

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 921 565

②① N° d'enregistrement national : **07 06829**

⑤① Int Cl⁸ : **B 01 D 3/36** (2006.01), C 02 F 1/04, C 07 C 53/18, 53/
21

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 28.09.07.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.04.09 Bulletin 09/14.

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 :

⑦① Demandeur(s) : *RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée* — FR.

⑦② Inventeur(s) : MERCIER CLAUDE et METZ FRAN-
COIS.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ **PROCEDE DE RECUPERATION D'ACIDES FLUOROCARBOXYLIQUES.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet un procédé de ré-
cupération d'acides fluorocarboxyliques à partir de solutions
aqueuses contenant ces acides.

L'invention concerne plus particulièrement la récupéra-
tion d'acides fluorocarboxyliques formant un azéotrope
avec l'eau, par contact avec un acide fort.

FR 2 921 565 - A1



PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION D'ACIDES FLUOROCARBOXYLIQUES

5 [0001] La présente invention a pour objet un procédé de récupération d'acides fluorocarboxyliques à partir de solutions aqueuses contenant ces acides. L'invention concerne plus particulièrement la récupération d'acides fluorocarboxyliques formant un azéotrope avec l'eau, par contact avec un acide fort.

10 [0002] L'industrie chimique utilise, dans de nombreux domaines d'activité, des acides fluorocarboxyliques, lesquels sont pour la plupart solubles dans l'eau et sont souvent présents en quantités plus ou moins importantes dans les rejets industriels, notamment les eaux usées.

15 [0003] En raison des coûts de ces acides fluorocarboxyliques, il peut s'avérer utile et rentable de traiter les effluents aqueux contenant de tels acides, afin des les récupérer.

20 [0004] En outre, la présence d'acides fluorocarboxyliques dans les rejets industriels aqueux peut être nuisible à l'environnement et les normes environnementales devenant de plus en plus sévères, la récupération des acides fluorocarboxyliques devient maintenant un problème pour lequel aucune solution acceptable n'est encore disponible sur le plan industriel.

25 [0005] Un moyen simple et efficace pourrait consister en la distillation du résidu aqueux comprenant le ou les acide(s) fluorocarboxylique(s). Cependant, ces acides forment généralement des azéotropes avec l'eau, rendant leur distillation jusqu'à un degré de pureté satisfaisant impossible. Par exemple, l'acide trifluoroacétique (TFA) forme un azéotrope avec l'eau, dont le point d'ébullition est d'environ 103°C. Cette température, très proche de celle du point d'ébullition de l'eau, rend la distillation simple TFA/eau encore moins efficace, et non utilisable.

30 [0006] Ainsi, un objectif de l'invention est de proposer un procédé simple et efficace permettant la récupération d'acides fluorocarboxyliques à partir d'effluents aqueux, avec un rendement et un degré de pureté satisfaisants et économiquement rentables, notamment sur le plan industriel.

35 [0007] D'autres objectifs apparaîtront dans la suite de l'exposé de la présente invention.

[0008] Comme indiqué précédemment, un procédé classique de distillation ne permet pas la récupération d'un acide fluorocarboxylique de pureté élevée, en raison de l'azéotrope que forme ledit acide avec l'eau. Les inventeurs ont maintenant découvert un procédé, objet de l'invention, qui permet la
5 récupération d'acides fluorocarboxyliques présents dans des effluents (ou plus simplement des solutions) aqueuses.

[0009] Ainsi, la présente invention concerne tout d'abord un procédé de récupération d'acide(s) fluorocarboxylique(s) à partir d'un effluent aqueux, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :
10 a) mise en contact dudit effluent aqueux comprenant au moins un acide fluorocarboxylique avec au moins un acide fort ;
b) distillation du mélange obtenu à l'étape a) ;
c) récupération du distillat de l'étape b) consistant essentiellement en
15 ledit acide fluorocarboxylique.

[0010] Il a en effet été découvert que l'acide fort en mélange avec l'effluent aqueux permet de « casser » l'azéotrope acide fluorocarboxylique/eau, rendant possible la distillation dudit acide fluorocarboxylique, de manière
20 efficace et rentable du point de vue du rendement et de la pureté.

[0011] Par effluent aqueux, on entend tout résidu, solution, rejet, industriel ou autre comprenant de 5 % à 70 % en poids, de préférence de 10 à 50 % en poids d'au moins un acide fluorocarboxylique par rapport au poids total de
25 l'effluent à traiter.

Le restant de l'effluent est constitué d'eau mais peut en outre comprendre de 0 % à 20 % en poids, de préférence de 0 % à 15 % en poids d'impuretés, par rapport au poids d'acide(s) fluorocarboxylique(s). Ces impuretés peuvent être de toute nature, et sont généralement constituées d'impuretés résiduelles de
30 procédés de préparations de composés chimiques, telles que notamment solvants organiques, réactifs en excès, intermédiaires de synthèse, sous-produits réactionnels, et autres.

Ainsi, la quantité d'eau présente dans les effluents à traiter est généralement comprise entre 15 % et 95 % en poids, de préférence de 40 % à 80 % en
35 poids, par rapport au poids total de l'effluent.

[0012] Les acides fluorocarboxyliques qui peuvent être récupérés selon le procédé de l'invention sont plus particulièrement les acides fluorocarboxyliques aliphatiques, qui forment un azéotrope avec l'eau.

[0013] Ces acides carboxyliques fluorés possèdent préférentiellement une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 10 atomes de carbone au total et répondent à la formule générale (AF) suivante :



dans laquelle :

- n est un nombre entier, tel que $1 \leq n \leq 9$;
- m est un nombre entier, tel que $1 \leq m \leq 2n + 1$; et
- p est un nombre entier, tel que $0 \leq p \leq 2n$, avec $p + m = 2n + 1$.

[0014] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les acides fluorocarboxyliques sont des acides perfluorocarboxyliques, c'est-à-dire des acides de formule (AF) pour lesquels $m = 2n + 1$ et $p = 0$. Selon un autre mode de réalisation, les acides fluorocarboxyliques sont des acides carboxyliques fluorés dans lesquels la totalité des atomes de fluor sont portés exclusivement par l'atome de carbone en position ω par rapport au groupement carboxylique (COOH), en particulier les acides de formule $F_3C-(-CH_2-)_{n-1}-COOH$, où n est tel que défini dans la formule (AF) précédente.

[0015] Des exemples d'acides fluorocarboxyliques pouvant être récupérés par le procédé de l'invention sont l'acide difluoroacétique (ou DFA, $F_2HC-COOH$), l'acide trifluoroacétique (ou TFA, $F_3C-COOH$), l'acide 3,3,3-trifluoropropionique (F_3C-CH_2-COOH), l'acide pentafluoropropionique (F_5C_2-COOH), l'acide heptafluorobutyrique (F_7C_3-COOH), l'acide perfluoropentanoïque (F_9C_4-COOH), l'acide perfluorohexanoïque ($F_{11}C_5-COOH$), l'acide perfluoroheptanoïque ($F_{13}C_6-COOH$), et l'acide perfluorooctanoïque ($F_{15}C_7-COOH$). L'acide trifluoroacétique (TFA), qui forme naturellement un azéotrope positif (point d'ébullition : $103^\circ C$) avec l'eau est tout particulièrement préféré dans le procédé de la présente invention.

[0016] Il doit être entendu que l'effluent aqueux mis en œuvre dans le procédé peut comprendre un ou plusieurs acides fluorocarboxyliques, de préférence un seul, deux ou trois, de préférence encore l'effluent ne comprend qu'un seul acide fluorocarboxylique, de manière tout à fait préférée, l'effluent comprend uniquement le TFA.

35

[0017] Dans le procédé de l'invention, l'acide fort peut être ajouté à l'effluent aqueux, ou bien l'effluent aqueux peut être ajouté à l'acide fort.

[0018] L'acide fort qui est ainsi mélangé à l'effluent aqueux à traiter a pour effet de « piéger » l'eau dudit effluent aqueux, et de « casser » l'azéotrope eau/acide fluorocarboxylique.

5 **[0019]** Les acides forts sont de préférence des acides forts protoniques, c'est-à-dire susceptibles de libérer au moins un atome d'hydrogène. Les acides forts protoniques d'intérêt pour le procédé de l'invention possèdent généralement un pKa dans l'eau inférieur à 0,1, de préférence inférieur à -1, mesuré à 20°C.

10 **[0020]** Des exemples d'acides forts qui peuvent être utilisés dans le procédé de la présente invention comprennent l'acide sulfurique, les oléums (à diverses concentrations, par exemple 20 %, 30 %, 40 %), l'acide chlorhydrique à l'état liquide ou gazeux (chlorure d'hydrogène), l'acide phosphorique, l'acide chlorosulfurique, l'acide fluorosulfurique, l'acide perchlorique, et les acides sulfoniques comme par exemple, l'acide méthanesulfonique, l'acide
15 trifluorométhanesulfonique, l'acide toluènesulfonique, ou encore l'acide phénolsulfonique.

[0021] L'acide nitrique n'est toutefois pas préféré, en raison de son très fort pouvoir oxydant et de sa possibilité à réagir avec l'acide fluorocarboxylique à récupérer.

20 **[0022]** Il est bien entendu également possible d'utiliser des acides forts solides, notamment des acides supportés, par exemple les résines sulfoniques, et plus particulièrement les résines commercialisées sous différentes dénominations commerciales, parmi lesquelles on peut citer entre autres, les résines Temex® 50, Amberlyst® 15, Amberlyst® 35, Amberlyst® 36,
25 Dowex® 50W.

[0023] Les résines précitées sont constituées d'un squelette polystyrénique qui porte des groupes fonctionnels qui sont des groupes sulfoniques. Le squelette polystyrénique est obtenu par polymérisation du styrène et du divinylbenzène, sous l'influence d'un catalyseur d'activation, le plus souvent un
30 peroxyde organique, ce qui conduit à un polystyrène réticulé qui est ensuite traité par de l'acide sulfurique ou sulfochlorique concentré conduisant à un copolymère styrène-divinylbenzène sulfoné.

[0024] Il est également possible de faire appel à des résines sulfoniques qui sont des copolymères phénol-formol et qui portent sur le noyau aromatique
35 un groupe méthylènesulfonique, par exemple la résine commercialisée sous la dénomination Duolite® ARC 9359.

[0025] D'autres résines disponibles sur le marché conviennent également et l'on peut citer les résines perfluorées porteuses de groupes sulfoniques et

plus particulièrement le Nafion® qui est un copolymère de tétrafluoroéthylène et de perfluoro-[2-(fluorosulfonyléthoxy)propyl]vinyléther.

5 [0026] Des mélanges de deux ou plusieurs des acides cités précédemment, qu'ils soient liquides gazeux ou solides (supportés) peuvent être utilisés, en toutes proportions. En règle générale, l'acide sulfurique, notamment l'acide sulfurique à 98 % en poids, a montré de bons résultats, notamment lors de la récupération de TFA.

10 [0027] La quantité d'acide(s) mélangé(s) à l'effluent à traiter doit être suffisante pour « casser » l'azéotrope eau/acide fluorocarboxylique. Un excès d'acide n'est toutefois pas nuisible, mais est avantageusement évité, pour des raisons évidentes de coût de procédé de récupération.

[0028] Aussi, en règle générale, le ratio pondéral acide(s)/eau contenue dans l'effluent, est compris entre 1 et 10, ce ratio étant de préférence compris entre 1,5 et 3.

15 [0029] L'ajout de l'acide fort dans l'effluent aqueux à traiter peut être effectué en une fois, ou par portions, par exemple au goutte-à-goutte, en contrôlant l'exothermie résultant de cette addition d'acide fort au milieu aqueux.

20 [0030] De même, l'effluent aqueux peut être ajouté à l'acide fort en une fois ou par portions, avec les précautions qui s'imposent lors de l'addition d'eau dans un acide fort.

[0031] Bien que cela soit envisageable, il n'est pas nécessaire de refroidir le milieu, lors du mélange acide fort/effluent aqueux. En effet, lorsqu'elle est contrôlée, l'exothermie peut avantageusement être utilisée pour chauffer
25 l'ensemble du milieu réactionnel, voire l'amener à ébullition, en vue de l'étape de distillation ultérieure.

[0032] Le mélange de l'acide fort et de l'effluent à traiter peut être effectué directement dans le réacteur où est conduite la distillation. Selon un autre
30 aspect, il peut être envisagé de réaliser une ou plusieurs campagnes de mélange acide fort / effluent à traiter, puis de charger le réacteur directement avec le ou les mélanges ainsi préparés.

[0033] L'étape de distillation du mélange acide fort / effluent à traiter est
35 conduite de manière classique, mettant en œuvre un appareillage et des conditions connues de l'homme du métier.

[0034] Il peut être envisagé de conduire une première distillation, puis d'ajouter une quantité d'acide fort complémentaire et de terminer ensuite la distillation.

5 **[0035]** Il peut également être envisagé d'effectuer l'étape de distillation par lot (batch) ou en continu. Pour un procédé en continu, il peut être envisagé d'ajouter en continu l'acide fort dans l'effluent à traiter qui forme le pied de distillation, ou bien d'ajouter en continu l'effluent à traiter dans l'acide fort qui forme le pied de distillation, ou bien encore d'ajouter en continu, dans le réacteur, le mélange préalablement préparé acide fort / effluent à traiter.

10 **[0036]** Le dispositif de distillation est de tout type connu en soi et comprend par exemple un réacteur (bouilleur) contenant l'effluent à traiter et l'acide fort, ledit réacteur étant muni de moyens de chauffage, par exemple bain d'huile, de sable, double-enveloppe et autres moyens connus permettant de porter à ébullition (conditions de reflux) le mélange contenu dans le bouilleur.

15 **[0037]** Le bouilleur est également muni de moyens permettant la distillation et la condensation des vapeurs issues du mélange réactionnel porté au reflux. Ces moyens peuvent prendre toutes formes connues, telles que colonne à distiller, à plateaux, à garnissage et autres, condenseur, évaporateur, de type classique, par exemple à circulation de liquide de refroidissement, ou encore
20 évaporateur à couche mince (« Thin Film Evaporator » en langue anglaise) ou à film raclé (« Wiped Film Evaporator » en langue anglaise) tel que commercialisé par exemple par la société Luwa.

[0038] En outre le dispositif de distillation comprend, éventuellement mais avantageusement, des moyens permettant l'agitation du mélange à distiller. Le
25 dispositif de distillation comprend également des moyens de mesure de la température, avantageusement pour la mesure de la température du mélange à distiller et de la température du distillat. Ces moyens de mesure de la température sont connus de l'homme du métier et peuvent être à lecture optique, à enregistrement, voire pilotés, notamment par programme
30 d'ordinateur.

[0039] Comme indiqué plus haut, la distillation du mélange effluent aqueux/acide fort est réalisée de manière classique, à reflux du mélange. La distillation est généralement conduite à pression atmosphérique, mais il peut être envisagé d'opérer sous vide partiel ou poussé (par exemple entre 750 mm
35 de mercure et 50 mm de mercure, soit environ entre 1000 hPa et 67 hPa), ou encore sous pression. Il peut également être envisagé de travailler sous atmosphère inerte, azote ou argon, par exemple.

[0040] Pour des raisons économiques et de commodité, on préfère toutefois réaliser l'étape de distillation à pression atmosphérique, sans utilisation de gaz inerte.

5 **[0041]** La distillation spécifique de l'acide fluorocarboxylique est rendue possible par la présence de l'acide fort qui permet de « casser » l'azéotrope qui se forme naturellement entre l'acide fluorocarboxylique et l'eau contenue dans l'effluent aqueux.

10 **[0042]** Ainsi, lors de la distillation, l'acide (ou les acides) fluorocarboxylique(s) distillent à son(leur) point d'ébullition propre, permettant ainsi de récupérer ledit acide (ou acides) fluorocarboxylique(s) en tête du dispositif de distillation (généralement en tête de colonne) avec un degré de pureté élevé. Dans le cas préféré de l'acide trifluoroacétique (TFA), il est ainsi possible de distiller cet acide à son point d'ébullition propre, soit environ 72°C, à pression atmosphérique. Dans le cas des acides fluorocarboxyliques dont le

15 point d'ébullition propre est supérieur à celui de l'eau (100°C à pression atmosphérique), l'eau est distillée en premier lieu, puis l'acide fluorocarboxylique de point d'ébullition propre est supérieur à celui de l'eau.

[0043] Par « degré de pureté élevé », on entend une pureté supérieure ou égale à 95 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 99 % en poids.

20 **[0044]** Le procédé de l'invention présente également l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et de nécessiter un faible investissement, tout en offrant un rendement de récupération d'acide fluorocarboxylique acceptable, voire satisfaisant.

[0045] Ainsi, le rendement de récupération en acides fluorocarboxyliques

25 est généralement supérieur à 50 % en poids, de préférence supérieur à 75 % en poids, et peuvent même aller jusqu'à des valeurs supérieures à 90 % en poids, voire supérieures à 95 % en poids.

[0046] À l'issue de l'étape de distillation, le réacteur (bouilleur) contient un résidu comprenant l'acide fort ayant servi à casser l'azéotrope, et

30 éventuellement de l'eau, si celle-ci n'a pas été distillée avant ou après la distillation de l'acide fluorocarboxylique. Il est bien entendu que l'acide fort résiduel peut avantageusement être recyclé et engagé à nouveau dans un nouveau procédé de récupération d'acide fluorocarboxylique.

35 **[0047]** Selon un autre aspect, l'invention concerne un dispositif de distillation, ledit dispositif comprenant :

- un réacteur (bouilleur) contenant un milieu réactionnel comprenant un effluent aqueux comprenant de 5 % à 70 % en poids, de

préférence de 10 à 50 % en poids d'au moins un acide fluorocarboxylique par rapport au poids total dudit effluent, et au moins un acide fort, le ratio pondéral acide(s)/eau contenue dans l'effluent étant compris entre 1 et 10 ;

- 5 - des moyens de chauffage ;
- de moyens de distillation et de condensation des vapeurs issues du mélange réactionnel porté au reflux ;
- des moyens de mesure et/ou de contrôle de la température, et éventuellement des moyens permettant l'agitation du mélange
- 10 réactionnel, ou des moyens permettant de contrôler l'ébullition dudit mélange.

[0048] La présente invention a également pour objet une installation industrielle comprenant le dispositif de distillation précédemment défini, des moyens de stockage et/ou d'arrivées d'effluents aqueux contenant au moins

15 un acide fluorocarboxylique et d'au moins un acide fort, tels que définis précédemment, ainsi que des moyens de récupération (et éventuellement de stockage) d'acide(s) fluorocarboxylique(s) issu(s) du dispositif de distillation, et des moyens d'évacuation (et éventuellement de stockage) des effluents aqueux et acides qui forment les résidus du dispositif de distillation.

20

[0049] La présente invention est maintenant illustrée aux moyens des exemples qui suivent et qui n'ont aucune vocation à limiter la portée de protection de la présente invention définie par les revendications annexées.

25 EXEMPLES

On décrit ci-après le protocole opératoire qui sera repris dans les exemples.

[0050] On utilise un réacteur (verre ou inox, par exemple), équipé d'une colonne à distiller, d'un réfrigérant (0°C), d'une ampoule de coulée et d'un

30 piège à humidité (CaCl₂). Le réacteur est placé dans un bain d'huile et muni d'un thermomètre et d'un agitateur mécanique.

[0051] Le résidu liquide industriel aqueux contenant un acide fluorocarboxylique est chargé dans le réacteur.

[0052] De l'acide sulfurique à 98 % en poids est ajouté goutte-à-goutte à

35 l'acide fluorocarboxylique, sans chauffage.

[0053] Après addition de la totalité de l'acide sulfurique, le réacteur est chauffé au moyen du bain d'huile.

[0054] Le milieu réactionnel est porté à reflux. La température en tête de la colonne passe de la température ambiante à la température du point d'ébullition de l'acide fluorocarboxylique à récupérer.

5 **[0055]** Le reflux total est maintenu pendant une demi-heure, puis on commence à soutirer le distillat à la température de point d'ébullition de l'acide fluorocarboxylique en sommet de colonne avec un rapport de reflux compris entre 1 et 5, de préférence d'au moins 3 à 4.

10 **[0056]** Lorsque la quasi totalité de l'acide fluorocarboxylique est distillée, on augmente la température à l'intérieur du réacteur, température que l'on maintient jusqu'à diminution de la température des vapeurs. On arrête alors le soutirage de l'acide fluorocarboxylique.

[0057] Le réacteur est refroidi à température ambiante et le résidu est versé dans un fût de récupération des effluents.

15 Exemple 1 :

[0058] On charge 250 g d'un rejet liquide industriel aqueux contenant 30 % en poids d'acide trifluoroacétique (TFA), 2,4 % en poids de toluène, et 1,8 % en poids de pyridine, dans un réacteur de 500 mL, équipé d'un agitateur magnétique, de moyens de chauffage, d'un dispositif de distillation et d'un

20 thermomètre.

[0059] On chauffe le réacteur jusqu'au reflux total pendant au moins une demi-heure (température en pied : 102°C ; température en tête : 100°C), puis on ajoute goutte-à-goutte 300 g d'acide sulfurique.

25 **[0060]** La température des vapeurs chute à 72°C et on commence à soutirer le distillat à 72°C en tête de colonne.

[0061] Lorsque la température en tête augmente (disparition du reflux), on stoppe la récupération du distillat.

30 **[0062]** On récupère ainsi 55 g d'acide trifluoroacétique (rendement 73 %) présentant un degré de pureté supérieur à 99,8 %, et un taux d'humidité de 357 ppm mesuré par la méthode de Karl-Fischer.

Exemple 2 :

35 **[0063]** On réalise un deuxième essai, selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, en mélangeant 215 g d'une solution aqueuse à 29 % en poids d'acide trifluoroacétique avec 322 g d'acide sulfurique à 98 % en poids.

[0064] On récupère 45,15 g d'acide trifluoroacétique (rendement 73 %) présentant un degré de pureté supérieur à 99,8 %, et un taux d'humidité de 403 ppm mesuré par la méthode de Karl-Fischer.

Exemple 3 :

[0065] On réalise un troisième essai, selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, en mélangeant 200 g d'une solution aqueuse à 30 % en poids d'acide trifluoroacétique, contenant 10,65 g de toluène, avec 241 g d'acide sulfurique à 98 % en poids.

[0066] On récupère 47,7 g d'acide trifluoroacétique (rendement 79,2 %) présentant un degré de pureté supérieur à 99,8 %, et un taux d'humidité de 260 ppm mesuré par la méthode de Karl-Fischer.

10

Exemple 4 :

[0067] On utilise un effluent aqueux à 30 % en poids de TFA, et de l'acide sulfurique à 98 % (Sinopharm, grade A.R).

[0068] On charge 244,1 g d'acide sulfurique dans un réacteur de 500 mL, muni d'une colonne de distillation, puis on ajoute précautionneusement, au goutte-à-goutte, 204,7 g d'effluent aqueux contenant 30 % en poids d'acide trifluoroacétique, tout en commençant à chauffer l'ensemble.

[0069] Le reflux apparaît à 72°C en tête de colonne, alors que la température du réacteur diminue jusqu'à 126°C.

[0070] La température en tête de colonne est stabilisée à 72°C et on commence à récupérer le TFA pur, et la température en pied augmente lentement à 138°C, température que l'on maintient jusqu'à l'arrêt de la distillation de TFA.

[0071] On récupère 45,1 g de TFA (rendement 73,7 %) présentant un degré de pureté supérieur à 99,8 %.

25

REVENDICATIONS

1. Procédé de récupération d'acide(s) fluorocarboxylique(s) à partir d'un effluent aqueux, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :
- 5 a) mise en contact dudit effluent aqueux comprenant au moins un acide fluorocarboxylique avec au moins un acide fort ;
- b) distillation du mélange obtenu à l'étape a) ;
- 10 c) récupération du distillat de l'étape b) consistant essentiellement en ledit acide fluorocarboxylique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit acide fort est ajouté audit effluent aqueux.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit effluent aqueux est ajouté audit acide fort.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'effluent aqueux comprend de 5 % à 70 % en poids, de préférence de 10 % à 50 % en poids d'au moins un acide fluorocarboxylique par rapport au poids total dudit effluent.
- 20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'effluent aqueux comprend de 0 % à 20 % en poids, de préférence de 0 % à 15 % en poids d'impuretés, par rapport au poids d'acide(s) fluorocarboxylique(s).
- 25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'au moins un acide fluorocarboxylique est choisi parmi les acides fluorocarboxyliques aliphatiques formant un azéotrope avec l'eau, préférentiellement parmi ceux comportant une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, possédant de 1 à 10 atomes de carbone au total.
- 30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'au moins un acide fluorocarboxylique est choisi parmi les acides perfluorocarboxyliques et les acides fluorocarboxyliques dont la totalité des atomes de fluor sont portés exclusivement par l'atome de carbone en position ω par rapport au groupement carboxylique.
- 35

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'au moins un acide fluorocarboxylique est choisi parmi l'acide difluoroacétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide 3,3,3-
5 trifluoropropionique, l'acide pentafluoropropionique, l'acide heptafluorobutyrique, l'acide perfluoropentanoïque, l'acide perfluorohexanoïque, l'acide perfluoroheptanoïque et l'acide perfluoro-octanoïque.
- 10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'au moins un acide fluorocarboxylique est l'acide trifluoroacétique.
- 15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'acide fort possède un pKa dans l'eau inférieur à 0,1, de préférence inférieur à -1, à 20°C.
- 20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'acide fort est choisi parmi l'acide sulfurique, les oléums (à diverses concentrations, 20 %, 30 % ou 40 %), l'acide chlorhydrique à l'état liquide ou gazeux, l'acide phosphorique, l'acide chlorosulfurique, l'acide fluorosulfurique, l'acide perchlorique, les acides sulfoniques (méthanesulfonique, trifluorométhanesulfonique, toluènesulfonique, ou
25 phénolsulfonique), les acides supportés, parmi lesquels les résines sulfoniques, les copolymères styrène-divinylbenzène sulfonés, les résines sulfoniques copolymères phénol-formol portant sur le noyau aromatique un groupe méthylènesulfonique, les résines perfluorées porteuses de groupes sulfoniques, les copolymères de tétrafluoroéthylène et de perfluoro-[2-(fluorosulfonyléthoxy)propyl]vinyléther, et leurs mélanges en toutes proportions
30 de deux ou plusieurs d'entre eux.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'acide fort est l'acide sulfurique, de préférence l'acide sulfurique à 98 % en poids.
- 35 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le ratio pondéral acide(s)/eau contenue dans l'effluent, est compris entre 1 et 10, de préférence entre 1,5 et 3.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'étape de distillation est conduite à pression atmosphérique.

5

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'acide fluorocarboxylique est récupéré avec un degré de pureté supérieur ou égal à 95 % en poids, de préférence supérieur ou égal à 99 % en poids.

10

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le rendement de récupération est supérieur à 50 % en poids, de préférence supérieur à 75 % en poids, de préférence encore supérieur à 90 % en poids, voire supérieur à 95 % en poids.

15

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'étape de distillation est conduite par lot (batch).

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que l'étape de distillation est conduite en continu.

20

19. Dispositif de distillation comprenant :

- un réacteur (bouilleur) contenant un milieu réactionnel comprenant un effluent aqueux comprenant de 5 % à 70 % en poids, de préférence de 10 à 50 % en poids d'au moins un acide fluorocarboxylique par rapport au poids total dudit effluent, et au moins un acide fort, le ratio pondéral acide(s)/eau contenue dans l'effluent étant compris entre 1 et 10 ;
- des moyens de chauffage ;
- de moyens de distillation et de condensation des vapeurs issues du mélange réactionnel porté au reflux ;
- des moyens de mesure et/ou de contrôle de la température, et éventuellement des moyens permettant l'agitation du mélange réactionnel.

25

30



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 698964
FR 0706829

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	ANONYME: "Image:Simple distillation apparus.png" WIKIPEDIA, THE FREE ENCYCLOPEDIA, [Online] 15 août 2007 (2007-08-15), XP002476613 Extrait de l'Internet: URL:http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Sim ple_distillation_apparus.png> [extrait le 2008-04-15] * le document en entier *	19	B01D3/36 C02F1/04 C07C53/18 C07C53/21
A	RU 2 151 741 C1 (ROSSIJSKIJ NTS PRIKLADNAJA KHI) 27 juin 2000 (2000-06-27) * page 2 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C B01D C02F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 avril 2008		van Bergen, Marc	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique 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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0706829 FA 698964

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17-04-2008

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
RU 2151741	C1	27-06-2000	AUCUN
