(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
20 janvier 2011 (20.01.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/006898 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01D 53/64 (2006.01) *B01J 20/12* (2006.01)
B01D 53/70 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/060075

(22) Date de dépôt international :
13 juillet 2010 (13.07.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2009/0427 13 juillet 2009 (13.07.2009) BE
61/332,254 7 mai 2010 (07.05.2010) US

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT** [BE/BE]; rue Charles Dubois 28, B-1342 Ottignies-Louvain-la-Neuve (BE). **UNIVERSITE DE LIEGE** [BE/BE]; Avenue Pré-Aily 4, B-4031 Angleur (BE).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BRASSEUR, Alain** [BE/BE]; Rue Henri Dunant, 28, B-4460 Grâce-Hollogne (BE). **PIRARD, Jean-Paul** [BE/BE]; Rue de Gaillarmont, 68, B-4032 Liège (Chenée) (BE). **LAUDET, Alain** [BE/BE]; Rue Théodore Baron, 28 - bte 4, B-5000 Namur (BE).

(74) Mandataires : **CLAEYS, Pierre** et al.; Gevers & Vander Haeghen, Holidaystraat 5, B-1831 Diegem (BE).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

WO 2011/006898 A1

(54) Title : SOLID INORGANIC COMPOSITION, METHOD FOR PREPARING SAME, AND USE THEREOF FOR REDUCING DIOXINS AND HEAVY METALS IN FLUE GASES

(54) Titre : COMPOSITION SOLIDE MINERALE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION EN ABATTEMENT DE DIOXINES ET METAUX LOURDS DES GAZ DE FUMEES

(57) Abstract : The invention relates to a solid inorganic composition for reducing dioxins and furans, as well as heavy metals, in particular mercury, present in flue gases, to a method for preparing such a composition, and to the use thereof for reducing dioxins and furans as well as heavy metals, in particular mercury, present in flue gases, by contacting said flue gases with said solid inorganic composition.

(57) Abrégé : Composition solide minérale d'abattement de dioxines et furanes ainsi que de métaux lourds, notamment de mercure, présents dans les gaz de fumées, le procédé de préparation d'une telle composition et son utilisation pour l'abattement de dioxines et furanes ainsi que de métaux lourds, notamment de mercure, présents dans les gaz de fumées, par mise en contact des gaz de fumées avec ladite composition solide minérale.

"COMPOSITION SOLIDE MINERALE, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET SON UTILISATION EN ABATTEMENT DE DIOXINES ET MÉTAUX LOURDS DES GAZ DE FUMÉES "

La présente invention se rapporte à une composition d'abattement de métaux lourds et de dioxines dans les gaz de fumées comprenant une matière solide de sorption qui est un composé minéral, de préférence non fonctionnalisé, choisi parmi les phyllosilicates du groupe "palygorskite-sépiolite", selon la classification de Dana.

Les dioxines et furanes ainsi que les métaux lourds, notamment le mercure, sont des composés toxiques, présents dans les gaz de fumées, notamment à l'état gazeux et dont l'émission est en général strictement réglementée. Au sens de l'invention, le mot « dioxine » sera utilisé dans le sens générique, incluant les dioxines ainsi que les furanes et, éventuellement, d'autres composés analogues, notamment les précurseurs des dioxines et furanes, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). En effet, les normes en la matière regroupent en général l'ensemble des dioxines (75 espèces) et furanes (135 espèces) en une seule concentration « toxique équivalente » (TEQ), exprimée par rapport à la molécule de dioxine la plus toxique.

Par les termes "métaux lourds", on entend principalement les métaux ayant une densité supérieure à 5000 kg/m^3, notamment les métaux lourds les plus courants, faisant généralement l'objet d'une réglementation, à savoir le plomb, le chrome, le cuivre, le manganèse, l'antimoine, l'arsenic, le cobalt, le nickel, le vanadium, le cadmium, le thallium et le mercure, de préférence le plomb, le thallium, le cadmium et

le mercure, en particulier, le mercure. Ces métaux peuvent se présenter à l'état élémentaire ou sous forme ionique.

L'abattement de dioxines et de métaux lourds présents dans les gaz de fumées est généralement dans l'état de la technique opéré au moyen de composés carbonés, tels que les charbons actifs, cokes de lignite ou analogues. Le choix du ou des types de composés carbonés dépend de la prédominance des dioxines, d'une part ou des métaux lourds, d'autre part, dans les polluants à abattre et des réglementations respectives à satisfaire pour ces deux types de polluants.

Par exemple, le document WO 2006/099291 divulgue l'abattement de mercure des gaz de fumées en utilisant un adsorbant catalytique sous la forme d'un composé carboné dopé par des composés halogénés. Plus particulièrement, un sel d'halogénure est dispersé sur du charbon actif et l'activité d'oxydation catalytique du charbon actif favorise la formation d'halogénure de mercure. Un oxydant oxyde le mercure et l'anion du composé dopant procure un contre-ion pour l'ion mercure oxydé par l'oxydant. Comme on le constate, la présence d'un oxydant est donc essentielle dans ce type de composé.

Dans de nombreuses situations, en particulier dans le cas des unités d'incinération de déchets, les émissions initiales de dioxines et de certains métaux lourds sont supérieures, parfois largement, à la réglementation en vigueur, de sorte qu'il faut absolument abattre, parfois considérablement, ces deux types de polluants. Un même composé carboné bien choisi peut alors convenir pour le respect simultané de la réglementation en vigueur pour les rejets en métaux lourds et de celle relative aux rejets en dioxines. Il peut être mis en œuvre soit tel quel, soit en mélange avec un réactif basique, en lit fixe sous forme granulaire ou par injection dans le gaz sous forme pulvérulente ; les particules solides sont alors piégées en aval, par exemple dans un filtre textile, où leur action est prolongée.

L'efficacité des composés carbonés pour abattre les métaux lourds et dioxines est unanimement reconnue. Néanmoins, l'emploi de ces composés carbonés dans les gaz de fumées présente deux inconvénients majeurs :

- l'augmentation de la teneur en carbone organique total dans les poussières présentes au niveau du rejet de ces fumées, teneur en carbone qui est sévèrement réglementée ;

- le risque d'inflammabilité, d'autant plus important que la température des gaz à épurer est élevée.

Une amélioration apportée par l'homme du métier pour résoudre les problèmes d'ignition des composés carbonés a été de les utiliser en mélange avec des substances ininflammables, tels que la chaux. Malheureusement, cette amélioration a effectivement réduit les risques d'ignition des composés carbonés mais ne les a pas complètement supprimés. En effet, des points chauds peuvent encore apparaître, même à basse température (par exemple 150°C), notamment en présence d'infiltration d'air dans des zones où les composés carbonés font l'objet d'accumulation.

Les composés carbonés sont en général des composés coûteux et l'étape mettant en œuvre lesdits composés carbonés s'intègre difficilement dans un procédé complet de traitement des gaz de fumées, qui doit souvent éliminer également les polluants azotés. L'élimination des oxydes d'azote par voie catalytique est généralement pratiquée à une température de gaz supérieure à 200°C, non compatible avec l'usage de composés carbonés. Pour une bonne compatibilité avec une étape du procédé utilisant les composés carbonés, il faut alterner refroidissement des gaz de fumées et chauffage de ces derniers. Ceci représente une perte énergétique importante et un surcoût. Il est donc difficile d'intégrer les composés carbonés dans un procédé de traitement de fumées, étant donné les problèmes d'ignition que ces composés provoquent.

Les documents "ES 8704428" ou "ES 2136496", et "GIL, ISABEL GUIJARRO ; ECHEVERRIA, SAGRARIO MENDIOROZ ; MARTIN-LAZARO, PEDRO JUAN BERMEJO ; ANDRES, VICENTA MUNOZ, Mercury removal from gaseous streams. Effects of adsorbent geometry, Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales (Espana) (1996), 90 (3), pp. 197-204" mentionnent qu'il est possible de s'affranchir du carbone pour l'abattement des métaux lourds, en particulier du mercure, par l'utilisation de soufre comme réactif. Le soufre est déposé sur un support minéral, tels que des silicates naturels. De telles formulations pallient ainsi les inconvénients précités des composés carbonés. Dans ce cas, le silicate est considéré comme un support inerte par rapport au polluant à abattre ; ce dernier est piégé par réaction avec le composé soufré pour former en général un sulfure.

Malheureusement, les silicates fonctionnalisés par des composés soufrés font l'objet d'une fabrication dangereuse, lourde et coûteuse qui pénalise son utilisation. Par exemple, le document ES 8704428 divulgue une sulfurisation d'un silicate par une réaction d'oxydation d'acide sulfhydrique à une proportion molaire bien définie dans le but d'adsorber du soufre élémentaire sur ledit silicate. La manipulation d'acide sulfhydrique, très toxique et extrêmement inflammable, est dangereuse et la proportion molaire stricte nécessaire pour éviter toute réaction d'oxydation ultérieure est très contraignante. Le document "ES 2136496" apporte un enseignement similaire, décrivant un procédé de sulfuration de silicates naturels pour retenir les vapeurs de métaux.

On remarque que les substituts aux composés carbonés décrits ci-dessus sont limités à l'abattement des métaux lourds.

D'autres compositions alternatives aux composés carbonés telles que mentionnées au début, sont décrites pour l'abattement des dioxines, en particulier l'utilisation de minéral du type sépiolite ou analogue non fonctionnalisé (voir notamment JP 2000140627,

JP 2001276606 et JP 2003024744). Cependant, tous les phyllosilicates n'apparaissent pas de bons solides de sorption pour les dioxines. Par exemple, la montmorillonite 'Japanese Acid Clay' (JAC), la montmorillonite K10 et le kaolin 'China Clay' ne captent pas ou peu le chlorobenzène ou d'autres molécules modèles utilisées en raison de leurs analogies avec les dioxines (Chemosphere, 56 8, 745-756 (2004)).

On connait également du document FR 1481646 des compositions adsorbantes siliceuses obtenues par réaction, notamment avec de l'acide chlorhydrique à haute concentration, destinées à l'adsorption de gaz ou de liquides,. Dans ces compositions, le composé de départ a réagi pour être transformé en un composé amorphe qui ne conserve donc pas sa structure cristalline initiale. Ce document divulgue en outre les composés obtenus sous forme composite. Par ailleurs, les résultats d'abattement mentionnés dans les exemples sont uniquement relatifs à des liquides comme l'eau ou à des gaz comme l'oxygène ou éventuellement le butane ou analogue.

Le document DE 198 24 237 divulgue quant à lui des composés minéraux auxquels sont ajoutés des additifs pour capter le mercure. Les additifs divulgués sont généralement des composés soufrés, fournissant en cela un enseignement similaire aux références espagnoles précitées. Il est également fait mention de l'utilisation de chlorites qui sont des phyllosilicates minéraux du groupe des chlorites.

Comme on le voit, l'art antérieur prévoit des substituts aux composés carbonés pour l'épuration des gaz de fumées mais les solutions proposées ont pour objet soit l'abattement des dioxines, soit l'abattement des métaux lourds.

Le brevet EP 1732668 B1 prévoit l'utilisation de composés minéraux non fonctionnalisés du groupe "palygorskite-sépiolite" selon la classification de Dana pour l'abattement de métaux lourds, en particulier de mercure. Cependant, l'efficacité de la sépiolite pour l'abattement de

mercure apparaît limitée, en comparaison des charbons actifs, nécessitant a priori un surdosage.

L'invention a pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur, en procurant une composition telle que mentionnée au début dans laquelle ledit composé minéral est dopé par un sel d'halogénure.

En effet, il a été observé de manière très inattendue et non prévisible que ce composé minéral dopé par un halogénure sous forme de sel permettait un abattement conjoint et efficace de dioxines et de métaux lourds, notamment à l'état gazeux, présents dans les gaz de fumées, en utilisant un seul et même composé minéral, dont la fabrication et la mise en œuvre sont simples et non dangereuses.

L'effet de cette composition selon l'invention sur le taux d'abattement des dioxines et des métaux lourds est particulièrement inattendu pour les raisons suivantes. Les mesures de la surface spécifique BET et du volume poreux BJH, effectuées directement sur le composé minéral dopé, montrent une diminution parfois significative de ces 2 caractéristiques, du moins à forte teneur en sel dopant. Par ailleurs, on conçoit que la cristalisation d'un sel sur un support poreux devrait modifier l'accessibilité aux pores pour les molécules de grande dimension comme les dioxines. Enfin, le recouvrement de la surface d'un solide poreux, même partiel, par un composé de nature différente, est suceptible de modifier la capacité d'adsober des molécules comme les dioxines. Ces éléments laissent présager un risque de réduction des performances d'abattement du composé minéral dopé par rapport au composé minéral non dopé, puisqu'il est connu que les capacités d'abattement de dioxines et de métaux lourds sont directement influencés par les éléments précités.

Dans une forme de réalisation particulière, le composé minéral est choisi dans le groupe des phyllosilicates du sous-groupe de la sépiolite selon la classification de Dana.

Les phyllosilicates visés par l'invention présentent une porosité élevée, typiquement un volume poreux compris entre 0,20 et 0,60 cm^3/g, notamment entre 0,25 et 0,40 cm^3/g, mesurés par la méthode BJH, appliquée à l'isotherme de désorption d'azote, obtenue à la température de l'azote liquide (77 K). Cet intervalle de volume poreux vaut pour les pores de taille comprise entre 2 et 100 nanomètres. Par ailleurs, ces phyllosilicates présentent typiquement une surface spécifique de 100 à 200 m^2/g, particulièrement de 110 à 160 m^2/g.

Par « composé minéral dopé par un sel d'halogénure », on entend un composé minéral précité, dont la surface accessible aux gaz de fumées est partiellement ou complètement couverte par un sel d'halogénure.

La surface accessible au gaz comprend non seulement la surface externe des particules constitutives du composé minéral mais également une partie ou l'ensemble de la surface interne de ces particules, partiellement poreuses.

Le composé minéral dopé par un sel d'halogénure contient, sur base sèche, de 0,5 % à 20 %, de préférence de 1 % à 15 %, en particulier de 1,5 % à 10 % en poids de sel d'halogénure sur la base du poids de la composition selon l'invention. Le sel d'halogénure peut être un halogénure alcalin ou alcalino-terreux, notamment NaCl, NaBr ou NaI, KCl, KBr ou KI, $CaCl_2$, $CaBr_2$ ou CaI_2, $MgCl_2$, $MgBr_2$ ou MgI_2, ou encore NH_4Cl, NH_4Br ou NH_4I ou un de leurs mélanges.

Dans une forme de réalisation particulière selon l'invention, le composé minéral dopé par ledit sel d'halogénure présente une surface spécifique BET comprise entre 70 et 170 m^2/g, souvent entre 80 et 140 m^2/g et en particulier entre 90 et 130 m^2/g.

De préférence, le composé minéral dopé par ledit sel d'halogénure présente un volume poreux compris entre 0,15 et 0,32 cm^3/g, de préférence entre 0,20 et 0,30 cm^3/g et de manière plus préférentielle entre 0,22 et 0,28 cm^3/g, mesuré par la méthode BJH,

appliquée à l'isotherme de désorption d'azote, obtenue à une température d'azote liquide d'environ 77 K pour des pores de taille comprise entre 2 et 100 nm.

Avantageusement, le composé minéral selon l'invention est sous forme pulvérulente, à savoir que la taille des particules est majoritairement (à plus de 90 %) inférieure à 1 mm et essentiellement supérieure à 1 µm, c'est-à-dire qu'elle présente de préférence un d_{90} inférieur à 1 mm.

Par d_{90} on entend la valeur interpolée de la courbe de distribution des tailles de particules, telle que 90 % des particules ont une dimension inférieure à ladite valeur.

De façon inattendue, on a pu mettre en évidence que ces composés minéraux ainsi dopés par un sel d'halogénure permettent d'abattre avec une grande efficacité les métaux lourds, notamment à l'état gazeux, en particulier le mercure et tout particulièrement le mercure métallique Hg°, dans les gaz de fumées, tout en préservant les propriétés d'abattement des dioxines que ces composés minéraux possèdent en l'absence de dopage, en particulier en conservant la structure cristalline initiale.

D'autres formes de réalisation du produit selon l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition solide minérale selon l'invention. Ce procédé comprend les étapes de :

- alimentation d'une matière solide de sorption qui est un composé minéral, de préférence non fonctionnalisé, choisi parmi les phyllosilicates du groupe " palygorskite-sépiolite " selon la classification de Dana,
- alimentation en un sel d'halogénure, et
- mise en contact dudit composé minéral et dudit sel d'halogénure avec formation d'un composé minéral dopé au sel d'halogénure.

Avantageusement, ladite mise en contact dudit composé minéral et dudit sel d'halogénure est réalisée sous agitation.

De préférence, ledit composé minéral alimenté présente une humidité comprise entre 0,1 et 100 g/kg, avantageusement entre 2 et 90 g/kg.

Avantageusement, ladite mise en contact est effectuée à température ambiante.

Dans une forme de réalisation préférentielle du procédé selon l'invention, ledit sel d'halogénure est sous forme liquide, en phase aqueuse.

En outre, ladite étape de mise en contact dudit composé minéral et dudit sel d'halogénure est avantageusement une pulvérisation dudit sel d'halogénure sur ledit composé minéral, éventuellement en présence d'une agitation.

Dans une forme de réalisation préférentielle alternative du procédé selon l'invention, ladite étape de mise en contact dudit composé minéral et dudit sel d'halogénure est un trempage en une ou plusieurs étapes, éventuellement sous agitation et éventuellement avec étapes de séchage et/ou désagglomération intermédiaires, dudit composé minéral dans ledit sel d'halogénure en phase liquide.

De préférence, ledit sel d'halogénure en phase liquide, est une solution, aqueuse, présentant une teneur de sel d'halogénure comprise entre 1 % et la saturation en sel de la solution, notamment entre 1 % et 30 %, en particulier entre 5% et 27%, de préférence entre 10 % et 27 % en poids par rapport au poids total de ladite solution. Il faut remarquer qu'une faible concentration en sel dans la solution conduit à une mise en œuvre plus difficile du mélange ainsi qu'à un séchage ultérieur plus onéreux. Par ailleurs, la concentration de la solution est limitée par la solubilité du sel. La mise en contact du sel d'halogénure et du composé minéral est opérée de façon à favoriser la répartition la plus

homogène possible du sel d'halogénure sur la surface externe mais aussi interne accessible du composé minéral.

Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape de séchage et/ou de désagglomération dudit composé minéral dopé au sel d'halogénure, de préférence selon des conditions opératoires (température de l'ambiance, temps de séjour...) telles que le composé minéral dopé atteigne une température comprise entre 60 et 200°C, en particulier entre 75 et 170°C, en vue d'atteindre une humidité résiduelle de préférence inférieure à 100 g/kg, avantageusement inférieure à 50 g/kg.

Comme mentionné précédemment, de préférence, dans le procédé selon l'invention, ledit sel d'halogénure est un halogénure alcalin, un halogénure alcalino-terreux ou analogue, de préférence choisi dans le groupe constitué de NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2, $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgI_2, NH_4Cl, NH_4Br ou NH_4I ou leurs mélanges.

D'autres formes de réalisation du procédé suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

La présente invention se rapporte en outre à une utilisation d'une composition solide minérale telle que décrite ci-dessus, pour l'abattement des dioxines et des métaux lourds, notamment à l'état gazeux, en particulier de mercure et tout particulièrement de mercure métallique Hg°, présents dans les gaz de fumées, par mise en contact des gaz de fumées avec la composition solide minérale précitée et à une utilisation d'un mélange de réactif basique et de ladite composition solide minérale pour le traitement des gaz de fumées.

Le composé minéral dopé selon l'invention est donc mis en contact avec le gaz de fumées à traiter, soit tel quel, soit en association avec un agent basique couramment utilisé pour l'abattement des gaz acides des fumées, tels que la chaux ou analogues.

Dès lors, la mise en œuvre de la composition solide minérale selon l'invention ne nécessite que l'obtention d'un produit simple d'utilisation, de préférence sec.

L'utilisation du composé minéral dopé selon l'invention pour l'abattement de dioxines et métaux lourds comprend donc une mise en contact dudit composé minéral dopé, de préférence à l'état sec, réalisée à une température comprise dans la plage allant de 70 à 350°C, de préférence entre 110 et 300°C et de manière plus préférentielle entre 120 et 250°C. La possibilité d'opérer à des températures voisines ou supérieures à 200°C permet de maintenir une température relativement constante tout au long du procédé de traitement des gaz de fumée et d'éviter ou de limiter les étapes de refroidissement et de chauffage consécutives pour l'élimination des dioxines et métaux lourds puis, celle des composés azotés par catalyse.

Avantageusement, le composé minéral selon l'invention est utilisé sous forme pulvérulente, à savoir que la taille des particules est majoritairement (à plus de 90 %) inférieure à 1 mm et essentiellement supérieure à 1 µm. Le composé minéral est alors injecté par voie pneumatique dans la veine gazeuse.

L'utilisation du composé minéral dopé selon l'invention pour l'abattement de dioxines et métaux lourds dans les gaz de fumées est souvent à intégrer dans un traitement complet de gaz de fumées. Un tel traitement comprend une étape d'élimination des polluants acides majoritaires par mise en contact desdits gaz de fumées avec des réactifs basiques. D'une manière générale, les polluants acides majoritaires dans les gaz de fumées comprennent les acides chlorhydrique, fluorhydrique, les oxydes de soufre ou encore les oxydes d'azote, leurs teneurs à l'émission dans les gaz de fumées avant traitement sont de l'ordre de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de mg/Nm^3.

Lorsque l'utilisation du composé minéral dopé selon l'invention pour l'abattement de dioxines et métaux lourds dans les gaz

de fumées est intégrée dans un traitement complet de gaz de fumées, lesdits réactifs basiques, par exemple, la chaux, et ledit composé minéral dopé sont mis en œuvre séparément ou en mélange. Ce dernier cas permet un gain d'investissement et d'espace puisque dès lors deux étapes peuvent être réalisées simultanément et au même endroit.

D'autres utilisations selon l'invention sont mentionnées dans les revendications annexées.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre non limitatif et en faisant référence aux exemples.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail au moyen d'exemples non limitatifs.

Les exemples 1 à 7 et l'exemple comparatif sont des essais à l'échelle du laboratoire, selon la procédure expérimentale suivante. Le composé minéral dopé par un sel d'halogénure (exemples 1 à 5, selon l'invention) ou non dopé (exemple comparatif) sont placés au centre d'un réacteur cylindrique de 110 mm de long et 10 mm de diamètre intérieur de manière à constituer un lit homogène sur de la laine de roche, ce qui correspond à environ 0,1 g de composé minéral. Un courant d'azote contenant 600 µg/Nm³ de mercure métallique (Hg°), avec un débit total de 2,8 10^{-6} Nm³/s traverse ce lit. Un détecteur VM-3000 de *Mercury Instruments* permet de mesurer le taux de mercure métallique, à la sortie du réacteur. Préalablement à son arrivée au niveau du détecteur, le gaz traverse une solution de $SnCl_2$, de façon à convertir en mercure métallique l'éventuelle fraction du mercure présente sous forme ionique. De la sorte, la totalité du mercure est mesurée. Ce dispositif permet d'évaluer la capacité d'abattement du mercure par un solide en appliquant le principe de la courbe de percée. La capacité d'abattement est exprimée en (µg Hg)/g de solide. Le Tableau 1 synthétise le mode de préparation et les performances d'abattement du mercure pour les exemples 1 à 5 et l'exemple comparatif.

Exemple comparatif

On place de la sépiolite de qualité industrielle, disponible dans le commerce, dans le réacteur décrit ci-dessus. On réalise une courbe de percée à une température fixe de 130°C. La capacité d'abattement du mercure de cette sépiolite non dopée dans le dispositif précédemment décrit est de 9 (µg Hg)/ g de sépiolite.

Exemple 1

On réalise selon l'invention le trempage d'une sépiolite analogue à celle de l'exemple comparatif. Ce trempage est réalisé en immergeant la sépiolite dans une solution aqueuse d'une teneur de 10 % en poids de KBr par rapport au poids de la solution aqueuse. La sépiolite humide ainsi dopée est séchée et désagglomérée, à une température de 75°C dans une étuve, de façon à atteindre une humidité résiduelle inférieure à 50 g/kg. La quantité de KBr déposée sur la sépiolite après séchage est de 10 % en poids par rapport au poids de la composition obtenue selon l'invention. La capacité d'abattement du mercure de cette sépiolite dopée au KBr selon l'invention dans le dispositif précédemment décrit et fonctionnant dans les mêmes conditions opératoires qu'à l'exemple comparatif, est de 255 (µg Hg)/ g de sépiolite dopée.

Exemple 2

On réalise selon l'invention, une pulvérisation d'une sépiolite analogue à celle de l'exemple comparatif. La pulvérisation est réalisée à partir d'une solution aqueuse d'une teneur de 27 % en poids de NaCl par rapport au poids de la solution aqueuse. La solution est pulvérisée sur la sépiolite sous agitation mécanique, jusqu'à obtenir une humidité de 20 %. La sépiolite humide ainsi dopée est séchée et désagglomérée, à une température de 150°C dans une étuve, de façon à atteindre une humidité résiduelle inférieure à 50 g/kg. La quantité de NaCl déposée sur la sépiolite après séchage est de 6 % exprimée en poids par rapport au poids de la composition. La capacité d'abattement

du mercure de cette sépiolite dopée au NaCl est égale à 48 (µg Hg)/ g de sépiolite dopée.

Exemple 3

L'exemple 2 est reproduit mais avec solution à 27 % en poids de $MgCl_2$ par rapport au poids de la solution aqueuse. La quantité de $MgCl_2$ déposée sur la sépiolite après séchage est de 5 % exprimée en poids par rapport au poids de la composition. La capacité d'abattement du mercure mesurée est égale à 190 (µg Hg)/ g de sépiolite dopée.

Exemple 4

L'exemple 2 est reproduit mais avec solution à 27 % en poids de $CaBr_2$ par rapport au poids de la solution aqueuse. La quantité de $CaBr_2$ déposée sur la sépiolite après séchage est de 6 % exprimée en poids par rapport au poids de la composition. La capacité d'abattement du mercure mesurée est égale à 343 (µg Hg)/ g de sépiolite dopée.

Exemple 5

L'exemple 2 est reproduit mais avec solution à 27 % en poids de $MgBr_2$ par rapport au poids de la solution aqueuse, la quantité de $MgBr_2$ déposée sur la sépiolite après séchage est de 7 % exprimée en poids par rapport au poids de la composition. La capacité d'abattement du mercure mesurée est égale à 1770 (µg Hg)/ g de sépiolite dopée.

Tableau 1 - Synthèse des essais en laboratoire

Exemple	comparatif	1	2	3	4	5
Additif	aucun	KBr	NaCl	$MgCl_2$	$CaBr_2$	$MgBr_2$
Solution de départ	-	10 %	27 %	27 %	27%	27 %
Mode de dopage	-	Trempage	Pulv.	Pulv.	Pulv.	Pulv.
Humidité après imprégnation	-	50 %	20 %	20 %	20 %	20 %
Température de séchage	-	75°C	150°C	150°C	150°C	150°C
Taux d'additif imprégné	-	10 %	6 %	5 %	6%	7 %
Abattement mercure (µg Hg/g)	9	255	48	190	343	1770

Exemple 6 : Influence de la température du réacteur

L'exemple 4 est reproduit mais la quantité de $CaBr_2$ déposée sur la sépiolite après séchage est de 2 % exprimée en poids par rapport au poids de la composition. On réalise une courbe de percée à

des températures fixes de 130°C, 180°C ; 200°C, 250°C et 300°C. La capacité d'abattement du mercure mesurée est respectivement égale à 208, 426, 582, 750 et 672 (µg Hg)/ g de sépiolite dopée dans les conditions de l'essai. Ces résultats démontrent l'utilisation avantageuse des compositions dopées selon l'invention, notamment entre 180°C et 300°C.

Exemple 7 - effet de la concentration de la solution dopante

On répète l'exemple 2 en imprégnant 4 échantillons de sépiolite analogue à celle de l'exemple comparatif par pulvérisation avec des solutions de KBr de concentration valant respectivement 5 %, 10 %, 15 %, 30 % afin d'obtenir une teneur en additif déposé de, respectivement, 1,2 %, 2,3 %, et 4,6 %. La sépiolite ainsi dopée selon l'invention est placée dans un réacteur maintenu à une température fixe de 130°C. La capacité d'abattement du mercure est respectivement de 33, 44 et 75 (µg Hg) /g de sépiolite dopée dans les conditions de l'essai.

De manière surprenante, on constate que le dopage selon l'invention n'altère pas de façon significative la surface spécifique et le volume poreux initiaux du composé minéral non dopé, dans l'intervalle de concentration et avec le dopant considéré, ce qui laisse prévoir la conservation des performances d'abattement des dioxines. Par contre, on observe un accroissement significatif de l'abattement en mercure pour une concentration croissante en sel d'halogénure de la sépiolite dopée. Les résultats sont synthétisés au Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 – Evolution de la surface spécifique, du volume poreux et de l'abattement du mercure, en fonction de la teneur en additif de dopage

Teneur en additif (%)	Surface spécifique (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Abattement mercure (µg Hg/g)
0	136	0.26	9
1,2	133	0.25	33
2,3	132	0.24	44
4,6	130	0.23	75

Exemple 8 – échelle industrielle

Selon l'invention, on dope de la sépiolite analogue à celle de l'exemple comparatif par pulvérisation dans un mélangeur industriel. A cette fin, on pulvérise une solution aqueuse d'une teneur de 20 % en poids de KBr par rapport au poids de la solution aqueuse. Le débit de sépiolite dopée, humide à 17 %, est de 200 kg/h. Cette dernière est désagglomérée et séchée dans un broyeur/sécheur à cage (*cage mill*), à l'aide de gaz chauds à environ 400-450°C et un temps de séjour tel que les gaz sortent du broyeur/sécheur à environ 150°C. On obtient une sépiolite selon l'invention, séchée et à 5 % en poids de KBr par rapport au poids de la composition.

On utilise la sépiolite ainsi dopée dans une ligne de traitement de 7 t/h de déchets d'un incinérateur de déchets ménagers, produisant environ 43 000 Nm^3/h de fumées à traiter. La sépiolite dopée est dosée au moyen d'une vis et injectée de manière pneumatique dans le courant gazeux à 150°C à raison de 3 kg/h, puis collectée dans un filtre à manches, notamment avec les poussières de combustion.

On a mesuré les concentrations en mercure en amont du point d'injection de la sépiolite dopée et en aval du filtre à manches par absorption atomique (MERCEM de Sick-Maihak). Les concentrations mesurées, normalisées sur gaz secs et rapportées à 11 % d'oxygène sont de :

- 85 $\mu g/Nm^3$ en amont et
- 14 $\mu g/Nm^3$ en aval du filtre à manches. Ce résultat est nettement inférieur à la réglementation en vigueur de 50 $\mu g/Nm^3$ et témoigne d'un taux d'abattement en mercure de 84 %.

En même temps que la mesure de la teneur en mercure, la teneur en dioxines a été mesurée à la cheminée, par un organisme agréé, selon les normes EN 1948 (1997) et ISO 9096 (2003). La valeur obtenue est 0,04 ng TEQ/Nm^3 sur gaz secs et ramené à une

concentration de 11 % d'O_2. Ce résultat respecte parfaitement la réglementation à l'émission de 0,1 ng TEQ/Nm³ sec, ramené à 11 % d'O_2.

Exemple 9 – échelle industrielle

On utilise la même sépiolite dopée qu'à l'exemple 10 dans une ligne de traitement de 7 t/h de déchets d'un incinérateur de déchets ménagers, produisant environ 43 000 Nm³/h de fumées à traiter. La sépiolite dopée est dosée au moyen de vis et injectée de manière pneumatique dans le courant gazeux à 180°C à raison de 8 kg/h, puis collectée dans un filtre à manches, notamment avec les poussières de combustion.

On a mesuré les concentrations en mercure en aval du filtre à manches par absorption atomique (MERCEM de Sick-Maihak). Les concentrations en mercure mesurées, normalisées sur gaz secs et rapportées à 11 % d'oxygène sont de 0,1 µg/Nm³ à 0,8 µg/Nm³. Ces résultats sont nettement inférieurs à la réglementation en vigueur de 50 µg/Nm³.

La teneur en dioxines a été mesurée à la cheminée, par un organisme agréé, selon les normes EN 1948 (1997) et ISO 9096 (2003). Elle est de 0,003 ng TEQ /Nm³ sur gaz secs et ramené à une concentration de 11 % d'O_2. et respecte parfaitement la réglementation à l'émission de 0,1 ng TEQ/Nm³ sec, ramené à 11 % d'O_2.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Composition d'abattement de métaux lourds et de dioxines dans les gaz de fumées comprenant une matière solide de sorption qui est un composé minéral, de préférence non fonctionnalisé, choisi parmi les phyllosilicates du groupe "palygorskite-sépiolite" selon la classification de Dana, caractérisée en ce que ledit composé minéral est dopé par un sel d'halogénure.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit composé minéral est choisi dans le groupe des phyllosilicates du sous-groupe de la sépiolite selon la classification de Dana.

3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle ledit sel d'halogénure est un halogénure alcalin, un halogénure alcalino-terreux ou analogue, de préférence choisi dans le groupe constitué de NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2, $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgI_2, NH_4Cl, NH_4Br ou NH_4I ou leurs mélanges.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit sel d'halogénure est présent en une quantité sur base sèche allant de 0,5 % à 20 % en poids, de préférence de 1 % à 15 % en poids et en particulier de 1,5 % à 10 % en poids de sel d'halogénure sur la base du poids de la composition.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé minéral dopé par ledit sel d'halogénure présente une surface spécifique BET comprise entre 70 et 170 m^2/g, de préférence entre 80 et 140 m^2/g et de manière plus préférentielle entre 90 et 130 m^2/g.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit composé minéral dopé par ledit sel d'halogénure présente un volume poreux compris entre 0,15 et 0,32 cm^3/g, de préférence entre 0,20 et 0,30 cm^3/g et de manière plus préférentielle entre 0,22 et 0,28 cm^3/g, mesuré par la méthode BJH, appliquée à l'isotherme de désorption d'azote.

7. Procédé de fabrication d'une composition d'abattement de métaux lourds et de dioxines comprenant les étapes de :

- alimentation d'une matière solide de sorption qui est un composé minéral, de préférence non fonctionnalisé, choisi parmi les phyllosilicates du groupe "palygorskite-sépiolite" selon la classification de Dana,
- alimentation en un sel d'halogénure, et
- mise en contact, dudit composé minéral et dudit sel d'halogénure avec formation d'un composé minéral dopé au sel d'halogénure.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel ladite mise en contact dudit composé minéral et dudit sel d'halogénure est réalisée sous agitation.

9. Procédé selon la revendication 7 ou la revendication 8, dans lequel ledit composé minéral alimenté présente une humidité comprise entre 0,1 et 100 g/kg, avantageusement entre 2 et 90 g/kg.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, dans lequel ladite mise en contact est effectuée à température ambiante.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, dans lequel ledit sel d'halogénure est sous forme liquide, en phase aqueuse.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans lequel ladite étape de mise en contact dudit composé minéral et dudit sel d'halogénure est une pulvérisation dudit sel d'halogénure sur ledit composé minéral éventuellement sous agitation.

13. Procédé selon la revendication 11, dans lequel ladite étape de mise en contact, dudit composé minéral et dudit sel d'halogénure est un trempage dudit composé minéral dans ledit sel d'halogénure en phase liquide, éventuellement sous agitation.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel ledit sel d'halogénure en phase liquide est une solution,

aqueuse ou non, présentant une teneur en sel d'halogénure comprise entre 1 % et 30 %, en particulier entre 5% et 27%, de préférence entre 10 % et 27 % en poids par rapport au poids total de ladite solution.

15. Procédé selon l'une des revendications 7 à 14, comprenant en outre une ou plusieurs étapes de séchage et/ou de désagglomération dudit composé minéral dopé au sel d'halogénure, de préférence à une température comprise entre 60 et 200°C, en particulier entre 75 et 170°C.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 15, dans lequel ledit sel d'halogénure est un halogénure alcalin, un halogénure alcalino-terreux ou analogue, de préférence choisi dans le groupe constitué de NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2, $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgI_2, NH_4Cl, NH_4Br ou NH_4I ou leurs mélanges.

17. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour l'abattement des dioxines et des métaux lourds, de préférence à l'état gazeux, en particulier de mercure et tout particulièrement de mercure Hg° dans les gaz de fumées.

18. Utilisation selon la revendication 17, en mélange avec un réactif basique tel que de la chaux.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/060075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/64 B01D53/70 B01J20/12
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 B01J

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1 155930 A (ONODA CEMENT CO LTD) 19 June 1989 (1989-06-19) * abstract	1-16
Y	DE 198 24 237 A1 (WALHALLA KALK ENTWICKLUNGS UND [DE]) 2 December 1999 (1999-12-02) columns 1-3 claims 1,3	1-3,17, 18
Y	WO 2006/099291 A2 (PRAXAIR TECHNOLOGY INC [US]; CHAO CHIEN-CHUNG [US]; PONTANIO STEVE J [) 21 September 2006 (2006-09-21) paragraphs [0016] - [0021], [0032] - [0035], [0039] - [0041]	1-3,17, 18
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
5 October 2010	14/10/2010

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/060075

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 59 160534 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 11 September 1984 (1984-09-11) * abstract	1-3,17, 18
X	FR 1 481 646 A (UNION CARBIDE CORP) 19 May 1967 (1967-05-19) the whole document	1-4,7,8, 10,11, 13-16
X,P	US 2009/297413 A1 (OLSON EDWIN S [US] ET AL) 3 December 2009 (2009-12-03) paragraphs [0003], [0006], [0008], [0014] - [0020], [0026], [0035], [0038], [0051] - [0053], [0065], [0068], [0077], [0087] - [0091] claims 14,16,22-24	1-4,7, 10,17
A	DE 102 28 459 A1 (IKO MINERALS GMBH [DE]) 15 January 2004 (2004-01-15) the whole document	1-18
A	BE 1 015 949 A3 (LHOIST RECH & DEV SA [BE]) 6 December 2005 (2005-12-06) examples 1,2 claims 1-9	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/060075

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 1155930 A	19-06-1989	JP 6059383 B	10-08-1994
DE 19824237 A1	02-12-1999	JP 11347343 A	21-12-1999
WO 2006099291 A2	21-09-2006	CA 2600876 A1	21-09-2006
		EP 1866245 A2	19-12-2007
		KR 20070113287 A	28-11-2007
JP 59160534 A	11-09-1984	JP 1059010 B	14-12-1989
		JP 1572895 C	20-08-1990
FR 1481646 A	19-05-1967	NONE	
US 2009297413 A1	03-12-2009	NONE	
DE 10228459 A1	15-01-2004	NONE	
BE 1015949 A3	06-12-2005	AT 401118 T	15-08-2008
		BR PI0508531 A	14-08-2007
		CA 2559567 A1	27-10-2005
		CN 1929897 A	14-03-2007
		DK 1732668 T3	27-10-2008
		EP 1732668 A1	20-12-2006
		WO 2005099872 A1	27-10-2005
		ES 2310338 T3	01-01-2009
		JP 2007529305 T	25-10-2007
		PT 1732668 E	02-10-2008
		RU 2352383 C2	20-04-2009
		US 2007217979 A1	20-09-2007
		ZA 200608402 A	25-06-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2010/060075

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B01D53/64 B01D53/70 B01J20/12
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 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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 1 155930 A (ONODA CEMENT CO LTD) 19 juin 1989 (1989-06-19) * abrégé	1-16
Y	DE 198 24 237 A1 (WALHALLA KALK ENTWICKLUNGS UND [DE]) 2 décembre 1999 (1999-12-02) colonnes 1-3 revendications 1,3	1-3,17, 18
Y	WO 2006/099291 A2 (PRAXAIR TECHNOLOGY INC [US]; CHAO CHIEN-CHUNG [US]; PONTANIO STEVE J [) 21 septembre 2006 (2006-09-21) alinéas [0016] - [0021], [0032] - [0035], [0039] - [0041]	1-3,17, 18

-/--

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

[X] 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'appartenenant 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
5 octobre 2010	14/10/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Hackenberg, Stefan

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2010/060075

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JP 59 160534 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 11 septembre 1984 (1984-09-11) * abrégé	1-3,17, 18
X	FR 1 481 646 A (UNION CARBIDE CORP) 19 mai 1967 (1967-05-19) le document en entier	1-4,7,8, 10,11, 13-16
X,P	US 2009/297413 A1 (OLSON EDWIN S [US] ET AL) 3 décembre 2009 (2009-12-03) alinéas [0003], [0006], [0008], [0014] - [0020], [0026], [0035], [0038], [0051] - [0053], [0065], [0068], [0077], [0087] - [0091] revendications 14,16,22-24	1-4,7, 10,17
A	DE 102 28 459 A1 (IKO MINERALS GMBH [DE]) 15 janvier 2004 (2004-01-15) le document en entier	1-18
A	BE 1 015 949 A3 (LHOIST RECH & DEV SA [BE]) 6 décembre 2005 (2005-12-06) exemples 1,2 revendications 1-9	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2010/060075

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 1155930 A	19-06-1989	JP 6059383 B	10-08-1994
DE 19824237 A1	02-12-1999	JP 11347343 A	21-12-1999
WO 2006099291 A2	21-09-2006	CA 2600876 A1	21-09-2006
		EP 1866245 A2	19-12-2007
		KR 20070113287 A	28-11-2007
JP 59160534 A	11-09-1984	JP 1059010 B	14-12-1989
		JP 1572895 C	20-08-1990
FR 1481646 A	19-05-1967	AUCUN	
US 2009297413 A1	03-12-2009	AUCUN	
DE 10228459 A1	15-01-2004	AUCUN	
BE 1015949 A3	06-12-2005	AT 401118 T	15-08-2008
		BR PI0508531 A	14-08-2007
		CA 2559567 A1	27-10-2005
		CN 1929897 A	14-03-2007
		DK 1732668 T3	27-10-2008
		EP 1732668 A1	20-12-2006
		WO 2005099872 A1	27-10-2005
		ES 2310338 T3	01-01-2009
		JP 2007529305 T	25-10-2007
		PT 1732668 E	02-10-2008
		RU 2352383 C2	20-04-2009
		US 2007217979 A1	20-09-2007
		ZA 200608402 A	25-06-2008