

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 729 305

(21) N° d'enregistrement national : 95 00499

(51) Int Cl<sup>6</sup> : B 01 D 61/44, 69/12, C 07 C 309/04, 303/44

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 18.01.95.

(71) Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE  
ANONYME — FR.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 19.07.96 Bulletin 96/29.

(72) Inventeur(s) : GAVACH CLAUDE, GANCET  
CHRISTIAN, MIRASSOU ALFRED et PERIE  
FREDERIC.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(74) Mandataire :

(54) REGENERATION D'ACIDES ORGANIQUES FORTS PAR DES MEMBRANES BIPOLAIRES.

(57) Pour diminuer la fuite en cations dans une électrodia-  
lyse avec membranes bipolaires, on applique une mem-  
brane anionique sur la face anionique de la membrane bi-  
polaire.

FR 2 729 305 - A1

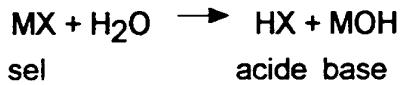


**REGENERATION D'ACIDES ORGANIQUES FORTS**  
**PAR DES MEMBRANES BIPOLAIRES**

La présente invention concerne le domaine de l'électrodialyse et a plus particulièrement pour objet la régénération d'acides organiques forts par électrodialyse avec membranes bipolaires.

Les acides et les bases sont des intermédiaires importants pour la fabrication d'un grand nombre de produits chimiques. Après leur utilisation, ces acides et ces bases se retrouvent généralement sous forme de solutions aqueuses salines dont il faut se débarrasser. Pour des raisons d'environnement et d'économie, il est souhaitable de régénérer directement les acides et bases de départ à partir des sels contenus dans ces effluents industriels.

L'électrodialyse avec membranes bipolaires permet d'opérer une telle régénération. Cette méthode connue utilise l'énergie électrique pour dissocier l'eau de la solution saline et reconstituer séparément l'acide et la base selon la réaction :



Afin de réaliser cette réaction et de maintenir les espèces séparées, on utilise des membranes échangeuses d'ions et, plus particulièrement, des membranes bipolaires constituées de deux faces sélectives respectivement aux anions et aux cations. Sous l'influence d'un champ électrique, ces membranes permettent la réaction suivante :

25



Les ions  $H^+$  et  $OH^-$  sont alors réassociés respectivement aux anions  $X^-$  et cations  $M^+$  provenant du sel, et les espèces obtenues sont maintenues séparées par des membranes échangeuses d'ions classiques (monopolaires) dans une cellule à trois compartiments.

Ce procédé de régénération de sels en acides et en bases a déjà été appliqué à de nombreux cas, par exemple :

- acide sulfurique à partir de  $Na_2SO_4$  (publication de brevet JP 4-132605 et l'article de S.SRIDHAR "Elektrodialyse mit bipolaren Membranen" dans Chem. Ing. Tech.61 (1989) N°5, pp.428-429) ;
- acide chlorhydrique à partir de  $NaCl$  [résumés Chemical Abstracts 117(16) : 153850m, 109(2) : 11524u, 92(6) : 43961f, et 92(4) : 25083s] ;

- acide butyrique à partir de son sel de sodium [résumé CA 116(18) : 182124n] ;
- acide maléique à partir de son sel d'ammonium (article de S.SRIDHAR précité) ;
- 5 • acide borique à partir de borates [résumés CA 107(4) : 29755p et CA 114(4) : 30673m] ;
- acide tartrique à partir de son sel de potassium (demande de brevet FR 2 646 421) ;
- 10 • acides sulfoniques organiques [résumé CA 71(12) : 56451f et brevet US 5 221 443].

Les membranes bipolaires disponibles actuellement sur le marché présentent des performances variables selon la technologie utilisée pour les fabriquer et selon le fournisseur. De par leur nature, les membranes bipolaires sont en principe non perméables aux cations et aux anions qui sont respectivement arrêtés par les couches anionique et cationique de la membrane bipolaire. En réalité, les membranes bipolaires évaluées jusqu'à maintenant présentent une fuite en cations, en particulier en sodium, provoquant lors de l'opération de régénération une contamination de l'acide obtenu par le cation du sel et, en particulier, par le sodium. Cette contamination, variable suivant le niveau de concentration de la base choisi pour travailler, 15 est très gênante lorsque l'on souhaite obtenir un acide de pureté élevée. Ainsi, pour la régénération d'acide méthanesulfonique (AMS) à partir de solutions aqueuses de mésylates, cette contamination constitue un obstacle très important lorsque l'AMS doit ensuite être concentré à un niveau élevé ; le sel présent dans l'acide se concentre également et, pour une certaine valeur de concentration, il y a précipitation et 20 prise en masse d'un mélange ternaire AMS-sel d'AMS-eau.

Il a maintenant été trouvé que la perméabilité des membranes bipolaires aux cations, en particulier au sodium, peut être considérablement diminuée en ajoutant une membrane anionique sur la face anionique des membranes bipolaires. Les membranes échangeuses d'anions présentent un nombre de transport très faible 25 pour les cations et constituent de ce fait des barrières très efficaces pour limiter leur diffusion. L'assemblage d'une membrane anionique (A) et d'une membrane bipolaire (BP) tel que schématisé à la Figure 1 fonctionne comme une cellule d'électrodialyse à membranes bipolaires.

L'invention a donc pour objet un procédé d'électrodialyse avec membrane bipolaire, caractérisé en ce que l'on applique une membrane anionique sur la face anionique de la membrane bipolaire.

Comme membrane anionique, on peut utiliser n'importe quelle membrane anionique du commerce, par exemple celles commercialisées par la Société Asahi

Glass sous la dénomination SELEMION ®, par la Société Tokuyama Soda sous la dénomination NEOSEPTA ® ou par la Société Morgane. Ces membranes commerciales ont en général une épaisseur comprise entre 0,1 et 1 mm et un diamètre de pore compris entre 1 et 30 µm. Les membranes échangeuses d'anions sont habituellement composées d'une matrice polymérique, telle que polystyrène-divinylbenzène, contenant des groupements cationiques chimiquement liés (par exemple ammonium ou ammonium substitué), alors que les membranes échangeuses de cations portent des groupements carboxylate ou sulfonate.

Bien que le procédé selon l'invention vise plus particulièrement la régénération de l'acide méthanesulfonique à partir de ses sels alcalins, en particulier du sel de sodium, il peut généralement s'appliquer à la régénération d'acides organiques forts comme les acides sulfoniques et les acides phosphoniques, pourvu que leur masse moléculaire n'excède pas environ 200 Dalton.

L'électrodialyse proprement dite est effectuée dans les conditions habituelles connues de l'homme du métier.

### EXEMPLES

Les exemples suivants qui illustrent l'invention sans la limiter, ont été réalisés dans un dispositif classique comprenant trois circuits pour les réactifs (sel, acide, base) et un circuit pour l'électrolyte (NaOH 2,5 N).

Le volume du réservoir de chaque circuit était d'environ 8 litres et la structure de l'empilement utilisé, schématisée à la Figure 2 où les signes et lettres ont les significations suivantes :

- |    |     |                              |
|----|-----|------------------------------|
| 25 | - + | membrane bipolaire           |
|    | -   | membrane anionique           |
|    | +   | membrane cationique          |
|    | N   | membrane Nafion (cationique) |
|    | S   | compartiment sel             |
|    | A   | compartiment acide           |
| 30 | B   | compartiment base            |
|    | ER  | rinçage électrodes           |

correspondait à 4 cellules pour une surface totale de 0,04 m<sup>2</sup>.

Les paramètres généraux utilisés étaient les suivants :

- |    |  |             |
|----|--|-------------|
| 35 | - tension maximale (pour cet empilement) : | 20 volts    |
|    | - courant maximal (pour cet empilement) :  | 10 ampères  |
|    | - débit de l'électrolyte (par électrode) : | 50 l/h      |
|    | - débit de chaque réactif :                | 90 l/h      |
|    | - pression à l'entrée de l'empilement :    | 0,4-0,5 bar |

### **EXEMPLE 1 (Comparatif)**

Le dispositif a été équipé selon le schéma de la Figure 2 avec 4 membranes bipolaires WSI fournies par WSI Technologies Inc., 5 membranes cationiques (2 membranes Nafion de DuPont de Nemours et 3 membranes CMV d'Asahi Glass) et 4 membranes anioniques AAV d'Asahi Glass.

Le compartiment sel a été chargé avec 4 litres d'une solution de mésylate de sodium à régénérer (210 g/l et pH 3,0) et les compartiments acide et base ont été chargés respectivement avec 3 litres d'une solution 0,56N d'AMS contenant 150 ppm de  $\text{Na}^+$  et 3 litres d'une solution 0,53N d'hydroxyde de sodium.

Les débits de circulation étaient fixés à 90 l/h, l'intensité à 10A et la tension ajustée entre 16 et 20V pour obtenir cette intensité.

Après 5 heures de fonctionnement, la concentration de la solution d'AMS est montée à 1,62N pour un volume final de 3,5 litres et celle de la solution de NaOH à 2,16N. Pendant cette durée de fonctionnement, la teneur en sodium dans la solution d'AMS est passée de 150 à 1000 ppm, ce qui correspond à la diffusion de 3025 mg de sodium pendant la durée de l'essai.

### **EXEMPLE 2**

On a utilisé le même dispositif qu'à l'exemple 1, mais en appliquant une membrane anionique AMV d'Asahi Glass sur la face anionique de chacune des 4 membranes bipolaires.

Le compartiment sel a été chargé avec 4 litres d'une solution de mésylate de sodium (210 g/l et pH 2,9) et les compartiments acide et base ont été chargés respectivement avec 3 litres d'une solution 0,7N d'AMS contenant 73 ppm de  $\text{Na}^+$  et 3 litres d'une solution 0,5N de NaOH.

Pour une tension de 20V appliquée, l'intensité observée s'est située entre 9 et 10A. Après 5 heures de fonctionnement, la concentration de la solution d'AMS est montée à 1,75N pour un volume final de 3,4 litres et celle de la solution de NaOH à 1,73N. Dans le même temps, la teneur en sodium dans l'AMS est passée de 73 à 316 ppm, ce qui correspond à la diffusion de 852 mg de sodium.

Par rapport à l'exemple 1, on note une diffusion des cations  $\text{Na}^+$  beaucoup plus faible (division par un facteur supérieur à 3).

### **EXEMPLE 3**

On a opéré comme à l'exemple 2, mais les membranes AMV utilisées pour renforcer la couche anionique des membranes bipolaires ont été remplacées par des membranes anioniques ADP de Morgane.

Les concentration d'AMS et de NaOH étaient respectivement de 0,58N et 0,57N au départ, et de 1,46N et 1,62N après 5 heures de fonctionnement sous une tension de 20V, l'intensité moyenne observée étant de 6-8A. Le volume final d'AMS était de 3,3 litres.

5 Pendant l'essai, la teneur en sodium de l'AMS est passée de 56 à 123 ppm, ce qui correspond à la diffusion de 218 mg de sodium en 5 heures. Ceci est environ 4 fois plus faible qu'à l'exemple 2 et près de 14 fois plus faible qu'à l'exemple 1.

Le tableau suivant récapitule l'ensemble des résultats des exemples 1 à 3.

10

Exemple	Dispositif	Fuite en Na <sup>+</sup> en 5 h (mg)	AMS production en 5 h (moles)	Na/AMS (mg/mole)
1	Membranes bipolaires WSI seules	3025	4,0	756
2	Membranes WSI + Membranes anioniques AMV plaquées sur la face anionique des bipolaires	852	3,8	224
3	Membranes WSI + Membranes anioniques ADP plaquées sur la face anionique des bipolaires	218	3,1	70

Pour une description plus précise des membranes utilisées dans les exemples précédents, on pourra se reporter au Tome 1 "Membranes d'électrodialyse" de l'ouvrage intitulé "MEMBRANES SEMI-PERMEABLES CHARGEES ET 15 SEPARATEURS ELECTROCHIMIQUES" édité en 1991 par EDF (Les Renardières, BP 1, 77250 MORET-SUR-LOING). La référence attribuée par cet ouvrage aux différentes membranes est indiquées dans le tableau suivant :

<u>Membranes</u>	<u>Références</u>
AAV	ED A-07
AMV	ED A-15
ADP	ED M-11
5 CMV	ED A-27
Nafion	SD D-33
WSI	ED W-01

**REVENDICATIONS**

- 5      **1. Procédé d'électrodialyse avec membrane bipolaire, caractérisé en ce que l'on applique une membrane anionique sur la face anionique de la membrane bipolaire.**
- 10     **2. Application du procédé selon la revendication 1 à la régénération d'acides organiques forts.**
- 10     **3. Application du procédé selon la revendication 1 à la régénération d'acide méthanesulfonique.**

1/1

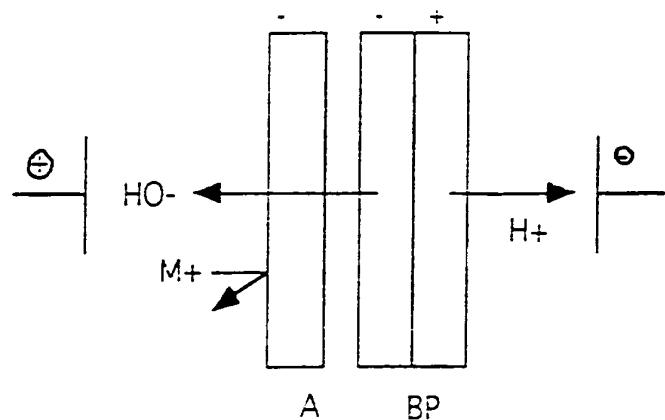


Fig. 1

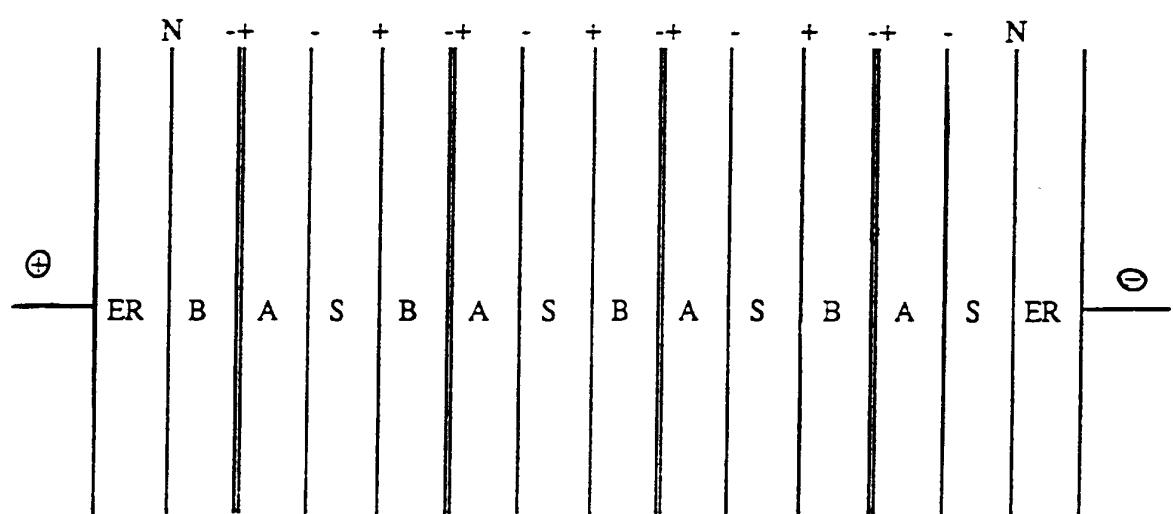


Fig. 2

REPUBLIQUE FRANCAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche2729305  
N° d'enregistrement  
nationalFA 510104  
FR 9500499

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, au cas de besoin, des parties pertinentes	
X	WO-A-88 07975 (SCHWEIZERISCHE ALUMINUM) * figure 3 * ---	1
X	EP-A-0 492 209 (BASF) * page 3, ligne 28 * & US-A-5 221 443 ---	2,3
A	WO-A-90 06167 (ALLIED-SIGNAL) * page 11; figure 2 * ---	1
A	EP-A-0 439 636 (KALI-CHEMIE) * revendication 1; figures 1,2 * ---	1
A	DATABASE WPI Week 8826, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-178970 & JP-A-63 115 854 (MITSUI TOATSU CHEM INC) 20 Mai 1988 * abrégé * -----	2,3
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl. 6)
		B01D C07C
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
EPO FORM 150/002 (POC12)	29 Août 1995	Cordero Alvarez, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication en arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant