

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

2 987 830

②1 N° d'enregistrement national : 12 52031

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 01 B 25/238 (2013.01), B 01 D 67/00

①2 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.03.12.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 13.09.13 Bulletin 13/37.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : OCP SA Société anonyme — MA.

⑦2 Inventeur(s) : KHALESS KHAOULA et KOSSIR  
ABDELAALI.

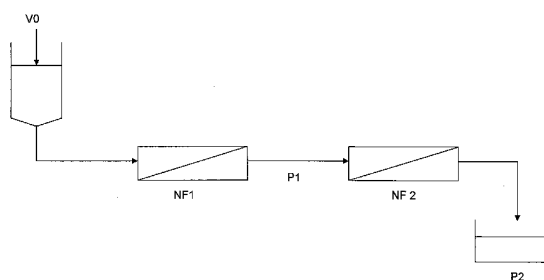
⑦3 Titulaire(s) : OCP SA Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : REGIMBEAU.

⑤4 PROCÉDE DE PURIFICATION D'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR NANOFILTRATION.

⑤7 L'invention concerne un procédé de purification d'une solution d'acide phosphorique, comprenant une étape de filtration de l'acide phosphorique par une membrane de nanofiltration, dans lequel la membrane de nanofiltration est une membrane de nanofiltration organique sur laquelle est adsorbé au moins un polymère hydrosoluble comprenant au moins une fonction amine, une fonction amine aromatique, une fonction acide et/ou une fonction alcool.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de ladite membrane, comprenant une étape d'adsorption, sur une membrane de nanofiltration organique, d'au moins un polymère hydrosoluble comprenant au moins une fonction amine, une fonction amine aromatique, une fonction acide et/ou une fonction alcool.



FR 2 987 830 - A1



## PROCEDE DE PURIFICATION D'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR NANOFILTRATION

### DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne un procédé de purification d'une solution d'acide phosphorique, notamment une solution d'acide phosphorique de voie humide.

### ARRIERE PLAN DE L'INVENTION

10 L'acide phosphorique de voie humide est obtenu industriellement sous forme d'une solution par attaque de phosphate naturel par un acide fort tel que de l'acide chlorhydrique, de l'acide nitrique et/ou de l'acide sulfurique.

En fonction de l'origine du phosphate naturel, la solution d'acide phosphorique contient des impuretés métalliques (notamment Fe, Al, Cd, Cu, Zn, Pb, U, etc.) à des concentrations variables.

15 Ces impuretés peuvent être gênantes selon la destination de l'acide phosphorique ainsi préparé.

Il est donc connu de procéder à une purification de la solution d'acide phosphorique de voie humide.

20 Différentes techniques ont été développées à cet effet, parmi lesquelles on peut citer la précipitation, la cristallisation, l'extraction liquide-liquide et l'échange d'ions.

Bien qu'étant très économique, la précipitation présente l'inconvénient de ne s'appliquer qu'à certaines impuretés, de nécessiter plusieurs réactifs différents et de générer une grande quantité de boues.

25 Les techniques actuelles basées sur une filtration par membrane, telles que la nanofiltration et l'osmose inverse, peuvent être employées comme traitement de finition de l'acide phosphorique mais ne permettent, pas à l'heure actuelle, d'atteindre une qualité pure.

La nanofiltration est un procédé dans lequel on fait passer un fluide à purifier sous pression à travers une membrane, qui retient les molécules contenues dans le fluide dont la masse molaire est supérieure au seuil de coupure de la membrane.

30 Cependant, si la nanofiltration est assez répandue en milieu aqueux, elle est encore peu utilisée en milieu acide concentré en raison du nombre limité de membranes aptes à résister à toute la gamme de pH et à la température élevée qui peut être appliquée pendant la purification.

35 En effet, soit les membranes de nanofiltration organiques connues sont chimiquement stables mais ne permettent pas l'obtention de solutions purifiées, soit elles ne sont pas

chimiquement stables en présence d'acide et présentent donc une durée de vie très courte et ne permettent pas une exploitation industrielle de cette technologie dans des conditions économiques acceptables.

5 Ainsi, des travaux de MP Gonzales et al [2] montrent qu'une membrane de nanofiltration commercialisée sous le nom de DS5-DL par la société Osmonics procure une bonne purification d'une solution d'acide phosphorique jusqu'à 8 M. Cependant, cette membrane n'est pas stable en milieu acide concentré.

10 WO 01/89654 décrit une membrane pour nanofiltration revendiquée comme stable en milieu acide comprenant une matrice polymère stable en milieu acide particulière à base de polysulfonamides. Une telle membrane particulière n'est pas adaptée à un usage industriel pour la préparation d'acide phosphorique.

15 US 5,945,000 propose un procédé de purification d'acide phosphorique par une membrane à base de polyamide, dans lequel, pour prolonger la durée de vie de la membrane, on met en œuvre la purification à une température comprise entre 0 et 30°C environ.

Cependant, la durée de vie des membranes reste limitée à 125 jours environ.

20 Un but de l'invention est de définir un procédé de purification d'une solution d'acide phosphorique dans lequel la durée de vie des membranes de nanofiltration organiques soit plus longue, typiquement de l'ordre d'une année d'utilisation en continu, tout en conservant, sur cette période, une performance élevée en termes de flux et d'abattement.

Un tel procédé doit en outre permettre la fabrication de différents grades d'acide phosphorique.

25 Un autre but de l'invention est de proposer des membranes de nanofiltration organiques améliorées pour la mise en œuvre de ce procédé.

### **BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION**

30 Conformément à l'invention, il est proposé un procédé de purification d'une solution d'acide phosphorique par une membrane de nanofiltration organique sur laquelle est adsorbé au moins un polymère hydrosoluble comprenant au moins une fonction amine, une fonction amine aromatique, une fonction acide et/ou une fonction alcool.

De préférence, ledit au moins un polymère hydrosoluble adsorbé présente une masse molaire comprise entre 100 et 40000 g/mol.

La concentration de l'acide phosphorique dans la solution à purifier est avantageusement comprise entre 10 et 45%  $P_2O_5$ , de préférence entre 25 et 30%  $P_2O_5$ .

Selon une forme d'exécution préférée de l'invention, on met en œuvre, avant la première étape de filtration, une étape de traitement de la solution d'acide phosphorique pour en retirer les matières solides et organiques.

5 Ainsi, à l'issue dudit traitement, la solution d'acide phosphorique présente un taux de solide inférieur à 1%, de préférence inférieur ou égal à 0,7% et une teneur en carbone organique inférieure à 1000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 300 ppm.

Par ailleurs, le seuil de coupure de ladite membrane de nanofiltration est compris entre 150 et 1000 g.mol<sup>-1</sup>.

10 Un autre objet concerne une membrane de nanofiltration organique fonctionnalisée, notamment pour la purification d'une solution d'acide phosphorique, comprenant une membrane de nanofiltration organique sur laquelle est adsorbé au moins un polymère hydrosoluble comprenant au moins une fonction amine, une fonction amine aromatique, une fonction acide et/ou une fonction alcool.

15 De préférence, ledit au moins un polymère hydrosoluble adsorbé présente une masse molaire comprise entre 100 et 40000 g/mol.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'une membrane de nanofiltration organique fonctionnalisée, ledit procédé comprenant une étape d'adsorption, sur une membrane de nanofiltration organique, d'au moins un polymère hydrosoluble comprenant au moins une fonction amine, une fonction amine aromatique, une fonction acide  
20 et/ou une fonction alcool.

De manière préférée, ledit au moins un polymère hydrosoluble présente une masse molaire comprise entre 100 et 40000 g/mol.

25 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'étape d'adsorption comprend la mise en contact de ladite membrane avec une solution dudit polymère hydrosoluble dans un acide fort.

Ledit acide fort peut comprendre de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphorique, de l'acide nitrique et/ou de l'acide sulfurique.

Par ailleurs, la concentration en polymère hydrosoluble dans ladite solution est avantageusement comprise entre 80 et 400 ppm, de préférence entre 100 et 300 ppm.

30 De préférence, l'étape d'adsorption est réalisée à une température comprise entre 25 et 100°C, de préférence entre 50 et 80°C, et sous une pression absolue comprise entre 2 et 30 bar, de préférence entre 5 et 15 bar.

## BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre, en référence aux dessins annexés sur lesquels la figure 1 illustre de manière schématique un procédé de purification d'une solution d'acide phosphorique.

5

## DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de purification d'une solution d'acide phosphorique comprenant au moins une étape de filtration de l'acide phosphorique par une membrane de nanofiltration organique sur laquelle est adsorbé au moins un polymère hydrosoluble comprenant au moins une fonction amine, une fonction amine aromatique, une fonction acide et/ou une fonction alcool.

Pour cette étape de filtration, on fait circuler la solution d'acide phosphorique sur une membrane, de préférence de manière tangentielle à ladite membrane. Partant d'un volume  $V_0$  de solution d'acide phosphorique brut, on recueille un perméat d'acide phosphorique purifié dont le volume est une fraction  $y$   $V_0$  du volume  $V_0$  initial. Le coefficient  $V_0$  est généralement compris entre 0,4 et 0,8, avantageusement compris entre 0,6 et 0,8.

Ladite membrane de nanofiltration organique sur laquelle est adsorbé un polymère hydrosoluble fonctionnalisé, également appelée « membrane fonctionnalisée » et son procédé d'obtention sont décrits en détail plus bas.

De préférence, la concentration de l'acide phosphorique dans la solution est comprise entre 10 et 45%  $P_2O_5$ , de préférence entre 25 et 30%  $P_2O_5$ .

Le procédé selon l'invention peut être employé pour toute solution d'acide phosphorique, quelle que soit son origine.

L'acide phosphorique en solution est avantageusement de l'acide phosphorique dit « de voie humide » c'est-à-dire obtenu par l'action d'un acide fort, tel que l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et/ou l'acide sulfurique sur le phosphate naturel. L'acide phosphorique obtenu en solution est ensuite purifié selon l'invention.

La solution d'acide phosphorique obtenue par l'action de l'acide fort sur le phosphate naturel, également appelée « solution d'acide phosphorique brut », comprend généralement plusieurs impuretés métalliques.

Selon une première étape optionnelle mais avantageuse, le procédé comprend une première étape de traitement de la solution d'acide phosphorique brut de manière à en retirer à la fois les matières solides et les matières organiques, qui seraient susceptibles de colmater de manière irréversible la membrane de nanofiltration employée par la suite.

Ces étapes usuelles d'un procédé de préparation et de purification de l'acide phosphorique sont bien connues de l'homme du métier, et peuvent notamment inclure une clarification en vue d'obtenir une absorbance à 408 nm inférieure à 0,3 et une teneur réduite en particules solides.

5 A l'issue dudit traitement, la solution d'acide phosphorique qui sera ensuite purifiée selon l'invention présente une teneur en particules solides inférieure à 1%, de préférence inférieure ou égale à 0,7 %, et une teneur en carbone organique inférieure à 1000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 300 ppm.

Grâce à ce traitement préalable, la durée de vie et l'efficacité des membranes de nanofiltration utilisées pour la purification sont sensiblement améliorées.

On soumet ensuite la solution d'acide phosphorique ainsi traitée à deux étapes successives de filtration par une membrane.

En référence à la figure 1, le procédé de purification d'une solution d'acide phosphorique comprend deux étapes successives de filtration par une membrane.

15 Selon une première étape de filtration, on fait circuler la solution d'acide phosphorique sur une membrane NF1, de préférence de manière tangentielle à ladite membrane.

Partant d'un volume  $V_0$  de solution d'acide phosphorique brut, on recueille un premier perméat P1 d'acide phosphorique purifié dont le volume est une fraction  $y_1 V_0$  du volume  $V_0$  initial.

20 Le coefficient  $y_1$  est avantageusement compris entre 0,6 et 0,8.

Selon une seconde étape de filtration, on fait circuler ledit premier perméat P1 sur une membrane NF2, de préférence de manière tangentielle à ladite membrane.

La membrane NF2 employée dans la deuxième étape peut être la même que la membrane NF1 employée dans la première étape ou bien être une membrane différente mais présentant une structure chimique similaire.

On recueille ainsi un second perméat P2 d'acide phosphorique purifié dont le volume est une fraction  $y_2 V_0$  du volume  $V_0$  initial.

Le coefficient  $V_0$  est typiquement compris entre 0,4 et 0,8.

30 Le second perméat P2 est caractérisé par une composition en impuretés métalliques inférieure à celle du premier perméat P1.

L'acide phosphorique purifié selon l'invention peut être valorisé, selon sa teneur, soit comme un acide alimentaire, soit comme le résultat d'une étape intermédiaire de purification, avant les traitements de finition (par exemple, une extraction liquide-liquide).

L'invention concerne également une membrane de nanofiltration organique fonctionnalisée comprenant une membrane de nanofiltration organique sur laquelle est

adsorbé au moins un polymère hydrosoluble comprenant au moins une fonction amine, une fonction amine aromatique, une fonction acide et/ou une fonction alcool.

Ladite membrane est obtenue par modification d'une membrane de nanofiltration organique de type connu, dite membrane initiale.

5 L'homme du métier connaît bien les membranes de nanofiltration susceptibles d'être employées pour la nanofiltration de solutions.

Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, la membrane initiale est une membrane stable en milieu acide.

10 La membrane initiale présente un seuil de coupure adapté en fonction du degré de pureté que l'on souhaite atteindre.

De préférence, le seuil de coupure est de 150 g.mol<sup>-1</sup>, 300 g.mol<sup>-1</sup>, ou 1000 g.mol<sup>-1</sup> ou toute valeur comprise entre 150 et 1000 g.mol<sup>-1</sup>.

15 Parmi les membranes appropriées, on citera à titre non limitatif les membranes organiques en polyéthersulfone, polyamide/polysulfone ou autres, chargées positivement en milieu acide, en particulier les membranes commercialisées sous les marques MP, NF, Desal, ou PES respectivement par les sociétés Koch, Filmtec, Osmonics et Nadir.

La modification apportée à la membrane initiale comprend l'adsorption d'au moins un polymère hydrosoluble comprenant au moins une fonction amine, une fonction amine aromatique, une fonction acide et/ou une fonction alcool.

20 Ledit au moins un polymère hydrosoluble peut être adsorbé seul ou en mélange, les différents polymères pouvant différer par la longueur de leur chaîne et/ou la fonction qu'ils portent.

De préférence, ledit au moins un polymère hydrosoluble adsorbé présente une masse molaire comprise entre 100 et 40000 g/mol.

25 Les polymères hydrosolubles utilisés peuvent être linaires et/ou aromatiques et possèdent au moins une fonction amine (primaire, secondaire ou tertiaire), une fonction acide, une fonction alcool, une fonction amine aromatique ou autres.

30 De tels polymères hydrosolubles sont bien connus de l'homme du métier, plus particulièrement les polymères suivants : Polystabil ®, Polyéthyliminine (PEI), disponible commercialement sous le nom PolyminP PIP, Acide polyacrylique (PAA), Alcool polyvinylique (PVA) et Polyvin4-pyridine (PV4P) peuvent être utilisés.

Pour mettre en œuvre l'adsorption du polymère, on met en contact la membrane initiale avec une solution dudit polymère hydrosoluble dans un acide fort.

Un procédé usuel de mise en contact du polymère hydrosoluble en solution avec la membrane comprend la circulation de ladite solution au travers de la membrane de nanofiltration.

Ledit acide fort comprend typiquement de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphorique, de l'acide nitrique et/ou de l'acide sulfurique.

Selon une forme d'exécution préférée de l'invention, l'acide fort est constitué d'acide chlorhydrique et/ou d'acide phosphorique.

La concentration en polymère hydrosoluble dans ladite solution est comprise entre 80 et 400 ppm, de préférence entre 100 et 300 ppm.

La mise en contact de ladite solution avec la membrane initiale est réalisée à une température comprise entre 25 et 100°C, de préférence entre 50 et 80°C, et sous une pression absolue comprise entre 2 et 30 bar, de préférence entre 5 et 15 bar.

La solution est filtrée par la membrane et l'on fait recirculer le perméat jusqu'à l'obtention de l'adsorption souhaitée.

L'homme du métier saura déterminer le temps nécessaire jusqu'à l'obtention de l'adsorption souhaitée. La durée de cette mise en contact est avantageusement d'au moins 1 heure, plus avantageusement d'au moins 3 heures.

Après vidange du dispositif, on nettoie la membrane modifiée avec de l'eau distillée.

On mesure périodiquement la conductivité électrique de l'eau ayant servi au nettoyage et l'on arrête le nettoyage lorsque la conductivité de l'eau se stabilise.

L'adsorption de polymère sur la membrane se traduit par un abaissement de 24 à 80% de la perméabilité hydraulique de la membrane initiale.

D'une manière générale, la membrane ainsi modifiée est stable à pH très acide et présente une durée de vie supérieure à 6 mois.

Par ailleurs, cette membrane présente l'avantage de permettre la mise en œuvre du procédé de purification à basse température, c'est-à-dire dans une gamme comprise entre 25 et 40°C.

D'autre part, outre les avantages économiques et la rentabilité occasionnés par la durée de vie allongée des membranes, le procédé de purification présente l'avantage de ne pas générer d'effluents secondaires (à l'exception des solutions de nettoyage des équipements) ; il ne présente donc pas de risque pour l'environnement.

L'acide phosphorique purifié obtenu par ledit procédé correspond à différents grades et peut se prêter à différentes utilisations.

D'une part, il peut être utilisé dans un procédé d'extraction liquide-liquide.



L'avantage de l'acide utilisé est qu'il présente une faible concentration de molybdène, ce qui engendre la diminution de l'emploi de NaHS utilisé pour la désarséniation.

Par ailleurs, la qualité de cet acide permet d'éviter le bouchage et l'encrassement des circuits, des vannes, des conduites et des instruments de mesure. Il en résulte que la durée de vie de ces derniers est augmentée tandis que la durée des arrêts pour nettoyage est diminuée.

Enfin, la formation de dépôt dans l'acide de qualité marchande durant le stockage et le transport est éliminée.

L'acide phosphorique purifié peut également trouver application dans la production d'acide de qualité alimentaire.

En particulier, l'invention permet de produire de l'acide phosphorique pur à 30% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ce qui évite d'avoir à diluer de l'acide phosphorique à 60% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Exemple 1 : Comparaison du degré de pureté obtenu avec le procédé de purification selon l'invention et le procédé décrit dans le document US 5,945,000

A des fins de comparaison, on met en œuvre le procédé de purification d'acide phosphorique 25-30% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> décrit plus haut avec une membrane selon l'invention et avec une membrane telle que décrite dans le brevet US 5,945,000.

Il s'agit d'un procédé discontinu, par batch alimenté, c'est-à-dire que l'on purifie successivement des volumes distincts d'acide phosphorique brut.

Dans cet exemple, la membrane est une membrane de nanofiltration organique modifiée par l'adsorption d'un seul polymère hydrosoluble, qui possède une chaîne de polymérisation longue et une fonction amine.

La membrane initiale servant de base à cette modification présente un seuil de coupure de 1000 g.mol<sup>-1</sup>.

La perméabilité de l'acide phosphorique purifié à 40°C par la membrane modifiée est de 0,73 l/h/m<sup>2</sup>/bar.

A la différence d'une membrane de nanofiltration organique de type connu dont la durée de vie est inférieure à 125 jours, la membrane utilisée dans l'invention est stable pendant plus d'un an d'utilisation en continu.

Le tableau 1 présente les concentrations en impuretés métalliques et non métalliques obtenues dans l'acide phosphorique purifié.

Eléments analysés	Selon US 5,945,000		Selon l'invention	
	Acide brut industriel	Acide purifié Durée de vie <125 j	Acide brut industriel	Acide purifié Durée de vie > 300 j
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	18,50	16	25,9	24,07
F (%)	0,71	0,11	1,57	1,57
Al	165 ppm	12 ppm	0,5 %	0,03 %
Cd (ppm)	17,5	1	15	4
Cr (ppm)	21	0,4	240	17
Cu (ppm)	15	1	30	8
Fe (%)	0,00678	0,0008	0,28	0,03
K (%)	0,0488	0,0219	0,04	0,04
Mg (%)	0,0163	0,0008	0,39	0,04
Mn (ppm)	17	1	14	2
Na (%)	0,0167	0,0083	0,1	0,1
U (ppm)			110	31
V (ppm)	100	5	208	41
Zn (ppm)	140	7	285	54

Tableau 1

5 Exemple 2 :

Dans cet autre exemple, on met en œuvre un procédé de purification similaire à celui de l'exemple 1, mais avec une membrane différente.

En l'occurrence, la membrane est une membrane de nanofiltration organique modifiée par l'adsorption d'un mélange de deux polymères hydrosolubles, qui diffèrent par leur  
10 fonction et/ou la longueur de leur chaîne.

La membrane initiale servant de base à cette modification présente un seuil de coupure de 300 g.mol<sup>-1</sup> et possède une peau active en polyamide / polysulfone.

La perméabilité de l'acide phosphorique purifié à 40°C par la membrane modifiée est de 0,23 l/h/m<sup>2</sup>/bar.

15

Le tableau 2 présente les concentrations en impuretés métalliques et non métalliques obtenues dans l'acide phosphorique purifié.

Eléments analysés	Selon l'invention	
	Acide industriel	Acide purifié Durée de vie > 300 j
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	25,9	25,7
F (%)	1,57	0,32
Al (%)	0,5	0,003
Ca (%)	0,23	0,02
Cd (ppm)	15	0,83
Co (ppm)	0,79	0,002
Cr (ppm)	240	0,78
Cu (ppm)	30	0,64
Fe (%)	0,28	0,001
K (%)	0,04	0,007
Mg (%)	0,39	0,004
Mn (ppm)	14	0,15
Mo (ppm)	4	0,17
Na (%)	0,1	0,03
Ni (ppm)	49	0,29
Pb (ppm)	1	0
U (ppm)	110	1,6
V (ppm)	208	1,35
Zn (ppm)	285	3,49
Si (%)	1,02	0,21
Th (ppm)	5	0,04
Sr (ppm)	27	0
Ti (ppm)	40	2,5
Tm (ppm)	1,1	0,08
Y (ppm)	68	0,14
Yb (ppm)	4	0,02
Nd (ppm)	4	0,14
Zr (ppm)	83	1,29

Tableau 2

Il va de soi que les exemples donnés plus haut ne le sont qu'à titre indicatif et nullement exhaustif.

#### REFERENCES

- 5 1- US 5,945,000, "Methods of purifying phosphoric acid"
- 2- M.P GONZALEZ, R. NAVARRO, I. SAUCEDO, M. AVILA, J. REVILLA, CH. BOUCHARD. « Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration » J. Desalination. 147, 315-320, (2002).
- 3- WO 01/89654 (OSMONICS), « Acid stable membranes for nanofiltration »

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de purification d'une solution d'acide phosphorique, comprenant une étape de filtration de l'acide phosphorique par une membrane de nanofiltration, **caractérisé**  
5 en ce que la membrane de nanofiltration est une membrane de nanofiltration organique sur laquelle est adsorbé au moins un polymère hydrosoluble comprenant au moins une fonction amine, une fonction amine aromatique, une fonction acide et/ou une fonction alcool.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit au moins un  
10 polymère hydrosoluble adsorbé présente une masse molaire comprise entre 100 et 40000 g/mol.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la concentration de l'acide phosphorique dans la solution à purifier est comprise entre 10 et  
15 45% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de préférence entre 25 et 30% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend, avant la première étape de filtration, une étape de traitement de la solution d'acide phosphorique pour en retirer les matières solides et organiques.  
20

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'à l'issue dudit traitement, la solution d'acide phosphorique présente un taux de solide inférieur à 1%, de préférence inférieur ou égal à 0,7 %, et une teneur en carbone organique inférieure à 1000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 300 ppm.  
25

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le seuil de coupure de ladite membrane est compris entre 150 et 1000 g.mol<sup>-1</sup>.

7. Membrane de nanofiltration organique, **caractérisée** en ce qu'elle comprend une  
30 membrane de nanofiltration organique sur laquelle est adsorbé au moins un polymère hydrosoluble comprenant au moins une fonction amine, une fonction amine aromatique, une fonction acide et/ou une fonction alcool.

8. Membrane selon la revendication 7, caractérisée en ce que ledit au moins un polymère hydrosoluble adsorbé présente une masse molaire comprise entre 100 et 40000 g/mol.

5 9. Procédé de fabrication d'une membrane pour la purification d'une solution d'acide phosphorique de voie humide, **caractérisé** en ce qu'il comprend une étape d'adsorption, sur une membrane de nanofiltration organique, d'au moins un polymère hydrosoluble comprenant au moins une fonction amine, une fonction amine aromatique, une fonction acide et/ou une fonction alcool.

10

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit au moins un polymère hydrosoluble présente une masse molaire comprise entre 100 et 40000 g/mol.

15 11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que l'étape d'adsorption comprend la mise en contact de ladite membrane avec une solution dudit polymère hydrosoluble dans un acide fort.

20 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit acide fort comprend de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphorique, de l'acide nitrique et/ou de l'acide sulfurique.

25 13. Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que la concentration en polymère hydrosoluble dans ladite solution est comprise entre 80 et 400 ppm, de préférence entre 100 et 300 ppm.

30

14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que l'étape d'adsorption est réalisée à une température comprise entre 25 et 100°C, de préférence entre 50 et 80°C, et sous une pression absolue comprise entre 2 et 30 bar, de préférence entre 5 et 15 bar.

30

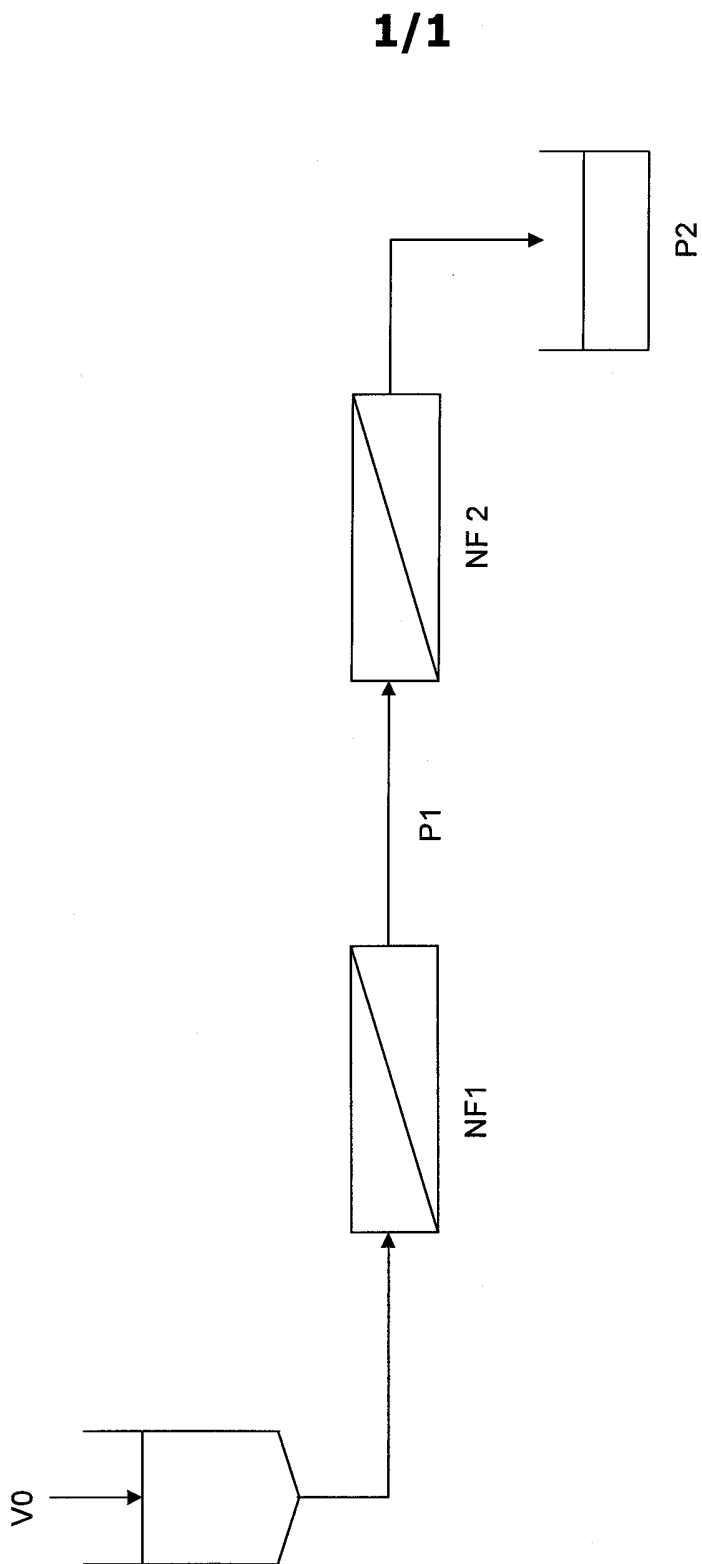


FIGURE 1



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 763423  
FR 1252031

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	US 2008/237129 A1 (MINHAS BHUPENDER S [US] ET AL) 2 octobre 2008 (2008-10-02) * alinéas [0001], [0052], [0053] * * le document en entier * -----	1-14	C01B25/238 B01D67/00
X	US 2007/272614 A1 (MINHAS BHUPENDER S [US] ET AL) 29 novembre 2007 (2007-11-29) * alinéa [0004]; exemples 2,4 * * le document en entier * -----	1-14	
X	EP 1 064 073 B1 (B P T BIO PURE TECHNOLOGY LTD [IL]) 21 juin 2006 (2006-06-21) * alinéas [0077], [0094], [0148]; exemple 1 * * le document en entier * -----	7-14	
A	EP 0 223 389 A1 (NITTO ELECTRIC IND CO [JP]) 27 mai 1987 (1987-05-27) * colonne 4, ligne 1-17 * -----	14	
X	WO 2007/135689 A2 (BG NEGEV TECHNOLOGIES & APPLIC [IL]; LINDER CHARLES [IL]; KEDEM ORA [I]) 29 novembre 2007 (2007-11-29) * alinéas [0341], [0342] * -----	7-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01D C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 novembre 2012		Hennebrüder, K	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1252031 FA 763423**

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 29-11-2012

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
US 2008237129	A1	02-10-2008	AU 2004297557	A1 23-06-2005
			CA 2546462	A1 23-06-2005
			EP 1694798	A1 30-08-2006
			ES 2392258	T3 07-12-2012
			JP 4778911	B2 21-09-2011
			JP 2007513243	A 24-05-2007
			MX PA06005495	A 17-08-2006
			US 2008237129	A1 02-10-2008
			WO 2005056727	A1 23-06-2005
-----				
US 2007272614	A1	29-11-2007	CA 2695544	A1 12-02-2009
			EP 2188042	A1 26-05-2010
			US 2007272614	A1 29-11-2007
			WO 2009020599	A1 12-02-2009
-----				
EP 1064073	B1	21-06-2006	AT 330690	T 15-07-2006
			AU 2542699	A 30-08-1999
			DE 69932041	T2 14-06-2007
			EP 1064073	A1 03-01-2001
			IL 123326	A 31-10-2001
			JP 2002502692	A 29-01-2002
			WO 9940996	A1 19-08-1999
-----				
EP 0223389	A1	27-05-1987	DE 3680641	D1 05-09-1991
			EP 0223389	A1 27-05-1987
			JP 1853943	C 07-07-1994
			JP 5066106	B 21-09-1993
			JP 62083885	A 17-04-1987
			US 4963494	A 16-10-1990
-----				
WO 2007135689	A2	29-11-2007	EP 2033324	A2 11-03-2009
			US 2012178834	A1 12-07-2012
			WO 2007135689	A2 29-11-2007
-----				