



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006182A3

NUMERO DE DEPOT : 09300361

Classif. Internat. : C02F

Date de délivrance le : 31 Mai 1994

---

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 13 Avril 1993 à 14H45 à l'Office de la Propriété Industrielle

**ARRETE:**

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CATALYSTS AND CHEMICALS EUROPE S.A.  
Place du Champs de Mars 2 Boîte 3, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : CLAFYS Pierre, GEVERS Patents, Rue de Livourne 7 Bte 5 - B  
1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : SYSTEME CATALYTIQUE APPLICABLE A LA REDUCTION CATALYTIQUE DES IONS HYPOHALOGENITE CONTENUS DANS DES EFFLUENTS A PURIFIER, ET PROCEDE DE REDUCTION CORRESPONDANT.

INVENTEUR(S) : Descamps Gérard, avenue d'Oppem 167, B-1970 Wezembeek (BE); Paul Jean-Michel, Ancienne Route Impériale 99, B-31120 Portet/Garonne (FR)

PRIORITE(S) 13.04.92 FR FRA 9204497

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 31 Mai 1994  
PAR DELEGATION SPECIALE :

**WUYTS L.**  
Directeur

SYSTEME CATALYTIQUE APPLICABLE A LA REDUCTION CATALYTIQUE DES IONS HYPOHALOGENITE CONTENUS DANS DES EFFLUENTS A PURIFIER, ET PROCEDE DE REDUCTION CORRESPONDANT.

La présente invention porte sur un système catalytique utilisable pour le traitement, par voie catalytique, d'effluents contenant un halogène oxydant, appelé également halogène actif. Plus précisément, la présente invention concerne la réduction catalytique des ions hypohalogénite en ions halogénure. Les effluents à traiter peuvent, par exemple, être issus de l'abattage à la soude de gaz chlorés, tels que le chlore provenant des événements de bacs de stockage du chlore, ou le chlore contenu dans l'air de balayage de réacteurs de chloration ; ils peuvent également être émis lors des opérations de filtration et de lavage d'hypochlorites solides ou de chloroisocyanurates. Etant corrosif et toxique pour la faune et la flore aquatiques, il importe donc de réduire ce chlore oxydant avant rejet de l'effluent.

Divers procédés ont déjà été proposés pour effectuer cette réduction des ions hypohalogénite. Ceux qui sont le plus souvent cités sont les procédés chimiques, utilisant, pour les uns, de l'eau oxygénée, du sulfite ou du bisulfite de sodium, de l'anhydride sulfureux, et étant de ce fait très coûteux, et, pour les autres, faisant appel à des traitements à base d'ammoniac ou d'acide minéral, et étant, dans le premier cas, délicats à mettre en oeuvre (risque de formation de trichlorure d'azote explosif), et, dans le second cas, lourds en investissements et frais de fonctionnement.

Parmi les modes de traitement envisageables, figure également le traitement catalytique, lequel, outre le fait de présenter une sécurité parfaite, se révèle particulièrement efficace et d'une mise en oeuvre aisée. Il permet, par simple passage de l'effluent liquide sur un lit fixe de catalyseur d'abaisser la teneur en halogène oxydant.

Les catalyseurs généralement décrits dans la littérature pour réduire les ions hypohalogénite sont à base de nickel ou de cobalt. Ils peuvent être utilisés en catalyse homogène sous forme de sels solubles dans le milieu

ou en catalyse hétérogène ; dans ce cas, ils sont le plus souvent déposés sur un support. Un tel traitement de réduction catalytique de solutions d'hypochlorite de sodium est connu depuis fort longtemps (Balard : Ann. Chim. Phys. 5 vol. 57 225 (1834) ; Chirnoaga : J. Chem. Soc. 1693 (1926) ; Lewis : J. Phys. Chem. 32 243 54 : (1928).

On connaît également, par le brevet américain US-A-1 153 502, un procédé de fabrication d'oxygène qui comprend la mise en contact d'une solution d'hypochlorite avec un silicate ou une zéolithe réactive contenant un oxyde catalytique, tel que de manganèse, de nickel, de cobalt, de cuivre. Aucun exemple de réalisation précis ne figure dans ce brevet américain.

On connaît aussi, par le brevet américain US-A-1 197 640, le traitement d'une eau chlorée par passage sur un catalyseur à base d'oxyde de fer, nickel, cobalt, manganèse, cérium, plomb, déposé sur un support. Aucun exemple de réalisation précis ne figure non plus dans ce document si ce n'est que l'oxyde de nickel est préféré.

Dans le brevet américain US-A-4 073 873, est décrite l'utilisation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sous forme d'un spinelle comme catalyseur pour la décomposition d'hypochlorites en oxygène et chlore ;  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , mis en oeuvre sur support inerte, peut contenir, à l'état dispersé en son sein, un oxyde modificateur sensiblement inerte vis-à-vis de la solution aqueuse à traiter, en vue de permettre une meilleure adhérence du spinelle sur un support inerte. Quant au brevet américain US-A-4 297 333, il décrit la décomposition catalytique de l'hypochlorite aqueux en oxygène et chlore, le catalyseur étant de l'oxyde de nickel (II) et le spinelle  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

Le brevet américain US-A-4 764 286 concerne, pour cette même application, l'utilisation de supports minéraux, stables à  $\text{pH} > 13$ , d'oxyde de titane et/ou de manganèse, sur lesquels est déposé de l'oxyde de nickel et/ou de cobalt en tant que catalyseurs actifs préférés. Le cuivre est égale-

ment décrit en rapport pondéral 1:1 avec le nickel (cf. Tableau 1 de ce document). Les métaux actifs sont présents à raison de 1-6% en poids de l'ensemble du système catalytique. Le procédé est conduit à 35-45°C, et comme on  
5 peut le voir également dans le Tableau 1 de ce brevet, les rendements sont assez faibles, si l'on compare les teneurs en NaOCl entrant et NaOCl sortant.

La demande de brevet européen EP-A-0 211 530 concerne, pour la même application, l'utilisation d'un  
10 catalyseur comprenant, en mélange, au moins un oxyde d'un élément métallique du Groupe III de la Classification Périodique, de l'oxyde de nickel finement divisé, et/ou des hydrates de ces oxydes, ledit catalyseur étant supporté sur une matière inerte non-poreuse.

15 Par le brevet français n° 2 466 280, on connaît une matrice de catalyseur poreux pour la décomposition d'un hypochlorite, cette matrice consistant essentiellement en un mélange d'un oxyde ou d'un hydroxyde pulvérulent d'un métal choisi dans le groupe comprenant le fer, le cuivre, le  
20 magnésium, le nickel et le cobalt et d'une résine organique thermoplastique pulvérulente consistant en fluorure de polyvinylidène, ledit mélange de poudres ayant été compacté puis fritté thermiquement aux environs de la température de ramollissement de la résine, de façon à former une matrice de  
25 catalyseur poreux qui est stable dans une solution aqueuse d'hypochlorite.

On connaît enfin, par la demande de brevet européen EP-A-397 342, des particules façonnées appropriées pour être utilisées comme catalyseur, ou précurseur de catalyseur, pour  
30 la décomposition des ions hypohalogénite en solution aqueuse. Ces particules comprennent un ciment d'aluminate de calcium et au moins un oxyde de nickel ou de cobalt, lesdites particules contenant 10 à 70% en poids dudit oxyde (exprimé en tant qu'oxyde divalent) et ayant une porosité définie.

35 La Société déposante a mis au point un nouveau système catalytique approprié pour l'application visée, qui permet de traiter des effluents contenant jusqu'à 20 000 ppm

d'hypohalogénite (exprimé en ion  $\text{Cl}^+$ ) avec une efficacité nettement supérieure aux catalyseurs de la technique antérieure.

La présente invention a donc d'abord pour objet un système catalytique applicable à la réduction catalytique des ions hypohalogénite contenus dans des effluents à purifier, ledit système catalytique étant constitué par :

- au moins un métal actif, sous sa forme oxyde, choisi parmi le nickel et le cobalt ; et
- 10 - un support poreux inerte se présentant sous la forme d'éléments façonnés imprégnés par le (ou les) métal (métaux) actif(s) sous forme oxyde ;

caractérisé par le fait :

- que le système catalytique comprend le lanthane et, le cas échéant, le cuivre, comme métal (métaux) actif(s) supplémentaire(s), sous forme oxyde ;
- 15 - que la composition en métaux actifs (calculés en tant qu'élément) par rapport au poids total du système catalytique est la suivante :

- |    |                           |     |                 |
|----|---------------------------|-----|-----------------|
| 20 | Nickel et/ou cobalt ..... | 5   | - 20% en poids  |
|    | Lanthane .....            | 0,2 | - 20% en poids  |
|    | Cuivre .....              | 0   | - 20% en poids, |
- à la condition que ces métaux actifs représentent au total au moins 8% en poids (calculés en tant qu'éléments) du poids total du système catalytique ; et
- 25 - que ledit support est essentiellement à base d'alumine, d'aluminate de calcium, de silice, de magnésie ou d'un mélange de ces substances, le volume poreux dudit support étant compris entre 0,15 et 0,25  $\text{cm}^3/\text{g}$ , et sa
  - 30 surface spécifique, entre 5 et 25  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Conformément à un mode de réalisation de l'invention, au système catalytique précité, est associé au moins un dopant, sous forme d'oxyde, choisi parmi le cérium, le lithium et le bore, chacun de ces dopants pouvant être

présent jusqu'à 1% en poids (calculé en tant qu'élément) du système catalytique (métaux actifs sous forme d'oxydes + support).

De préférence, le support est essentiellement à base d'un mélange d'alumine, par exemple, de boehmite, et d'aluminate de calcium, dans un rapport pondéral alumine/aluminate de calcium allant notamment de 2/1 à 6/1.

Le support peut comprendre au moins un agent porogène choisi notamment parmi les celluloses et les alkyl- et hydroxyalkyl celluloses, telles que la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, et les alcools polyvinyliques. On peut citer les celluloses commercialisées sous la dénomination "BERMOCOLLE" par la Société "BEROL CHIMIE" et les alcools polyvinyliques commercialisés sous la dénomination "RHODOVIOL" par la Société "RHONE-POULENC". L'agent porogène, s'il est présent, représente généralement au moins 0,1 à 3% en poids environ par rapport aux substances formant le support proprement dit.

Le système catalytique selon l'invention se présente sous la forme d'éléments façonnés du support, lesquels sont imprégnés par les oxydes des métaux actifs, et le cas échéant des dopants définis ci-dessus. Ces éléments façonnés sont, en particulier, des granules, extrudats, pastilles ou boulettes de dimension généralement comprise entre environ 0,5 et 10 mm. La résistance à l'écrasement du système catalytique le cas échéant dopé est normalement comprise entre 40 et 80 N/mm.

Pour fabriquer le système catalytique de l'invention, le cas échéant dopé, on prépare tout d'abord le support par mélange intime de la (ou des) substance(s) qui le constitue(nt) avec de l'eau dans un rapport pondéral de 0,5/1 à 1,5/1, le cas échéant avec au moins un agent porogène en solution aqueuse (la quantité d'eau de cette solution ayant été prise en considération dans le calcul du rapport précité) ; mise en forme par extrusion ; séchages successifs des éléments façonnés à des températures allant de 20 à 130°C environ, pendant 48 - 72 heures environ, puis calcination

séquentielle à des températures allant de 500 à 1300°C environ, pendant 5 - 7 heures environ. Ensuite, on effectue un trempage du support dans une solution aqueuse contenant un composé du nickel et/ou un composé du cobalt, un composé du lanthane et/ou le cas échéant un composé de cuivre et/ou un composé du cérium et/ou un composé du lithium et/ou un composé du bore, la teneur en ces composés, décomposables en oxydes par chauffage (par exemple, nitrates de nickel cobalt, lanthane, cuivre ou cérium, le cas échéant hydratés ; acide borique ; hydroxyde de lithium le cas échéant hydraté), étant ajustée selon la teneur finale souhaitée en les divers métaux actifs et dopants ; on poursuit, le cas échéant, par un égouttage, un séchage du support ainsi imprégné à 100 - 140°C environ pendant 12 - 15 heures environ, une calcination à 400 - 500°C environ, pendant 1 - 3 heures environ, puis par un nouveau trempage du support dans ladite solution ; on effectue enfin un égouttage, séchage du support ainsi imprégné à 100 - 130°C environ pendant 12 - 15 heures environ ; et calcination à 400 - 500°C environ pendant 1 - 3 heures environ.

L'invention porte également sur un procédé de traitement par voie catalytique d'un effluent contenant un halogène oxydant sous forme d'hypohalogénite, caractérisé par le fait qu'on fait passer l'effluent préalablement préchauffé à une température comprise entre 50 et 90°C, de préférence, entre 60 et 80°C, sur un lit fixe du catalyseur tel que défini ci-dessus.

Par hypohalogénites, on entend les acides hypohalogéneux et les sels métalliques des acides hypohalogéneux, en particulier l'hypochlorite de sodium. L'effluent peut, dans ce cas contenir jusqu'à 20 000 ppm de  $\text{Cl}^+$ . Son pH est généralement supérieur à 9, pouvant varier entre 9 et 13,5 notamment.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on fait passer l'effluent sur le lit de cataly-

seur à une vitesse spatiale horaire comprise entre 1 et 30 h<sup>-1</sup>, de préférence, entre 4 et 8 h<sup>-1</sup>.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les 5 pourcentages et les parties sont données en poids sauf indication contraire. Le volume poreux du support avant imprégnation, la surface spécifique de ce dernier, ainsi que la résistance à l'écrasement du système catalytique, ont été déterminés comme suit :

10 A - Détermination du volume poreux du support avant imprégnation

On pèse un échantillon de 50 g de support sous forme d'extrudats dans un bécher de 250 cm<sup>3</sup>. On recouvre les extrudats par du tétrachlorure de carbone. On chauffe le 15 bécher sur une plaque chauffante pendant environ 2 minutes après ébullition. On laisse le bécher refroidir lentement dans l'air, puis on verse son contenu sur un entonnoir de Büchner et on laisse la majeure partie du liquide s'éliminer par gravité. On verse les extrudats sur une balance et on 20 attend que la surface des extrudats et de la balance apparaisse comme étant sèche. On note le poids P indiqué. Le volume poreux est obtenu par l'équation :

$$V.P. (cm^3/g) = ((P/1,59)/50).$$

25 B - Détermination de la surface spécifique (S.S) du système catalytique sur la base d'une version modifiée de la méthode B.E.T.

On prélève un échantillon représentatif d'un gramme du système catalytique, et on le place dans la cellule d'un appareil d'analyse de surface spécifique Micromeritics 30 Flowsorb II 2300. On le dégaze pendant 1/2 heure à 150°C sous un courant d'He/N<sub>2</sub> (rapport en volume : 7/3). La

surface spécifique est déterminée par la mesure de la quantité d'azote adsorbée sur la surface des solides lorsque l'on place la cellule dans de l'azote liquide.

5 C - Détermination de la résistance à l'écrasement du système catalytique

On utilise un dispositif d'essai d'écrasement Chatillon DFG-100 (0-50 kg/0.1 étape). On prépare un échantillon représentatif du système catalytique en choisissant des extrudats ayant des dimensions proches de 2 mm de  
10 diamètre et 6 mm en longueur. On sèche l'échantillon à sa température de calcination maximale pendant 2 heures. On écrase 30 extrudats et on note chaque valeur individuelle. La dimension moyenne des extrudats est obtenue sous la forme de la longueur totale de 30 extrudats divisée par 30. La  
15 résistance moyenne à l'écrasement est obtenue par la somme de toutes les résistances individuelles à l'écrasement et la division du résultat par 30. La résistance à l'écrasement par millimètre est obtenue par division de la résistance moyenne à l'écrasement par la dimension moyenne.

20 Exemples 1 à 10: Préparation de systèmes catalytiques de référence (Exemples Comparatifs 1 et 9) et de systèmes catalytiques selon l'invention (Exemples 2 à 8)

Mode opératoire général de préparation du support

25 On mélange intimement 6,29 parties d'une alumine commercialisée sous la dénomination "CONDEA SB" par la Société CONDEA, avec 12 parties d'eau déminéralisée pendant 4 heures dans un mélangeur Z. Puis on ajoute au mélange ainsi obtenu 1,57 partie d'un aluminat de calcium commercia-  
30 lisé sous la dénomination "ALCOA CA 25" par la Société ALCOA, et une partie de solution aqueuse à 2% de méthylcellulose. On poursuit le mélange pendant 30 minutes avant de procéder

à sa mise en forme au moyen d'une extrudeuse à vis, pour obtenir des cylindres d'un diamètre moyen de 2 mm et d'une longueur de 6 à 10 mm.

On maintient ces cylindres pendant 72 heures à 20°C  
5 sous film polymère, puis pendant 24 heures à 50°C dans les mêmes conditions. Puis on les sèche à 120°C pendant 24 heures, avant de les calciner selon le programme suivant : 1 heure à 540°C ; 1 heure à 900°C ; et 4 heures à 1280°C.

Le support présente alors les caractéristiques  
10 moyennes suivantes :

- diamètre : 2 mm
- longueur : 6 mm
- écrasement : 49,0 N/mm (5 kgf/mm)
- volume poreux : 0,25 à 0,28 cm<sup>3</sup>/g.

15 Mode opératoire général d'imprégnation du support

On procède à un double trempage du support dans une solution de nitrate de nickel (Exemple Comparatif 1), de nitrate de nickel + nitrate de cuivre (Exemple Comparatif 9) et de nitrate de nickel + nitrate de lanthane +, le cas  
20 échéant, nitrate de cuivre (Exemples 2 à 8).

Pour préparer les différentes solutions d'imprégnation, on agite jusqu'à dissolution les mélanges tels qu'indiqués dans le Tableau 1 ci-après pour chaque exemple. On procède à un trempage du support pendant 1 heure dans la  
25 solution respective préalablement chauffée à 60°C. On sèche pendant 1 nuit à 120°C et on calcine pendant 2 heures à 450°C. On effectue un deuxième trempage puis on sèche et on calcine comme indiqué ci-dessus. On analyse les systèmes catalytiques pour les teneurs respectives en métaux actifs et  
30 les caractéristiques physico-chimiques desdits systèmes. Les valeurs correspondantes figurent également dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

| Ex.       | Préparation de la solution aqueuse de trempage                                                                                                                                                               | Composition (%) |      |      | Caractéristiques physico-chimiques         |                           |                          |       |        |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------|------|--------------------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------|--------|
|           |                                                                                                                                                                                                              | Ni              | La   | Cu   | Résistance à l'écrasement/mm N/mm (kgf/mm) | V.P. (cm <sup>3</sup> /g) | S.S. (m <sup>2</sup> /g) | DNT * | (kg/L) |
| 1<br>Comp | 1 l de solution de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> à 185 g/l de Ni                                                                                                                                         | 8,90            |      |      | 43,2 (4,40)                                |                           |                          | 1,18  |        |
| 2         | 1 l de solution de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> à 185 g/l de Ni<br>+ 58,54 g de La(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                                                    | 9,20            | 0,81 |      | 54,7 (5,58)                                | 0,20                      | 7,14                     | 1,15  |        |
| 3         | 1 l de solution de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> à 195 g/l de Ni<br>+ 61,7 g de La(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                                                     | 10,70           | 0,72 |      | 49,5 (5,05)                                | 0,19                      | 20,30                    | 1,11  |        |
| 4         | 1 l de solution de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> à 195 g/l de Ni<br>+ 61,7 g de La(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>+ 82,4 g de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O | 9,80            | 0,70 | 1,37 | 52,7 (5,37)                                | 0,19                      | 18,40                    | 1,15  |        |
| 5         | 1 l de solution de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> à 198,4 g/l de Ni<br>+ 62,8 g de La(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                                                   | 10,97           | 0,91 |      | 72,6 (7,40)                                | 0,21                      | 20,05                    | 1,10  |        |

\* DNT : densité à l'état non tassé

TABLEAU 1 (suite)

| Ex.       | Solutions de trempage                                                                                                                                                                                          | Composition (%) |      |      | Caractéristiques physico-chimiques          |                              |                             |               |  |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------|------|---------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------|--|
|           |                                                                                                                                                                                                                | Ni              | Cu   | Ia   | Résistance à l'écrasement/<br>N/mm (kgf/mm) | V.P.<br>(cm <sup>3</sup> /g) | S.S.<br>(m <sup>2</sup> /g) | DNT<br>(kg/l) |  |
| 6         | 1 l de solution de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> à 198,4 g/l de Ni<br>+ 62,8 g de La(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>+ 64,5 g de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O | 10,06           | 0,88 | 1,12 | 68,7 (7,00)                                 | 0,20                         | 17,33                       | 1,02          |  |
| 7         | 1 l de solution de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> à 200,5 g/l de Ni<br>+ 65,8 g de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O<br>+ 55,5 g de La(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 11,10           | 0,80 | 1,50 | 43,4 (4,42)                                 | 0,18                         | 21,30                       | 1,10          |  |
| 8         | 1 l de solution de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> à 195 g/l de Ni<br>+ 82,4 g de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O<br>+ 55 g de La(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O      | 10,40           | 1,04 | 1,69 | 29,4 (3,00)                                 | 0,17                         | 18,50                       | 1,14          |  |
| 9<br>Comp | 1 l de solution de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> à 200 g/l de Ni<br>+ 322,7 g de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O                                                                       | 9,5             | 5,6  |      | 47,3 (4,82)                                 | 0,18                         | 18,75                       | 1,52          |  |

Les Exemples 10 à 15 suivants illustrent le procédé de traitement par voie catalytique de l'invention, l'effluent mis en oeuvre ayant la composition suivante :

- NaOCl : 1 000 à 20 000 ppm
- 5 - NaOH : 0,1 à 6 %
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 0,7 à 2%
- NaCl : 1 000 à 20 000 ppm

et pouvant contenir, le cas échéant, des quantités non négligeables de dérivés triaziniques.

- 10 Dans les expériences ainsi conduites, on a fait passer l'effluent à traiter (pH variant généralement entre 11,5 et 12,5) à une vitesse spatiale horaire de 6 h<sup>-1</sup> sauf indication contraire. On n'a pas observé de diminution d'activité du catalyseur, ni de signe de dégradation méca-
- 15 nique ou chimique du lit catalytique des catalyseurs selon l'invention après le temps d'utilisation.

Pour ces Exemples, il est fait référence au dessin annexé sur lequel :

- la Figure 1 représente de façon schématique une instal-
- 20 lation pour la mise en oeuvre de ce procédé ; et
- les Figures 2 à 7 sont des graphiques montrant les résultats des différentes expériences conduites.

- Si l'on se réfère à la Figure 1, on peut voir que l'effluent à traiter 1 est préchauffé en 2 vers 70°C et
- 25 envoyé, à l'aide d'une pompe 3, à la base d'un lit catalytique 4 contenu dans un réacteur tubulaire 5. L'oxygène sous-produit du traitement est évacué en 6 et l'effluent traité est évacué en tête de lit en 7.

#### Exemple 10

- 30 On fait passer l'effluent à traiter (pH 12,0-12,5) sur les catalyseurs des Exemples 3 et 4 à une température de 70-75°C. L'efficacité du traitement, mesurée par le rapport chlore réduit/chlore de départ, est en règle générale supérieure à 97%, pouvant aller jusqu'à 99,7%.

La Figure 2 du dessin annexé illustre les résultats de ces expériences conduites sur 3 mois.

#### Exemple 11

On a conduit ce même procédé en utilisant les catalyseurs selon l'Exemple Comparatif 1 et l'Exemple 3, la température de l'effluent étant de 85°C, le pH compris entre 11,7 et 12,3 selon les essais.

Les résultats sont rapportés sur la Figure 3 ; les expériences ont été conduites sur un laps de temps de 15 jours. Le rapport chlore réduit/chlore de départ était supérieur à 98%.

#### Exemple 12

On a conduit ce même procédé en utilisant le catalyseur de l'Exemple 4, la température de l'effluent étant de 70°C. Les résultats sont rapportés sur la Figure 4.

Les expériences ont été conduites sur un laps de temps de 15 jours.

#### Exemple 13

On a conduit ce même procédé en utilisant les catalyseurs des Exemples 1 (comparatif), 3 et 4, la température de l'effluent étant de 80°C et son pH de 12,5. Les résultats sont rapportés sur la Figure 5.

Les essais ont été conduits sur un laps de temps de 15 jours.

#### Exemple 14

On a conduit ce même procédé en utilisant le catalyseur de l'Exemple 4, la température de l'effluent étant de 70°C, et son pH variant entre 11,7 et 12,4. Les résultats sont rapportés sur la Figure 6, exécutée à partir des données du Tableau 2 ci-après, dans lequel figurent entre autres les concentrations en  $\text{Cl}^+$  (chlore actif), la relation reliant la concentration en hypochlorite de sodium à la concentration en chlore actif en g/litre étant :  $[\text{NaOCl}] = 2,1 \times [\text{Cl}^+]$ .

TABLEAU 2

| pH   | Effluent à traiter          |               |                                           |            | Effluent traité             |      |                                               |
|------|-----------------------------|---------------|-------------------------------------------|------------|-----------------------------|------|-----------------------------------------------|
|      | [Cl <sup>+</sup> ]<br>(ppm) | [NaOH]<br>(%) | [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]<br>(%) | VH*<br>(h) | [Cl <sup>+</sup> ]<br>(ppm) | pH   | Pourcentage chlore<br>réduit/chlore de départ |
| 11,7 | 8200                        | 0,31          | 0,00                                      | 4,0        | 52                          | nd   | 99,4                                          |
| 11,7 | 6000                        | 0,28          | 0,00                                      | 4,0        | 36                          | nd   | 99,4                                          |
| 12,5 | 9570                        | 0,46          | 0,00                                      | 4,4        | 59                          | 12,1 | 99,4                                          |
| 11,7 | 9423                        | 0,08          | 0,84                                      | 4,4        | 47                          | 11,4 | 99,5                                          |
| 11,9 | 8430                        | 0,05          | 1,06                                      | 4,0        | 53                          | 11,7 | 99,4                                          |
| 12,0 | 8517                        | 0,18          | 0,79                                      | 4,4        | 55                          | 11,7 | 99,4                                          |
| 12,1 | 8367                        | nd            | 1,17                                      | 4,0        | 60                          | 11,8 | 99,3                                          |
| 12,1 | 8628                        | nd            | 1,19                                      | 3,8        | 57                          | 11,8 | 99,4                                          |
| 12,1 | 10100                       | nd            | 1,2                                       | 4,0        | 64                          | 11,8 | 99,4                                          |
| 12,3 | 7462                        | 0,03          | 0,99                                      | 4,2        | 52                          | 12,1 | 99,3                                          |
| 11,9 | 5006                        | 0,00          | 0,51                                      | 4,5        | 49                          | 11,7 | 99,0                                          |
| 12,1 | 9266                        | 0,06          | 1,21                                      | 4,9        | 61                          | 11,8 | 99,3                                          |
| 12,1 | 9661                        | 0,07          | 1,21                                      | 5,2        | 66                          | 11,8 | 99,3                                          |

\* VH = vitesse spatiale horaire  
nd = non déterminé

TABLEAU 2 (suite)

| pH   | Effluent à traiter          |               |                                           |                          |                             | Effluent traité |                                               |  |
|------|-----------------------------|---------------|-------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------------------------|--|
|      | [Cl <sup>+</sup> ]<br>(ppm) | [NaOH]<br>(%) | [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]<br>(%) | VH<br>(h <sup>-1</sup> ) | [Cl <sup>+</sup> ]<br>(ppm) | pH              | Pourcentage chlore<br>réduit/chlore de départ |  |
| 12,1 | 8917                        | 0,06          | 1,12                                      | 5,2                      | 66                          | 11,8            | 99,3                                          |  |
| 12,4 | 8465                        | 0,11          | 1,03                                      | 5,05                     | 66                          | 11,8            | 99,3                                          |  |
| 12,4 | 8334                        | 0,10          | 1,03                                      | 5,2                      | 64                          | 11,8            | 99,3                                          |  |
| 12,3 | 9179                        | 0,06          | 1,13                                      | 5,1                      | 65                          | 11,8            | 99,3                                          |  |
| 12,3 | 10824                       | 0,06          | 1,14                                      | 5,1                      | 60                          | 11,9            | 99,5                                          |  |
| 12,4 | 17420                       | 0,4           | 2,05                                      | 5,1                      | 133                         | 12,0            | 99,2                                          |  |
| 12,1 | 2294                        | 0,03          | 0,30                                      | 3,8                      | 21                          | 11,8            | 99,1                                          |  |
| 12,1 | 2400                        | 0,02          | 0,31                                      | 4,0                      | 15                          | 11,6            | 99,4                                          |  |
| 12,1 | 2559                        | 0,02          | 0,33                                      | 3,9                      | 20                          | 11,7            | 99,2                                          |  |
| 12,1 | 2558                        | 0,02          | 0,33                                      | 5,3                      | 20                          | 11,7            | 99,2                                          |  |
| 12,1 | 8302                        | 0,03          | 1                                         | 5,0                      | 65                          | 11,8            | 99,2                                          |  |
| 12,1 | 6769                        | 0,01          | 0,75                                      | 5,0                      | 73                          | 11,7            | 98,9                                          |  |
| 12,1 | 9061                        | 0,01          | 1,14                                      | 5,1                      | 68                          | 11,7            | 99,2                                          |  |

Exemple 15

On a conduit ce même procédé en utilisant les catalyseurs de l'Exemple 4 et de l'Exemple Comparatif 9, la température de l'effluent étant de 70°C. Les résultats sont  
5 rapportés sur la Figure 7.

Les essais ont été conduits sur un laps de temps de 15 jours. On peut donc constater la meilleure efficacité du catalyseur contenant du lanthane.

## REVENDICATIONS

1 - Système catalytique applicable à la réduction catalytique des ions hypohalogénite contenus dans des effluents à purifier, ledit système catalytique étant  
5 constitué par :

- au moins un métal actif, sous sa forme oxyde, choisi parmi le nickel et le cobalt ; et
- un support poreux inerte se présentant sous la forme d'éléments façonnés imprégnés par le (ou les) métal  
10 (métaux) actif(s) sous forme oxyde ;

caractérisé par le fait :

- que le système catalytique comprend le lanthane et, le cas échéant, le cuivre, comme métal (métaux) actif(s) supplémentaire(s), sous forme oxyde ;
- 15 - que la composition en métaux actifs (calculés en tant qu'élément) par rapport au poids total du système catalytique est la suivante :

|                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----------------|
|                                                                                                                                                           | Nickel et/ou cobalt .....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 5   | - 20% en poids  |
|                                                                                                                                                           | Lanthane .....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 0,2 | - 20% en poids  |
| 20                                                                                                                                                        | Cuivre .....                                                                                                                                                                                                                                                                               | 0   | - 20% en poids, |
| à la condition que ces métaux actifs représentent au total au moins 8% en poids (calculés en tant qu'éléments) du poids total du système catalytique ; et |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |                 |
| 25                                                                                                                                                        | - que ledit support est essentiellement à base d'alumine, d'aluminate de calcium, de silice, de magnésie ou d'un mélange de ces substances, le volume poreux dudit support étant compris entre 0,15 et 0,25 cm <sup>3</sup> /g, et sa surface spécifique, entre 5 et 25 m <sup>2</sup> /g. |     |                 |

2 - Système catalytique selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il lui est associé au moins un  
30 dopant, sous forme d'oxyde, choisi parmi le cérium, le lithium et le bore.

3 - Système catalytique selon la revendication 2, caractérisé par le fait que chacun des dopants est présent  
35 jusqu'à 1% en poids (calculé en tant qu'élément) du système catalytique (métaux actifs sous forme d'oxydes + support).

4 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le support est essentiellement constitué par un mélange d'alumine et d'aluminate de calcium dans un rapport pondéral alumine/aluminate de calcium allant de 2/1 à 6/1.

5 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le support comprend au moins un agent porogène choisi notamment parmi les celluloses et les alkyl- et hydroxyalkyl celluloses, telles que la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, et les alcools polyvinyliques, ledit (ou lesdits) agent(s) étant présent(s) à raison de 0,1 - 3% en poids par rapport aux substances formant le support proprement dit.

6 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'il se présente sous la forme d'éléments façonnés de support, imprégnés par les oxydes des métaux actifs, et, le cas échéant, des dopants, ces éléments façonnés étant notamment des granules, extrudats, pastilles ou boulettes de dimension comprise entre environ 0,5 et 10 mm, la résistance à l'écrasement du système catalytique le cas échéant dopé étant comprise entre 40 et 80 N/mm.

7 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le support est obtenu par mélange intime du (ou des) ingrédient(s) qui le constitue(nt) avec de l'eau dans un rapport pondéral de 0,5/1 à 1,5/1, le cas échéant avec au moins un agent porogène en solution aqueuse ; mise en forme par extrusion ; séchages successifs des éléments façonnés, puis calcination séquentielle ; et que le système catalytique final, éventuellement dopé, est obtenu par trempage du support dans une solution aqueuse contenant un composé du nickel et/ou un composé du cobalt, un composé du lanthane et/ou, le cas échéant, un composé du cuivre, et/ou un composé du cérium et/ou un composé du lithium et/ou un composé du bore, la teneur de ces composés, décomposables en oxydes par chauffage, étant ajustée selon la teneur finale souhaitée en les divers métaux

actifs ou dopants ; le cas échéant égouttage, séchage du support, calcination puis à nouveau trempage du support dans ladite solution ; égouttage, séchage du support ainsi imprégné ; et calcination.

5                   8 - Procédé de traitement par voie catalytique d'un effluent contenant un halogène oxydant sous forme d'hypohalogénite, caractérisé par le fait qu'on fait passer l'effluent préalablement préchauffé à une température comprise entre 50 et 90°C, sur un lit fixe du catalyseur tel que défini à l'une  
10 des revendications 1 à 7.

                  9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que l'on traite un effluent provenant de l'abattage à la soude de gaz chlorés tels que  $\text{Cl}_2$ , ou un effluent émis lors des opérations de filtration et de lavage  
15 d'hypochlorites solides ou de chloroisocyanurates, ledit effluent pouvant contenir une teneur en  $\text{Cl}^+$  allant jusqu'à 20 000 ppm et présentant un pH supérieur à 9.

                  10 - Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé par le fait que l'on fait passer l'effluent sur  
20 le lit de catalyseur à une vitesse spatiale horaire comprise entre 1 et 30  $\text{h}^{-1}$ .

Fig. 1

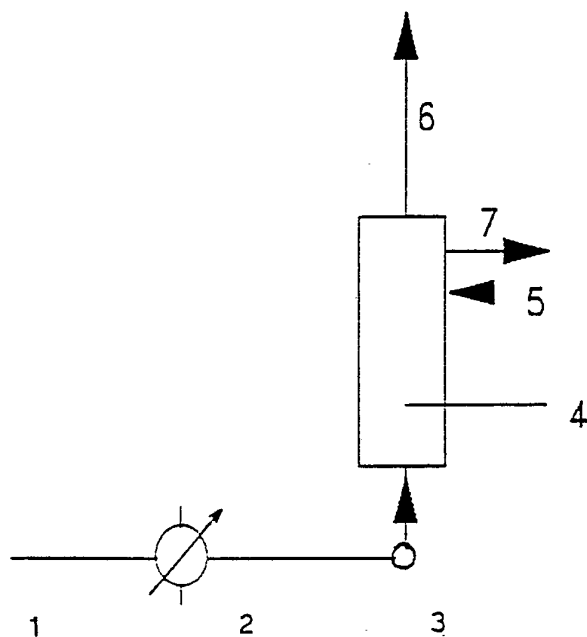


Fig. 5

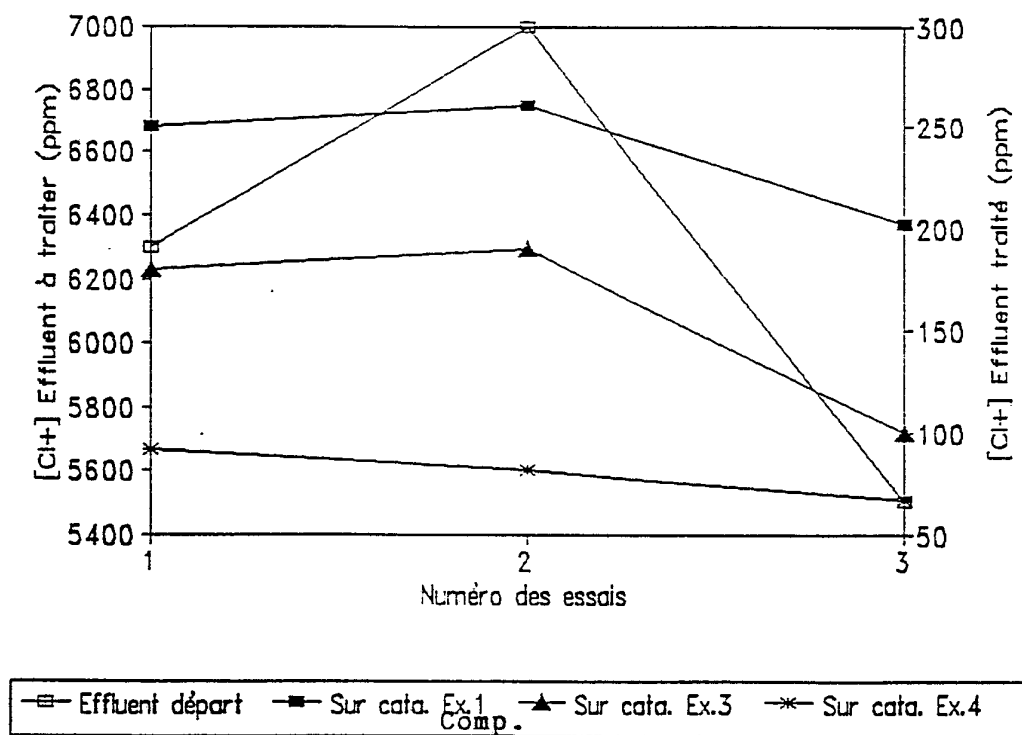
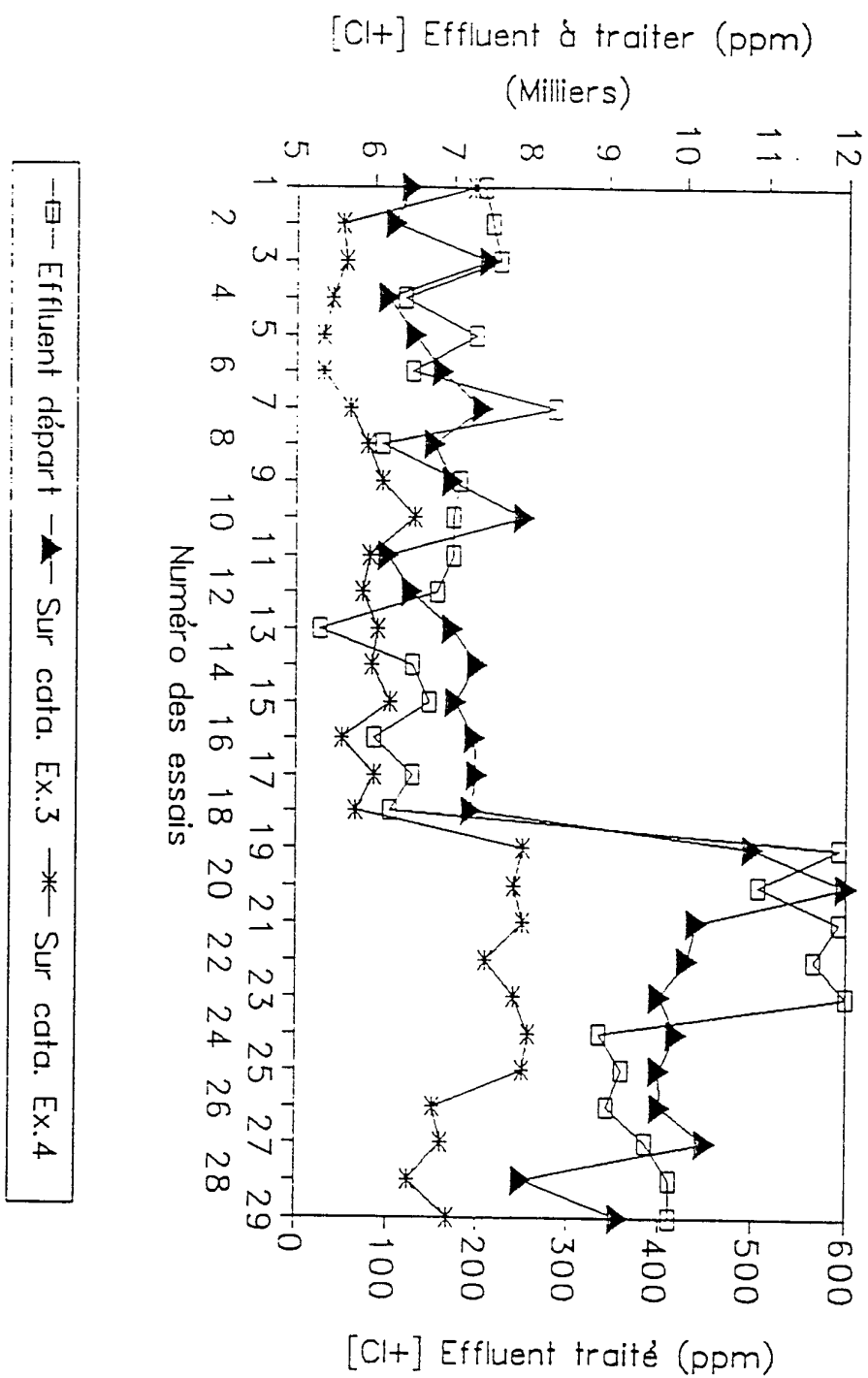


Fig. 2



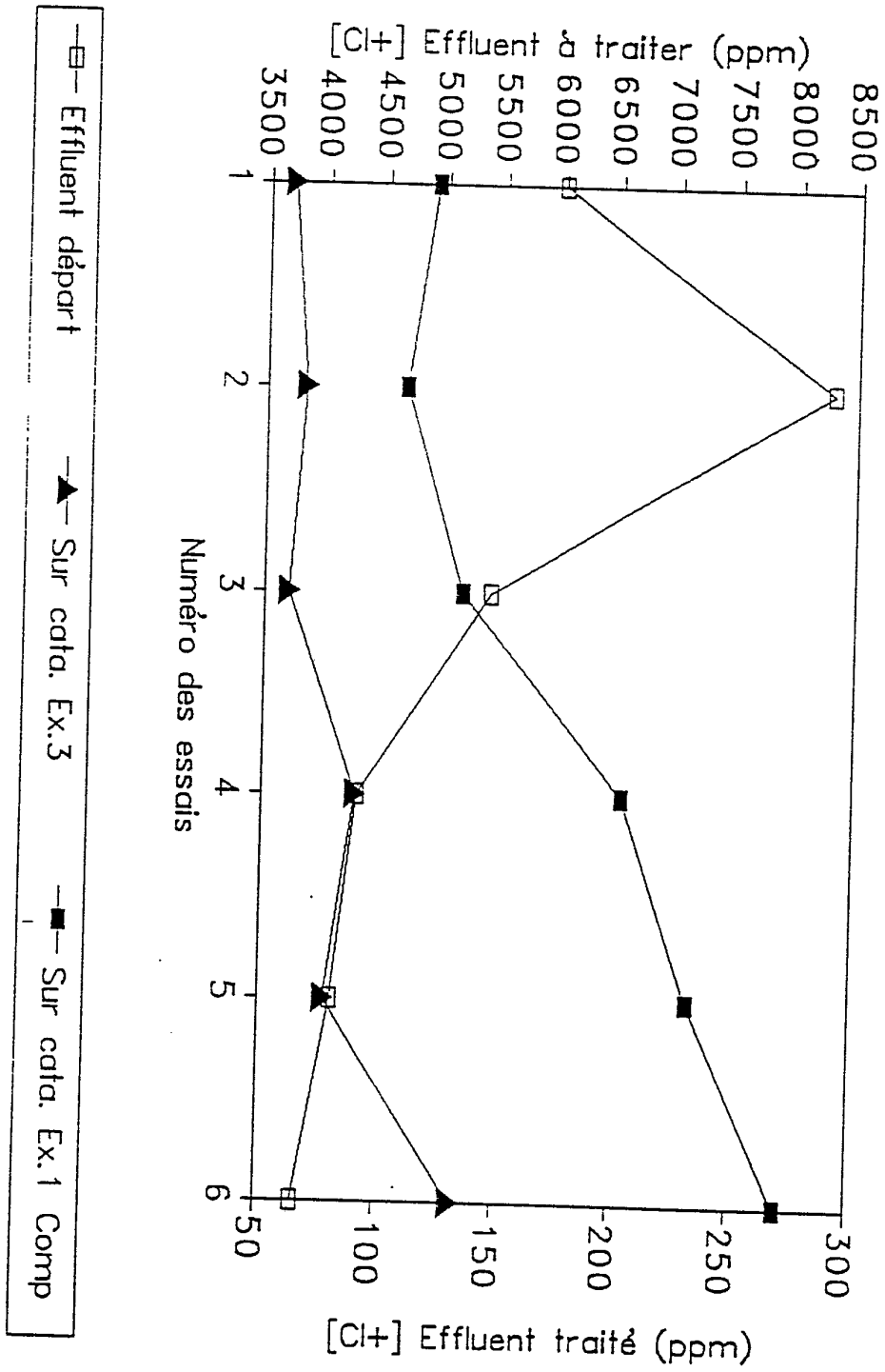
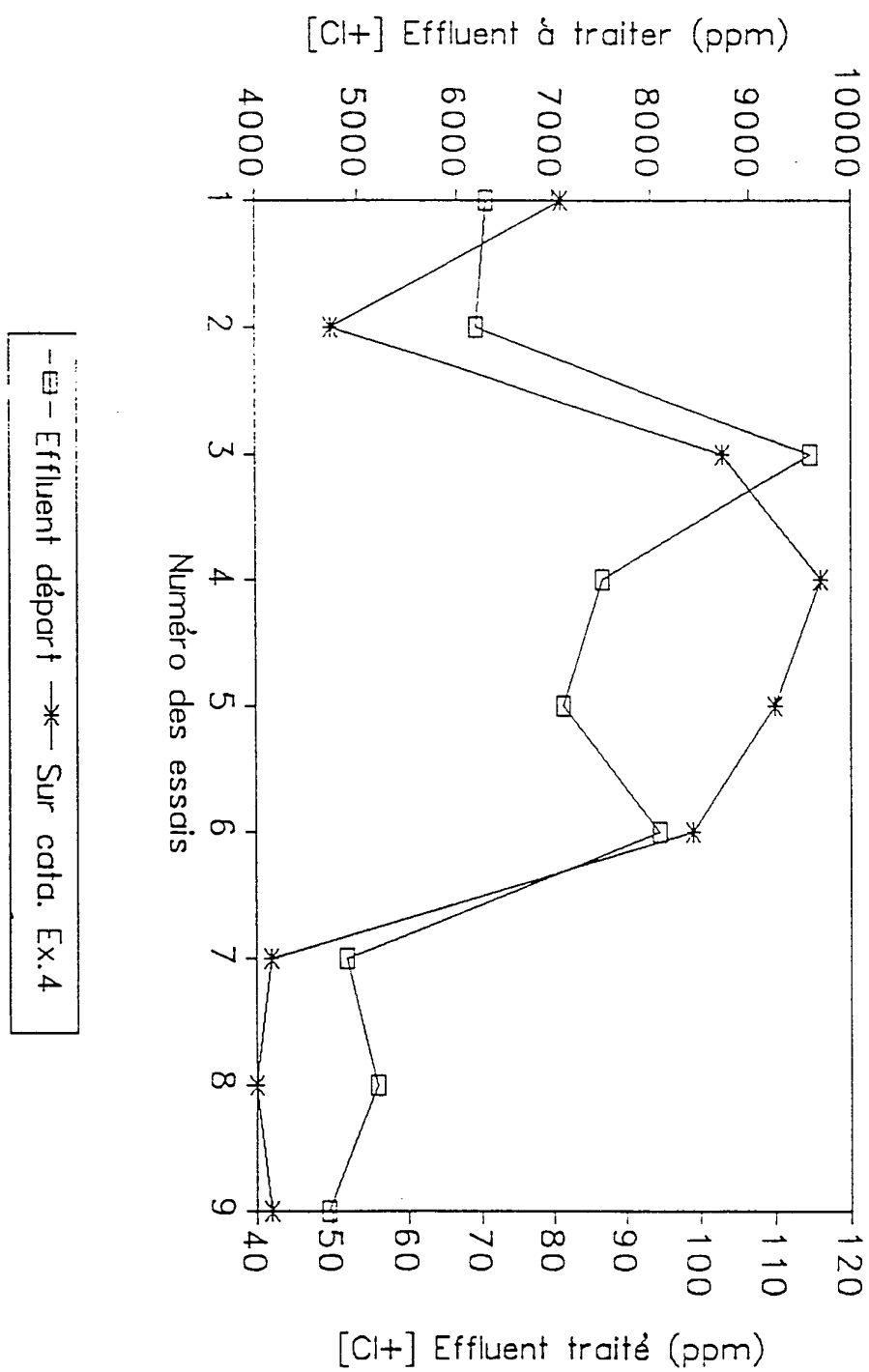


Fig. 3



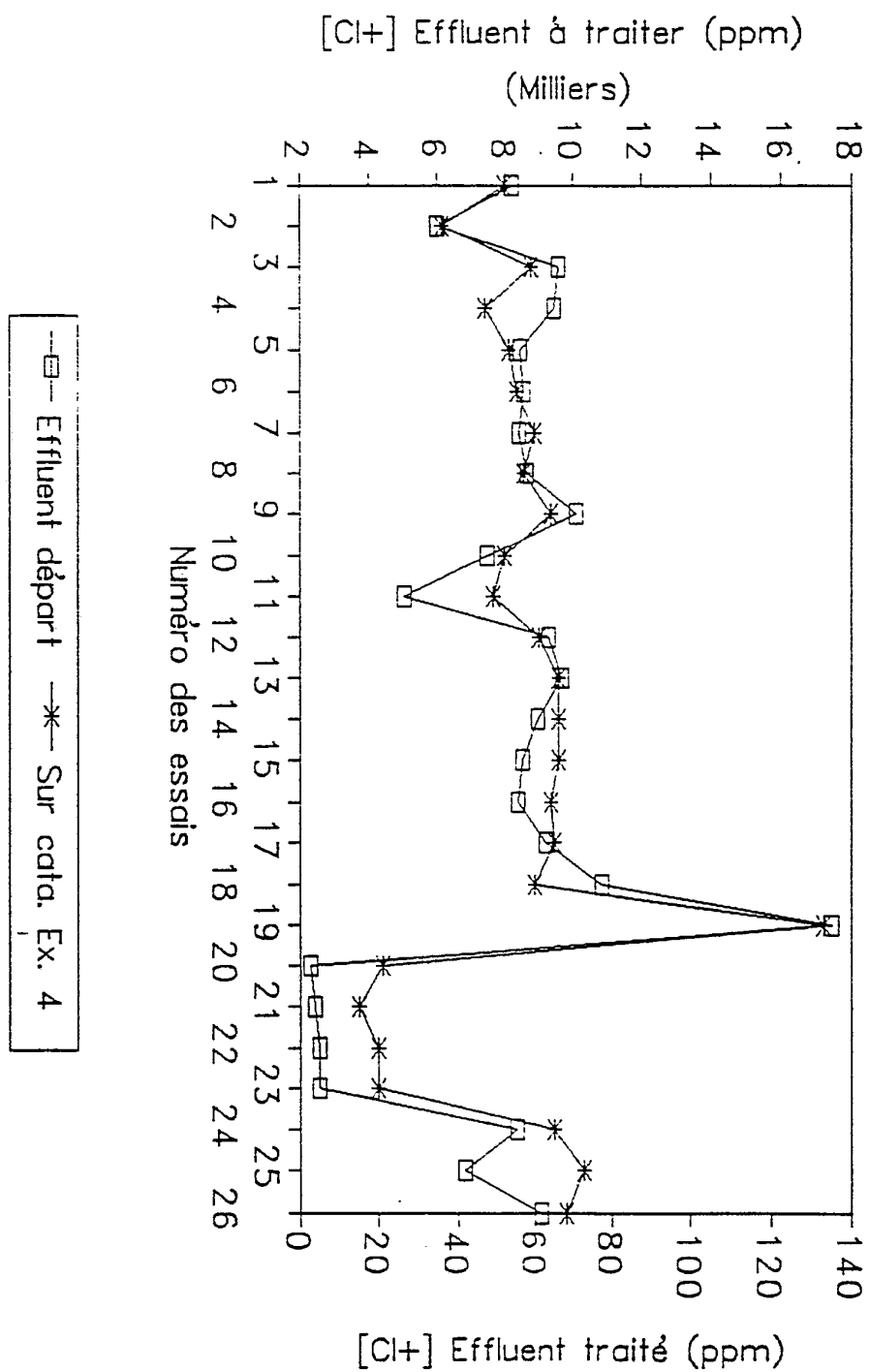
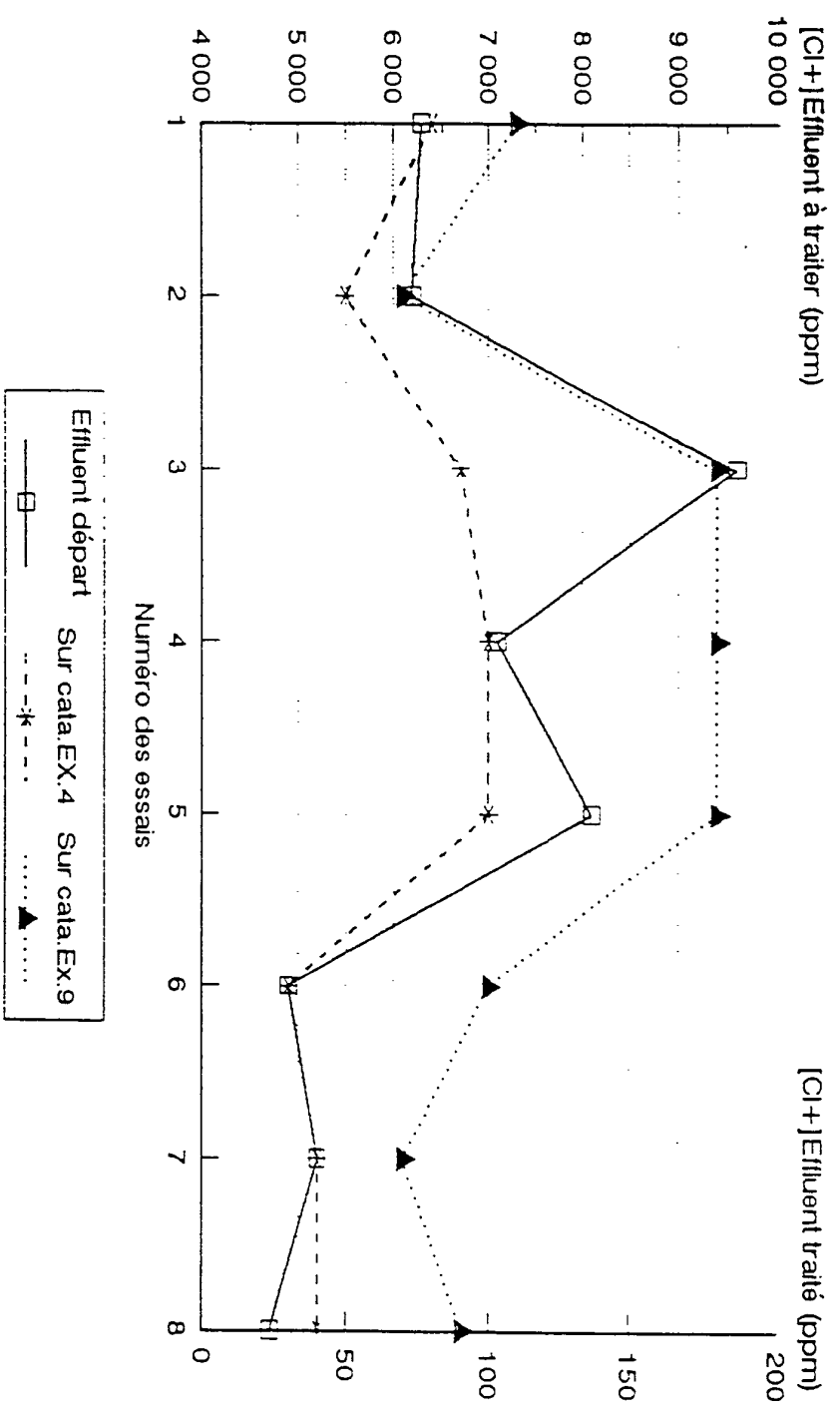


Fig. 6

Fig. 7





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 4378  
BE 9300361

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                              | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                                     | Revendication<br>concernée                                                                                                                                                                                                                                                  | CLASSEMENT DE LA<br>DEMANDE (Int.Cl.5)       |
| X                                                                                                                                                                                                                                      | EP-A-0 082 915 (THE DOW CHEMICAL COMPANY)<br>* page 3, ligne 23 - page 6, ligne 22 *<br>* page 8, ligne 5 - ligne 28 *<br>---          | 1,4,6,9                                                                                                                                                                                                                                                                     | C02F1/72                                     |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                    | EP-A-0 211 530 (IMPERIAL CHEMICAL<br>INDUSTRIES)<br>* page 3, ligne 6 - ligne 33 *<br>* page 5, ligne 30 - page 6, ligne 30 *<br>----- | 1-8                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                              |
|                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                             | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int.Cl.5) |
|                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                             | C02F                                         |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                        | Examineur                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                              |
| 8 Novembre 1993                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                        | GONZALEZ ARIAS, M                                                                                                                                                                                                                                                           |                                              |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                              |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                                                        | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la<br>date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                              |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 4378  
BE 9300361

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

08-11-1993

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| EP-A-0082915                                    | 06-07-83               | US-A- 4430315                           | 07-02-84               |
|                                                 |                        | AU-B- 537687                            | 05-07-84               |
|                                                 |                        | AU-A- 8117782                           | 18-08-83               |
|                                                 |                        | CA-A- 1180317                           | 01-01-85               |
|                                                 |                        | JP-A- 58115002                          | 08-07-83               |
|                                                 |                        | US-A- 4442227                           | 10-04-84               |
| -----                                           |                        |                                         |                        |
| EP-A-0211530                                    | 25-02-87               | AU-B- 587478                            | 17-08-89               |
|                                                 |                        | AU-A- 6047286                           | 05-02-87               |
|                                                 |                        | CA-A- 1269361                           | 22-05-90               |
|                                                 |                        | DE-A- 3686533                           | 01-10-92               |
|                                                 |                        | JP-A- 62033544                          | 13-02-87               |
|                                                 |                        | US-A- 4732688                           | 22-03-88               |
| -----                                           |                        |                                         |                        |