

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Februar 2012 (16.02.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/019587 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 11/02 (2006.01) *C01B 11/10* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2011/001527
- (22) Internationales Anmeldedatum:
29. Juli 2011 (29.07.2011)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2010 034 392.7
13. August 2010 (13.08.2010) DE
- (72) Erfinder; und
- (71) Anmelder : KHALAF, Hosni [DE/DE]; Denecken Heide 5, 30900 Wedemark (DE).
- (74) Anwalt: LINS, Martina; Gramm, Lins & Partner GbR, Theodor-Heuss-Strasse 1, 38122 Braunschweig (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,

NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindenerklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: STABILIZED CHLORITE REAGENT AND SOLID MIXTURE PRODUCED THEREWITH FOR CLO₂ GENERATION

(54) Bezeichnung : STABILISIERTES CHLORIT-REAGENZ UND DAMIT HERGESTELLTE FESTSTOFFMISCHUNG FÜR DIE CIO₂-ERZEUGUNG

(57) Abstract: The invention relates to a chlorite reagent stabilized within a solid mixture with finely divided inorganic oxide particles and a strong base, and to a solid mixture formed with this reagent by mixing for direct generation of chlorine dioxide when the dry mixture is contacted with water. The chlorite reagent can be used with any chlorite-based process for chlorine dioxide preparation proceeding from solids which react in conjunction with water to give the desired chlorine dioxide product.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein innerhalb einer Feststoffmischung mit hochdispersen anorganisch-oxidischen Teilchen und einer starken Base stabilisiertes Chlorit-Reagenz sowie eine mit diesem Reagenz durch Vermischen gebildete Feststoffmischung zur unmittelbaren Erzeugung von Chlordioxid bei Inkontaktbringen der trockenen Mischung mit Wasser. Das Chlorit-Reagenz kann mit jedem Chlorit-basierten Verfahren zur Chlordioxidherstellung verwendet werden, das von Feststoffen ausgeht, die in Verbindung mit Wasser zu dem gewünschten Chlordioxid-Produkt reagieren.



WO 2012/019587 A1

Stabilisiertes Chlorit-Reagenz und damit hergestellte Feststoffmischung für die ClO_2 -Erzeugung

Die Erfindung betrifft ein stabilisiertes Chlorit-Reagenz in Form einer Feststoffmischung, die wenigstens ein Chlorit enthält. Ferner betrifft die Erfindung eine mit dem stabilisierten Reagenz durch Vermischen gebildete Feststoffmischung zur Erzeugung von Chlordioxid bei Inkontaktbringen der trockenen Mischung mit Wasser.

Chlordioxid (ClO_2) ist eine bei Raumtemperatur gasförmige, chemische Verbindung, die zum Bleichen und Desinfizieren sowie allgemein als Oxidationsmittel verwendet werden kann. Da Chlordioxid unter bestimmten Bedingungen explodieren kann, wird es - oft anstelle von Chlor - vor Ort frisch hergestellt. Hierfür haben sich verschiedene Verfahren etabliert.

Die Darstellungsverfahren gehen entweder von Chlorat (ClO_3^-) oder Chlorit (ClO_2^-) aus. Produkte höherer Reinheit erhält man mit Chlorit, das als Chlordioxid-Precursor betrachtet werden kann. Die vorliegende Erfindung beschäftigt sich speziell mit Verfahren für die Wasseraufbereitung, die Chlorit als Ausgangsstoff verwenden. Dabei sollen besonders solche Verfahren im Vordergrund stehen, die eine direkte Wasseraufbereitung ermöglichen, d.h. die Zugabe der Chlordioxid-Lösung oder des trockenen Mittels direkt zu dem zu behandelnden Wasser.

Die Gewinnung von Chlordioxid aus Chlorit erfolgt generell mit Oxidationsmitteln und/oder mit Säure oder Säureanhydriden. Um Nebenprodukte zu minimieren und die Explosionsgefahr zu verringern, werden die Reagenzien in technischen Anlagen unter kontrollierten Bedingungen zudosiert. Diese Verfahren sind aufwändig in der Handhabung und können beispielsweise für die Wasserbehandlung

im kleinen Maßstab oder an entlegenen Orten ökonomisch und praktisch nicht sinnvoll eingesetzt werden. Man ist daher seit langer Zeit bemüht, Verfahren für die Chlordioxidherzeugung aus stabilen, lagerfähigen Vorstufen zu entwickeln, bei denen Reagenzien in fester Form eingesetzt werden, ohne dass eine aufwändige verfahrenstechnische Maßnahme erforderlich wäre.

Die US 2,071,091 A (Mathieson) beschreibt eine trockene Zusammensetzung aus Chlorit und fester Säure, z. B. Natriumsilicofluorid, Borsäure, sauren Phosphaten oder Sulfaten als fungicide und bactericide Mittel in der Wäscherei. Diese trockenen Zusammensetzungen sind nicht sehr lagerstabil. Es wird fortlaufend wenig ClO_2 aus ihnen entwickelt.

Die US 2,482,891 (Mathieson) beschreibt eine zum Bleichen verwendete Zusammensetzung. Dabei handelt es sich um eine feste Zusammensetzung aus einem Chlorit, einem Säureanhydrid und einem Verdünnungsmittel in Form eines anorganischen Salzes wie z. B. Natriumcarbonat, Natriumphosphat oder dergleichen. Als Trockenmittel kann Natriummonooxid vorhanden sein. Die als Verdünnungsmittel angegebenen Salze und die Reagenzien können die Entwicklung von Chlordioxid nicht verhindern, die Handhabung dieser Mittel ist gefährlich.

Die EP 694 14 616 T2 (Southwest Research Inst) beschreibt eine Zusammensetzung zur Erzeugung von ClO_2 , bei der Chlorit einerseits und ein Anhydrid andererseits in zwei getrennten unverträglichen Phasen vorliegen. Die Phasen werden innig vermischt, die Reaktion setzt jedoch erst bei Inkontaktbringen mit Wasserdampf ein. Die Reagenzien sind für einfache Anwendungen zu kostspielig und für die direkte Wasseraufbereitung nicht geeignet.

Die US 4,547,381 A (Rio Linda) beschreibt eine ausschließlich aus trockenen Grundsubstanzen hergestellte trockene Zusammensetzung für die Erzeugung gasförmigen Chlordioxids, die ein Chlorit, ein inertes Verdünnungsmilieu, z. B. Diatomeenerde, und ein trockenes Reagens, das mit Chlorit zusammen Chlordioxid erzeugt, enthält. Das trockene Reagens für die Reaktion mit Chlorit ist entweder eine Säure oder ein Oxidationsmittel. Die trockene Mischung gibt kontinuierlich Chlordioxid ab. Es ist vorgesehen, dass die Mischung vor Benutzung aus trockenen Stoffen frisch hergestellt wird und dass das ClO_2 , beispielsweise mit einem Argon-Strom, ausgetrieben wird. Lagerfähige Reagenzien stellt die US 4,547,381 A nicht bereit.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine längere Zeit lagerfähige Trockenmischung zur Verfügung zu stellen, die für die direkte Erzeugung von Chlordioxid nur bei Kontakt mit Wasser geeignet ist und die Nachteile im Stand der Technik vermeidet. Insbesondere soll das gesuchte Gemisch chemisch stabil, lagerfähig und ohne Schutzgas handhabbar sein. Es soll als Pulver ein gutes Freifließverhalten aufweisen und im Wesentlichen ohne Entmischungsneigung dosierbar sein. Weiterhin soll die Mischung möglichst kompaktierbar und damit zu Tabletten oder dergleichen portionierbar sein, und sie soll gegen höhere Temperaturen beständig sein, um in heißen Klimazonen verwendet werden zu können.

Diese Aufgabe wird mit dem stabilisierten Chlorit-Reagenz nach Anspruch 1 und der dieses Chlorit-Reagenz enthaltenden Feststoffmischung nach Anspruch 7 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung wurde gefunden, dass ein festes, trockenes Chlorit in einer Mischung mit einer festen

Broensted-Base und einem hochdispersen Trennmittel aus nanoskaligen anorganisch-oxidischen Teilchen mit einer BET-Oberfläche zwischen 20 und 600 m²/g hervorragend stabilisiert werden kann.

5

Unter "nanoskaligen" Partikeln werden im Allgemeinen Partikel ab wenigen Nanometern und bis zu 500 nm mittlerem Durchmesser verstanden. Dies bezieht sich auf die Größe der Kristallit-Agglomerate bzw. der Agglomerate aus oxidischen Ketten bei poly-

10

kondensierenden, d.h. kettenbildenden Sauerstoffsäuren.

Die oxidischen Teilchen des Trennmittels haben dabei vorzugsweise mittlere Durchmesser zwischen 5 nm und 40 nm, weiter vorzugsweise zwischen 5 nm und 100 nm, besonders bevorzugt zwischen 7 nm

15

und 40 nm. Die BET-Oberflächen liegen erfindungsgemäß zwischen 20 und 600 m²/g und in bevorzugter Ausführungsform zwischen 150 und 600 m²/g.

Unter "anorganisch-oxidischen Teilchen" werden solche verstanden, die aus einer Struktur aus Metall- oder Halbmetalloxiden bestehen, wobei anstelle oxidischen Sauerstoffs auch in mehr oder weniger ausgeprägtem Maße OH-Gruppen vorhanden sein können. Im Rahmen dieser Erfindung sollen zu den anorganisch-oxidischen Teilchen auch modifizierte Teilchen zählen, bei denen beispielsweise

20

25

30

In bevorzugter Ausführungsform bestehen die anorganisch-oxidischen Teilchen des Trennmittels aus nanoskaligen Teilchen hochdispers gewonnener ganz oder teilweise kondensierter Metakieselsäure oder Polykieselsäure, weiter bevorzugt aus pyrogenem Siliciumdioxid, welches häufig auch als "pyrogene Kieselsäure" bezeichnet wird. Das Siliciumdioxid kann chemisch modifiziert sein.

Das bei der Erfindung besonders bevorzugt verwendete pyrogene Siliciumdioxid (z. B. Aerosil®, Degussa) wird durch Flammenhydrolyse von gasförmigem Siliciumtetrachlorid erhalten und fällt als extrem feinteiliges Pulver an. Pyrogenes Siliciumdioxid ist bei trockener Lagerung fast wasserfrei. Der SiO₂-Gehalt liegt bei über 99,5 %. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche treten im Kontakt mit anderen Stoffen vermehrt elektrophysikalische und elektrochemische Grenzflächenphänomene auf.

Die Behandlung von pulverigem Natriumchlorit mit beispielsweise pyrogenem Siliciumdioxid führt zu spontaner und angeregter Chlordioxid-erzeugung. Hochdisperses Siliciumdioxid kann demnach allein nicht für die Verbesserung der Fließfähigkeit und Lagerstabilität von Natriumchlorit eingesetzt werden. Ohne Zusatz einer starken Base wird auch die Reaktion zwischen Chlorit und anderen Bestandteilen, die der Mischung noch zugesetzt werden, nicht verhindert, sondern durch hochdisperse oxidisch/hydroxidische Mineralien sogar noch beschleunigt.

Erst die Kombination der nanoskaligen anorganisch-oxidischen Teilchen mit der Brønsted-Base führt zu einem Trennmittel, das das Chlorit wirksam stabilisiert und ein stabilisiertes, lagerfähiges und gut handhabbares Chlorit-Reagenz ergibt.

Es wurde beobachtet, dass sich das Volumen einer Mischung aus

pyrogenem Siliziumdioxid und einer Broensted-Base, nämlich einem Alkalihydroxid, verglichen mit der Summe der Einzelvolumina der Komponenten vergrößert. Hieraus kann womöglich geschlossen werden, dass durch grenzflächenphysikalische Phänomene, die die Oberflächenladung der oxidischen Agglomerate beeinflussen, eine negativ geladene Schutzhülle um die Chlorit-Teilchen entsteht. Beispielsweise könnte angenommen werden, dass durch die Broensted-Base Protonen aus OH-Gruppen an der Oberfläche der anorganischen Teilchen abgezogen werden, bzw. deren Anlagerung unter teilweiser negativer Aufladung der Oberfläche verhindert wird. Die negative Aufladung der nanodispersen Teilchen bewirkt eine gegenseitige Abstoßung zwischen allen Teilchen einschließlich der Chlorit-Ionen, was die Volumenvergrößerung erklären könnte.

Speziell für das System Siliciumdioxid gesprochen befinden sich Siloxan- und Silanol-Gruppen an der Oberfläche der Teilchen. Die Silanol-Gruppen haben einen amphotären Charakter. Der isoelektrische Punkt solcher Silanol-Gruppen liegt im Bereich 1 bis 3. Basenzugabe bewirkt eine Deprotonierung der Silanol-Gruppen, die sich infolge dessen negativ aufladen. Die hierdurch bedingte gegenseitige Abstoßung der Siliciumdioxidpartikel hemmt die Bildung von großen Agglomeraten. Die Partikel reagieren nicht mehr sauer. Somit können sie keine Protonen an die Chloritionen abgeben. Eine Bildung von chloriger Säure, die zu Chlordioxid disproportionieren kann, ist unterbunden.

Zwar ist aus der DE 10 2006 034 456 A1 (Lödige) bereits ein Verfahren zur Stabilisierung reaktiver Stoffe bekannt, wobei eine Lösung des Stoffes mit Kieselgur oder einem anderen porösen inerten Träger (Diatomeenerde, Molekularsieb) vermischt und verknetet wird. Das Trägermaterial wird mit der Lösung des reaktiven Stoffes getränkt, wodurch dieser in der Struktur geschützt werden soll. Die-

se Systeme können jedoch ihr Volumen nicht erweitern und die durch Imprägnieren aufgebrauchten Bestandteile nicht rundum schützen. Die Lagerstabilität eines so geschützten Chlorit-Reagenzes ist daher geringer als bei der Erfindung. Die Schwerlöslichkeit des Trägermaterials im Wasser erfordert eine nachhaltige Filtration bzw. Dekantieren.

Innerhalb des stabilisierten Chlorit-Reagenzes kann das Chlorit vorzugsweise ein Alkali- oder Erdalkali-Chlorit sein, besonders bevorzugt ein Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesium-Chlorit.

Die Broensted-Base ist bevorzugt ein stark basisches Hydroxid, insbesondere ein Alkalihydroxid. In besonders bevorzugter Ausführungsform werden Natriumhydroxid (NaOH) und/oder Kaliumhydroxid (KOH) verwendet.

Um eine Chlordioxid-Bildung aus dem stabilisierten Chlorit-Reagenz zu unterbinden, ist eine Mindestmenge an Base erforderlich, die bei ca. 1 bis 10 Milliäquivalent (Millimol/Wertigkeit der Base) je Gramm Chlorit liegt. Je Gramm oxidische Teilchen sind in dem Chlorit-Reagenz weiterhin vorzugsweise 100 bis 1000 mMol Chlorit vorhanden.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform besitzen die Chlorit-Teilchen und die Basenteilchen innerhalb der Chlorit-Reagenz-Mischung eine ähnliche Teilchengröße im Rahmen $\pm$ einer Zehnerpotenz des mittleren Teilchendurchmessers. Diese untereinander ähnliche Teilchengröße kann beispielsweise durch gemeinsames Vermahlen von Chlorit und Base oder von Chlorit, Base und oxidischen Teilchen herbeigeführt werden, oder es werden Ausgangsteilchen von ähnlichem Pulverisierungsgrad verwendet.

Ein zweiter Aspekt der Erfindung besteht darin, mit Hilfe des oben beschriebenen stabilisierten Chlorit-Reagenzs eine Feststoffmischung zur Erzeugung von Chlordioxid bei Inkontaktbringen der trockenen Mischung mit Wasser bereitzustellen.

5

Die erfindungsgemäße Feststoffmischung enthält das zuvor beschriebene stabilisierte Chlorit-Reagenz sowie weitere trockene Feststoffe, die mit dem Chlorit und Wasser unter Freisetzung von Chlordioxid reagieren.

10

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass das Chlorit-Reagenz sowohl mit Oxidationsmitteln als auch Säuren kompatibel ist, ohne dass spontan Chlordioxid entstünde. Vielmehr erhält man eine äußerst lagerstabile und gut zu handhabende Feststoffmischung. Komplizierte Mehrkomponentensysteme, Mehrphasensysteme oder das Vermischen verschiedener Pulver vor Ort ist nicht mehr erforderlich.

15

20

Die Erklärungen für die erstaunlich gute Lagerstabilität der chemisch-inkompatiblen Bestandteile in diesem System sind vielfältig. Am plausibelsten ist die Bildung einer negativ geladenen monopartikulären Trennmittelschicht - vorzugsweise einer Siliziumdioxidschicht - um die Pulverteilchen der Bestandteile der Feststoffmischung, was mit abstoßenden elektrischen Kräften verbunden ist. Diese verhindern eine direkte Berührung der Bestandteile. Die beobachtete Volumenvergrößerung ist so ebenfalls erklärbar. Die chemische Stabilität der Systeme wird also vermutlich in erster Linie durch Umhüllen der Reaktanten mit den partiell negativ geladenen Oberflächen des Trennmittels bewirkt. Das teilweise negativ aufgeladene Trennmittel wirkt dabei als eine Art "Schutzkolloid".

25

30

Überraschenderweise sind sogar Mischungen, die neben Chlorit und

Oxidationsmittel noch Säure, saures Salz oder Säureanhydrid zur pH-Regulierung und/oder ein Redoxsystem aus Oxidationsmittel und Redoxinitiator oder -Reduktionsmittel enthalten, stabil. Letztlich kann die Feststoffmischung neben dem stabilisierten Chlorit-Reagenz jede Reagenzienmischung aus Feststoffen beinhalten, die mit dem Chlorit ein reaktionsfähiges System zur Chlordioxid-Bildung ergibt. Die Mischungen sind über lange Zeit - gemessen wurden Zeiträume von wenigstens einem Vierteljahr - lagerstabil. In dieser Zeit konnte keine freie Chlordioxid-Entwicklung nachgewiesen werden.

Bevorzugt wird für die nanoskaligen Teilchen auch in der erfindungsgemäßen Feststoffmischung pyrogenes Siliciumdioxid verwendet. Das Siliciumdioxid und allgemein die nanoskaligen Teilchen finden sich zwischen den einzelnen Pulverpartikeln des Chlordioxid-Donator-Pulvers (*pulveres mixti*), bzw. der das Chlorit-Reagenz enthaltenden Feststoffmischung, umhüllen und trennen die Bestandteile. Die ansonsten inkompatiblen Stoffe, die sofort miteinander reagieren würden, können so separiert werden. Durch das Trennmittel wird verhindert, dass sich die Reaktanten der Feststoffmischung berühren. Die trockenen Bestandteile bleiben daher nebeneinander in derselben Mischung lagerstabil. Die nanoskaligen Teilchen wirken auch als Trockenmittel und binden evtl. an den Bestandteilen anhaftende Feuchtigkeit. Die hygroskopischen Bestandteile, die zur Verklumpung neigen, werden hierdurch aufgelockert. Überraschenderweise konnte bei diesem Gleichgewichtsvorgang keine Chlordioxid-Bildung beobachtet werden.

Die Feststoffmischung besitzt als Pulver eine gute Freifließfähigkeit.

Um aus der Feststoffmischung eine Chlordioxid-Lösung zu produzieren, wird die Feststoffmischung nur mit Wasser versetzt oder in

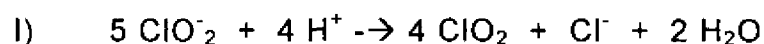
Wasser einrieseln gelassen. Es kann sich dabei direkt um das zu behandelnde Wasser handeln, oder es wird zunächst eine Lösung aus einer bestimmten Menge Wasser und der Feststoffmischung hergestellt und diese Lösung wird danach dem zu behandelnden Wasser zugesetzt oder sonst in an sich bekannter Art und Weise als Chlordioxid-Reagenz verwendet.

Hervorzuheben ist, dass die Feststoffmischung bei Zusatz von Wasser viel reaktiver ist, d.h. schneller reagiert, als bei Zugabe einer entsprechenden Menge der für die Reaktion erforderlichen Ausgangsreagenzien allein. Dies ist bedingt durch katalytische Oberflächeneffekte des hochdispersen Trennmittels. Die Trennmitteloberfläche nimmt durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse an der Reaktion teil und verändert so die Kinetik in Richtung einer Reaktionsbeschleunigung.

In bevorzugten Ausführungsformen enthält die Feststoffmischung für die Chlordioxid-Erzeugung neben dem Chlorit-Reagenz wenigstens eine Säure, wenigstens ein Säureanhydrid und/oder wenigstens ein Oxidationsmittel, Reduktionsmittel oder Redox-System, jeweils in fester Form und gegebenenfalls Zusatz und Hilfsstoffe.

Es können alle bekannten Feststoffsysteme, die Chlordioxid aus Feststoffen mit Wasser freisetzen können, für die Feststoffmischung nach der Erfindung genutzt werden. Selbst wenn das Wasser für die eigentliche Chlordioxidbildung nicht benötigt würde, kann es als Lösungsmittel dienen, um die in der Feststoffmischung wirkungsvoll separierten Bestandteile für die Reaktion zueinander zu bringen.

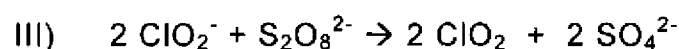
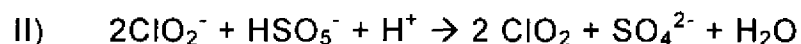
Das Chlorit-Säure-Verfahren lässt sich allgemein durch folgende Gleichung beschreiben:



Es lässt sich auch mit trockenen, beispielsweise anorganischen oder organischen Säuren oder mit trockenen Säureanhydriden, die bei Kontakt mit Wasser sofort in die Säuren umgewandelt werden, durchführen. Geeignet sind als Säuren z. B. Natriumhydrogensulfat, Zitronensäure oder Oxalsäure, als Anhydride z. B. Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid. Bekannte Verfahren, die mit diesen Systemen arbeiten, lassen sich für die Erfindung sehr einfach nutzen, indem lediglich das Chlorit als stabilisiertes Chlorit-Reagenz - wie oben beschrieben - eingesetzt wird. Alle Komponenten bilden dann gemeinsam eine Feststoffmischung nach dieser Erfindung.

Weiterhin sind zahlreiche Reaktionssysteme für die Herstellung von Chlordioxid aus Chlorit mit Oxidationsmitteln bekannt. Hiervon können alle die Verfahren genutzt werden, die von Oxidationsmitteln in Feststoffform ausgehen.

Die deutsche Trinkwasserverordnung regelt in § 11 in Verbindung mit der Substanzliste des Bundesministeriums für Gesundheit, welche Substanzen und Verfahren für die Trinkwasserdesinfektion zugelassen sind. Hierunter ist unter anderem die Herstellung von Chlordioxid aus Peroxomonosulfat und Peroxodisulfat gemäß folgender Gleichungen:



Dabei entsteht lediglich Sulfat, das auch natürlich in Trinkwasser vorkommt. Die Reaktion III findet im Gegensatz zu Reaktion II langsam statt, wird jedoch - wie oben beschrieben - durch das neue Chlorit-Reagenz beschleunigt.

In der Feststoffmischung kann weiterhin vorzugsweise wenigstens ein zusätzliches Salz vorhanden sein, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe: Salze mit Anionen oder Kationen, die in Bestandteilen der Feststoffgrundmischung oder des Chlorit-Reagenzes vorkommen, Reduktionsmittel, insbesondere innerhalb von Redoxsystemen mit im Überschuss vorhandenen Oxidationsmitteln, Redox-Katalysatoren, Redox-Initiatoren (an der Redoxreaktion beteiligte Reaktionsauslöser), pH-regulierende saure oder basische Salze, puffernde Salze und Salzmischungen. Das zusätzliche Salz kann als Zusatzstoff angesehen werden.

Die Zusatzstoffe sind in der Regel dazu vorgesehen, die chemische Kinetik der Chlordioxid erzeugenden Reaktion zu beeinflussen. Zusatzstoffe können auch eine stabilisierende Wirkung besitzen, es können auch zusätzliche Desinfektionsmittel als Zusatzstoffe (z. B. Erdalkalihypochlorit, oder chlor- bzw. brombildende Stoffe) in das Chlordioxid-Erzeugungssystem integriert werden. Dies ist möglich, da alle Inhaltsstoffe durch das Trennmittel separiert und geschützt in der Mischung vorliegen.

Weiterhin kann die Feststoffmischung vorzugsweise zusätzlich Hilfsstoffe enthalten. Als Hilfsstoffe kommen beispielsweise anorganische Pigmente oder Farbstoffe in Frage, die z.B. die Behandlung des Wassers mit der Feststoffmischung oder die Feststoffmischung selber kenntlich machen.

Als besonders vorteilhaft wird es angesehen, wenn die Feststoffmischung neben dem Chlorit-Reagenz wenigstens ein Oxidationsmittel der Persulfat-Gruppe: Peroxomonosulfat (Triplesalz aus KHSO_5 , KHSO_4 und K_2SO_4) Peroxodisulfat, Erdalkalihypochlorit (als Halogen-Donator) enthält.

Die zu wählenden stöchiometrischen Verhältnisse sind dem Fachmann bekannt und für die Verwendung der Systeme im Rahmen dieser Erfindung nicht anders zu wählen als sonst.

5 Als besonders vorteilhaft wird es im Sinne dieser Erfindung angesehen, wenn alle Feststoffteilchen außer den nanoskaligen Teilchen eine ähnliche Teilchengröße im Rahmen $\pm$ einer Zehnerpotenz des mittleren Teilchendurchmessers besitzen. Die Partikel der einzelnen Bestandteile der Feststoffmischung nach dieser Erfindung weisen
10 nach ihrer Herstellung oder Zerkleinerung bei Lieferung als Grundstoff normalerweise eine unterschiedliche Korngröße und Form auf. Es ist vorteilhaft, wenn alle Bestandteile der Feststoffmischung - außer den nanoskaligen Teilchen - einen annähernd gleichen Zerkleinerungsgrad besitzen und gleichmäßig verteilt sind, was durch
15 den gleichen Zerkleinerungsgrad erleichtert wird. Durch die gleichmäßige Teilchengröße, bzw. den einigermaßen einheitlichen Teilchendurchmesser, wird eine bessere Dosiergenauigkeit gewährleistet. Das Trennmittel verhindert das Zusammenklumpen der Bestandteile.

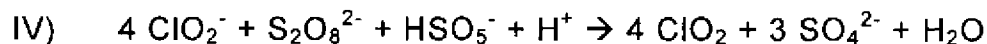
20 Die erfindungsgemäße Feststoffmischung kann als loses Pulver eingesetzt werden und weist gute Fließeigenschaften und eine gute Stabilität gegen Entmischung auf. Es kann besonders vorteilhaft sein, das Pulver mit einem Trockengutdosierer einzusetzen. Die
25 Feststoffmischung wird dann beispielsweise mit Hilfe eines solchen Trockengutdosierers dem zu behandelnden Wasser direkt zugeetzt. An einem Ort, an dem häufig Chlordioxid benötigt wird, können mit Hilfe eines solchen Trockengutdosierers und Wasser stets frische wässrige Chlordioxid-Lösungen hergestellt werden.

30 Die erfindungsgemäßen Pulvermischungen lassen sich problemlos kompaktieren und tablettieren, so dass die Tabletten, Pellets, Gra-

nulate oder dergleichen eine einheitliche Zusammensetzung haben. Die Direktpressung bietet einige Vorteile gegenüber der Tablettierung nach vorausgegangener Granulierung. Es entfallen die Herstellung der Feuchtgranulate und die anschließende Wärmebelastung des Tablettiergutes durch Trocknung. Eine Feuchtgranulierung mit Wasser kann nicht angewandt werden, da eine Chlordioxidentwicklung unausweichlich wäre.

Im Einzelnen werden für die Erfindung folgende Reaktionssysteme als besonders vorteilhaft angesehen:

1.) Eine Feststoffmischung aus Natriumchlorit, pyrogenem Siliciumdioxid, Natriumhydroxid, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxomonosulfat und Natriumhydrogensulfat. Die Reaktion erfolgt nach der vereinfachten Gleichung:



Das stöchiometrische Verhältnis des Chlorits zu der Summe von Peroxodisulfat und Peroxomonosulfat muss optimal 2:1 sein.

Neben dem stabilisierten Chlorit-Reagenz, das vorzugsweise aus Natriumchlorit, pyrogenem Siliciumdioxid und Natriumhydroxid besteht, kann die Feststoffmischung in bevorzugten Ausführungsformen folgende Bestandteile enthalten:

2.) Natriumperoxodisulfat, Triplesalz und Natriumhydrogensulfat; (besonders für eine beschleunigte Chlordioxid-Bildung).

3.) Triplesalz, Natriumhydrogensulfat und Natriumchlorid; (zur Herstellung chlorhaltiger Chlordioxid-Lösungen).

4.) Natriumperoxodisulfat und Natriumpyrosulfit (Zusatzstoff mit Doppelfunktion: Schutz gegen zu früh entwickeltes Chlordioxid durch Reduktion desselben, Redox-Initiator für Natriumperoxodisulfat);

5

5.) Natriumhydrogensulfat (als feste anorganische Säure);

6.) Natriumhydrogensulfat und Calciumhypochlorit; (zur Herstellung chlorhaltiger Chlordioxid-Lösungen).

10

Und zur Herstellung bromhaltiger Chlordioxidlösungen:

7.) Kaliumbromid, Triplesalz und Natriumhydrogensulfat.

15

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, die ausschließlich zur Illustration und zum besseren Verständnis der Erfindung dienen sollen. Mit Hilfe der vorstehend gegebenen allgemeinen Beschreibung kann der Fachmann aus den Beispielen weitere Beispiel selbst ableiten.

20

Beispiel 1:

25

Stöchiometrische Mengen von kristallinem Natriumperoxodisulfat, Tripelsalz und Natriumhydrogensulfat werden mit einem äquivalenten stabilisiertem Chlorit-Reagenz, das aus pyrogenem Siliciumdioxid, Natriumchlorit und Natriumhydroxid besteht, gemischt, fein zerkleinert bzw. zermahlen und gesiebt. In geschlossenen Gebinden und bei trockener und kühler Lagerung kann die Mischung innerhalb von zwei Jahren nach der Produktion zur Herstellung von Chlordioxidlösungen durch einfaches Lösen in Wasser verarbeitet oder

30

tablettiert werden. Auch können unmittelbar tablettierte Gemische als Tabletten gelagert werden.

Beispiel 2:

Das freifließende einkomponentige ClO_2 -Donator-Pulver aus Beispiel 1 wird mittels eines Trockengutdosierers in einen mit Wasser gefüllten Reaktor dosiert. Die Dosierung kann entweder volumetrisch oder gravimetrisch erfolgen.

Nach dem Ablauf der Reaktion stehen gebrauchsfertige Chlordioxidlösungen bestimmter Konzentrationen zur Verfügung.

Patentansprüche

1. Stabilisiertes Chlorit-Reagenz in Form einer Feststoffmischung, dadurch gekennzeichnet, dass die Feststoffmischung wenigstens ein Chlorit, wenigstens eine feste Brønsted-Base und ein hochdisperses Trennmittel aus nanoskaligen anorganisch-oxidischen Teilchen mit einer BET-Oberfläche zwischen 20 und 600 m²/g beinhaltet.
2. Stabilisiertes Chlorit-Reagenz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidischen Teilchen des Trennmittels mittlere Durchmesser zwischen 5 nm und 40 µm besitzen.
3. Stabilisiertes Chlorit-Reagenz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganisch-oxidischen Teilchen des Trennmittels aus einem der folgenden Materialien oder einer Mischung hieraus bestehen: Oxide und OH-Gruppen tragende Oxide der Elemente Silizium, Zirkonium, Titan, Zink und Aluminium, insbesondere pyrogene Polykieselsäure sowie nicht-hydrophobiertes und hydrophobiertes hochdisperses Siliziumdioxid.
4. Stabilisiertes Chlorit-Reagenz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Brønstedt-Base ein basisches Hydroxid, insbesondere ein Alkalihydroxid ist.
5. Stabilisiertes Chlorit-Reagenz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass je Gramm der oxidischen Teilchen 10 bis 1000 Milliäquivalent der Base und 100 bis 1000 mMol des Chlorits enthalten sind.
6. Stabilisiertes Chlorit-Reagenz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Chlorit-Teilchen und die Basenteilchen außer den nanoskaligen Teilchen eine ähnliche Teilchen-

größe im Rahmen $\pm$ einer Zehnerpotenz des mittleren Teilchendurchmessers besitzen.

- 5 7. Feststoffmischung zur Erzeugung von Chlordioxid (ClO_2) bei Inkontaktbringen der trockenen Mischung mit Wasser, wobei die Feststoffmischung das stabilisierte Chlorit-Reagenz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält, sowie weitere trockene Feststoffe, die mit dem Chlorit und Wasser unter Freisetzung von Chlordioxid reagieren.
- 10 8. Feststoffmischung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Feststoffmischung neben dem Chlorit-Reagenz wenigstens eine Säure, wenigstens ein Säureanhydrid und/oder wenigstens ein Oxidationsmittel, Reduktionsmittel oder Redox-System jeweils in fester Form und gegebenenfalls Zusatz- und Hilfsstoffe enthält.
- 15 9. Feststoffmischung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Zusatzstoffe wenigstens ein zusätzliches Salz vorhanden ist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe: Salze mit Anionen oder Kationen, die in Bestandteilen der Feststoffgrundmischung oder des Chlorit-Reagenzes vorkommen, Reduktionsmittel, Redox-Katalysatoren, Redox-Initiatoren, pH-regulierende saure oder basische Salze, puffernde Salze und Salzmischungen.
- 20 10. Feststoffmischung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Hilfsstoffe anorganischen Farbpigmente oder organische Farbstoffe zugesetzt werden.
- 25

11. Feststoffmischung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass alle Feststoffteilchen außer den nanoskaligen Teilchen eine ähnliche Teilchengröße im Rahmen $\pm$ einer Zehnerpotenz des jeweiligen mittleren Teilchendurchmessers besitzen.
12. Feststoffmischung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie als lose Mischung oder in kompaktierter Form und insbesondere zu Tabletten verpresst vorliegt
13. Feststoffmischung nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens ein Oxidationsmittel der Peroxo-Gruppe: Peroxomonosulfat (Tripelsalz aus KHSO_5 , KHSO_4 und K_2SO_4), Peroxodisulfat oder Erdalkalihypochlorit, enthält.
14. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid-Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Feststoffmischung nach einem der Ansprüche 7 bis 13 mit Wasser vermischt wird, insbesondere einer Wassermenge portionsweise zugegeben oder zudosiert wird.
15. Verfahren zur Behandlung von Wasser mit Chlordioxid, dadurch gekennzeichnet, dass die Feststoffmischung nach einem der Ansprüche 7 bis 13 einer zu behandelnden Wassermenge portionsweise zugegeben oder zudosiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2011/001527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B11/02 C01B11/10
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/299066 A1 (WELLINGHOFF STEPHEN T [US] ET AL) 4 December 2008 (2008-12-04)	1-6
Y	paragraph [0047] - paragraph [0053]; examples 1, 6, 7	7-15
Y	----- DE 195 18 464 A1 (KHALAF BAERBEL [DE]) 21 November 1996 (1996-11-21) claims 1-15	7-15
X	----- US 2006/178445 A1 (MCINTYRE PATRICK F [US] ET AL) 10 August 2006 (2006-08-10)	1-6
Y	paragraph [0069] - paragraph [0077]; examples 1-5	7-15
Y	----- DE 10 2006 034456 A1 (LOEDIGE MASCHB GES MIT BESCHRA [DE]) 31 January 2008 (2008-01-31) cited in the application paragraph [0002]; claims 4,5	7-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 2012

Date of mailing of the international search report

20/01/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Engelen, Karen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2011/001527

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008299066	A1	04-12-2008	AT 419218 T 15-01-2009
		AU 4480400 A 05-12-2000	
		CA 2373333 A1 23-11-2000	
		CN 1355768 A 26-06-2002	
		EP 1198412 A1 24-04-2002	
		HK 1047269 A1 24-07-2009	
		IL 146440 A 17-06-2007	
		JP 2002543977 A 24-12-2002	
		MX PA01011913 A 04-09-2003	
		NO 20015603 A 17-01-2002	
		NZ 515297 A 30-01-2004	
		US 2008026029 A1 31-01-2008	
		US 2008299066 A1 04-12-2008	
		WO 0069775 A1 23-11-2000	
DE 19518464	A1	21-11-1996	NONE
US 2006178445	A1	10-08-2006	NONE
DE 102006034456	A1	31-01-2008	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01B11/02 C01B11/10
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2008/299066 A1 (WELLINGHOFF STEPHEN T [US] ET AL) 4. Dezember 2008 (2008-12-04)	1-6
Y	Absatz [0047] - Absatz [0053]; Beispiele 1, 6, 7	7-15
Y	DE 195 18 464 A1 (KHALAF BAERBEL [DE]) 21. November 1996 (1996-11-21) Ansprüche 1-15	7-15
X	US 2006/178445 A1 (MCINTYRE PATRICK F [US] ET AL) 10. August 2006 (2006-08-10)	1-6
Y	Absatz [0069] - Absatz [0077]; Beispiele 1-5	7-15
Y	DE 10 2006 034456 A1 (LOEDIGE MASCHB GES MIT BESCHRA [DE]) 31. Januar 2008 (2008-01-31) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0002]; Ansprüche 4,5	7-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Januar 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/01/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engelen, Karen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2011/001527

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2008299066	A1	04-12-2008	AT 419218 T 15-01-2009
			AU 4480400 A 05-12-2000
			CA 2373333 A1 23-11-2000
			CN 1355768 A 26-06-2002
			EP 1198412 A1 24-04-2002
			HK 1047269 A1 24-07-2009
			IL 146440 A 17-06-2007
			JP 2002543977 A 24-12-2002
			MX PA01011913 A 04-09-2003
			NO 20015603 A 17-01-2002
			NZ 515297 A 30-01-2004
			US 2008026029 A1 31-01-2008
			US 2008299066 A1 04-12-2008
			WO 0069775 A1 23-11-2000

DE 19518464	A1	21-11-1996	KEINE

US 2006178445	A1	10-08-2006	KEINE

DE 102006034456	A1	31-01-2008	KEINE
