

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 32769 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 11/02**

(43) Date de publication :  
**01.11.2011**

---

(21) N° Dépôt :  
**33813**

(22) Date de Dépôt :  
**05.05.2011**

(30) Données de Priorité :  
**06.10.2008 EP 08165910.4 ; 06.10.2008 US 61/102,950**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :  
**PCT/EP2009/062801 02.10.2009**

(71) Demandeur(s) :  
**AKZO NOBEL N.V., VELPERWEG 76 NL-6824 BM ARNHEM (NL)**

(72) Inventeur(s) :  
**HULTÉN, Felix Karl Torsten ; APPELQVIST ALBINSSON, Karolina Ellen  
Therese ; PELIN, Kalle Hans Thomas**

(74) Mandataire :  
**SABA & CO**

---

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

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de production de dioxyde de chlore comprenant les étapes consistant à former du dioxyde de chlore dans un milieu réactionnel dans une cuve réactionnelle et à retirer le dioxyde de chlore, sous forme de gaz, du milieu réactionnel dans la cuve réactionnelle, le procédé comprenant en outre l'étape consistant à ajouter du dioxyde de chlore à au moins une substance brute utilisée dans le procédé. L'invention concerne en outre l'utilisation du dioxyde de chlore pour réduire la quantité de composés aromatiques chlorés se trouvant dans un procédé de production de dioxyde de chlore.

ABREGE

L'invention porte sur un procédé de production de dioxyde de chlore, qui consiste à former le dioxyde de chlore dans un milieu de réaction à l'intérieur d'une cuve de réaction et à retirer le dioxyde de chlore sous la forme d'un gaz du milieu de réaction depuis la cuve de réaction. Le procédé consiste aussi à ajouter le dioxyde de chlore à au moins une matière première au cours du procédé. L'invention concerne aussi l'utilisation de dioxyde de chlore pour la réduction de la quantité de composés aromatiques chlorés ayant lieu dans un procédé de production de dioxyde de chlore.

5

10

15

20

25

30

35

40

(ONZE PAGES)

AKZO NOBEL N.V.  
P. P. SABA & CO., Casablanca

01 NOV 2011

## PROCEDE DE PRODUCTION DE DIOXYDE DE CHLORE

32769

La présente invention porte sur un procédé de production du dioxyde de chlore, lequel procédé consiste à faire réagir des ions chlorates et un agent réducteur dans une cuve de réaction pour former le dioxyde de chlore. Le procédé consiste  
5 aussi à ajouter le dioxyde de chlore à au moins une matière première au cours du procédé.

Le dioxyde de chlore, utilisé dans une solution aqueuse ou comme un gaz, revêt une valeur commerciale considérable, essentiellement dans le blanchiment de pâte, mais aussi dans la purification de l'eau, l'inhibition de la croissance  
10 microbienne, l'élimination des phénols des déchets industriels etc. De là, il est souhaitable de fournir des procédés dans lesquels le dioxyde de chlore est efficacement produit.

Il existe des procédés nombreux et différents de production du dioxyde de chlore. La plupart des procédés à grande échelle exploités sur le marché sont  
15 exécutés dans des usines de production de pâte et impliquent une réaction continue de chlorate de métal alcalin dans un milieu de réaction acide avec un agent réducteur comme le peroxyde d'hydrogène, le méthanol, des ions chlores ou le dioxyde de soufre pour former le dioxyde de chlore qui est retiré comme un gaz du milieu de réaction. On peut trouver une étude d'un tel procédé dans "Pulp Bleaching  
20 - Principles and Practice", TAPPI PRESS 1996, Section II: Raw Materials, Chapter 2: Bleaching Chemicals: Chlorine Dioxide, p. 61-69.

Dans un genre de procédé, le milieu de réaction est maintenu dans une cuve de réaction unique sous ébullition à la pression subatmosphérique, où un sel de métal alcalin de l'acide est précipité et retiré comme un gâteau de sel. Les exemples  
25 de tels procédés sont décrits dans les brevets américains 5091166, 5091167, 5366714 et 5770171, et dans le WO 2006/062455. Le gâteau de sel peut aussi être lavé avec de l'eau ou un autre solvant, comme décrit dans les brevets américains 5674466 et 6585950.

Dans un autre genre de procédés, le milieu de réaction est maintenu dans des  
30 conditions de non cristallisation, généralement à la pression essentiellement atmosphérique. Très souvent, le milieu de réaction épuisé d'une première cuve de réaction est amené vers une seconde cuve de réaction pour des réactions supplémentaires dans le but de produire le dioxyde de chlore. Le milieu de réaction épuisé retiré de la cuve de réaction finale, habituellement désigné par acide résiduel,  
35 contient de l'acide, un sel de métal alcalin de l'acide et normalement un chlorate de métal alcalin non réagi. L'acide résiduel est parfois utilisé, du moins partiellement, dans le procédé de fabrication de pâte. Les exemples de procédés de génération de dioxyde de chlore non cristallisant sont décrits dans l'EP 612686, le WO 2006/033609, le JP 03-115102 et le JP 88-008203.

Il a été révélé aussi qu'il faut traiter électrochimiquement le milieu de  
40 réaction épuisé ou le gâteau de sel dissous, comme décrit dans les brevets américains 4129484, 5478446, 5487881, 5858322 et 6322690.

Les procédés commerciaux modernes de production du dioxyde de chlore sont très efficaces et uniquement de très petites quantités de produits secondaires indésirables, comme le chlore élémentaire, sont produites. Outre la présence de chlore élémentaire, des composés aromatiques chlorés aussi, comme les dibenzo-p-dioxines chlorées ou les dibenzofuranes chlorés, existent éventuellement dans un ou plusieurs courants du procédé. Vu la toxicité élevée de certains composés aromatiques chlorés et bien que les quantités de ces composés soient extrêmement faibles, il serait souhaitable de réduire la teneur de ces composés autant que possible.

L'origine des composés aromatiques chlorés n'est pas claire. Bien qu'un tel composé existe déjà dans les matières premières, on suspecte qu'au moins certains se forment au cours du procédé de production de dioxyde de chlore.

Le WO 2008/085122 révèle le traitement d'un milieu de réaction ou de courants de traitement dans un procédé de production de dioxyde de chlore avec un adsorbant qui est efficace pour éliminer les composés organiques chlorés. Bien que de bons résultats aient été réalisés, le procédé nécessite la manipulation et la destruction ou la régénération d'un adsorbant saturé en composés potentiellement toxiques.

Un objectif de l'invention concerne un simple procédé de réduction de la quantité de composés aromatiques chlorés ayant lieu dans un procédé de production de dioxyde de chlore.

Conformément à l'invention, cet objectif est réalisé moyennant l'ajout de dioxyde de chlore à une ou plusieurs des matières premières utilisées dans le procédé.

D'où, un aspect de la présente invention concerne un procédé préférablement continu de production de dioxyde de chlore, qui consiste à former le dioxyde de chlore dans un milieu de réaction à l'intérieur d'une cuve de réaction et à retirer le dioxyde de chlore sous la forme d'un gaz du milieu de réaction depuis la cuve de réaction, le procédé consiste aussi à ajouter le dioxyde de chlore à au moins une matière première utilisée dans le procédé. Le dioxyde de chlore retiré du milieu de réaction est par la suite absorbé par l'eau, mais peut également être utilisé comme gaz.

Un autre aspect de l'invention concerne l'utilisation du dioxyde de chlore pour la réduction de la quantité de composés aromatiques chlorés ayant lieu dans un procédé de production de dioxyde de chlore. Cet aspect peut également être exprimé comme un procédé de réduction de la quantité de composés aromatiques chlorés ayant lieu dans un procédé de production de dioxyde de chlore, qui consiste à ajouter le dioxyde de chlore à au moins une matière première pour le procédé de production de dioxyde de chlore.

Bien que le mécanisme ne soit pas entièrement clair, on pense que le dioxyde de chlore oxyde des contaminants aromatiques des matières premières en composés non aromatiques. Par conséquent, la quantité de composés aromatiques susceptibles

d'être chlorés et/ou de composés aromatiques déjà chlorés dans les matières premières sera réduite.

5 Les exemples de composés aromatiques chlorés, dont la quantité peut être réduite selon la présente invention, incluent des dibenzo-p-dioxines chlorées (PCDD) et des dibenzofuranes chlorés (PCDF). Des exemples spécifiques de tels composés incluent des dibenzo-p-dioxines chlorées aux positions 2,3,7,8 ; 1,2,3,7,8 ; 1,2,3,4,7,8 ; 1,2,3,6,7,8 ; 1,2,3,7,8,9 et 1,2,3,4,6,7,8 ; et des dibenzofuranes chlorés aux positions 2,3,7,8 ; 1,2,3,7,8 ; 2,3,4,7,8 ; 1,2,3,4,7,8 ; 1,2,3,6,7,8 ; 2,3,4,6,7,8 ; 1,2,3,7,8,9 ; 1,2,3,4,6,7,8 et 1,2,3,4,7,8,9.

10 Les matières premières dans un procédé de production de dioxyde de chlore incluent des ions chlorates et au moins un agent réducteur. Les matières premières incluent aussi un ou plusieurs parmi un acide et l'eau. Les ions chlorates peuvent être par exemple en forme de chlorate de métal alcalin, comme le chlorate de sodium, d'acide chlorique, ou d'un mélange de chlorate de métal alcalin et d'acide  
15 chlorique. L'agent réducteur est par exemple un ou plusieurs parmi le méthanol, le peroxyde d'hydrogène, des ions chlorure et le dioxyde de soufre. L'acide est préférablement un ou plusieurs acides minéraux, comme l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide chlorique et leurs mélanges. Si l'acide chlorique est utilisé, il sert à la fois comme acide et comme source d'ions chlorates. Si l'acide  
20 chlorhydrique est utilisé, il sert à la fois comme agent réducteur et comme acide. L'eau peut être utilisée pour dissoudre le chlorate de métal alcalin solide afin de fournir une solution aqueuse de ce dernier qui alimente le milieu de réaction. L'eau peut aussi être introduite directement dans le milieu de réaction ou utilisée pour absorber le dioxyde de chlore formé au cours du procédé. L'eau utilisée pour  
25 différentes fins peut provenir de sources d'origines différentes ou de même origine.

Toute matière première parmi celles susmentionnées peut contenir des contaminants aromatiques et, conformément à l'invention, le dioxyde de chlore peut être ajouté à l'une de celles-ci ou plus. Le dioxyde de chlore est préférablement  
30 ajouté comme une solution aqueuse selon toute concentration, par exemple d'environ 1 mg/l à environ 16 g/l ou d'environ 1 g/l à environ 10 g/l. De préférence, le dioxyde de chlore est ajouté en une quantité qui permet d'obtenir une concentration efficace de ce dernier dans la matière première, par exemple d'au moins environ 0.1 mg/l. Il n'y a pas de limite supérieure critique, bien que le fait  
35 d'avoir une grande quantité de dioxyde de chlore en circulation dans le procédé soit moins économique. D'un point de vue pratique, une concentration adéquate varie d'environ 1 mg/l à environ 3 g/l, de préférence d'environ 1 mg/l à environ 1.5 g/l ou d'environ 10 mg/l à environ 100 mg/l. Le dioxyde de chlore peut être ajouté à un réservoir de stockage de matière première ou continuellement à destination d'un  
40 courant de matière première et peut être mélangé directement, par exemple dans un mélangeur statique. La température de la matière première à laquelle le dioxyde de chlore est ajouté n'est pas critique, bien qu'il soit préférable qu'elle soit amenée à une certaine étape avant son utilisation dans le procédé à une température d'environ 5 à environ 100°C ou d'environ 20 à environ 80°C. L'efficacité sera plus importante à une température supérieure mais, pour des raisons pratiques, l'ajout de dioxyde de

chlore peut être effectué à la température ambiante, par exemple d'environ 0 à environ 45°C. L'intervalle entre l'ajout de dioxyde de chlore et le moment où la matière première est utilisée dans le procédé varie, par exemple, d'environ 1 seconde à environ 10 jours ou plus, ou d'environ 1 min à environ 3 jours.

- 5           Puisque le dioxyde de chlore peut également réagir avec des contaminants inorganiques dans les matières premières, ceux-ci peuvent être filtrés avant l'emploi de la matière première dans le procédé de production de dioxyde de chlore.

10           Dans un mode de réalisation de l'invention, le dioxyde de chlore est ajouté à l'eau utilisée pour dissoudre le chlorate de métal alcalin solide ou à une solution aqueuse de chlorate de métal alcalin. Par exemple, le dioxyde de chlore peut être ajouté à l'eau arrivant qui, avant ou près l'ajout du dioxyde de chlore, est amenée à une température adéquate pour dissoudre le chlorate de métal alcalin, par exemple d'environ 25 à environ 100°C ou d'environ 50 à environ 90°C. L'eau peut ensuite être amenée en contact avec le chlorate de métal alcalin solide pour former une solution de ce dernier, par exemple avec une concentration d'environ 400 jusqu'à la saturation (habituellement d'environ 760 g/l) ou d'environ 600 à environ 720 g/l. Il est possible de manœuvrer dans une grande plage de pH, par exemple d'environ 0 à environ 14, mais il est également possible d'ajuster le pH avant, durant ou après l'ajout du dioxyde de chlore, par exemple à un pH d'environ 5 à environ 13 ou d'environ 8 à environ 12.

          Dans un autre mode de réalisation, le dioxyde de chlore est ajouté à l'eau introduite directement dans le milieu de réaction, ce qui serait avantageux si le chlorate de métal alcalin est alimenté comme une matière solide directement dans le milieu de réaction. Il est possible aussi d'ajuster le pH comme spécifié ci-dessus.

- 25           Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le dioxyde de chlore est ajouté à l'eau utilisée pour absorber le dioxyde de chlore gazeux retiré du milieu de réaction dans lequel il s'est formé. Il est possible aussi d'ajuster le pH comme spécifié ci-dessus.

30           Dans d'autres modes de réalisation de l'invention, le dioxyde de chlore est ajouté à une ou plusieurs matières premières, comme un agent réducteur tel le peroxyde d'hydrogène ou un acide comme l'acide sulfurique. Un ou plusieurs des modes de réalisation susmentionnés peuvent aussi être combinés. Par exemple, il est possible d'ajouter le dioxyde de chlore à la fois à l'eau servant à dissoudre le chlorate de métal alcalin et à l'eau servant à absorber le dioxyde de chlore, ainsi que toute autre eau facultativement utilisée dans le procédé.

35           L'invention s'applique aussi à la plupart des procédés de production de dioxyde de chlore, en particulier ceux dans lesquels le dioxyde de chlore est formé en faisant réagir des ions chlorates et un agent réducteur dans un milieu de réaction aqueux acide, mais aussi des procédés impliquant une réduction électrochimique du chlorate ou des procédés basés sur d'autres matières premières comme un chlorite de métal alcalin. Les procédés incluent ceux décrits dans les publications mentionnées auparavant et ceux utilisés commercialement comme SVP-LITE<sup>®</sup>, SVP-HP<sup>®</sup>, SVP<sup>®</sup>-SCW, SVP<sup>®</sup>-HCL, HP-A<sup>®</sup>, Mathieson, R2<sup>®</sup>, R3<sup>®</sup>, R3H<sup>®</sup>, R5<sup>®</sup>,

R7<sup>®</sup>, R8<sup>®</sup>, R9<sup>®</sup>, R10<sup>®</sup>, R11<sup>®</sup>, R12<sup>™</sup>, R13<sup>™</sup> et des procédés intégrés de dioxyde de chlore/chlorate comme R6<sup>®</sup> et d'autres. D'où, l'invention s'applique dans des procédés à cuve unique manœuvrés à la pression subatmosphérique et dans des conditions de cristallisation, ainsi que des procédés manœuvrés à la pression sensiblement atmosphérique et dans des conditions de non cristallisation.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le procédé est exécuté dans des conditions de cristallisation. Un mode d'actionnement d'un tel procédé est décrit ci-dessous :

Un milieu de réaction est maintenu dans une cuve de réaction sous une pression subatmosphérique, habituellement d'environ 8 à environ 80 kPa absolue. Le milieu de réaction est circulé à travers un conduit de circulation et un réchauffeur (couramment appelé "rebouilleur") et retourné à la cuve de réaction à un taux suffisant pour maintenir la température du milieu de réaction au point d'ébullition, habituellement d'environ 15 à environ 100°C, en fonction de la pression. Des courants d'alimentation de chlorate de sodium aqueux, d'un acide comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique et d'un agent réducteur comme le méthanol, le peroxyde d'hydrogène, le chlorure de sodium ou l'acide chlorhydrique sont alimentés vers divers points du conduit de circulation, mais peuvent également être alimentés directement dans la cuve de réaction. Il est également possible de prémélanger un ou plusieurs des courants d'alimentation. La concentration de chlorate maintenue dans le milieu de réaction peut varier dans de larges limites, par exemple d'environ 0.25 mole/litre jusqu'à la saturation. L'acidité du milieu de réaction est préférablement maintenue entre environ 0.5 et environ 12 N. Dans le milieu de réaction, le chlorate de sodium, l'agent réducteur et l'acide réagissent pour former le dioxyde de chlore, un sel de sodium de l'acide (par exemple le sulfate de sodium) et facultativement d'autres sous-produits, en fonction de l'agent réducteur utilisé. Le dioxyde de chlore et d'autres produits gazeux sont retirés comme gaz avec l'eau évaporée. Le sel de sodium de l'acide se précipite comme un sel essentiellement neutre ou acide, en fonction de l'acidité du milieu de réaction et est retiré comme un gâteau de sel (par exemple  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$  ou  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)(\text{s})$ ) en circulant le milieu de réaction à travers un filtre. Le gaz retiré de la cuve de réaction est amené vers un dispositif de refroidissement puis un dispositif d'absorption alimenté en eau refroidie dissolvant le dioxyde de chlore pour former dioxyde de chlore eau tandis que les composants gazeux non dissous sont retirés sous la forme de gaz. Le dioxyde de chlore peut être ajouté à un ou plusieurs parmi les courants d'alimentation, l'eau fournie à l'absorbeur ou l'eau utilisée pour préparer le chlorate de sodium aqueux à partir du chlorate de sodium solide. Il est également possible d'ajouter le dioxyde de chlore à un ou plusieurs réservoirs de stockage de l'un des produits chimiques alimentés susmentionnés.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le procédé est exécuté dans un procédé de non cristallisation. Un mode d'actionnement d'un tel procédé est décrit ci-dessous :

Une cuve de réaction primaire renferme un milieu de réaction dans des conditions de non ébullition. Les courants d'alimentation de chlorate de sodium

aqueux, d'acide sulfurique et d'un agent réducteur comme le peroxyde d'hydrogène entrent dans la cuve de réaction primaire, séparément ou comme des mélanges de deux ou plusieurs de ces derniers, tandis qu'un gaz inerte comme l'air est soufflé au fond. Dans le milieu de réaction, le chlorate de sodium, l'agent réducteur et l'acide réagissent pour former le dioxyde de chlore, le sel de sodium de l'acide et facultativement d'autres sous-produits, en fonction de l'agent réducteur utilisé.

Le dioxyde de chlore et d'autres produits gazeux sont retirés comme un gaz avec le gaz inerte. Le milieu de réaction épuisé est amené vers une cuve de réaction secondaire alimentée aussi en un courant d'alimentation d'agent réducteur et de gaz inerte comme l'air. Ici aussi le dioxyde de chlore est produit dans le milieu de réaction et retiré avec d'autres produits gazeux comme un gaz avec le gaz inerte, tandis que le milieu de réaction épuisé est amené vers une colonne de fractionnement alimentée en gaz inerte comme l'air pour retirer sensiblement tout le gaz du liquide. La pression absolue maintenue dans les cuves de réaction est préférablement d'environ 50 à environ 120 kPa, fort préférablement à la pression sensiblement atmosphérique, et une température préférée est d'environ 30 à environ 100°C. L'acidité du milieu de réaction dans les cuves de réaction est préférablement maintenue entre environ 4 et environ 14 N. La concentration de chlorate de métal alcalin dans le milieu de réaction à l'intérieur de la première cuve de réaction est préférablement maintenue entre environ 0.05 mole/litre jusqu'à la saturation, et dans la seconde cuve de réaction préférablement entre environ 9 et environ 75 mmoles/litre. Le gaz des cuves de réaction primaire et secondaire et de la colonne de fractionnement est amené vers un dispositif d'absorption actionné comme dans un procédé de cristallisation. Le dioxyde de chlore peut être ajouté à l'un ou plusieurs parmi les courants d'alimentation, l'eau alimentée au dispositif d'absorption ou l'eau utilisée pour préparer un chlorate de sodium aqueux à partir du chlorate de sodium solide. Il est également possible d'ajouter le dioxyde de chlore à un ou plusieurs réservoirs de stockage pour l'un des produits chimiques alimentés susmentionnés.

L'invention est illustrée davantage au moyen de l'exemple suivant, qui ne devrait toutefois pas être interprété comme limitant l'invention. Sauf indication contraire, toutes les parties et pourcentages désignent des parties et pourcentages en poids.

EXEMPLE : Deux essais sont effectués dans un générateur de dioxyde de chlore de laboratoire. Dans le premier essai, l'eau de rivière non traitée est utilisée pour fabriquer un milieu de réaction de départ et une solution d'alimentation en chlorate de sodium. Le générateur est actionné en continu à une pression de 25 kPa et une température de 67°C avec l'acide chlorhydrique en tant qu'acide et le peroxyde d'hydrogène en tant qu'agent réducteur, le système occasionnant une formation importante de chlore élémentaire. Le procédé est exécuté pendant 6 heures et, après le refroidissement, le milieu de réaction (y compris les particules formées de NaCl solide) est recueilli. Le réacteur est ensuite nettoyé à fond et les tubes sont échangés avant le second essai.



5 Dans le second essai, l'eau prise à la même occasion de la même rivière que celle du premier essai est prétraitée en ajoutant 5 ml de ClO<sub>2</sub>-eau (5 g ClO<sub>2</sub>/l) à 2 litres d'eau, correspondant à un ajout de 12 mg ClO<sub>2</sub> par litre d'eau. L'eau est ensuite laissée à la température ambiante pendant environ 16 heures. Un nouveau milieu de réaction de départ et une solution d'alimentation en chlorate de sodium sont ensuite préparés à partir du ClO<sub>2</sub>-eau traitée. Le générateur est ensuite actionné de façon continue pendant 6 heures dans les mêmes conditions que celles du premier essai et, après le refroidissement, le milieu de réaction (y compris les particules formées de NaCl solide) est recueilli.

10 Les deux échantillons du milieu de réaction sont analysés à l'égard des dibenzo-p-dioxines chlorées et des dibenzofuranes chlorés. Les résultats, exprimés comme équivalents toxiques de la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine, sont donnés dans le tableau ci-dessous :

	Limite inférieure I-TEQ (pg/kg)	Limite supérieure I-TEQ (pg/kg)
Milieu de réaction de l'essai 1 avec de l'eau non traitée	6.8	7.1
Milieu de réaction de l'essai 2 avec ClO <sub>2</sub> eau traitée	2.9	3.7

15 Les résultats exprimés comme la somme de tous les congénères PCDD et PCDF avec 4 atomes de chlore sont illustrés dans le tableau ci-dessous.

	Milieu de réaction de l'essai 1 avec de l'eau non traitée (pg/kg)	Milieu de réaction de l'essai 2 avec ClO <sub>2</sub> eau traitée (pg/kg)
Somme PCDD	15	5.5
Somme PCDF	140	77

Les résultats pour les 17 congénères les plus toxiques sont illustrés dans le tableau suivant :

	Milieu de réaction de l'essai 1 avec de l'eau non traitée (pg/kg)	Milieu de réaction de l'essai 2 avec ClO <sub>2</sub> eau traitée (pg/kg)
2378TeCDD	0.69	ND(0.34)
12378PeCDD	ND(0.36)	ND(0.42)
123478 HxCDD	ND(0.61)	ND(0.71)
123678 HxCDD	ND(0.34)	ND(0.4)
123789HxCDD	ND(0.49)	ND(0.58)
1234678 HpCDD	ND(0.53)	ND(0.66)
OCDD	ND(0.72)	ND(1)
2378 TeCDF	41	22
12378PeCDF	4.6	1.8

23478 PeCDF	2.6	0.98
123478 HxCDF	2.1	0.91
123678 HxCDF	0.58	0.43
234678 HxCDF	0.67	0.52
123789 HxCDF	1.4	ND(0.49)
1234678 HpCDF	1.4	0.85
1234789 HpCDF	ND(0.39)	ND(0.51)
OCDF	ND(1.1)	ND(1.6)

Les résultats, exprimés comme la somme de tous les congénères PCDD et PCDF avec 4 atomes de chlore ou plus, sont illustrés dans le tableau ci-dessous :

*ND(X.XX) est une notation indiquant que la concentration est en dessous de la limite de détection, la notation X.XX entre parenthèses est la limite de détection (LOD).*

5

Comme c'est apparent des résultats ci-dessus, la quantité de PCDD et de PCDF pourrait être significativement réduite en exécutant le procédé conformément à l'invention.

10

15

20

25

30

35

## REVENDEICATIONS MODIFIEES

1. Un procédé de production de dioxyde de chlore qui consiste à faire réagir des ions chlorates et un agent réducteur dans un milieu de réaction aqueux acide pour former le dioxyde de chlore dans le milieu de réaction à l'intérieur d'une cuve de réaction, à retirer le dioxyde de chlore sous la forme d'un gaz du milieu de réaction  
5 depuis la cuve de réaction, le procédé consiste aussi à ajouter le dioxyde de chlore à au moins une matière première utilisée dans le procédé.
2. Un procédé tel revendiqué dans la revendication 1, où ladite une matière première au moins comprend l'eau.
- 10 3. Un procédé tel revendiqué dans la revendication 2, où ladite eau inclut l'eau utilisée pour dissoudre le chlorate de métal alcalin pour former une solution aqueuse de ce dernier.
4. Un procédé tel revendiqué dans l'une des revendications 2-3, où ladite eau inclut l'eau utilisée pour absorber le dioxyde de chlore gazeux formé au cours du  
15 procédé.
5. Un procédé tel revendiqué dans l'une des revendications 1-4, où une matière première au moins comprend une solution aqueuse de chlorate de métal alcalin.
6. Un procédé tel revendiqué dans l'une des revendications 1-5, où ladite une matière première au moins comprend un agent réducteur.
- 20 7. Un procédé tel revendiqué dans l'une des revendications 1-6, où ladite une matière première au moins comprend au moins un acide minéral.
8. Un procédé tel revendiqué dans la revendication 7, où ledit un acide minéral au moins est l'acide sulfurique.
9. Un procédé tel revendiqué dans l'une des revendications 7-8, où ledit un  
25 acide minéral au moins est l'acide chlorhydrique.
10. Un procédé tel revendiqué dans l'une des revendications 1-9, où le dioxyde de chlore est ajouté à ladite une matière première au moins sous la forme d'une solution aqueuse.
11. Un procédé tel revendiqué dans l'une des revendications 1-10, où le dioxyde  
30 de chlore est ajouté en une quantité qui permet d'obtenir une concentration de celui-ci dans la matière première comprise entre environ 1 mg/l et environ 1.5 g/l.
12. Un procédé tel revendiqué dans l'une des revendications 1-11, où le dioxyde de chlore est ajouté et mélangé directement avec ladite une matière première au moins.
- 35 13. Un procédé tel revendiqué dans l'une des revendications 1-12, où la matière première à laquelle le dioxyde de chlore est ajouté à un stade donné avant son utilisation dans le procédé est amenée à une température d'environ 5 à environ 100°C.

14. L'utilisation du dioxyde de chlore pour la réduction de la quantité de composés aromatiques chlorés ayant lieu dans un procédé de production de dioxyde de chlore.

**Nombre de lignes : 480**