



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2015/06/26  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2016/01/07  
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2022/11/29  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2016/12/22  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2015/051732  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2016/001539  
 (30) Priorité/Priority: 2014/06/30 (FR1456165)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01B 15/013* (2006.01)  
 (72) Inventeurs/Inventors:  
 ZYDOWICZ, PHILIPPE, FR;  
 REQUIEME, BENOIT, FR;  
 JAUFFRET, MICHEL, FR  
 (73) Propriétaire/Owner:  
 ARKEMA FRANCE, FR  
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCÉDE DE PURIFICATION DE PEROXYDE D'HYDROGENE ET SOLUTION DE PEROXYDE D'HYDROGENE

(54) Title: HYDROGEN PEROXIDE PURIFICATION PROCESS AND HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION

(57) **Abrégé/Abstract:**

Un procédé de purification de peroxyde d'hydrogène, comprenant la purification par osmose inverse d'un flux de départ contenant du peroxyde d'hydrogène à une teneur supérieure à 50 % en masse, ainsi qu'un stabilisant. La purification par osmose inverse comprend: le passage du flux de départ sur une première membrane; la collecte d'un perméat et d'un rétentat issus de la première membrane; le passage du perméat issu de la première membrane sur une deuxième membrane; et la collecte d'un perméat et d'un rétentat issus de la deuxième membrane, le flux purifié étant constitué par le perméat issu de la deuxième membrane. L'invention permet de produire du peroxyde d'hydrogène présentant des spécifications intermédiaires entre celles des applications de grande diffusion et celles des applications réglementées, et ce à faible coût de revient et avec un procédé simple.

## **Abrégé**

Un procédé de purification de peroxyde d'hydrogène, comprenant la purification par osmose inverse d'un flux de départ contenant du peroxyde d'hydrogène à une teneur supérieure à 50 % en masse, ainsi qu'un stabilisant. La purification par osmose inverse comprend: le passage du flux de départ sur une première membrane; la collecte d'un perméat et d'un rétentat issus de la première membrane; le passage du perméat issu de la première membrane sur une deuxième membrane; et la collecte d'un perméat et d'un rétentat issus de la deuxième membrane, le flux purifié étant constitué par le perméat issu de la deuxième membrane. L'invention permet de produire du peroxyde d'hydrogène présentant des spécifications intermédiaires entre celles des applications de grande diffusion et celles des applications réglementées, et ce à faible coût de revient et avec un procédé simple.

**PROCEDE DE PURIFICATION DE PEROXYDE D'HYDROGENE ET  
SOLUTION DE PEROXYDE D'HYDROGENE**

5

**DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention concerne un procédé de purification de peroxyde d'hydrogène et une solution de peroxyde d'hydrogène.

**ARRIERE-PLAN TECHNIQUE**

Le peroxyde d'hydrogène est un produit utilisé dans diverses applications industrielles, notamment en électronique et dans l'agroalimentaire.

Les procédés existants de production de peroxyde d'hydrogène conduisent à la présence dans le produit d'impuretés ou de contaminants minéraux ou organiques à faible concentration. En outre, du fait du caractère corrosif du peroxyde d'hydrogène vis-à-vis de nombre de matériaux métalliques, le transport ou le stockage du peroxyde d'hydrogène peut s'accompagner d'un enrichissement en contaminants tels que Fe, Cu, Mn ou Cr.

De manière générale, les contaminants présents dans une solution de peroxyde d'hydrogène peuvent être des catalyseurs de la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Il est connu d'utiliser des stabilisants afin de limiter la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Il est également connu de purifier le peroxyde d'hydrogène afin de réduire la teneur en contaminants, par exemple par distillation ou filtration sur résines ou sur membranes.

Ainsi, le document US 4,879,043 décrit l'utilisation de l'osmose inverse pour purifier un flux de peroxyde d'hydrogène ayant un titre de 5 à 50 % en masse.

Le document US 6,333,018 décrit l'utilisation de l'osmose inverse pour purifier un flux de peroxyde d'hydrogène ayant un titre de 60 à 70 % en masse, en l'absence de stabilisants.

Le document WO 2005/033005 décrit une purification de peroxyde d'hydrogène en au moins deux étapes, par exemple une étape d'osmose inverse puis une étape de mise en contact avec une résine d'adsorption.

En réalité, les spécifications souhaitées pour le peroxyde d'hydrogène varient selon les applications industrielles. Ainsi, pour les applications réglementées, dans la cosmétique, la pharmacie ou l'agroalimentaire, une pureté très élevée est nécessaire. En revanche, pour les applications de grande diffusion (en chimie, ou encore dans la production de pâte à papier), le peroxyde d'hydrogène produit présente communément une quantité de contaminants largement supérieure.

Il existe toutefois un besoin pour un grade intermédiaire, par exemple dans le domaine de la production de peracides, notamment d'acide peracétique.

En d'autres termes, on souhaite améliorer dans une certaine mesure la pureté du peroxyde d'hydrogène du type utilisé pour les applications de grande diffusion, avec un coût de revient relativement faible et en utilisant un procédé simple, sans mettre en œuvre les techniques complexes en usage pour les applications réglementées.

### RÉSUMÉ DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu un procédé de purification de peroxyde d'hydrogène, consistant en :

- la fourniture d'un flux de départ contenant du peroxyde d'hydrogène à une teneur supérieure à 50 % en masse, ainsi qu'au moins un stabilisant ;
- une étape unique de purification du flux de départ, ladite étape unique consistant en une purification par osmose inverse ;
- la collecte d'un flux purifié à l'issue de ladite étape unique de purification,

dans lequel la purification par osmose inverse comprend :

- le passage du flux de départ sur une première membrane ;
- la collecte d'un perméat et d'un rétentat issus de la première membrane ;
- le passage du perméat issu de la première membrane sur une deuxième membrane ;

la collecte d'un perméat et d'un rétentat issus de la deuxième membrane, le flux purifié étant constitué par le perméat issu de la deuxième membrane.

Selon un mode de réalisation, le flux de départ est préparé par un procédé comprenant un passage sur résine d'adsorption.

Selon un mode de réalisation, le flux de départ contient au moins 55 % en masse, de préférence au moins 60 % en masse, de peroxyde d'hydrogène.

5 Selon un mode de réalisation, le stabilisant est choisi parmi les sels de phosphate ou de pyrophosphate, les sels d'étain, les composés organophosphorés et notamment les phosphonates, les acides carboxyliques, les borates, les nitrates et les combinaisons de ceux-ci, le stabilisant étant de préférence un mélange de pyrophosphate de sodium et de stannate de sodium.

10 Selon un mode de réalisation, la purification par osmose inverse comprend :

- le passage du flux de départ sur une membrane unique ;
- la collecte d'un perméat et d'un rétentat issus de la membrane, le flux purifié étant constitué par le perméat.

15 Selon un mode de réalisation, la purification par osmose inverse comprend :

- le passage du flux de départ sur une première membrane ;
- la collecte d'un perméat et d'un rétentat issus de la première membrane ;
- 20 - le passage du perméat issu de la première membrane sur une deuxième membrane ;
- la collecte d'un perméat et d'un rétentat issus de la deuxième membrane, le flux purifié étant constitué par le perméat issu de la deuxième membrane.

25 Selon un mode de réalisation, la purification par osmose inverse est effectuée sur une membrane de type polyamide, polypipérazine, polyacrylonitrile ou polysulfone, et de préférence sur une membrane polyamide sur un support polysulfone.

Selon un mode de réalisation, le flux purifié contient :

- 30
- moins de 100 mg/kg de carbone organique total ;
  - moins de 5 mg/kg de phosphore ;
  - moins de 0,04 mg/kg de fer ; et
  - moins de 0,1 mg/kg de la somme de chrome et de nickel.

35 Selon un mode de réalisation, la purification du flux de départ met en œuvre une ou plusieurs membranes, lesdites membranes étant utilisées pendant une durée supérieure ou égale à 1 semaine, de préférence supérieure ou égale à 2 semaines, ou supérieure ou égale à 3 semaines, ou supérieure ou égale à 4 semaines.

L'invention concerne également une solution contenant plus de 50 % en masse de peroxyde d'hydrogène, contenant également au moins un stabilisant, et contenant :

- moins de 100 mg/kg de carbone organique total ;
- 5       – moins de 5 mg/kg de phosphore ;
- moins de 0,04 mg/kg de fer ; et
- moins de 0,1 mg/kg de la somme de chrome et de nickel.

Selon un mode de réalisation, la solution contient au moins 55 % en masse, de préférence au moins 60 % en masse, de peroxyde d'hydrogène.

10       Selon un mode de réalisation, le stabilisant est choisi parmi les sels de phosphate ou de pyrophosphate, les sels d'étain, les composés organophosphorés et notamment les phosphonates, les acides carboxyliques, les borates, les nitrates et les combinaisons de ceux-ci, le stabilisant étant de préférence un mélange de pyrophosphate de sodium et  
15       de stannate de sodium.

Selon un mode de réalisation, la teneur en stabilisant est comprise entre 5 et 50 mg par kg de solution.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle permet plus particulièrement de produire du peroxyde  
20       d'hydrogène présentant des spécifications intermédiaires entre celles des applications de grande diffusion et celles des applications réglementées, et ce à faible coût de revient et avec un procédé relativement simple.

#### DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

25       L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

Sauf mention contraire, l'ensemble des concentrations ou teneurs mentionnées sont des valeurs massiques.

L'invention prévoit la fourniture d'un flux de départ contenant du  
30       peroxyde d'hydrogène à une teneur supérieure à 50 % en masse. Ce flux de départ est de préférence directement issu d'une unité de production de peroxyde d'hydrogène, et n'a pas subi de purification préalable autre qu'éventuellement un passage sur résine d'adsorption au cours de sa production. Il s'agit d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

35       L'invention s'applique avantageusement à des flux de départ contenant au moins 52 %, au moins 55 %, au moins 58 %, au moins 60 %, au moins 62 % ou au moins 65 % de peroxyde d'hydrogène.

Le flux de départ contient au moins un stabilisant. Ce stabilisant est généralement ajouté directement en sortie de l'unité de production. La teneur en stabilisant varie de 1 à 400 mg/kg, de préférence de 5 à 300 mg/kg.

5 A titre de stabilisant, on peut utiliser par exemple des sels de phosphate ou de pyrophosphate, des sels d'étain, des composés organophosphorés et notamment des phosphonates, des acides carboxyliques, des borates, des nitrates ou des combinaisons de ceux-ci. Le stabilisant préféré est un mélange de pyrophosphate de sodium et de stannate de sodium contenant 1 à 150 mg de chaque stabilisant par kg de  
10 produit, de préférence de 15 à 100 mg de chaque stabilisant par kg de produit, de préférence de 20 à 110 mg de chaque stabilisant par kg de produit, de préférence de 25 à 120 mg de chaque stabilisant par kg de produit.

L'invention prévoit une étape unique de purification du flux de départ,  
15 qui est une étape de purification par osmose inverse. Ainsi, l'invention exclut la présence d'étapes de purification par une autre technique, telles que des étapes de distillation, d'échange d'ions, d'exposition à l'ozone ou au rayonnement ultraviolet, d'ultrafiltration ou nanofiltration, etc.

L'étape de purification par osmose inverse peut comprendre un  
20 passage unique sur une membrane d'osmose inverse, ou bien une succession de plusieurs passages sur des membranes d'osmose inverse, notamment une succession de deux ou trois passages sur des membranes d'osmose inverse.

La succession de plusieurs passages sur des membranes d'osmose  
25 inverse peut être mise en œuvre en disposant des unités d'osmose inverse en série. Bien entendu, il est également possible de disposer des unités d'osmose inverse en parallèle en fonction du débit souhaité.

Les membranes d'osmose inverse utilisées dans le cadre de  
l'invention sont des membranes semi-perméables de type polyamide,  
30 polypipérazine, polyacrylonitrile ou polysulfone, et de préférence sont des membranes polyamides sur support polysulfone.

Chaque étape de passage sur une membrane d'osmose inverse  
permet de collecter un perméat et un rétentat, le perméat étant la fraction appauvrie en contaminants. Le passage sur la membrane est forcé par  
35 application d'une pression adéquate.

Le rétentat, enrichi en contaminants, peut également être valorisé, par exemple sous la forme d'un peroxyde d'hydrogène répondant à des spécifications inférieures. Si l'on purifie une partie seulement du flux de

départ, il est ainsi possible de mélanger le rétentat avec l'autre partie (non soumise à purification) du flux de départ.

Le flux de perméation peut être compris par exemple entre 10 et 200 L/h.m<sup>2</sup>, de préférence entre 20 et 180 L/h.m<sup>2</sup>, de préférence entre 50 et 150 L/h.m<sup>2</sup>. La pression peut être comprise par exemple entre 10 et 80 bars, de préférence entre 15 et 70 bars, de préférence entre 25 et 40 bars. Le FCV (Facteur de Concentration Volumique calculé comme le rapport du débit d'alimentation au débit de rétentat) peut être compris par exemple entre 1 et 10, de préférence entre 1,2 et 8, de préférence entre 1,5 et 5, de préférence entre 2 et 4.

Un problème posé par la purification par osmose inverse de flux de peroxyde d'hydrogène est que le peroxyde d'hydrogène a tendance à attaquer chimiquement les membranes, surtout lorsqu'il est présent à une concentration élevée. Ainsi, le document US 4,879,043 enseigne l'utilisation de l'osmose inverse uniquement pour des flux contenant moins de 50 % de peroxyde d'hydrogène.

Les présents inventeurs ont constaté que la durée de vie de certaines membranes en présence d'un flux contenant plus de 50 % de peroxyde d'hydrogène ne dépassait pas quelques heures ou jours. En revanche, certaines membranes présentent une résistance accrue au peroxyde d'hydrogène et peuvent être utilisées en continu pendant une durée d'au moins 1, 2, 3 voire 4 semaines.

### EXEMPLES

L'exemple suivant illustre l'invention sans la limiter.

Dans cet exemple, on compare la teneur en différents contaminants dans une solution S contenant 60 % de peroxyde d'hydrogène stabilisée par 110 mg de pyrophosphate de sodium et 30 mg de stannate de sodium (exprimé en Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>, 3 H<sub>2</sub>O) par kg de solution, avant et après purification par osmose inverse (en une seule étape ou en deux étapes, notation « OI ») en utilisant une membrane d'osmose inverse KOCH TFC-XR, dans les conditions opératoires suivantes : pression : 35 bars, température : 22°C, FCV : 2,5, flux de perméation : 70 L/h.m<sup>2</sup>. La solution S de départ testée présente des spécifications typiques d'un peroxyde d'hydrogène de grande diffusion. La solution S a été préparée par un procédé comprenant un passage sur résine d'adsorption.

Des spécifications communément utilisées pour la production d'acide peracétique sont également indiquées. Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous (« COT » signifie : carbone organique total).

- 5 Les teneurs en métaux ont été déterminées selon les méthodes décrites dans les normes NF EN ISO 17294-2 et NF EN ISO 11885 ; la teneur en COT a été déterminée selon la méthode décrite dans la norme NF EN 1484.

	S	S + 1 étape OI	S + 2 étapes OI	Exemple de spécifications
COT (mg/kg)	240	100	40	< 100
P (mg/kg)	45	9	2	< 5
Fe (mg/kg)	0,3	0,05	0,03	< 0,04
Sn (mg/kg)	13,5	0,7	0,03	-
Cr + Ni (mg/kg)	0,15	< 0,1	< 0,1	< 0,1

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de purification de peroxyde d'hydrogène, consistant en :

- la fourniture d'un flux de départ contenant du peroxyde d'hydrogène à une teneur supérieure à 50 % en masse, ainsi qu'au moins un stabilisant;

- une étape unique de purification du flux de départ, ladite étape unique consistant en une purification par osmose inverse; et

- la collecte d'un flux purifié à l'issue de ladite étape unique de purification,

dans lequel la purification par osmose inverse comprend:

- le passage du flux de départ sur une première membrane;

- la collecte d'un perméat et d'un rétentat issus de la première membrane;

- le passage du perméat issu de la première membrane sur une deuxième membrane; et

la collecte d'un perméat et d'un rétentat issus de la deuxième membrane, le flux purifié étant constitué par le perméat issu de la deuxième membrane.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le flux de départ est préparé par un procédé comprenant un passage sur résine d'adsorption.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le flux de départ contient au moins 55 % en masse de peroxyde d'hydrogène.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le flux de départ contient au moins 60 % en masse de peroxyde d'hydrogène.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le stabilisant est choisi parmi les sels de phosphate ou de pyrophosphate, les sels d'étain, les composés organophosphorés, les acides carboxyliques, les borates, les nitrates et les combinaisons de ceux-ci.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le stabilisant est choisi parmi les phosphonates.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, dans lequel le stabilisant est un mélange de pyrophosphate de sodium et de stannate de sodium.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la purification par osmose inverse est effectuée sur une membrane de polyamide, polypipérazine, polyacrylonitrile ou polysulfone.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la purification par osmose inverse est effectuée sur une membrane polyamide sur un support polysulfone.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le flux purifié contient:
  - moins de 100 mg/kg de carbone organique total;
  - moins de 5 mg/kg de phosphore;
  - moins de 0,04 mg/kg de fer; et
  - moins de 0,1 mg/kg de la somme de chrome et de nickel.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la purification du flux de départ met en œuvre une ou plusieurs membranes, lesdites membranes étant utilisées pendant une durée supérieure ou égale à 1 semaine.
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel ladite durée est supérieure ou égale à 2 semaines.
13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, dans lequel ladite durée est supérieure ou égale à 3 semaines.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel ladite durée est supérieure ou égale à 4 semaines.