

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

**2 477 904**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 04726**

(54) Résines échangeuses d'ions sélectives.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3), B 01 J 39/18.

(22) Date de dépôt..... 10 mars 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : République Sud-Africaine, 12 mars 1980, n° 80/1458.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 38 du 18-9-1981.

(71) Déposant : NATIONAL INSTITUTE FOR METALLURGY, résidant en République Sud-Africaine.

(72) Invention de : Robert Douglas Hancock et Brian Russel Green.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,  
26, av. Kléber, 75116 Paris.

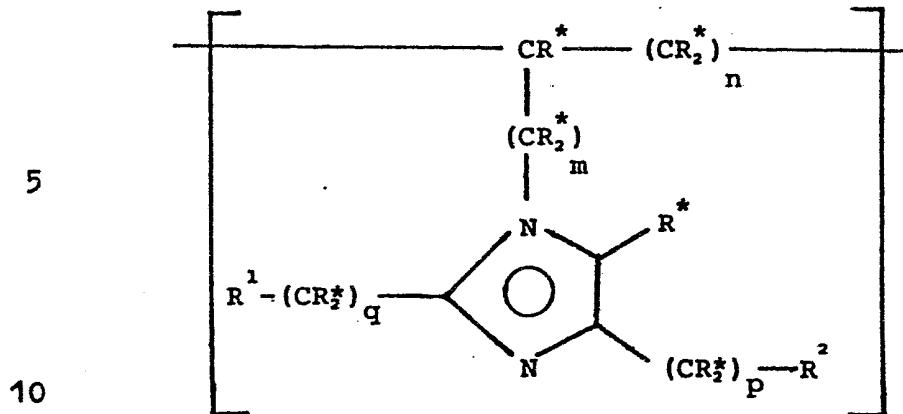
La présente invention concerne des résines échangeuses d'ions du type présentant une sélectivité envers certains ions de métaux par rapport à d'autres qui peuvent être présents dans la même solution.

En particulier, mais pas exclusivement, l'invention concerne des résines échangeuses d'ions utilisables pour séparer le cuivre, le nickel et le cobalt les uns des autres et aussi d'autres métaux en solution. A ce propos, la présente invention concerne une résine échangeuse d'ions du type général décrit dans la demande de brevet français N° 78. 25 393 de la demanderesse et certaines des résines fournies par la présente invention sont comprises dans le cadre général de cette demande de brevet antérieure, bien qu'elles n'y soient pas décrites spécifiquement.

Les résines échangeuses d'ions décrites dans la demande de brevet antérieure précitée ont été supplantées par les résines selon la présente invention qui sont plus faciles à préparer et qui possèdent des propriétés améliorées, en particulier du point de vue d'une capacité de charge accrue.

Le but de la présente invention est ainsi de fournir des résines échangeuses d'ions présentant une sélectivité envers certains métaux en solution et dans lesquelles on obtient une amélioration de la capacité de charge de la résine échangeuse d'ions.

Selon la présente invention, il est prévu une résine échangeuse d'ions polymère composée essentiellement de mailles réticulées de la formule suivante:



dans laquelle :  $n$  est 1, 2 ou 3

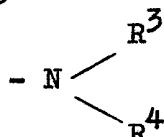
$m$  est 0, 1 ou 2

15 q est 0 ou 1

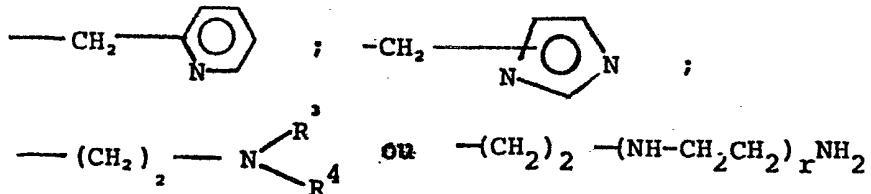
p est 0 ou 1

chaque R\* indépendamment des autres est choisi parmi l'hydrogène et tout substituant qui n'aura pas d'influence défavorable sur les propriétés d'échange d'ions et qui de préférence les améliorera et

R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, indépendamment l'un de l'autre, représentent de l'hydrogène ou un groupe pyridyle éventuellement substitué, imidazolyle éventuellement substitué ou le groupe



30 dans lequel  $R^3$  et  $R'$ , indépendamment l'un de l'autre, sont chacun de l'hydrogène, un radical alcoyle éventuellement substitué ou l'un des groupes suivants :



5

où r est un nombre entier de 1 à 3.

De préférence,  $R^1$  et  $R^2$  ne sont pas tous deux de l'hydrogène en même temps et  $R^*$  dans chaque cas est très commodément de l'hydrogène. De plus, n est de préférence 1, m est de préférence 0 ou 1 et p et q sont chacun 0 ou 1.

Dans les cas où  $R^1$  et  $R^2$  sont des groupes amino, alors  $R^3$  et  $R^4$  peuvent être un radical acétate, hydroxy-éthyle ou méthyl-pyridyle.

C'est une particularité spécialement importante de la présente invention que les résines décrites ci-dessus peuvent être préparées en fixant d'abord au moins une partie, en particulier le noyau d'imidazole, et de préférence la totalité du groupe fonctionnel sur un groupe vinyle et en polymérisant ensuite le monomère avec une proportion désirée d'un agent de réticulation. Comme il est de réticulation peut être du divinylbenzène ou n'importe quel agent de réticulation approprié.

Le monomère vinylique peut être préparé de nombreuses manières différentes qui seront évidentes pour l'homme de l'art et, par exemple, l'imidazole substitué peut être mis à réagir avec du monochloro-éthylène en présence d'hydroxyde de sodium pour donner le monomère vinyl-imidazole. En variante, l'imidazole substitué pourrait être mis à réagir avec de l'acétyle aussi pour former le monomère désiré. D'autres variantes consistent à faire réagir l'imidazole substi-

tué avec de l'acétate de vinyle pour obtenir le produit vinylé ou avec de l'oxyde d'éthylène pour obtenir le produit à substituant 2-hydroxyéthyle qui est ensuite déshydraté pour donner le produit vinylé.

5 Quel que soit le procédé utilisé pour préparer le monomère, celui-ci peut être ensuite polymérisé, en présence d'un agent de réticulation approprié, pour former la résine finale.

10 Il est possible aussi que les groupes actifs puissent être modifiés ou être soumis à des réactions d'addition les modifiant après la polymérisation, mais il est certainement préféré que le groupe imidazole soit fixé sur le groupe vinyle avant la polymérisation.

15 Les figures 1, 2 et 3 sont des comparaisons graphiques de résines existantes et des résines équivalentes quand elles sont préparées selon l'invention, illustrant les capacités dans des conditions particulières envers le cuivre, le nickel et le cobalt, 20 respectivement.

On a trouvé qu'avec les résines préparées selon la présente invention, on peut obtenir dans beaucoup de cas une capacité supérieure par rapport aux résines décrites dans la demande de brevet antérieure. 25 On pense que la capacité améliorée, et aussi la meilleure sélectivité pour séparer le nickel du cobalt, pourraient être un résultat de ce qu'il y a moins de matière inactive présente dans la résine, en poids par rapport au poids des groupes actifs eux-mêmes. De plus, 30 on a trouvé que les résines selon la présente invention peuvent bien, si les présentes indications continuent, s'avérer plus facilement séparables que la résine de la technique antérieure préparée selon la demande de brevet antérieure précitée. Cela est illustré dans les

dessins annexés, où la figure 1 représente la charge de cuivre en millimoles par gramme en fonction du pH sur une résine de pyridyl-imidazole-polyvinyle réticulée par du divinylbenzène. La courbe désignée par le 5 numéro 1 a été tracée en utilisant la résine de la technique antérieure préparée selon la demande de brevet antérieure précitée, cette résine étant une résine à base de polystyrène ayant des groupes actifs pyridyl-imidazole liés à elle. Cette courbe est à comparer à 10 la courbe désignée par le numéro 2 qui correspond à la simple résine de pyridyl-imidazole-vinyle selon la présente invention. On notera que comme conséquence de l'accroissement important de la pente de cette dernière courbe, qui croise la première à un pH d'environ 1, on 15 peut obtenir une charge sensiblement accrue au-dessus d'un pH de 1 tandis qu'à un pH d'environ 0 le dépouillement est bien plus efficace.

Les figures 2 et 3 sont des graphiques similaires, mais concernent un polymère d'aminométhyl-imidazole-vinyle, avec du divinylbenzène. Les courbes correspondant à des résines de la technique antérieure 20 sont désignées par les numéros 3 et 4 respectivement et les courbes selon la présente invention sont désignées par les numéros 5 et 6. Dans les deux cas, on 25 obtient une amélioration similaire à celle représentée sur la figure 1. La résine particulière était dans ce cas un polymère de diacétate-aminométhyl-imidazole-vinyle appelé ci-après AMI2.

Les améliorations observées dans les performances 30 des deux résines ayant leur comportement représenté sur la figure 1 en ce qui concerne leur charge sont indiquées plus précisément dans le Tableau suivant. Dans ce tableau, les capacités en métaux sont celles obtenues à une concentration de la solution en équilibre

de 1 gramme par litre en ce qui concerne le métal, c'est-à-dire Cu et Ni dans les deux premières colonnes et Ni et Co dans les deux dernières colonnes. Le pH de la solution de sulfate était de 4. Dans le Tableau, l'expression  $\alpha A/B$  représente le coefficient de séparation qui est donné par l'expression 
$$\frac{[A]_1 [B]_2}{[A]_2 [B]_1}$$

où  $[A]_1$  ou  $[B]_1$  est la concentration de métal en solution et  $[A]_2$  ou  $[B]_2$  est la concentration du métal sur la résine.

TABLEAU

Résine	Cu chargé mmoles/g	$\alpha_{Cu/Ni}$	Ni chargé mmoles/g	$\alpha_{Ni/Co}$
PI 1 (polystyrène)	1,5	10	0,82	10
PI 4 (polyvinyle)	3,2	31	1,30	50

On pense en général que les sélectivités améliorées résultent d'un effet de matrice. Dans les résines selon la présente invention, les groupes actifs sont plus proches du squelette du polymère et, en conséquence, on pense que l'encombrement peut être diminué par l'exclusion des ions de métaux assez gros. De plus, la sélectivité présentée est en accord avec le fait que l'ion de cobalt est plus gros que l'ion de nickel, lequel à son tour est plus gros que l'ion de cuivre.

L'invention va être décrite encore au moyen des exemples suivants :

- EXEMPLE 1 -Copolymère vinylimidazole/DVB avec groupes actifs  
amine éventuels

Un mélange de 3,0 g de vinylimidazole,  
 5 de 0,30 g de divinyl-benzène (50%) et de 0,025 g d' $\alpha$ -azo-isobutyronitrile est chauffé dans un tube scellé à 90°C pendant 24 heures. On broie le produit et on le lave à l'eau. Les propriétés de la résine obtenue sont les suivantes :

10 Capacité de rétention d'eau = 54%  
 Capacité de base = 8,5 mmoles/g  
 Capacité pour  $U_3O_8$  (à partir  
 d'une solution à 200 ppm à un  
 pH de 1,8) = 50 g/l

15 La relativement grande capacité d'échange d'anions pour l'uranium indique que cette résine pourrait aussi être utilisée comme résine du type faiblement basique classique.

En variante, dans une autre polymérisation, un mélange de 10 g de vinyl-imidazole, de 5 g de décane, de 3,5 g d'octanol, de 1 g de divinylbenzène et de 0,4 g d'hydroperoxyde de t-butyle est enfermé dans un tube en verre scellé après balayage à l'azote en vue de produire une matrice macroporeuse. On chauffe le mélange à 80°C pendant 4 heures et à 100°C pendant 70 heures. On broie le polymère de manière à obtenir des particules de grosseur appropriée, qu'on lave à l'acétone pour éliminer les solvants inertes et qu'on sèche.

30 A 3,28 g de la résine ainsi produite, on ajoute 40  $cm^3$  de formaldéhyde à 30% v/v et 14,8 g de paraformaldéhyde et le mélange est chauffé au reflux pendant 48 heures. On sépare le produit, on le lave

à l'eau et on le sèche.

On ajoute lentement 16 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré à 68 cm<sup>3</sup> de HBr concentré tout en agitant et on ajoute à la solution 4 g de la résine formylée décrite ci-dessus et on la laisse gonfler. On ajoute encore 5 goutte à goutte 16 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré et agitant de temps à autre et ensuite on chauffe le mélange à 70°C et on le maintient à cette température pendant 20 heures. On recueille le produit par filtration et 10 on le lave au méthanol absolu pour éliminer l'acide entraîné.

On divise le produit ci-dessus en quatre portions et on traite chacune de manière à obtenir un produit amino-méthyl-imidazole, les quatre produits 15 étant appelés AMI 1, AMI 2, AMI 3 et AMI 4. Ces quatre produits sont préparés comme suit :

AMI 1 : A environ un quart du produit de l'étape précédente, on ajoute 5,5 cm<sup>3</sup> de méthanol absolu, 3,4 g de diéthanolamine et 2 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhydre. On maintient le mélange à la température ambiante pendant 20 heures et à 70°C pendant 48 heures. La résine obtenue comme produit est lavée à l'eau.

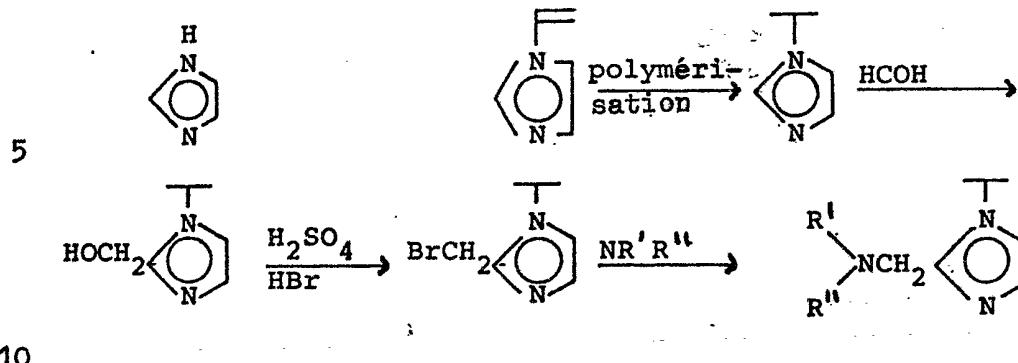
AMI 2 : On opère comme pour AMI 1, à ceci près qu'on utilise 11 cm<sup>3</sup> de méthanol. L'amine utilisée est de 25 l'imino diacétate de diméthyle et, après lavage du produit, l'ester est transformé en l'acide par hydrolyse dans une solution 1 M de NaOH à 70°C pendant 24 heures.

AMI 3 : On opère comme pour AMI 1, à ceci près que l'amine est de l'hydroxyéthyl-picolyamine.

30 AMI 4 : On opère comme pour AMI 1, à ceci près que l'amine est de la bis-picolyamine.

On pense que la réaction basique se produisant dans le procédé ci-dessus est conforme à l'équa-

tion suivante :



Il n'y a pas de résine équivalente à la résine AMI disponible à des fins de comparaison, mais des essais effectués dans les trois autres résines amino-imidazole-vinyle indiquent qu'une charge accrue est 15 souvent obtenue en ce qui concerne un ou plusieurs des métaux cuivre, nickel et cobalt par rapport aux résultats obtenus avec des résines du commerce à base de styrène équivalentes. Les résultats des expériences en ce qui concerne AMI 2 ont été examinés ci-dessus avec 20 référence aux figures 2 et 3 des dessins annexés.

Dans le cas de AMI 3, on observe des résultats similaires à ceux obtenus avec AMI 2 en ce qui concerne le nickel, mais on note de bien meilleurs résultats en ce qui concerne le cobalt.

25 Dans le cas de AMI 4, on note des résultats très faiblement améliorés en ce qui concerne le nickel et des résultats légèrement supérieurs en ce qui concerne le cobalt.

- EXEMPLE 2 -

30 Copolymère N'-vinyl-2-pyridyl-2'-imidazole/DVB

Un mélange de 0,4 g de vinyl-pyridal-imidazole, de 0,046 g de divinyl-benzène (50%) et de 0,01 g d' $\alpha$ -azo-isobutyronitrile est chauffé dans un

5 tube scellé à 90°C pendant 18 heures. On broie le polymère et on le lave avec une solution 0,1 M de HCl, à l'eau, avec une solution 0,1 M de NaOH et à l'eau jusqu'à un pH neutre. Ce polymère pourrait aussi être produit par une polymérisation en suspension pour donner des perles de résine si nécessaire.

- EXEMPLE 3 -

10 On prépare une résine en opérant comme décrit dans l'exemple 2 en utilisant du N'-vinyl-2-pyridyl-4'-méthyl-2'-imidazole.

Les deux dernières de ces résines donnent les résultats suivants :

Type de résine	Cu <sub>max</sub> millimoles/g	Coefficients de séparation		Cu sur la résine dans 20 g/1 Cu <sup>+</sup> 120 g/1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Cu/Fe <sup>2+</sup>	α <sub>Ni/CO</sub>	
Pyridylimidazole sur matrice de polystyrène	2,9	27	10	1,6
Produit de l'Exemple 2	3,9	22	50	1,2
Pyridyl-méthylimidazole sur matrice de polysty- rène	2,5	22	-	0,5
Produit de l'Exemple 3	4,4	13	-	0,4

D'après le tableau, on peut voir que :

- (1) Les capacités maximales pour le cuivre sont plus grandes que dans le cas d'une résine à base de polystyrène similaire.
- 5 (2) La sélectivité pour le nickel par rapport au cobalt est meilleure pour la résine polyvinyl-pyridyl-imidazole.
- (3) Les résines sont plus facilement éluées par de l'acide sulfurique à 120 g/l.

10 - EXEMPLE 4 -

On prépare une résine par le même procédé en utilisant un 1,4'-bisimidazole. On compare cette résine à la résine de l'Exemple 2 ainsi qu'à une résine du commerce vendue sous le nom commercial XFS 4196 15 par la DOW Chemical Corporation. On indique ci-dessous dans le tableau suivant le comportement concernant la charge et les facteurs de séparation :

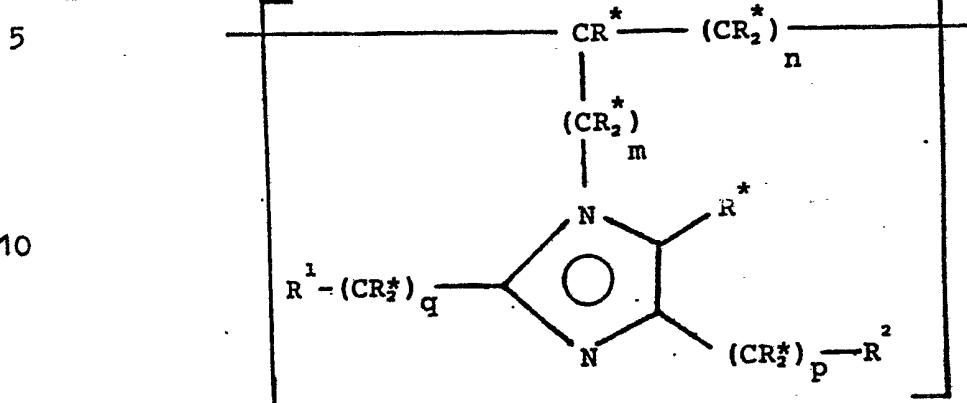
Résine	Cu chargé (g/l Cu, 3 g/l Fe <sup>3+</sup> pH 2) (a), mmoles/g	Coefficient de séparation $\alpha_{\text{Cu/Fe}}$	Cu chargé (20 g/l Cu, 12% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (b) mmoles/g
Bis-imidazole		1,92	18
Pyridyl-imidazole		2,60	22
Exemple 2			14
DOW XFS 4196		1,30	0,5

On note que cette résine a des caractéristiques de dépouillement améliorées par rapport à la résine de l'Exemple 2 et approximativement les mêmes que la résine du commerce (XFS 4196). Par ailleurs, 5 cette résine a une capacité et une sélectivité améliorée par rapport à la résine du commerce.

Ainsi, on comprendra que l'invention fournit des résines échangeuses d'ions ayant des capacités améliorées par rapport à celles connues de la 10 demanderesse et qui étaient disponibles antérieurement et aussi que les résines échangeuses d'ions peuvent être préparées d'une manière simple comme décrit ci-dessus.

REVENDICATIONS

1) Une résine échangeuse d'ions polymère composée essentiellement de mailles réticulées de formule suivante :



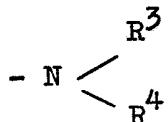
dans laquelle  $n$  est 1, 2 ou 3

$m$  est 0, 1 ou 2

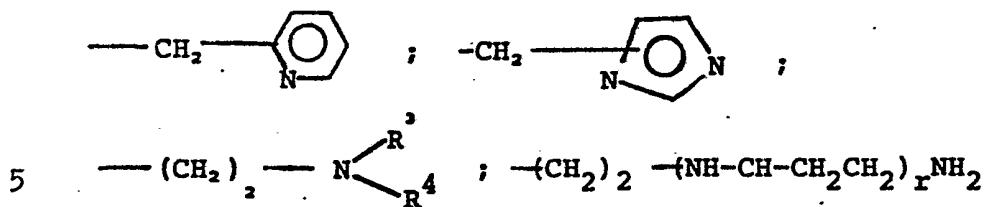
$q$  est 0 ou 1

$p$  est 0 ou 1

chaque  $R^*$  indépendamment des autres est choisi parmi l'hydrogène et tout substituant qui n'aura pas d'influence défavorable sur les propriétés 20 d'échange d'ions et qui de préférence les améliorera et  $R^1$  et  $R^2$ , indépendamment l'un de l'autre, représentent de l'hydrogène, un groupe pyridyle éventuellement substitué, imidazolyle éventuellement subs- 25 titué ou le groupe



dans lequel  $R^3$  et  $R^4$ , indépendamment l'un de l'autre, 30 sont chacun de l'hydrogène, un radical alcoyle éventuellement substitué ou l'un des groupes suivants :



où r est un nombre entier de 1 à 3.

10 2) Une résine échangeuse d'ions polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> ne sont pas tous deux de l'hydrogène en même temps.

15 3) Une résine échangeuse d'ions polymère selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que R\* est de l'hydrogène.

20 4) Une résine échangeuse d'ions polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que n est 1, m est 0 ou 1 et p et q sont chacun 0 ou 1.

5) Une résine échangeuse d'ions polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> est un groupe pyridyle.

25 6) Une résine échangeuse d'ions polymère selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> est un groupe amino et R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> sont choisis indépendamment parmi les groupes hydroxy, éthyle, acétate et méthyl-pyridyle.

30 7) Un procédé de production d'une résine échangeuse d'ions polymère telle que définie dans l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un composé imidazole-vinylique est polymérisé en même temps qu'un agent de réticulation pour former la résine.

8) Un procédé selon la revendication 7,  
caractérisé en ce que le composé imidazole-vinylique  
a les groupes actifs nécessaires fixés à lui avant la  
polymérisation du composé vinylique.

5 9) Un procédé selon la revendication 7,  
caractérisé en ce que des groupes actifs sont modifiés  
ou ajoutés après la polymérisation du composé vinyli-  
que.

10) Les résines préparées par un procédé  
10 selon l'une des revendications 7 à 9.