



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2430633 A1 2002/06/13

(21) **2 430 633**

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

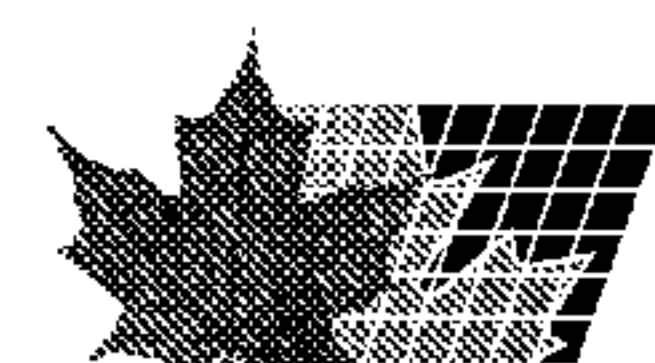
(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2001/10/22
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2002/06/13
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2003/05/29
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2001/003271
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2002/046095
(30) Priorité/Priority: 2000/12/04 (00/15678) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C01B 11/02
(71) Demandeur/Applicant:
ATOFINA, FR
(72) Inventeurs/Inventors:
SUTY, HERVE, FR;
MEKARBANE, PIERRE, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE GENERATION DU DIOXYDE DE CHLORE
(54) Title: METHOD FOR GENERATING CHLORINE DIOXIDE

(57) **Abrégé/Abstract:**

Pour générer du dioxyde de chlore par réaction d'un chlorite et d'un acide, on utilise un acide alcanesulfonique en C₁-C₁₂ et, plus particulièrement, l'acide méthane-sulfonique.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
13 juin 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/46095 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C01B 11/02

(74) Mandataire : BONNEL, Claudine; Atofina, Département Propriété Industrielle, 4/8, cours Michelet, F-92091 Paris La Défense (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03271(81) États désignés (*national*) : CA, JP, US.(22) Date de dépôt international :
22 octobre 2001 (22.10.2001)(84) États désignés (*régional*) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/15678 4 décembre 2000 (04.12.2000) FR

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes CA, JP, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : ATO-FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : SUTY, Hervé [FR/FR]; 178, rue de Verdun, F-94500 Champigny-sur-Marne (FR). MEKARBANE, Pierre [FR/FR]; 11, allée Auguste Renoir, F-92300 Levallois-Perret (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR GENERATING CHLORINE DIOXIDE

(54) Titre : PROCEDE DE GENERATION DU DIOXYDE DE CHLORE

(57) Abstract: The invention concerns a method for generating chlorine dioxide by reacting a chlorite with an acid, which consists in using a C₁-C₁₂ alkanesulphonic acid and, more particularly, methane-sulphonic acid.(57) Abrégé : Pour générer du dioxyde de chlore par réaction d'un chlorite et d'un acide, on utilise un acide alcanesulfonique en C₁-C₁₂ et, plus particulièrement, l'acide méthane-sulfonique.

WO 02/46095 A1

PROCEDE DE GENERATION DU DIOXYDE DE CHLORE

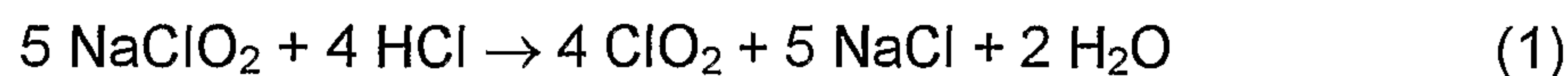
L'invention concerne le dioxyde de chlore et a plus particulièrement pour objet sa préparation à partir de chlorites en vue de son utilisation dans toutes les applications de désinfection, nettoyage et oxydation de polluants.

En raison de ses propriétés oxydantes et biocides, le dioxyde de chlore est largement utilisé pour le traitement des eaux potables, des eaux de circuits de refroidissement et des eaux du matériel en contact avec les denrées alimentaires. On l'utilise également pour le traitement par lavage d'effluents gazeux (élimination d'odeurs et de COV), pour la désinfection d'installations de stockage et de transport d'eau potable, ainsi que pour l'élimination de polluants (colorants, sulfures, mercaptans, etc.....) dans les eaux industrielles ou, dans le domaine pétrolier, pour la désulfuration.

Etant donné que le dioxyde de chlore est un gaz toxique, difficile à manipuler, non stockable à forte concentration et explosif en mélange avec l'air, il est généralement préparé au moment de son utilisation en solution diluée.

Parmi les différentes méthodes connues de génération du dioxyde de chlore, la plus utilisée consiste à faire réagir un acide avec un chlorite, en particulier le chlorite de sodium.

L'acide le plus souvent employé est l'acide chlorhydrique car il conduit à un rendement en dioxyde de chlore très élevé. En effet, pour un rapport molaire HCl/NaClO₂ de 2,2, le rendement en dioxyde de chlore suivant la réaction :



dépasse 90 %.

Malheureusement, comme l'indique l'équation réactionnelle ci-dessus, l'acide chlorhydrique apporte une quantité considérable de chlorures qui provoquent la corrosion des installations (circuits de refroidissement, canalisations, échangeurs, etc...).

D'autres acides ont été utilisés pour générer du dioxyde de chlore à partir de chlorites (brevets US 4 084 747, EP 287 074, EP 423 816, US 5 407 656 et WO 89/10747). Comme tels on peut mentionner l'acide sulfamique et des acides organiques comme l'acide citrique, l'acide lactique et l'acide salicylique. Cependant, avec ces acides, le rendement en dioxyde de chlore est faible et n'atteint pas 50 % pour un rapport molaire acide/NaClO₂ de 2,2. De plus, l'acide sulfamique est peu soluble dans l'eau.

Il a maintenant été trouvé que l'acide chlorhydrique peut être avantageusement remplacé par l'acide méthanesulfonique (AMS). En effet, comme le montre la comparaison de l'équation (1) et de l'équation suivante :



l'AMS permet de réduire considérablement la quantité de chlorures présente dans la solution de dioxyde de chlore par rapport à l'acide chlorhydrique.

10 D'autre part, l'AMS qui comme l'acide chlorhydrique est un acide fort (pKa = -1,92) conduit à un rendement en dioxyde de chlore comparable à celui obtenu avec l'acide chlorhydrique et très supérieur aux rendements obtenus avec les acides déjà proposés pour remplacer l'acide chlorhydrique. On n'a donc pas besoin d'utiliser un rapport molaire AMS/chlorite de sodium élevé ; il en résulte une économie de réactif et une moindre teneur en acide résiduel dans la solution de dioxyde de
15 chlore préparée.

L'emploi de l'AMS présente encore d'autres avantages, notamment les suivants :

1. L'AMS peut être substitué directement à l'acide chlorhydrique sans changer de générateur. En effet, l'AMS est disponible en solution aqueuse à 70 % et
20 se manipule plus facilement (non volatil, inodore, stable).

2. L'AMS est facilement biodégradable (100 % en 28 jours), non visqueux et ne s'évapore pas.

3. En droit français, l'AMS est agréé pour le nettoyage du matériel en contact avec les denrées alimentaires.

25 4. Contrairement au chlorite et à l'acide chlorhydrique, il n'y a pas de confusion possible entre l'AMS et le chlorite de sodium car les noms des produits sont très différents. Ceci est important du point de vue de la sécurité.

L'invention a donc pour objet un procédé de génération de dioxyde de chlore par réaction d'un chlorite avec un acide, caractérisé en ce que l'acide utilisé est un
30 acide alcanesulfonique, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 12 atomes de carbone, ou un mélange de tels acides.

A côté de l'AMS tout particulièrement préféré, on peut mentionner à titre d'exemples non limitatifs d'acides alcanesulfoniques, les acides éthanesulfonique, propanesulfonique, butanesulfonique et octanesulfonique.

35 Le chlorite utilisé pour générer le dioxyde de chlore est de préférence le chlorite de sodium, mais on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant n'importe quel chlorite pourvu que le contre-ion du chlorite ne soit pas un activateur de décomposition du dioxyde de chlore. A titre d'exemples non limitatifs de

tels chlorites on peut citer le chlorite d'ammonium, le chlorite de potassium et le chlorite de calcium.

Comme dans les procédés connus, la réaction de génération du dioxyde de chlore est généralement réalisée en milieu aqueux à des concentrations en dioxyde de chlore de 0,001 à 10 %, de préférence entre 0,1 et 3 %.

Le rapport molaire acide/chlorite peut aller de 0,1 à 50, mais est de préférence compris entre 1 et 10.

La température et la pression réactionnelle ne sont pas des paramètres critiques et peuvent varier dans de larges limites. La température est généralement comprise entre 3 et 120°C, de préférence entre 15 et 40°C. La pression peut aller de 1 à 20 bars, mais on travaille de préférence à la pression atmosphérique ou à une pression pouvant aller jusqu'à 7 bars.

Selon la valeur des autres paramètres, la durée de la réaction peut aller de 1 minute à 8 heures. Elle est de préférence comprise entre 10 et 50 minutes.

Bien que l'invention vise à remplacer totalement l'acide chlorhydrique, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant un mélange d'acide alcanesulfonique avec jusqu'à 10 % d'acide chlorhydrique ou d'un autre acide.

Dans les exemples suivants qui illustrent l'invention sans la limiter, le dosage du dioxyde de chlore a été effectué par UV à 360 nm sur spectrophotomètre Perkin Elmer à double faisceau et celui des chlorures par chromatographie ionique.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur dont le temps de contact est de 31 minutes, on a introduit simultanément et en continu une solution aqueuse de chlorite de sodium à 115 g/l et une solution aqueuse d'AMS à 264 g/l, le débit de chaque solution étant de 85 ml/h ce qui correspond à un rapport molaire AMS/NaClO₂ de 2,2.

A la sortie du réacteur, le mélange était dilué avec de l'eau de ville moyennement minéralisée (pH 7,7) à un débit de 10 l/h.

En tenant compte de la dilution, la quantité de NaClO₂ utilisée était de 962 mg/l et, en se basant sur l'équation (2), devait conduire à une production théorique de ClO₂ égale à 573 mg/l.

La concentration en ClO₂ de la solution obtenue après dilution à l'eau de ville étant de 495 mg/l, le rendement du générateur a été de 86 %.

EXEMPLE 2

On a reproduit l'exemple 1 mais en remplaçant la solution aqueuse d'AMS à 264 g/l par une solution aqueuse d'HCl à 102 g/l ou par une solution aqueuse d'AMS à 537 g/l.

Le temps de contact dans le réacteur étant de 15 minutes et le débit de chaque réactif étant de 174 ml/h, on a obtenu après dilution à l'eau de ville un débit total de 19,46 l/h.

Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau suivant.

5

Acide utilisé	HCl	AMS
[acide]	102 g/l	537 g/l
Rapport molaire Acide/ NaClO_2	2,2	4,4
$[\text{ClO}_2]$ théorique	613 mg/l	613 mg/l
$[\text{ClO}_2]$ analysé	582 mg/l	576 mg/l
Rendement générateur	95 %	94 %
$[\text{Cl}^-]$ résiduel	2,1 g/l	0,22 g/l

10

L'eau de ville utilisée pour la dilution de la solution en sortie de générateur ayant une teneur moyenne en ions chlorure de 25 mg/l, l'apport de chlorures est principalement dû à la réaction acide + ions chlorites. A l'examen des résultats ci-dessus, il s'avère que, pour un rendement de générateur identique, la quantité de chlorures résiduels est environ 10 fois plus importante par la voie HCl que par la voie AMS.

15

Afin d'évaluer la stabilité du dioxyde de chlore généré par les voies AMS et HCl, les solutions de ClO_2 générées dans cet exemple ont été conservées dans des flacons en verre transparent, placés à la lumière du jour. La concentration de ClO_2 a été suivie sur 15 jours afin d'évaluer la décomposition de la solution.

	Voie HCl	Voie AMS
$[\text{ClO}_2]$ initiale	582 mg/l	576 mg/l
5 jours	- 26 %	- 20 %
10 jours	- 48 %	- 45 %
15 jours	- 59 %	- 56 %

20

Il ressort des résultats du tableau ci-dessus que le ClO_2 généré par voie AMS et au moins aussi stable que celui généré par la voie HCl.

EXEMPLE 3

On a opéré comme aux exemples 1 et 2 avec différents acides et dans les conditions suivantes :

25

- $[\text{NaClO}_2]$: 115 g/l

- 5 -

- [acide] : voir tableau
- débit de chaque réactif : 152 ml/h
- temps de contact dans le réacteur : 18 minutes
- débit total : 19,89 l/h
- [ClO₂] théorique : 525 mg/l

Sauf dans le cas de l'acide sulfamique dont la limite de solubilité contrôle la concentration de la solution acide, la concentration en acide des autres solutions a été choisie de façon à avoir un rapport molaire Acide/NaClO₂ égal à 2,2.

Le tableau suivant rassemble les résultats de ces essais.

Acide utilisé	[acide] en g/l	[ClO ₂] analysé	Rendement (%)
HCl	102	490	93
AMS	264	390	74
Acide citrique	577	231	44
Acide lactique	250	153	29
Acide sulfamique	147	84	16

EXEMPLE 4

On a reproduit l'exemple 1, mais en faisant varier le débit des réactifs et donc le temps de séjour dans le réacteur.

Les résultats rassemblés dans le tableau suivant montrent que le temps de réaction optimal pour le mélange AMS + chlorite de sodium est compris entre 25 et 35 minutes, le rendement maximum étant de l'ordre de 85 %.

Débit de chaque réactif (ml/h)	Débit total (l/h)	Temps de réaction (min)	[ClO ₂] analysé (mg/l)	Rendement du générateur
164	18,4	16,5	399	66 %
139	18,0	19,5	394	75 %
114	18,0	23,7	346	80 %
86	10,2	31,4	495	86 %
62	10,1	43,5	297	71 %

EXEMPLE 5

Des essais biocides sur eau très polluée ont été réalisés en utilisant l'eau résiduaire (ERU) prélevée en sortie de la station d'épuration de Colombes (pH = 7,5-8). La demande chimique en ClO₂ de cette eau était de 1,7 mg/l (limite de concentra-

tion à partir de laquelle on commence à observer un résiduel de ClO_2 après un temps de contact de 15 minutes).

Dans une première série d'essais, le dénombrement bactérien a été effectué au moyen d'échantillonneurs Bacti-Count T qui sont représentatifs des germes totaux et permettent une numération entre 10^3 et 10^7 bactéries par millilitre. Un blanc a été
5 préalablement effectué pour connaître la concentration en bactéries dans l'eau de sortie de la station d'épuration.

Deux traitements à 1 mg/l de ClO_2 , généré par la voie HCl et par la voie AMS, ont ensuite été réalisés sur cette eau. Une fois le biocide injecté, on attend
10 15 minutes à l'obscurité puis on plonge les tablettes Bacti-Count dans l'échantillon. On les égoutte et on les met à incuber à environ 30°C.

Les résultats rassemblés dans le tableau suivant montrent que, dans les deux cas, l'inactivation des germes totaux est supérieure à 99 % (équivalent à une inactivation de 1 log). Ces tests biocides ne révèlent aucune différence entre l'inacti-
15 vation des germes totaux par le dioxyde de chlore voie HCl et voie AMS.

Solution	Bactéries/ml
Eau de sortie de station	10^5 à 10^6
1 mg/l de ClO_2 voie HCl	$< 10^3$
1 mg/l de ClO_2 voie AMS	$< 10^3$

Une seconde série d'essais biocides a été réalisée sur Petrifilm 3M (flore totale) ; il s'agit de languettes quadrillées contenant de la gélose sur le film supérieur.
20 On traite désormais les échantillons à 0,2, 0,4 et 0,8 mg/l de ClO_2 . Les manipulations sont identiques aux précédentes (Bacti-Count), sauf que l'on réalise plusieurs dilutions.

[ClO_2]	% élimination voie HCl	% élimination voie AMS
0,2 mg/l	21,5	39,0
0,4 mg/l	85,0	68,5
0,8 mg/l	98,5	87,5

25 A partir des résultats rassemblés dans le tableau précédent, on peut conclure que l'efficacité biocide du dioxyde de chlore est identique (dans une marge de 10 %) quelque soit son mode de génération : AMS ou HCl.

EXEMPLE 6

L'inactivation de bactéries *Escherichia Coli* ($1,5-5 \cdot 10^8$ UFC/ml) a été testée (5 minutes à 25°C) selon la norme NF EN 1276. D'après cette norme, un produit est dit actif si l'inactivation (R) est supérieure ou égale à 5 log.

- 5 L'examen des résultats de ces tests (voir tableau ci-dessous) montre que l'activité biocide est identique, que le dioxyde de chlore soit produit à partir d'HCl ou d'AMS.

[ClO ₂]	Inactivation voie HCl (log)	Inactivation voie AMS (log)
3 mg/l	2	2
3,5 mg/l	4,9	4,9
4 mg/l	6,8	6,4

10 **EXEMPLE 7**

Des solutions de dioxyde de chlore ont été préparées in-situ en mélangeant directement des solutions aqueuses d'AMS et de chlorite de sodium.

Avec un rapport molaire AMS/NaClO₂ fixé à 3, on constate la formation de quantités non négligeables de dioxyde de chlore.

15

	[NaClO ₂] = 34 mg/l [AMS] = 107 mg/l	[NaClO ₂] = 134 mg/l [AMS] = 429 mg/l
Temps réactionnel	[ClO ₂] mg/l	[ClO ₂] mg/l
30 min.	5,1	5,9
60 min.	6,5	8,1

EXEMPLE 8

- Des essais ont été réalisés dans le but d'étudier la corrosivité statique par perte de poids due aux solutions acides sur différents métaux. La production de dioxyde de chlore dépendant du rapport molaire acide/chlorite, il convient dans ce cas de raisonner en nombre de moles d'acide plutôt qu'en poids de produit commercial.

8.1 AMS comparé à HCl

- Les essais ont été réalisés avec des plaquettes de 33 cm² d'aluminium non allié (famille 10000, A5, pureté > 99,5 %).

Avant l'essai, les plaquettes étaient soumises aux traitements suivants :

- décapage dans une solution de soude à 50 g/l portée à 50°C,
- rinçage à l'eau déminéralisée,

- neutralisation à 25°C dans une solution d'acide nitrique à 50 %,
- séchage et pesée immédiate.

Les plaquettes étaient ensuite immergées pendant 24 heures, à 60°C et sous agitation par barreau magnétique, dans un litre d'une solution à 0,103 mol/l d'acide dans de l'eau déminéralisée, cette solution étant placée dans un réacteur surmonté d'un réfrigérant.

Après l'essai, les plaquettes étaient soumises aux traitements suivants :

- décapage de la couche de corrosion à 80°C dans une solution d'oxyde chromique (20 g) et d'acide orthophosphorique à 85 % (50 ml) dans un litre d'eau déminéralisée,
- rinçage et brossage avec une brosse en nylon,
- nouveau rinçage, séchage et pesée.

Le tableau suivant indique la perte de poids (Δm) observée et la vitesse de corrosion (V) correspondante.

Acide/métal	Aluminium	
	Δm (g)	V corr (mm/an)
AMS	0,0955	3,87
HCl	0,4230	17,16

D'après ces résultats, on peut conclure que l'AMS est beaucoup moins corrosif que l'acide chlorhydrique sur l'aluminium.

8.2 AMS comparé à l'acide sulfamique

Les essais ont été réalisés avec des plaquettes de 12 cm² en aluminium AG5 (alliage moulé, 5 % Mg, famille 50000) ou en acier au carbone XC18, et en utilisant une eau de Contrexéville (composition type : $SO_4^{2-} = 1,192$ g/l ; $Ca^{2+} = 0,476$ g/l ; $Mg^{2+} = 0,084$ g/l ; $HCO_3^- = 0,377$ g/l ; $Cl^- = 0,007$ g/l ; $Na^+ = 0,007$ g/l ; $K^+ = 0,003$ g/l).

Les plaquettes étaient immergées pendant 144 heures à 40°C en réacteur fermé dans 100 ml d'une solution aqueuse d'acide à 0,103 mol/l.

Avant et après essai, les plaquettes d'aluminium étaient traitées comme décrit en 8.1.

Avant essai, les plaquettes d'acier XC18 étaient traitées de la façon suivante :

- dégraissage au trichloréthylène,
- polissage au papier 400 et 600,
- rinçage et séchage à l'air comprimé.

Après essai, les plaquettes d'acier XC18 étaient immergées dans une solution d'HCl 10 % additivée de quelques gouttes d'inhibiteur de corrosion (Norust CM 150 de la Société CECA), puis frottées avec un embout caoutchouté pour enlever la rouille, rincées à l'eau et séchées à l'air comprimé.

- 5 L'examen des résultats rassemblés dans le tableau suivant montre que l'AMS présente des avantages par rapport à l'acide sulfamique en ce qui concerne la corrosion sur l'acier au carbone et l'aluminium.

Acide/métal	Acier XC18		Aluminium	
	Δm (g)	V corr (mm/an)	Δm (g)	V corr (mm/an)
AMS	0,2894	1,87	0,1151	1,62
Acide sulfamique	0,5836	3,77	0,2488	3,50

REVENDEICATIONS

1. Procédé de génération de dioxyde de chlore par réaction d'un chlorite avec un acide, caractérisé en ce que l'acide utilisé est un acide alcanesulfonique, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 12 atomes de carbone, ou un mélange de tels acides.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on utilise l'acide méthane-sulfonique.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel on utilise le chlorite de sodium.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le rapport molaire acide/chlorite va de 0,1 à 50 et est de préférence compris entre 1 et 10.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la réaction est effectuée à une température comprise entre 3 et 120°C, de préférence entre 15 et 40°C.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel on opère à une pression allant de 1 à 20 bars, de préférence 1 à 7 bars.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le temps de réaction va de 1 minute à 8 heures et est de préférence compris entre 10 et 50 minutes.