



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 28944 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 11/02**  
(43) Date de publication : **01.10.2007**

- 
- (21) N° Dépôt : **29844**  
(22) Date de Dépôt : **23.04.2007**  
(30) Données de Priorité : **24.09.2004 EP 04445100.3**  
(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/SE2005/001288 06.09.2005**  
(71) Demandeur(s) : **AKZO NOBEL N.V., P.O BOX 9300 NL-6800 SB ARNHEM (NL)**  
(72) Inventeur(s) : **JOHANSSON, Maria, Kristina**  
(74) Mandataire : **CABINET AKSIMAN**

---

(54) Titre : **PROCEDE DE PRODUCTION DE DIOXYDE DE CHLORE**

- (57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de production continue de dioxyde de chlore sans cristallisation dans au moins deux réacteurs. Ce procédé enchaîne les opérations suivantes. On introduit dans un premier réacteur un chlorate de métal alcalin, un acide minéral et du peroxyde d'hydrogène de façon à former un milieu de réaction acide entretenu dans ce premier réacteur. On les fait réagir dans le milieu de réaction pour former du dioxyde de chlore et un sel de métal alcalin de l'acide minéral. On soutire du milieu de réaction du premier réacteur le dioxyde de chlore à l'état gazeux. On soutire du premier réacteur le milieu de réaction appauvri comprenant l'acide minéral, le chlorate de métal alcalin et le sel de métal alcalin de l'acide minéral, et l'introduit dans un deuxième réacteur. On introduit dans le milieu de réaction du deuxième réacteur le peroxyde d'hydrogène et on y entretient le milieu de réaction à une concentration en chlorate de métal alcalin comprise entre environ 9 et environ 75 millimoles par litre. On fait réagir dans le milieu de réaction chlorate de métal alcalin, le peroxyde d'hydrogène et l'acide minéral de façon à former du dioxyde de chlore et le sel de métal alcalin de l'acide minéral. On soutire du milieu de réaction du deuxième réacteur le dioxyde de chlore à l'état gazeux. Enfin, on soutire du

deuxième réacteur le milieu de réaction appauvri comprenant l'acide minéral, et le sel de métal alcalin de l'acide minéral.

**ABREGE**

La présente invention concerne un procédé de production continue de dioxyde de chlore sans cristallisation dans au moins deux réacteurs. Ce procédé enchaîne les opérations suivantes. On introduit dans un premier réacteur un chlorate de métal alcalin, un acide minéral et du peroxyde d'hydrogène de façon à former un milieu de réaction acide entretenu dans ce premier réacteur. On les fait réagir dans le milieu de réaction pour former du dioxyde de chlore et un sel de métal alcalin de l'acide minéral. On soutire du milieu de réaction du premier réacteur le dioxyde de chlore à l'état gazeux. On soutire du premier réacteur le milieu de réaction appauvri comprenant l'acide minéral, le chlorate de métal alcalin et le sel de métal alcalin de l'acide minéral, et l'introduit dans un deuxième réacteur. On introduit dans le milieu de réaction du deuxième réacteur le peroxyde d'hydrogène et on y entretient le milieu de réaction à une concentration en chlorate de métal alcalin comprise entre environ 9 et environ 75 millimoles par litre. On fait réagir dans le milieu de réaction chlorate de métal alcalin, le peroxyde d'hydrogène et l'acide minéral de façon à former du dioxyde de chlore et le sel de métal alcalin de l'acide minéral. On soutire du milieu de réaction du deuxième réacteur le dioxyde de chlore à l'état gazeux. Enfin, on soutire du deuxième réacteur le milieu de réaction appauvri comprenant l'acide minéral, et le sel de métal alcalin de l'acide minéral.

**CABE** **KEIMAN**  
CONSEIL EN **INDUSTRIELLE**  
60, Bd. Ibn Tadj **MAROC**  
Tél : (212/22) 31 85 50  
Fax : (212/22) 31 84 53

**PROCEDE DE PRODUCTION DE DIOXYDE DE CHLORE**

5 La présente invention concerne un procédé destiné à la production continue de dioxyde de chlore sans cristallisation dans au moins deux réacteurs: Le dioxyde de chlore utilisé dans une solution aqueuse est très intéressant sur le plan commercial, surtout dans le blanchissement de la cellulose, mais également dans l'épuration des eaux, le blanchissement de graisse, le déphénolage des déchets industrielles etc... Il est donc souhaitable de pourvoir des procédés dans lesquels le dioxyde de chlore peut être préparé d'une manière efficace.

15 Il existe de nombreux procédés différents destinés à la production de dioxyde de chlore. La plupart des procédés en série à des fins commerciales impliquent la réaction continue du chlorate de métal alcalin dans un milieu de réaction acide avec un agent réducteur tel que le peroxyde d'hydrogène, le méthanol, l'ion de chlorure ou le dioxyde de soufre pour former le dioxyde de chlore qui est soutiré à l'état gazeux du milieu de réaction. Généralement, l'acidité est principalement pourvue par l'addition de l'acide sulfurique et le sulfate est soutiré comme un sous-produit sous forme de sulfate de métal alcalin solide ou dissous dans un milieu de réaction appauvri.

20 Dans un procédé, le milieu de réaction est entretenu dans un réacteur dans un état d'ébullition à une pression sub-atmosphérique, où le sel du métal alcalin de l'acide est précipité et soutiré comme gâteau de sel. Ces procédés sont décrits dans par exemple les brevets américains sous nos. 5770171, 5091166 et 5091167.

30 Dans un autre procédé, le milieu de réaction est entretenu sans cristallisation, généralement à une pression considérablement atmosphérique. Dans la plupart des cas, le milieu de réaction appauvri d'un premier réacteur est ajouté à un deuxième réacteur pour réaliser d'autres réactions en vue d'obtenir le dioxyde de chlore. Les premiers exemples de ces procédés sont les techniques de Mathieson et de Solvay en utilisant le dioxyde de soufre et le méthanol, respectivement, en tant qu'agents réducteurs. Des essais visant de moderniser ces techniques en utilisant au moins en partie le peroxyde d'hydrogène en tant qu'agent réducteur sont décrites dans par exemple par JP Laid Open Applications, laid Open no. 1988-008203, 1991-115102 et WO 01/077012 mais ils n'ont pas été commercialisés sur une grande échelle. Le procédé revendiqué dans le EP 612686 présente une découverte capitale à travers l'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme agent réducteur dans le premier et deuxième réacteur. Cette technique a été commercialisée sous la marque déposée HP-A®, elle est facile à utiliser et elle permet une production de capacité élevée du dioxyde de chlore à rendement élevé dans un équipement simple.

45 Dans le procédé sans cristallisation, le milieu de réaction appauvri soutiré du réacteur final contient l'acide, le sel du métal alcalin de l'acide et le chlorate du métal alcalin inaltéré qui a disparu dans ce stade. On considèrerait que le procédé doit être engagé avec une concentration en chlorate aussi faible que possible dans le réacteur final (normalement le deuxième) pour minimiser les pertes. D'autre part, il s'est avéré que lorsque la concentration en chlorate est trop faible, la corrosion de l'équipement d'exploitation (généralement fait en partie de titane) augmente. Cependant, nous avons constaté à ce stade d'une manière étonnante que dans un procédé faisant appel à un peroxyde d'hydrogène comme agent réducteur, il est possible d'utiliser une concentration plus élevée en chlorate qu'on le croyait avant sans que les pertes en matière de chlorate augmentent de manière significative.

La présente invention concerne un procédé de production continue de dioxyde de chlore sans cristallisation dans au moins deux réacteurs. Ce procédé enchaîne les opérations suivantes. On introduit dans un premier réacteur un chlorate de métal alcalin, un acide minéral et du peroxyde d'hydrogène de façon à former un milieu de réaction acide entretenu dans ce premier réacteur. On les fait réagir dans le milieu de réaction pour former du dioxyde de chlore et un sel de métal alcalin de l'acide minéral. On soutire du milieu de

réaction du premier réacteur le dioxyde de chlore à l'état gazeux. On soutire du premier réacteur le milieu de réaction appauvri comprenant l'acide minéral, le chlorate de métal alcalin et le sel de métal alcalin de l'acide minéral, et l'introduit dans un deuxième réacteur. On introduit dans le milieu de réaction du deuxième réacteur le peroxyde d'hydrogène et on y entretient le milieu de réaction à une concentration en chlorate de métal alcalin comprise entre environ 9 et environ 75 millimoles par litre, de préférence entre 14 et 56 millimoles par litre, mieux entre 20 et 47 millimoles par litre. On fait réagir dans le milieu de réaction chlorate de métal alcalin, le peroxyde d'hydrogène et l'acide minéral de façon à former du dioxyde de chlore et le sel de métal alcalin de l'acide minéral. On soutire du milieu de réaction du deuxième réacteur le dioxyde de chlore à l'état gazeux. Enfin, on soutire du deuxième réacteur le milieu de réaction appauvri comprenant l'acide minéral, et le sel de métal alcalin de l'acide minéral.

Les réactions qui se produisent dans les réacteurs sont complexes et ne sont pas entièrement connues dans le moindre détail. Les produits principaux sont le dioxyde de chlore, l'oxygène et sel du métal alcalin de l'acide minéral. Dans certains cas, une partie du chlorate est convertie en chlorure comme produit final au lieu du dioxyde de chlore. On a constaté que la quantité de chlorure obtenue en tant que produit final pourrait être diminuée en augmentant la concentration en chlorate dans le deuxième réacteur. Ainsi, la quantité inférieure de chlorure dans le milieu de réaction appauvri soutiré du deuxième réacteur compense en grande partie la perte par une concentration plus élevée en chlorate.

Le gaz inerte de préférence est introduit dans les réacteurs pour augmenter l'agitation et pour diluer le dioxyde de chlore à une concentration sûre. Il est également possible de présenter un certain gaz inerte au-dessus du niveau liquide dans les réacteurs. Un gaz inerte disponible quelconque tel que l'azote ou l'oxygène peut être utilisé, mais pour des raisons relatives aux coûts, on préfère généralement utiliser l'air.

Le dioxyde de chlore et l'oxygène formés dans les réacteurs sont soutirés à l'état gazeux avec les gaz inertes introduits dans les réacteurs. Le gaz est de préférence mis dans un absorbeur où il est ajouté avec de l'eau pour dissoudre le dioxyde de chlore tandis que la partie principale de l'oxygène et des autres gaz non solubles passent à travers. L'eau de dioxyde de chlore peut ensuite être recueillie dans un réservoir de stockage et être utilisée pour un but quelconque comme par exemple le blanchissement de la cellulose.

Le milieu de réaction appauvri soutiré du deuxième réacteur est de préférence mis dans un décolleur muni d'un gaz inerte afin de laisser échapper le dioxyde de chlore et d'autres espèces gazeuses restants dans ce dernier. Le gaz du décolleur peut ensuite être introduit dans l'absorbeur ainsi que le gaz des réacteurs. Le milieu de réaction appauvri, également désigné sous le nom de l'acide épuisé, peut dans plusieurs cas être utilisé pour des ajustements de pH et/ou une source de soufre dans un procédé de fabrication de la pâte. Il est également possible d'augmenter

son acidité de manière électrochimique dans une cellule de la manière décrite dans, par exemple, les brevets américains sous nos. 5487881 et 6322690, et les réutiliser le cas échéant entièrement ou en partie au premier réacteur où ils constituent au moins une partie de l'alimentation en acide minérale.

5 Généralement le chlorate de sodium, de potassium ou un mélange de ces derniers est utilisé, mais également d'autres métaux alcalins peuvent être remis en question. Le chlorate du métal alcalin est généralement introduit sous forme de solution aqueuse, de préférence à une concentration élevée, par exemple d'environ 3 moles  
10 par litre jusqu'à la saturation. Dans la plupart des cas, il n'est pas nécessaire d'introduire les chlorates dans le deuxième réacteur en dehors de ce qui est contenu dans le milieu de réaction appauvri du premier réacteur.

15 Le chlorate du métal alcalin contient généralement de petites quantités de chlorure comme impuretés, mais on préfère que cette quantité soit aussi faible que possible pour diminuer la formation du chlore comme sous-produit. On préfère que la quantité de chlorure dans le

20 chlorate du métal alcalin soit moins de 1 mole %, mieux moins de 0.5 mole %, mieux moins de 0.05 mole %, particulièrement mieux moins de 0.02 mole %.

L'acide minéral est de préférence un acide ne contenant pas d'halogène tel que l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique, desquels l'acide sulfurique est le plus préféré, par exemple à une concentration de 60 environ à 98 % environ. En outre,  
25 les mélanges des acides minéraux peuvent être remis en question. Dans la plupart des cas il n'est pas nécessaire d'incorporer un acide minéral au deuxième réacteur en dehors de ce qui est contenu dans le milieu de réaction appauvri du premier réacteur.

30 On préfère que pratiquement aucun chlorure excepté les impuretés dans le chlorate du métal alcalin ne soit incorporé au procédé. Cependant, des petites quantités du chlorure peuvent être présentes également dans d'autres débits d'entrée, tels que l'acide minéral. De préférence la quantité globale du chlorure introduit au procédé,  
35 y compris les impuretés dans le chlorate du métal alcalin, est moins de 1 mole %, mieux moins de 0.5 mole %, mieux moins de 0.05 mole %, en particulier mieux moins de 0.02 mole % de chlorure de chlorate du métal alcalin.

Le peroxyde d'hydrogène est utilisé comme agent réducteur dans le premier et deuxième réacteur et est généralement incorporé comme solution aqueuse, de  
40 préférence avec une concentration de 10 environ à 70 % environ, mieux de 25 environ à 60 % environ. De préférence la quantité du peroxyde d'hydrogène ajoutée est de 0.5 environ à 2 moles environ par alimentation en chlorate du métal alcalin, mieux environ de 0.5 à environ 1 mole par alimentation en chlorate du métal alcalin  
45 en moles, particulièrement mieux de 0.5 environ à 0.6 mole environ par alimentation en chlorate du métal alcalin en mole. De préférence de 50 environ à environ 99.9 %, mieux de 85 environ à 99.5 % environ de la quantité globale du peroxyde d'hydrogène est ajoutée au premier réacteur. En dehors de la petite quantité de chlorure présente comme impureté dans le chlorate le peroxyde d'hydrogène est de préférence le seul agent réducteur supplémentaire, bien qu'il  
50 soit tout à fait possible d'ajouter également d'autres agents réducteurs tels que le méthanol, le formaldéhyde, l'acide formique, d'alcool de sucre, le dioxyde de soufre et le chlorure. Dans le cas ou on ajoute d'autres agents réducteurs, la quantité du peroxyde d'hydrogène ajoutée peut être diminuée.

Les réactifs peuvent être ajoutés comme débits d'entrée séparés ou pré mélangés. En particulier, il est possible de pré mélanger le peroxyde d'hydrogène et le chlorate du métal alcalin dans un débit d'entrée commun, alors qu'on préfère incorporer l'acide minéral séparément.

5

La température du milieu de réaction dans les réacteurs est de préférence maintenue de 30 environ à 100°C, mieux de 40 environ à 80°C. La température peut être la même dans le premier et le deuxième réacteur, mais il est également possible de travailler avec différentes températures. De préférence, la température du milieu de réaction dans le premier et deuxième réacteur est au-dessous du point d'ébullition à une pression régnante. Selon la température ambiante, la température des débits d'entrée, le taux de gaz inerte introduit et d'autres conditions opératoires, il peut être nécessaire de chauffer ou refroidir les réacteurs afin de maintenir la température désirée.

10

15

La pression absolue maintenue dans les réacteurs varie de préférence entre 50 et 120 kPa environ, mieux entre 80 environ et 110 kPa environ, particulièrement mieux dans une pression atmosphérique. La pression est généralement mais pas forcément la même dans le premier et le deuxième réacteur.

20

L'acidité du milieu de réaction dans le premier et le deuxième réacteur est de préférence maintenue entre 4 environ et 14 environ mieux entre 6 environ et 12 N environ. Dans la plupart des cas, une petite différence existe au niveau de l'acidité entre le premier et le deuxième réacteur, de préférence moins de 15%, mieux moins de 10%.

25

La concentration du chlorate du métal alcalin dans le milieu de réaction dans le premier réacteur est de préférence maintenue à 0.05 jusqu'à la saturation, mieux environ 0.075 à environ 2.5 moles par litre, mieux environ 0.1 à environ 1 mole par litre.

30

Dans un mode de réalisation souhaitable, le milieu de réaction dans le premier réacteur est de préférence entretenu à une concentration en chlorate de métal alcalin de 0.05 environ à 2.5 moles par litre environ, à une acidité de 6 environ à 12 N environ, à une température de 40 environ à 80°C environ et à une pression absolue de 80 environ à 110 kPa environ, tandis que le milieu de réaction dans le deuxième réacteur est de préférence entretenu à une concentration du chlorate de métal alcalin de 14 environ à 56 mmoles environ par litre, à une acidité de 6 environ à 12 N environ, à une température de 40 environ à 80°C environ et à une pression absolue de 80 environ à 110 kPa environ.

35

40

Le même type de réacteur et de tout autre équipement d'exploitation sans cristallisation (par exemple Mathieson, Solvay et HP-A®) peut être utilisé. L'équipement d'exploitation utilisé avec le milieu de réaction, y compris les réacteurs, est fait à partir d'une matière qui résiste aux produits chimiques. Les matières préférées sont le titane ou les autres métaux ou alliages capables de former et de maintenir une couche d'oxyde protectrice par rapport au milieu de réaction, bien qu'une partie de l'équipement puisse être faite d'autres matières résistantes comme les plastiques fluorés ou d'autres matières polymères. De préférence au moins une partie de l'équipement utilisé avec le milieu de réaction, y compris le deuxième réacteur, est faite ou est garnie du titane.

45

50

L'invention est illustrée davantage à travers l'exemple suivant :

### EXEMPLE

5

On produit du dioxyde de chlore en continu dans un générateur comportant un premier réacteur (réacteur primaire) et un deuxième réacteur (réacteur secondaire). On introduit le chlorate de sodium (contenant environ 0.01 % de chlorure de sodium comme impureté), l'acide sulfurique et le peroxyde d'hydrogène dans le premier réacteur. On introduit l'excès du milieu de réaction du premier réacteur au deuxième réacteur dans lequel également le peroxyde d'hydrogène est ajouté. On soutire l'excès du milieu de réaction du deuxième réacteur comme acide épuisé ayant traversé un décolleur. On introduit l'air à travers le milieu de réaction dans les deux réacteurs en diluant le gaz de dioxyde de chlore qui en a été soutiré. On maintient les deux réacteurs à une pression atmosphérique et à une température de 57°C. On rassemble les données à plusieurs reprises dans des conditions constantes.

10

15

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant:

20

Réacteur primaire	NaClO <sub>3</sub> (mmol/l)	103.3	90.2	112.7	131.5	171.0	129.6	156.9	242.4	131.5
Réacteur primaire	Acidité (N)	10.0	9.7	9.7	9.8	9.7	9.6	9.3	9.5	9.8
Réacteur primaire	NaClO <sub>3</sub> (mmol/l)	4.7	25.4	15.0	10.3	45.7	29.1	45.3	36.6	12.5
Réacteur primaire	NaCl (mmol/l)	29.1	12.0	13.7	24.0	8.6	12.0	8.6	14.4	25.8
Réacteur primaire	Acidité (N)	10.3	9.6	8.9	9.6	9.6	9.5	9.3	9.5	9.6

25

Il s'avère qu'une diminution de la concentration en chlorate de sodium dans le deuxième réacteur engendre une augmentation de la concentration en chlorure de sodium. Puisque cette augmentation est le résultat du chlorate étant converti en chlorure comme produit final, ceci représente également une perte à travers l'acide épuisé. Ainsi, la perte du chlorate inaltéré en augmentant la concentration dans le réacteur secondaire est au moins partiellement compensée par une perte faible par la formation de chlorure. Même si la perte globale dans certains cas peut être élevée, elle est toujours dans les niveaux acceptables considérant l'avantage de la corrosion diminuée de l'équipement d'exploitation.

30

35

**CABINET AKSIMAN**  
 CONSEIL EN PRODUCTION INDUSTRIELLE  
 60, Bd. Ibn Tofail - Casablanca - MAROC  
 Tél. : (212 22) 31 05 50  
 Fax : (212 22) 31 04 53

40



**REVENDEICATIONS**

- 5 1. La présente invention concerne un procédé de production continue de dioxyde de chlore sans cristallisation dans au moins deux réacteurs. Ce procédé enchaîne les opérations suivantes. On introduit dans un premier réacteur un chlorate de métal alcalin, un acide minéral et du peroxyde d'hydrogène de façon à former un milieu de réaction acide entretenu dans ce premier réacteur. On les fait réagir dans le milieu de réaction pour former du dioxyde de chlore et un sel de métal alcalin de l'acide minéral. On soutire du milieu de réaction du premier réacteur le dioxyde de chlore à l'état gazeux. On soutire du premier réacteur le milieu de réaction appauvri comprenant l'acide minéral, le chlorate de métal alcalin et le sel de métal alcalin de l'acide minéral, et l'introduit dans un deuxième réacteur. On introduit dans le milieu de réaction du deuxième réacteur le peroxyde d'hydrogène et on y entretient le milieu de réaction à une concentration en chlorate de métal alcalin comprise entre environ 9 et environ 75 millimoles par litre. On fait réagir dans le milieu de réaction chlorate de métal alcalin, le peroxyde d'hydrogène et l'acide minéral de façon à former du dioxyde de chlore et le sel de métal alcalin de l'acide minéral. On soutire du milieu de réaction du deuxième réacteur le dioxyde de chlore à l'état gazeux. Enfin, on soutire du deuxième réacteur le milieu de réaction appauvri comprenant l'acide minéral, et le sel de métal alcalin de l'acide minéral.
- 25 2. Un procédé selon la revendication 1, où la concentration du chlorate du métal alcalin dans ledit deuxième réacteur est comprise entre 14 environ et 56 mmoles par litre environ.
- 30 3. Un procédé selon la revendication 2, où la concentration du chlorate du métal alcalin dans ledit deuxième réacteur est comprise entre de 20 environ et 47 mmoles par litre environ.
- 35 4. Un procédé selon une revendication quelconque de 1 à 3, où le gaz inerte est introduit à travers les réacteurs.
- 40 5. Un procédé selon une revendication quelconque de 1 à 4, où la quantité globale du chlorure introduite au procédé ne dépasse pas 1 mole % environ de l'alimentation en chlorate du métal alcalin.
- 45 6. Un procédé selon une revendication quelconque de 1 à 5, où la température du milieu de réaction dans le premier et le deuxième réacteur ne dépasse pas le point d'ébullition à une pression régnante.
7. Un procédé selon une revendication quelconque de 1 à 6, où l'acidité du milieu de réaction dans le premier et le deuxième réacteur est comprise entre 4 environ à 14 N environ.
8. Un procédé selon une revendication quelconque de 1 à 7, où l'acide minéral est acide sulfurique.
- 50 9. Un procédé selon une revendication quelconque de 1 à 8, où le milieu de réaction dans le premier réacteur est entretenu à une concentration de chlorate de métal alcalin de 0.05 à 2.5 moles par litre environ, à une acidité de 6 environ à 12 N environ, une température de 40 environ à 80°C environ et à une pression absolue de 80 environ à 110 kPa environ, tandis que le milieu de réaction dans le deuxième

réacteur est entretenu à une concentration de chlorate du métal alcalin de 14 environ à 56 mmoles par litre environ, à une acidité de 6 environ à 12 N environ, à une température de 40 environ à 80°C environ et à une pression absolue de 80 environ à 110 kPa environ.

5

10. Un procédé selon une revendication quelconque de 1 à 9, où au moins une partie de l'équipement utilisé avec le milieu de réaction est faite de ou garnie du titane.

**CABINET AKSIMAN**  
CONSEIL EN PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
60, Bd. Ibn Tachfine Casablanca - MAROC  
Tél. : (212/22) 31 05 50  
Fax : (212/22) 31 04 53