation qui vient d'être décrite, le chauffage de la poudre de bicarbonate de sodium peut être réalisé par tout moyen adéquat. Selon l'invention, un moyen de chauffage spécialement

avantageux consiste à fluidiser un lit de la poudre de bicarbonate de sodium au moyen d'un courant ascendant d'un gaz chaud. Dans cette variante de l'invention, le gaz chaud peut être de l'air ou un gaz inerte tel que de l'azote, de l'argon ou du dioxyde de carbone. On utilise de préférence un gaz anhydre.

5 Dans la forme de réalisation qui vient d'être décrite, l'origine de la poudre de bicarbonate de sodium n'est pas critique. Selon une variante avantageuse de cette forme de réalisation, la poudre de bicarbonate de sodium contient des sels d'ammonium et est obtenue par carbonatation d'une saumure ammoniacale dans une soudeuse à l'ammoniaque. Dans cette variante de l'invention, la poudre de
10 bicarbonate de sodium contient généralement plus de 60 % (généralement de 65 à 80 %) en poids de bicarbonate de sodium. Outre le bicarbonate de sodium, elle contient habituellement du carbonate de sodium anhydre, du chlorure de sodium, du carbonate d'ammonium et du chlorure d'ammonium (Te-Pang Hou, Manufacture of soda, Hafner Publishing Company, 1969, page 172). Dans la
15 variante de réalisation qui vient d'être décrite, la poudre de bicarbonate de sodium se trouve avantageusement à l'état de particules de diamètre supérieur à 60 µm (habituellement compris entre 60 et 150 µm) tel que défini par la méthode d'analyse granulométrique par diffraction de rayons laser. Dans ce cas, le chauffage de la poudre de bicarbonate de sodium peut être réalisé
20 avantageusement par fluidisation de la poudre de bicarbonate de sodium au moyen d'un courant ascendant de dioxyde de carbone chaud. Le gaz sortant du lit fluidisé peut alors être recyclé pour la carbonatation de la saumure ammoniacale dans une soudeuse à l'ammoniaque.

Le procédé selon l'invention s'applique spécialement bien à l'épuration de
25 gaz en halogénures d'hydrogène de formule générale HX (où X désigne un ion halogénure, par exemple l'ion chlorure ou l'ion fluorure), en oxydes de soufre et en oxydes d'azote. Il trouve une application spécialement avantageuse pour l'épuration des fumées contaminées par du chlorure d'hydrogène dans les usines d'incinération de déchets ménagers ou de déchets hospitaliers. Il trouve
30 également une application avantageuse pour l'épuration des fumées contaminées par du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote, provenant de la combustion de combustibles fossiles dans les centrales thermiques de fabrication d'électricité.

Des particularités et détails de l'invention vont apparaître au cours de la description suivante d'une forme de réalisation particulière de l'invention.

35 Dans une soudeuse à l'ammoniaque, on a introduit du gaz ammoniac dans une solution aqueuse sensiblement saturée de chlorure de sodium, de manière à

obtenir une saumure ammoniacale. On a ensuite fait réagir celle-ci avec un gaz contenant du dioxyde de carbone, dans un réacteur approprié, duquel on a recueilli un brouet de cristaux de bicarbonate de sodium. On a soumis le brouet à une filtration et on a recueilli de la filtration une poudre humide de bicarbonate de sodium.

Dans les essais dont la description suit, on a introduit une fraction de la poudre de bicarbonate de sodium dans un réacteur du type à lit fluidisé et on l'a fluidisée au moyen d'un courant ascendant de gaz chaud, pour la sécher et convertir la totalité du bicarbonate de sodium en carbonate de sodium anhydre. A l'issue de chaque essai, on a mesuré immédiatement la surface spécifique de la poudre de carbonate de sodium anhydre obtenue.

Exemples 1 à 4

Dans ces exemples, le gaz utilisé pour fluidiser le lit de bicarbonate de sodium fut de l'air sec (teneur en humidité sensiblement nulle) à diverses températures. Le tableau 1 ci-dessous reproduit les conditions et les résultats des essais.

Tableau 1

Exemple n°	Température du gaz à l'entrée du lit (°C)	Température du lit (°C)	Surface spécifique du carbonate de sodium anhydre (m ² /g)
1	208	109	7,2
2	159	102	8,4
3	150	94	9,6
4	129	87	10,1

Exemple 5

Dans l'essai relatif à cet exemple, le gaz utilisé pour la fluidisation du lit de bicarbonate de sodium a été de l'air humide présentant une humidité relative de 2,7 %. Les caractéristiques de l'essai ont été les suivantes :

Température de l'air de fluidisation, à l'entrée du lit : 157 °C;

Température du lit pendant la fluidisation : 100 °C;

Surface spécifique du carbonate de sodium anhydre, recueilli du lit : 7,5 m²/g.

Exemples 6 à 8

On a recommencé les essais des exemples 1 à 4, en utilisant du dioxyde de carbone anhydre (teneur en humidité sensiblement nulle) pour le gaz de

fluidisation du lit de bicarbonate de sodium. Les conditions et les résultats des essais sont reproduits dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Exemple n°	Température du gaz à l'entrée du lit (°C)	Température du lit (°C)	Surface spécifique du carbonate de sodium anhydre (m ² /g)
6	133	104	8,6
7	146	111	9,4
8	248	125	8,9

Exemples 9 à 12

- 5 On a réalisé des essais semblables à ceux des exemples 1 à 4, en utilisant, pour fluidiser le lit, de l'air humide dont l'humidité relative est supérieure à 5 %. Les conditions et résultats des essais sont consignés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Exemple n°	Température du gaz à l'entrée du lit (°C)	Humidité relative du gaz (%)	Température du lit (°C)	Surface spécifique du carbonate de sodium anhydre (m ² /g)
9	154	5,0	100	6,8
10	155	8,3	101	6,1
11	219	10,8	111	5,5
12	160	12,5	102	5,1

Exemples 13 à 15

- 10 Dans ces exemples, le gaz utilisé pour la fluidisation a été du dioxyde de carbone humide. Les conditions et les résultats des essais sont consignés au tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Exemple n°	Température du gaz à l'entrée du lit (°C)	Humidité relative du gaz (%)	Température du lit (°C)	Surface spécifique du carbonate de sodium anhydre (m ² /g)
13	155	3,88	112	4,8
14	121	6,12	108	4,4
15	124	10,47	112	2,7

Les résultats des exemples 1 à 15 montrent que, toutes autres choses égales par ailleurs, la surface spécifique du carbonate de sodium anhydre est affectée défavorablement par la présence d'humidité pendant la conversion du bicarbonate de sodium en carbonate de sodium.

Exemples 16 à 19

Les quatre exemples dont la description suit concernent des essais de stockage de carbonate de sodium anhydre. Pour l'exécution de ces essais, on a traité une poudre de bicarbonate de sodium dans un réacteur du type à lit fluidisé, de la manière décrite plus haut, pour décomposer la totalité du bicarbonate de sodium et former du carbonate de sodium anhydre. Le gaz utilisé pour fluidiser le lit de bicarbonate de sodium fut, conformément à l'invention, du dioxyde de carbone sec (humidité relative sensiblement nulle). A l'issue du traitement, on a recueilli une poudre de carbonate de sodium anhydre et on a divisé celle-ci en quatre fractions que l'on a immédiatement enfermées dans quatre enceintes contenant chacune de l'air à degré d'humidité contrôlé. A l'issue d'une période de stockage d'une semaine les quatre enceintes ont été ouvertes et on a mesuré immédiatement la surface spécifique des échantillons de carbonate de sodium anhydre. Les résultats sont consignés dans le tableau 5.

Tableau 5

Exemple n° (Echantillon n°)	Humidité relative de l'air dans l'enceinte (%)	Surface spécifique à l'issue du stockage (m ² /g)
16 (1)	37,10	3,3
17 (2)	18,80	3,6
18 (3)	8,50	5,0
19 (4)	0	9,9

Les résultats des essais 16 à 19 montrent l'incidence du degré d'humidité de l'atmosphère de stockage sur la surface spécifique du carbonate de sodium anhydre. L'exemple 19 montre notamment qu'en utilisant, conformément à l'invention, une atmosphère anhydre (humidité relative nulle) on évite une dégradation de la surface spécifique du carbonate de sodium anhydre.

Exemples 20 à 23

Les quatre exemples dont la description suit concernent des essais de stockage de carbonate de sodium anhydre auquel on a ajouté un additif dessicant. A cet effet on a préparé du carbonate de sodium anhydre de grande surface spécifique, de la manière exposée dans la description des exemples 16 à 19 et on y a ajouté une poudre d'hydroxyde de sodium, à raison de 2,4 parties en poids d'hydroxyde de sodium pour 100 parties en poids de carbonate de sodium anhydre. On a ensuite divisé la poudre de carbonate de sodium anhydre, additionnée de l'hydroxyde de sodium, en quatre échantillons, que l'on a immédiatement enfermés dans quatre enceintes contenant de l'air ambiant. On a mesuré la surface spécifique des échantillons de carbonate de sodium anhydre à l'issue de quatre périodes de stockage différentes. A chaque prise d'échantillon, l'atmosphère de l'enceinte a été mise en contact avec l'air ambiant. Les résultats des essais sont mentionnés dans le tableau 6.

Tableau 6

Exemple n° (Echantillon n°)	Durée du stockage (h)	Surface spécifique à l'issue du stockage (m ² /g)
20 (1)	0	10,3
21 (2)	22	9,3
22 (3)	48	9,6
23 (4)	95,5	9,8

Exemples 24 à 28

On a répété les essais des exemples 20 à 23 en utilisant du gel de silice à titre d'additif dessicant, à raison de 3,4 parties en poids de gel de silice pour 100 parties en poids de carbonate de sodium anhydre. Les résultats des essais sont mentionnés dans le tableau 7.

Tableau 7

Exemple n° (Echantillon n°)	Durée du stockage (h)	Surface spécifique à l'issue du stockage (m ² /g)
24 (1)	0	11
25 (2)	18	10,4
26 (3)	46	9,8
27 (4)	118	9,2
28 (5)	166	8,3

Les exemples 20 à 28 montrent que la présence, conformément à l'invention, d'un dessiccant dans la poudre de carbonate de sodium anhydre, préserve la surface spécifique de la poudre de carbonate de sodium anhydre.

5

Exemples 29 à 33

Toutes autres conditions identiques, on a répété les essais des exemples 20 à 23 sans ajouter d'additif. Les résultats des essais sont mentionnés dans le tableau 8.

Tableau 8

Exemple n° (Echantillon n°)	Durée du stockage (h)	Surface spécifique à l'issue du stockage (m ² /g)
29 (1)	0	8,7
30 (2)	24,5	5,1
31 (3)	50,5	4,7
32 (4)	73,5	4,3
33 (5)	97	4,3

Les exemples 29 à 33 montrent qu'en l'absence d'un dessiccant dans la poudre de carbonate de sodium anhydre, la surface spécifique de la poudre de carbonate de sodium anhydre diminue rapidement.

RE V E N D I C A T I O N S

- 1- Procédé pour l'épuration d'un gaz en composés acides, selon lequel on soumet le gaz à un traitement par voie sèche ou semi humide avec un réactif basique comprenant une poudre de carbonate de sodium de surface spécifique supérieure à 2 m²/g, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une poudre de carbonate de sodium anhydre qui, pendant sa manutention, est maintenue dans une atmosphère présentant une humidité relative inférieure à 20 % et/ou est additionnée d'un agent dessicant.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la poudre de carbonate de sodium anhydre présente une surface spécifique de 5 à 12 m²/g.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, pendant la manutention, on soumet la poudre de carbonate de sodium anhydre à un balayage avec ladite atmosphère.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite atmosphère présente une humidité relative au maximum égale à 10 % et une température inférieure à 100 °C.
- 5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'atmosphère présente une humidité relative de 0 à 5 % et une température de 10 à 25 °C.
- 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'atmosphère est de l'air sec.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'agent dessicant comprend un gel de silice ou de l'hydroxyde de sodium.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la poudre de carbonate de sodium est additionnée de 2 à 15 parties en poids d'agent dessicant pour 100 parties en poids de carbonate de sodium anhydre.
- 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, pour obtenir la poudre de carbonate de sodium anhydre, on soumet une poudre de bicarbonate de sodium à un chauffage dans une atmosphère présentant

une humidité relative inférieure à 20 %, pour décomposer plus de 95 % du poids de bicarbonate de sodium en carbonate de sodium.

- 10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en que, pour le chauffage de la poudre de bicarbonate de sodium, on met en oeuvre une atmosphère
- 5 présentant une humidité relative au maximum égale à 5 % et une température de 60 à 150 °C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01D7/00 B01D53/40 C01D7/42

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)

IPC 6 C01D 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 105 744 A (ERDOESS EMERICH ET AL) 8 August 1978 cited in the application see the whole document	1,9,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 001, 28 February 1995 & JP 06 296858 A (KURARAY CHEM CORP), 25 October 1994 see abstract	1,7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

12 May 1999

Date of mailing of the international search report

21/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00330

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8211 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J01, AN 82-20397E XP002079275 & JP 56 152727 A (ALUMAX INC) , 26 November 1981 see abstract	1
A	----- B ELVERS ET AL (ED): "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edn, Volume A24" , SILICON COMPOUNDS, INORGANIC TO STAINS, MICROSCOPIC, NR. VOL. A24 , ELVERS B;HAWKINS S; RUSSEY W; SCHULZ G XP002079274 see page 313: 1.7 Storage and Transport	1
A	----- DE 431 256 C (J. URCHS) 1 July 1926 see the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00330

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4105744 A	08-08-1978	CS 171524 B	29-10-1976
		CS 171536 B	29-10-1976
		AT 361449 B	10-03-1981
		AT 449775 A	15-08-1980
		BE 830174 A	01-10-1975
		CA 1041273 A	31-10-1978
		DE 2525604 A	02-01-1976
		FI 751751 A,B,	13-12-1975
		FR 2274338 A	09-01-1976
		GB 1466218 A	02-03-1977
		JP 1214623 C	27-06-1984
		JP 51008173 A	22-01-1976
		JP 58033007 B	16-07-1983
		NL 7506967 A	16-12-1975
		SE 418152 B	11-05-1981
SE 7506394 A	15-12-1975		

DE 431256 C		NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No

PCT/EP 99/00330

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C01D7/00 B01D53/40 C01D7/42

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)

CIB 6 C01D 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 réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 105 744 A (ERDOESS EMERICH ET AL) 8 août 1978 cité dans la demande voir le document en entier ---	1,9,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 001, 28 février 1995 & JP 06 296858 A (KURARAY CHEM CORP), 25 octobre 1994 voir abrégé --- -/--	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

12 mai 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/05/1999

Norm 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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van der Poel, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/EP 99/00330

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8211 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J01, AN 82-2039E XP002079275 & JP 56 152727 A (ALUMAX INC) , 26 novembre 1981 voir abrégé</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>B ELVERS ET AL (ED): "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edn, Volume A24" , SILICON COMPOUNDS, INORGANIC TO STAINS, MICROSCOPIC, NR. VOL. A24 , ELVERS B;HAWKINS S; RUSSEY W; SCHULZ G XP002079274 voir page 313: 1.7 Entreposage et Transport</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>DE 431 256 C (J. URCHS) 1 juillet 1926 voir le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem : Internationale No

PCT/EP 99/00330

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4105744 A	08-08-1978	CS 171524 B	29-10-1976
		CS 171536 B	29-10-1976
		AT 361449 B	10-03-1981
		AT 449775 A	15-08-1980
		BE 830174 A	01-10-1975
		CA 1041273 A	31-10-1978
		DE 2525604 A	02-01-1976
		FI 751751 A, B,	13-12-1975
		FR 2274338 A	09-01-1976
		GB 1466218 A	02-03-1977
		JP 1214623 C	27-06-1984
		JP 51008173 A	22-01-1976
		JP 58033007 B	16-07-1983
		NL 7506967 A	16-12-1975
		SE 418152 B	11-05-1981
		SE 7506394 A	15-12-1975

DE 431256 C		AUCUN	
