

Brevet N°	85346	GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
du	2 mai 1984	
Titre délivré :	29 JAN. 1986	



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

LABOFINA S.A., 33 rue de la Loi, B-1040 Bruxelles, représentée (1)
par Monsieur Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg,
agissant en qualité de mandataire (2)

dépose(nt) ce deux mai mil neuf cent quatre-vingt-quatre (3)
à 15,00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
Procédé de purification d'effluents acides (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 24 avril 1984
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
4. une planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le deux mai mil neuf cent quatre-vingt-quatre

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Jacques F.J. GROOTJANS, Neerijresteenweg 39, B-3061 LEEFDAEL (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) / déposée(s) en (7) /
le / (8)

au nom de / (9)
élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois. (11)
Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à 15,00 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,

p. /

L-2891

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION
la Société dite : LABOFINA S.A.

PROCEDE DE PURIFICATION D'EFFLUENTS ACIDES
Inventeur : M. Jacques F.J. GROOTJANS

MEMOIRE DESCRIPTIF
déposé à l'appui d'une

formée par

pour

PROCEDE DE PURIFICATION D'EFFLUENTS ACIDES

La présente invention se rapporte à un procédé de purification de courants acides provenant d'une unité de lavage de mélanges d'hydrocarbures contenant des impuretés azotées.

La Demanderesse a étudié et décrit dans plusieurs brevets un procédé pour enlever les composés azotés hors d'un mélange liquide d'hydrocarbures au moyen d'une solution aqueuse d'un acide, le plus souvent une solution aqueuse d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique..

Les procédés décrits dans les brevets belges 884.149 et 886.082 sont très avantageux car ils font appel à des solutions faiblement concentrées en acide pour enlever les impuretés azotées d'un mélange d'hydrocarbures liquides.

Cependant, dans les procédés d'enlèvement d'impuretés azotées, le courant de solution aqueuse d'acide doit absolument être traité avant d'être envoyé dans la conduite des eaux usées. Ce traitement doit d'ailleurs être appliqué même lorsque l'on fait appel dans le procédé à des solutions faiblement concentrées en acide, comme c'est le cas dans les brevets belges 884.149 et 886.082.

Ce traitement nécessite dès lors l'installation d'une unité de traitement des eaux d'une capacité importante compte tenu de la quantité de solution aqueuse acide éliminée.

De plus, dans certains cas, on ne dispose pas de station d'épuration d'eau, et le problème doit être résolu d'une autre manière.

Il existe donc un besoin pour un procédé pour traiter les courants de solution aqueuse d'acide provenant des cuves

de décantation pour l'enlèvement des impuretés azotées, un tel procédé devant répondre aux trois critères principaux suivants:

- avoir un C.O.D. acceptable, c'est-à-dire inférieur à 2000;
- avoir un taux d'extraction élevé des composés azotés, de l'ordre de 90%;
- avoir un courant aqueux résiduel pratiquement incolore et exempt de trouble.

Le C.O.D. d'une solution est défini comme étant la quantité d'oxygène, exprimée en mg/l de solution, équivalente à la partie de matières organiques présentes dans la solution, qui est susceptible d'être oxydée par le dichromate de potassium.

La présente invention a pour objet un procédé pour la purification de ces courants de solution aqueuse d'acide, qui répond à ces critères.

Le procédé de purification de la présente invention pour la purification de courants de solution aqueuse d'acide provenant de la cuve de décantation pour l'enlèvement des impuretés azotées de mélanges d'hydrocarbures, est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à

- (a) neutraliser le courant de solution aqueuse d'acide avec une base inorganique ou organique,
- (b) mettre en contact ce courant avec un courant d'hydrocarbures choisis parmi les hydrocarbures riches en fractions aromatiques et les hydrocarbures naphténiques,
- (c) envoyer le mélange ainsi formé dans une cuve de décantation où l'on récupère le courant de solution aqueuse d'acide neutralisé et purifié d'une part, et une phase organique d'autre part.

Selon le procédé de la présente invention, il importe de neutraliser d'abord le courant de solution aqueuse acide avec une base, de manière à décomposer les sels des composés azotés qui sont présents dans le milieu, le plus souvent sous forme de sulfate ou de chlorure, avec formation des composés azotés libres, qui restent dissous.

De plus, on utilise une quantité de base suffisante

de manière à pouvoir neutraliser pratiquement toute la quantité d'acide libre présente.

A titre d'exemples de base, on peut citer notamment NaOH et KOH, qui sont le plus souvent utilisés du fait de leur grande disponibilité.

De toute manière, on règle le débit de la solution aqueuse de base de telle sorte que le pH du milieu soit compris entre 7 et 14 et de préférence entre 8,5 et 11. Le courant neutralisé ainsi obtenu ne peut pas encore être rejeté, vu qu'il contient encore les impuretés azotées.

On a constaté d'une manière inattendue qu'en mettant en contact le courant neutralisé mentionné ci-dessus, avec un hydrocarbure choisi parmi les hydrocarbures riches en fractions aromatiques, ou les hydrocarbures naphthéniques, on obtient un courant de solution aqueuse ayant un C.O.D. acceptable, c'est-à-dire inférieur à 2000, tandis que le C.O.D. du courant à traiter est d'environ 20.000.

Comme hydrocarbures riches en fraction aromatiques, on préfère utiliser les platformats lourds ou légers, qui comprennent généralement de 40 à 80 % en volume d'hydrocarbures aromatiques, un peu de naphthène, le reste étant des hydrocarbures paraffiniques, les essences de pyrolyse, tandis que comme hydrocarbures naphthéniques, on préfère le naphta.

Selon un mode d'exécution préféré de l'invention, on mélange le platformat avec le mélange neutralisé selon un rapport en volume de 0,5:1 à 3:1.

Le résultat est d'autant plus surprenant, non seulement du point de vue C.O.D., mais aussi du point de vue taux d'extraction et aspect du résidu rejeté, car lorsque l'on utilise d'autres solvants qui permettent d'enlever les impuretés azotées, comme notamment les kérosènes, les alkylats ou même les isomérisats, ceux-ci ne permettent pas de satisfaire les trois critères mentionnés ci-dessus, notamment en ce qui concerne le taux d'extraction ainsi que la qualité de l'extraction résiduelle.

Selon un mode d'exécution du procédé de l'invention,

on introduit le courant de solution aqueuse neutralisé et le platformat dans un mélangeur où l'on forme une émulsion; cette dernière est alors envoyée dans un décanteur où elle se rompt. On récupère de la sorte un courant de solution aqueuse purifié, d'une part, et le platformat d'autre part, contenant les composés azotés qui ont été extraits.

Comme mélangeur adéquat, on peut notamment citer une pompe centrifuge ou un mélangeur statique.

Le procédé de l'invention est également décrit au moyen du dessin annexé qui représente un diagramme schématique d'une unité de purification selon l'invention.

En se référant à la Figure 1, le courant de solution aqueuse d'acide envoyé dans la conduite 2 constitue la purge d'un procédé d'enlèvement d'impuretés azotées hors d'un mélange d'hydrocarbures qui comprenait une alimentation (4) en hydrocarbures à traiter, une source de solution aqueuse d'acide frais (6) ainsi que la solution aqueuse d'acide recyclée par la conduite 8.

La solution aqueuse d'acide de purge, envoyée par la conduite 2, est ensuite neutralisée au moyen d'une solution aqueuse d'une base forte introduite dans la conduite 2 par la conduite 10.

Dans le cas de traitement d'une solution acide diluée, la solution aqueuse d'une base forte est obtenue en mélangeant dans le mélangeur 12 un courant 14 de base concentrée avec de l'eau amenée au mélangeur 12 par la conduite 16.

Le mélange constitué par la solution aqueuse d'acide et la solution aqueuse d'une base forte est introduit dans le mélangeur 18 de manière à assurer une bonne neutralisation.

Le mélange neutralisé est envoyé dans la conduite 20 dans laquelle on contrôle le pH.

D'autre part, on pompe du platformat par la pompe 22 dans la conduite 24 pour l'envoyer dans la conduite 20.

Le mélange ainsi formé comprenant le mélange neutralisé et le platformat est envoyé dans la pompe 26 par la conduite de manière à émulsionner le mélange. On envoie alors

l'émulsion formée directement dans une cuve de décantation 30 par la conduite 32. L'émulsion se rompt rapidement et l'on récupère en tête le platformat qui est envoyé dans un tank de stockage 34 par la conduite 36, et en queue une solution aqueuse purifiée sortant par la conduite 38.

Les exemples suivants sont donnés afin de mieux illustrer le procédé de la présente invention, mais sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1

On a traité le courant de purge provenant de la cuve de décantation d'une unité d'enlèvement d'impuretés azotées. Ce courant de purge, qui consiste en une solution aqueuse acide, avait un pH de 1,6 et un C.O.D. de 18.300 mgO₂/l. Le débit de purge était d'environ 0,75 m³/h.

Ce courant a été neutralisé avec une solution aqueuse de NaOH à 17% utilisée à un débit de 0,05 m³/h.

Le mélange neutralisé ainsi formé a été mélangé avec un platformat lourd de densité 0,847 introduit à un débit de 1,5 m³/h.

Ce mélange d'un pH de 9 a été introduit à la partie aspiration d'une pompe centrifuge afin de former une émulsion qui est ensuite envoyée dans un décanteur où elle se rompt.

On a récupéré le platformat lourd pour l'envoyer dans un réservoir de stockage et on a analysé la solution aqueuse sortant du décanteur.

Cette solution aqueuse ne contenait plus de composé azoté et avait un C.O.D. de 980 mg O₂/l.

Exemple 2

On a traité le courant de purge provenant de la cuve de décantation d'une unité d'enlèvement d'impuretés azotées. Ce courant de purge, qui consiste en une solution aqueuse acide, avait un pH de 1,7 et un C.O.D. de 19.500 mg O₂/l.

Le débit de purge était d'environ 0,75 m³/h.

Le courant a été neutralisé avec une solution aqueuse de NaOH à 17% utilisée à un débit de 0,05 m³/h.

Le mélange neutralisé ainsi formé a été mélangé avec

un platformat lourd de densité 0,847, introduit à un débit de 1,5 m³/h.

Ce mélange d'un pH de 10,4 a été introduit à la partie aspiration d'une pompe centrifuge afin de former une émulsion qui est ensuite envoyée dans un décanteur où elle se rompt.

On a récupéré le platformat lourd pour l'envoyer dans un réservoir de stockage et on a analysé la solution aqueuse sortant du décanteur.

Cette solution aqueuse avait une concentration de 18 mg/l en composés azotés et avait un C.O.D. de 1010 mg O₂/l.

A titre de comparaison, on a traité, après l'avoir neutralisé, le même courant de purge que celui défini ci-dessus, avec différents hydrocarbures en lieu et place du platformat lourd.

Le courant de solution aqueuse sortant du décanteur a été analysé pour chacun des hydrocarbures. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

	Platformat lourd	Cycle oil lourd	Cycle oil léger	Kérozène
Densité	0,847	0,940	0,880	0,800
C.O.D.	1010	1840	1450	1730
Solution aqueuse (mg O ₂ /l)				
Taux d'extraction des composés azotés	90 %	82,5 %	84 %	80 %
Couleur solution aqueuse	claire	rougeâtre très trouble	trouble	claire

Ces exemples comparatifs montrent clairement que seul le platformat lourd donne des résultats nettement supérieurs à ceux obtenus avec les autres solvants, en ce qui concerne le C.O.D., le taux d'extraction et la coloration de la solution aqueuse.

Exemple 3

On a traité le courant de purge provenant de la cuve de décantation d'une unité d'enlèvement d'impuretés azotées.

Ce courant de purge, qui consiste en une solution aqueuse, avait un pH de 1,7 et un C.O.D. de 19.500 mg O₂/l.

Le débit de purge était d'environ 0,75 m³/h.

Le courant a été neutralisé avec une solution aqueuse de NaOH à 17% utilisée à un débit de 0,05 m³/h.

Le mélange neutralisé ainsi formé a été mélangé avec un platformat léger de densité 0,660, introduit à un débit de 1,5 m³/h.

Ce mélange d'un pH de 10,2 a été introduit à la partie aspiration d'une pompe centrifuge afin de former une émulsion qui est ensuite envoyée dans un décanteur où elle se rompt.

On a récupéré le platformat léger pour l'envoyer dans un réservoir de stockage et on a analysé la solution aqueuse sortant du décanteur.

Cette solution aqueuse avait une concentration de 15 mg/l en composés azotés et avait un C.O.D. de 1130 mg O₂/l.

Exemple 4

On a répété la procédure décrite à l'exemple 3 mais en utilisant un naphta au lieu de platformat lourd.

On a obtenu des résultats similaires du point de vue C.O.D. et aspect de la solution résiduelle, à ceux obtenus dans l'exemple 3.

R E V E N D I C A T I O N S

- 1) Procédé de purification d'effluents acides consistant en des courants de solution aqueuse d'acide provenant de la cuve de décantation pour l'enlèvement des impuretés azotées de mélanges d'hydrocarbures, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à (a) neutraliser le courant de solution aqueuse d'acide avec une base inorganique ou organique, (b) mettre en contact ce courant avec un courant d'hydrocarbures choisis parmi les hydrocarbures riches en fractions aromatiques et les hydrocarbures naphéniques, (c) envoyer le mélange ainsi formé dans une cuve de décantation où l'on récupère le courant de solution aqueuse d'acide neutralisé et purifié ayant un C.O.D.

inférieur à 2.000, d'une part, et une phase organique d'autre part.

- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise une quantité de solution aqueuse de base telle que le pH du milieu neutralisé soit compris entre 7 et 14, de préférence entre 8,5 et 11.
- 3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on utilise une solution aqueuse de NaOH ou de KOH pour neutraliser la solution aqueuse d'acide.
- 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on met en contact le mélange neutralisé avec un courant d'hydrocarbures choisis parmi les hydrocarbures riches en fractions aromatiques et les hydrocarbures naphténiques, dans un mélangeur pour former une émulsion, que l'on envoie dans un décanteur où elle se rompt.
- 5) Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que le mélangeur est choisi parmi les pompes centrifuges et les mélangeurs statiques.
- 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que l'on mélange le courant d'hydrocarbures choisis parmi les hydrocarbures riches en fractions aromatiques et les hydrocarbures naphténiques et le mélange neutralisé dans un rapport en volume compris entre 0,5:1 et 3:1.
- 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'on utilise les platformats lourds ou légers, ou les essences de pyrolyse en tant qu'hydrocarbures riches en fractions aromatiques.
- 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise le naphta en tant qu'hydrocarbures naphténiques.
- 9) Procédé de purification d'effluents acides consistant en des courants de solution aqueuse d'acides provenant de la cuve de décantation pour l'enlèvement des impuretés azo-

tées de mélanges d'hydrocarbures, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à

- (a) neutraliser le courant de solution aqueuse d'acide avec une base inorganique ou organique;
- (b) mettre ce courant en contact avec un platformat lourd ou léger dans un mélangeur;
- (c) envoyer le mélange ainsi formé dans une cuve de décan-tation où l'on récupère le courant de solution aqueuse d'acide neutralisé et purifié ayant un C.O.D. inférieur à 2.000 d'une part, et le platformat d'autre part.

Bruxelles, le

Par Pon de la Société dite LABOFINA S.A.

