

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 725 439

②① N° d'enregistrement national :

94 12114

⑤① Int Cl[®] : C 01 B 35/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 11.10.94.

③⑦ Priorité :

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

⑦② Inventeur(s) : DUCLAUX JACKY et PRALUS
CHRISTIAN.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 12.04.96 Bulletin 96/15.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire :

⑤④ **FABRICATION DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE TETRAFLUOROBORIQUE.**

⑤⑦ L'invention concerne la fabrication de solutions aqueu-
ses incolores d'acide tétrafluoroborique à partir d'effluents
colorés d'hydrate de trifluorure de bore.

Le procédé consiste essentiellement à traiter l'effluent
coloré par une solution aqueuse d'HF, puis à mettre en
contact la solution obtenue avec un charbon actif.

FR 2 725 439 - A1



FABRICATION DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE
TETRAFLUOROBORIQUE

La présente invention concerne le domaine du trifluorure de bore et de
5 l'acide tétrafluoroborique et a plus particulièrement pour objet la transformation des
effluents industriels d'hydrate de trifluorure de bore en solutions aqueuses d'acide
tétrafluoroborique.

Le trifluorure de bore est principalement utilisé dans l'industrie comme cata-
lyseur dans de très nombreuses réactions telles que polymérisation, estérification,
10 alkylation, isomérisation, notamment comme catalyseur de polymérisation d'oléfines.
Pour éviter des rejets fluoroborés, le trifluorure de bore usé est généralement récu-
péré, en sortie de réaction, sous forme de solutions d'hydrate de BF_3 obtenues,
d'une part, par mise en contact du BF_3 avec de l'eau et, d'autre part, par lavage à
l'eau des composés organiques formés dans la réaction catalysée par BF_3 et qui, en
15 raison de la présence de diverses impuretés minérales et organiques, sont
généralement plus ou moins colorées, leur teneur en carbone organique pouvant
aller de quelques ppm à quelques centaines de ppm.

Jusqu'à présent, ces solutions aqueuses sont soit rejetées à la rivière après
dilution, soit soumises à des traitements coûteux pour les transformer en produits
20 inoffensifs vis-à-vis de l'environnement ou pour récupérer et purifier le BF_3 en vue
de son recyclage. De tels traitements sont décrits, par exemple, dans les brevets
JP 52/68754, JP 53/96260, JP 56/166987, EP 364 815, US 4 911 758 et 4 981 578.

L'acide tétrafluoroborique est par ailleurs un produit commercial intéressant,
utilisé notamment comme intermédiaire dans la fabrication de fluoroborates, dans le
25 polissage électrolytique de l'aluminium, dans le traitement de surfaces (décapage) et
dans le traitement des circuits imprimés. Il est généralement commercialisé sous
forme de solutions aqueuses ; les spécifications requises par les utilisateurs impo-
sent une teneur en HBF_4 d'au moins 49 % en poids, une teneur en acide borique
(H_3BO_3) comprise entre 0,1 et 8 % en poids et l'absence de coloration.

30 Il a maintenant été trouvé un procédé permettant, à partir d'effluents aqueux
colorés d'hydrate de BF_3 , de fabriquer des solutions aqueuses d'acide tétrafluoro-
borique répondant aux spécifications commerciales. Ce procédé est particulièrement
intéressant puisqu'on obtient un produit à haute valeur ajoutée en résolvant un
problème d'environnement.

35 L'invention a donc pour objet un procédé pour la fabrication d'une solution
aqueuse d'acide tétrafluoroborique à partir d'un effluent aqueux coloré d'hydrate de
trifluorure de bore, caractérisé en ce que :

a) on ajoute à l'effluent une solution aqueuse d'acide fluorhydrique en une quantité suffisante pour transformer complètement le trifluorure de bore en acide tétrafluoroborique,

b) on ajoute ensuite à la solution obtenue de l'eau et une quantité suffisante d'acide borique pour neutraliser l'éventuel excès d'acide fluorhydrique et obtenir une teneur en acide borique comprise entre 0,1 et 8 % en poids et une teneur en acide fluoroborique supérieure à 49 % en poids, puis

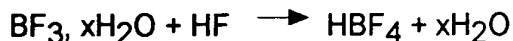
c) on met la solution obtenue en contact avec un charbon actif en une quantité suffisante et pendant un temps suffisant pour amener la teneur en carbone organique de la solution à 30 ppm ou moins, et

d) on sépare le charbon actif de la solution incolore d'acide tétrafluoroborique.

La teneur en BF_3 des effluents à traiter peut varier dans de larges limites (47 à 65,3 % en poids). Puisque la concentration en HBF_4 de la solution finale d'acide tétrafluoroborique est directement liée à la teneur en BF_3 de l'effluent à traiter, on peut éventuellement soumettre ce dernier à une étape préalable de concentration par distillation sous vide des solutions d'hydrate de BF_3 .

La quantité d' HF à utiliser dans la première étape, destinée à transformer l'hydrate de trifluorure de bore en acide tétrafluoroborique selon la réaction :

20



dépend évidemment de la teneur en BF_3 de l'effluent à traiter et doit être au moins égale à la quantité stoechiométrique correspondant à la teneur en bore de l'effluent.

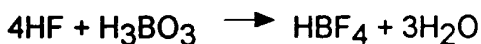
Pour être sûr d'obtenir une transformation complète du bore présent dans l'effluent, il est recommandé d'utiliser un léger excès d' HF (2 à 5 % par rapport à la stoechiométrie).

Pour obtenir une solution finale d'acide tétrafluoroborique supérieure à 49 % en poids, la concentration en HF de la solution aqueuse d'acide fluorhydrique doit être au moins de 70 % en poids.

L'addition d' HF à l'effluent peut être effectuée à une température comprise entre 10 et 35°C, mais on préfère opérer entre 20 et 30°C.

La quantité d'acide borique à utiliser dans la deuxième étape doit être suffisante pour, d'une part, neutraliser l'éventuel excès d' HF selon la réaction :

35



et, d'autre part, amener la teneur en H_3BO_3 de la solution d'acide tétrafluoroborique à une valeur satisfaisant aux spécifications commerciales, c'est-à-dire entre 0,1 et 8 % en poids, de préférence entre 0,1 et 6 %.

L'efficacité d'un charbon actif pouvant varier considérablement en fonction de la nature et de la quantité d'impuretés présentes dans les solutions aqueuses d'hydrates de BF_3 , il n'est pas possible d'indiquer précisément la quantité de charbon actif à utiliser. Cependant, pour un charbon actif donné, cette quantité peut être facilement déterminée par quelques tests préliminaires consistant à faire varier la quantité de charbon actif et à mesurer la teneur en carbone de la solution d' HBF_4 traitée. Il a en effet été observé qu'on obtient une décoloration stable dans le temps lorsque la teneur en carbone de la solution d' HBF_4 n'excède pas 30 ppm.

Selon l'efficacité absorbante du charbon actif, le temps de contact entre le charbon actif et la solution d'acide tétrafluoroborique à décolorer peut aller de quelques minutes à quelques heures.

Après cette mise en contact, le charbon actif peut être séparé par tout moyen tel que, par exemple, décantation, filtration, centrifugation.

En raison de l'agressivité des différents produits mis en oeuvre ou synthétisés, toutes les étapes du procédé selon l'invention doivent impérativement être réalisées dans un appareillage en matériaux plastiques (polyéthylène, polypropylène, PTFE, PVDF) ou revêtu de tels matériaux.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. Sauf indication contraire, les pourcentages sont exprimés en poids.

EXEMPLE 1

Dans un récipient en polypropylène, on a introduit 500 g d'un effluent aqueux d'hydrate de BF_3 , se présentant sous forme d'un liquide marron clair et ayant une teneur en bore de 8,5 % et une teneur en fluor de 44,4 %. Sous agitation au moyen d'un barreau magnétique gainé en Teflon®, on a ensuite ajouté en une heure 115 g d'une solution aqueuse à 71,7 % d'acide fluorhydrique, tout en maintenant la température du mélange entre 20 et 30°C par refroidissement extérieur.

A 600 g de la solution ainsi obtenue (614,6 g) ayant une teneur en HBF_4 de 55 % et en HF de 1 %, on a ensuite ajouté à 20-25°C et en une minute 55,6 g d'eau bipermutée et 11,2 g d'acide borique pour obtenir 666 g d'une solution contenant 50,5 % d' HBF_4 et 0,9 % d' H_3BO_3 .

A cette solution de couleur ocre, on a ensuite ajouté 20 g d'Acticarbone ® 2S, un charbon actif commercialisé par la Société CECA et présentant les caractéristiques moyennes suivantes :

Indice de mélasse : 166
 Humidité à l'ensachage : 2,1 %
 Teneur en cendres : 3,5 %
 Indice d'iode : 125
 5 Indice de bleu de méthylène : 13
 pH : > 9
 Surface BET : 1150 m²/g
 Densité en place en silo : 290 kg/m³

Après avoir maintenu sous agitation pendant 30 minutes, le charbon a été
 10 séparé par filtration, d'abord sur un filtre du type Büchner en PVDF muni d'une toile
 Fyltis[®] en polypropylène(réf. 02601 CB), puis sur un filtre Millipore équipé d'une
 membrane PVDF hydrophile (Durapore[®] GVWP 04700 - Dimension de pore =
 0,22 µm).

La solution d'acide tétrafluoroborique ainsi obtenue était incolore. Sa teneur
 15 en carbone, déterminée par un analyseur de carbone SHIMADZU TOC 5000, était
 de 23 ppm. Aucune recoloration n'était observée après l'addition de 7 g d'une solu-
 tion aqueuse à 50 % d'H₂O₂ à 1000 g de la solution d'HBF₄.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus en opérant comme précé-
 demment avec des quantités variables d'Acticarbone 2S.

20

Quantité (g) d'Acticarbone 2S par kg de solution	Caractéristiques de la solution d'HBF ₄		
	Teneur en carbone (ppm)	Aspect initial	Aspect après addition d'H ₂ O ₂
10	165	incolore	marron
20	54	incolore	jaune pâle
30	23	incolore	incolore
40	19	incolore	incolore
60	14	incolore	incolore

EXEMPLE 2

On a opéré comme à l'exemple 1 à partir d'un effluent de couleur jaune
 orangé, ayant une teneur en bore de 9 % et une teneur en fluor de 46,4 %.

25

Pour 1500 g de cet effluent, on a utilisé :
 - 365 g de solution aqueuse d'HF à 71,3 %
 - 224,4 g d'eau bipermutée

- 56,5 g d'acide borique

Avant traitement au charbon actif, la solution d'acide tétrafluoroborique obtenue titrait 51 % en HBF_4 et 1,3 % en H_3BO_3 et se présentait sous forme d'un liquide jaune orangé.

- 5 Le traitement de décoloration a été effectué en utilisant des quantités variables d'Acticarbone 2S. Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus.

Quantité (g) d'Acticarbone 2S par kg de solution	Caractéristiques de la solution d' HBF_4			
	Teneur en carbone (ppm)	Aspect initial	Aspect après addition d' H_2O_2	Aspect après 6 mois de stockage *
1,4	37	incolore	jaune très pâle	jaune très pâle
2,5	28	incolore	incolore	incolore
3,5	26	incolore	incolore	incolore
7	19	incolore	incolore	incolore
14	16	incolore	incolore	incolore

- 10 * Stockage à la lumière et à température ambiante, en flacons de polyéthylène translucide.

EXEMPLE 3 (Comparatif)

- 15 On a mélangé 1000 g du même effluent qu'à l'exemple 2 avec 3,5 g de charbon Acticarbone 2S. Après maintien sous agitation pendant 30 minutes et séparation du charbon actif par filtration, on a obtenu une solution incolore ayant une teneur en carbone de 44 ppm.

- 20 Cette solution aqueuse incolore d'hydrate de BF_3 a été divisée en 2 lots qui ont été transformés en HBF_4 , l'un (Lot A) immédiatement après la décoloration et l'autre (Lot B) après 30 jours de stockage à la lumière dans un récipient de polyéthylène.

a) Fabrication de HBF_4 immédiatement après décoloration

Cette fabrication à partir du lot A a consisté en :

- l'addition d' HF 70 % avec un excès d'environ 5 % par rapport à la stoechiométrie pour transformer tout le BF_3 du milieu,

- l'addition d'eau bipermutée et d'acide borique afin d'obtenir une solution de HBF_4 titrant 51 % en HBF_4 et 1,3 % en H_3BO_3 .

La teneur en carbone de cette solution de HBF_4 était de 30 ppm. Après 30 jours de stockage à la lumière, cette solution était jaune très pâle.

5 ***b) Fabrication de HBF_4 à partir du Lot B***

Après 30 jours de stockage à la lumière dans un récipient de polyéthylène, le lot B s'était progressivement recoloré en jaune. Il a alors été transformé en HBF_4 en procédant comme décrit précédemment pour le Lot A. On a ainsi obtenu une solution de HBF_4 ayant une teneur en carbone de 30 ppm, de couleur jaune pâle.

10

REVENDECATIONS

- 5 **1.** Procédé de fabrication d'une solution aqueuse d'acide tétrafluoroborique à partir d'un effluent aqueux coloré d'hydrate de trifluorure de bore, caractérisé en ce qu'il consiste :
- a)** à ajouter à l'effluent une solution aqueuse d'acide fluorhydrique en une quantité suffisante pour transformer complètement le trifluorure de bore en acide tétrafluoroborique,
- 10 **b)** à ajouter ensuite à la solution obtenue de l'eau et une quantité suffisante d'acide borique pour neutraliser l'éventuel excès d'acide fluorhydrique et obtenir une teneur en acide borique comprise entre 0,1 et 8 % en poids et une teneur en acide fluoroborique supérieure à 49 % en poids, puis
- c)** à mettre la solution obtenue en contact avec un charbon actif en une quantité suffisante et pendant un temps suffisant pour amener la teneur en carbone
- 15 organique de la solution à 30 ppm ou moins, et
- d)** à séparer le charbon actif de la solution incolore d'acide tétrafluoroborique.
- 20 **2.** Procédé selon la revendication 1, dans lequel on utilise un excès d'HF allant de 2 à 5 % par rapport à la stoechiométrie.
- 3.** Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel on utilise une solution aqueuse d'HF dont la concentration est au moins de 70 % en poids.
- 25 **4.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'acide borique est ajouté en une quantité telle que sa teneur dans la solution d'acide tétrafluoroborique soit comprise entre 0,1 et 8 %.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 505748
FR 9412114

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	EP-A-0 364 815 (ETHYL CORPORATION) ---	
A	FR-A-1 186 281 (SCHERING A. G.) * résumé : 2 h. ; page 3 : exemple 2 * ---	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 18, 30 Avril 1984, Columbus, Ohio, US; abstract no. 141594s, page 137 ; * abrégé * & PL-A-116 040 (POZNANSKIE ZAKLADY NAWOZOW FOSFOROWYCH) 31 Août 1983 -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
13 Juillet 1995		Brebion, J
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 ou 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		