

①2 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.04.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 09.10.92 Bulletin 92/41.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : EMC SERVICES société anonyme — FR.

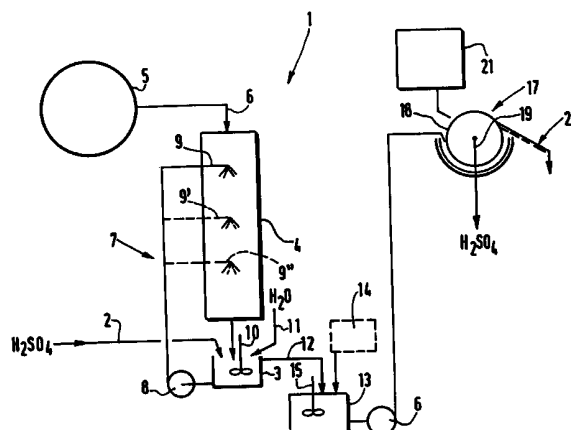
⑦2 Inventeur(s) : Thauront Jacques et Dubois Pierre.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Gutmann Ernest - Plasseraud Yves S.A.

⑤4 Procédé et dispositif de purification d'acide sulfurique concentré contaminé par des impuretés organiques.

⑤7 1. Procédé et dispositif de purification d'acide sulfurique concentré pollué par des contaminants organiques. Le procédé comporte les deux opérations suivantes: oxydation des contaminants organiques par contact de l'acide sulfurique pollué avec au moins un gaz oxydant, puis filtration de l'acide sulfurique sur filtre à pré-couche de gypse pour éliminer les contaminants organiques oxydés précipités et les insolubles.



PROCEDE ET DISPOSITIF DE PURIFICATION D'ACIDE
SULFURIQUE CONCENTRE CONTAMINE PAR DES IMPURETES
ORGANIQUES

5 La présente invention concerne un procédé et un
dispositif de purification d'acide sulfurique
concentré contaminé par des impuretés organiques.

 Par acide sulfurique concentré il faut entendre
un liquide dont la teneur en acide sulfurique est
10 supérieure à de l'ordre de 80%.

 Elle trouve une application particulièrement
importante bien que non exclusive dans le domaine de
la purification d'acide sulfurique concentré à 90%,
constituant un déchet issu du procédé d'alkylation mis
15 en oeuvre pour fabriquer de l'essence dite "essence
sans plomb".

 On connaît déjà des procédés et dispositifs de
traitement de l'acide sulfurique pollué par des
produits organiques.

20 L'acide sulfurique utilisé comme catalyseur dans
les procédés d'alkylation pour produire de l'essence à
indice d'octane supérieur à 100, a par exemple
nécessité le développement de procédés de traitement
spécifiques permettant la purification du déchet
25 constitué par ce catalyseur, et ce depuis plusieurs
dizaines d'années.

 Il existe par exemple un procédé de traitement
comprenant une première étape d'oxydation du bain
sulfurique par de l'acide nitrique avec traitement des
30 gaz NO_x et SO_2 formés, et destruction, par combustion,
des gaz résiduels, d'odeurs particulièrement
désagréables.

 Le produit obtenu est de l'acide sulfurique
concentré à 55-60% pollué par des résidus carboniques
35 noirâtres.

L'acide sulfurique peut être ensuite utilisé pour la fabrication de l'acide phosphorique par exemple.

Les procédés et dispositifs connus présentent des inconvénients. Ils sont coûteux, car ils nécessitent
5 en général des cuves de traitement de l'acide résistant à de fortes pressions internes, et/ou parce qu'ils entraînent une importante consommation de combustible. Ils ne permettent pas, par ailleurs, une
10 élimination réellement efficace de toutes les impuretés organiques, certaines restant dissoutes dans le bain sulfurique, du fait notamment d'une oxydation imparfaite.

La présente invention vise à remédier à ces inconvénients. Pour ce faire, elle propose un procédé
15 et un dispositif répondant mieux que ceux antérieurement connus aux exigences de la pratique notamment en ce qu'ils permettent une meilleure oxydation des impuretés organiques de l'acide sulfurique concentré ce qui va permettre une meilleure
20 élimination desdites impuretés organiques, en ce qu'ils peuvent être mis en oeuvre sous une pression sensiblement voisine de la pression atmosphérique, ce qui entraîne notamment un coût d'investissement d'équipements moindre, et en ce que, de façon plus
25 générale, ils permettent une meilleure purification pour un coût d'exploitation inférieur par rapport à l'art antérieur.

L'acide sulfurique purifié obtenu avec l'invention présente également une concentration par
30 exemple supérieure à 75%, ce qui permet son utilisation pour la fabrication de certains sous-produits valorisables, comme par exemple le sulfate d'ammoniac.

Dans ce but l'invention propose notamment un
35 procédé de purification d'acide sulfurique concentré

pollué par des contaminants organiques caractérisé en ce que :

- on oxyde les contaminants organiques par contact de l'acide sulfurique pollué avec au moins un gaz oxydant
- 5 puis,
- on filtre ledit acide sulfurique sur filtre à pré-couche de gypse pour éliminer les contaminants organiques oxydés précipités et les insolubles.

10 Par gaz oxydant il faut entendre un gaz suffisamment oxydant pour permettre l'oxydation des contaminants organiques, dans les conditions de température et de pression retenues pour mettre en oeuvre le procédé.

15 Parmi les insolubles, il y a notamment ceux qui sont contenus initialement dans l'acide sulfurique à purifier.

Dans un mode de réalisation particulier on a de plus recours à l'une et/ou l'autre des dispositions suivantes :

- 20 - le procédé comprend de plus une étape d'adsorption sur matériau du type bentonite des contaminants organiques résiduels solubles non oxydés et/ou non oxydables de l'acide sulfurique, avant filtration sur filtre à pré-couche de gypse,
- 25 - l'oxydation s'effectue sous une pression sensiblement égale à la pression atmosphérique,
- l'oxydation s'effectue à une température inférieure à de l'ordre de 100°C, et avantageusement comprise entre environ 25°C et environ 65°C,
- 30 - le gaz oxydant est à l'état naissant,
- le gaz oxydant à l'état naissant est constitué par des vapeurs nitreuses NO_x à l'état naissant,
- le gaz oxydant est de l'oxygène ou de l'ozone.

35 L'invention propose également un dispositif de purification d'acide sulfurique concentré pollué par des contaminants organiques caractérisé en ce qu'il

comporte :

- une colonne de contact agencée pour mélanger l'acide sulfurique pollué avec un gaz oxydant, et
 - des moyens de transfert et de filtration sur filtre
- 5 à pré-couche de gypse, de l'acide sulfurique après oxydation.

Dans un mode de réalisation avantageux, le dispositif comporte de plus des moyens de transfert et de mélange de l'acide sulfurique, après oxydation, et

10 avant filtration, avec de l'argile du type bentonite.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit d'un mode particulier de réalisation, donné à titre d'exemple non limitatif. La description se réfère à la figure unique qui

15 l'accompagne, montrant un schéma de fonctionnement de principe d'un mode de réalisation d'un dispositif mettant en oeuvre le procédé selon l'invention.

La figure unique montre schématiquement un dispositif 1 de purification d'acide sulfurique pollué, selon le mode de réalisation de l'invention

20 plus particulièrement décrit ici.

L'acide pollué est introduit via une canalisation 2 dans une cuve 3 disposée au pied d'une colonne 4 de contact entre l'acide sulfurique pollué et un gaz oxydant qui est par exemple du gaz NO_x à l'état

25 naissant produit dans l'unité 5 d'alimentation.

Le gaz est introduit en tête 6 de la colonne 4. Des moyens 7 de sous-tirage de l'acide sulfurique alimentant la cuve 3 et de recyclage de l'acide dans

30 la colonne 4 sont prévus.

Ils comprennent une pompe 8 et au moins une rampe 9 de pulvérisation de l'acide en tête de colonne. Mais d'autres rampes par exemple 9' et 9" (représentées en traits interrompus sur la figure), étagées

35 verticalement à l'intérieur de la colonne 4, peuvent être avantageusement prévues.

La colonne de contact 4 est d'un type connu en lui-même et est agencée pour permettre un bon contact entre gaz oxydant et acide sulfurique pollué pulvérisé à co-courant avec le gaz, par les rampes 9, 9' et 9".

5 La cuve 3 comporte un agitateur 10, permettant notamment de maintenir en suspension les matières organiques oxydées précipitées et les insolubles dans l'acide contenu dans ladite cuve 3.

10 Une alimentation en eau 11 est, par exemple, prévue sur la cuve 3 pour régler la concentration de l'acide sulfurique en fonction de son utilisation ultérieure, après décontamination.

15 Le dispositif comporte des moyens 12 d'évacuation de l'acide sulfurique décontaminé, par exemple par trop-plein vers une cuve intermédiaire 13 munie de moyens 14 d'alimentation en argile, par exemple en bentonite (schématisés en traits interrompus sur la figure).

20 Un agitateur 15 assure le mélange acide sulfurique avec bentonite pour permettre l'adsorption des impuretés de l'acide sulfurique non oxydables et éventuellement non encore oxydées, par la bentonite.

25 Une pompe de reprise 16 du mélange bentonite/acide sulfurique est raccordée à la cuve 13 et alimente au moins un filtre 17 à pré-couche de gypse.

30 La conception du filtre 17 est connue en elle-même. C'est, par exemple, un filtre à pré-couche sous vide du type fabriqué, par exemple, par la société VERNAY (France) mais adapté à l'utilisation d'une pré-couche de gypse.

35 Il comprend une enceinte 18, une sortie 19 d'évacuation de l'acide sulfurique purifié, par exemple en partie centrale de l'enceinte, et des moyens 20 d'évacuation de la pré-couche de filtration en continu, par exemple par bande ou par vis d'extraction.

Une unité de préparation 21 de la pré-couche de gypse est par ailleurs prévue et permet le renouvellement de cette dernière.

On va maintenant décrire plus précisément un mode
5 de réalisation du procédé de purification d'acide sulfurique selon l'invention, en continu.

On introduit l'acide sulfurique pollué, par exemple concentrée à 90% et comprenant de l'ordre de 5% d'impuretés organiques dans la cuve 3 en agitant le
10 contenu de ladite cuve.

L'acide sulfurique est repris par la pompe 8 pour être pulvérisé dans la colonne 4 de contact à co-courant avec un gaz oxydant, par exemple constitué par du gaz NO_x à l'état naissant. Le gaz NO_x est obtenu
15 par combustion de l'ammoniac de façon connue en soi dans l'unité 5 d'alimentation.

De façon à permettre un contact suffisant entre l'acide sulfurique à purifier et le gaz à l'état naissant NO_x , un recyclage est effectué pendant un
20 temps déterminé calculé de façon connue en soi, en fonction notamment des débits d'alimentation et des caractéristiques du gaz et de l'acide à décontaminer, et des caractéristiques de la colonne de contact utilisée en particulier de sa hauteur et du nombre de
25 rampes de pulvérisation prévues.

L'oxydation par contact de gaz oxydant NO_x avec l'acide sulfurique pulvérisé se fait à une température déterminée, par exemple de l'ordre de 60°C, en fonction notamment de la viscosité initiale de l'acide
30 sulfurique à décontaminer, et sous une pression voisine de la pression atmosphérique.

L'acide sulfurique traité contenant des particules noirâtres provenant de l'oxydation des impuretés carbonées, est ensuite évacué de façon
35 connue en soi par un trop plein 12 vers la cuve 13.

Cette alimentation se fait en continu. Simultanément on ajoute dans la cuve 13 une quantité adéquate de bentonite, en la mélangeant avec l'acide sulfurique de façon à réaliser une bonne adsorption
5 des contaminants organiques résiduels non oxydés et/ou non oxydables, par la bentonite.

Une pompe de reprise 16 évacue en continu le mélange ainsi obtenu et alimente les filtres à pré-couches de gypse 17, lesdites pré-couches étant
10 renouvelées de façon cyclique.

On obtient ainsi un acide sulfurique purifié, c'est-à-dire, par exemple, comportant une contamination inférieure à de l'ordre de 0,1 à 0,5% en poids de contaminants organiques et insolubles, par
15 rapport au poids total de l'acide sulfurique, avec une concentration en acide qui peut être supérieure à 75% (donc peu dilué). Les résidus de couches de gypse après filtration contiennent la contamination extraite de l'acide sulfurique et la bentonite. Ils présentent
20 un volume sensiblement plus faible que le volume d'acide sulfurique pollué initial, par exemple de l'ordre de 10 fois inférieur

A titre d'exemple, le dispositif de purification d'acide sulfurique selon l'invention est applicable au
25 traitement de 100 à 200 tonnes par jour d'acide sulfurique pollué concentré à 90%, les quantités de gaz oxydant, d'argile et de gypse pour les filtres à pré-couches étant calculées de façon connue en soi par l'homme du métier en fonction notamment des
30 spécifications dudit acide sulfurique pollué.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de purification d'acide sulfurique concentré pollué par des contaminants organiques, caractérisé en ce que :

- 5 - on oxyde les contaminants organiques par contact de l'acide sulfurique pollué avec au moins un gaz oxydant, puis
- on filtre ledit acide sulfurique sur filtre à pré-couche de gypse pour éliminer les contaminants
10 organiques oxydés précipités et les insolubles.

2. Procédé de purification selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend de plus une étape d'adsorption sur matériau du type bentonite des contaminants organiques résiduels solubles non oxydés
15 et/ou non oxydables de l'acide sulfurique, avant filtration sur filtre à pré-couche de gypse.

3. Procédé de purification selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxydation s'effectue sous une pression sensiblement
20 égale à la pression atmosphérique.

4. Procédé de purification selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxydation s'effectue à une température inférieure à de l'ordre de 100°C, et avantageusement comprise entre
25 environ 25°C et environ 65°C.

5. Procédé de purification selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz oxydant est un gaz à l'état naissant.

6. Procédé de purification selon la revendication
30 5, caractérisé en ce que le gaz oxydant à l'état naissant est constitué par des vapeurs nitreuses NO_x à l'état naissant.

7. Procédé de purification selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le gaz
35 oxydant est de l'oxygène ou de l'ozone.

8. Dispositif de purification d'acide sulfurique concentré pollué par des contaminants organiques, caractérisé en ce qu'il comporte :

- une colonne (4) de contact agencée pour mélanger
5 l'acide sulfurique pollué avec un gaz oxydant, et
- des moyens de transfert (6) et de filtration (17)
sur filtre à pré-couche de gypse, de l'acide
sulfurique après oxydation.

9. Dispositif de purification selon la
10 revendication 8, caractérisé en ce qu'il comporte de
plus des moyens (12, 13, 14, 15) de transfert et de
mélange de l'acide sulfurique après oxydation, et
avant filtration, avec de l'argile du type bentonite.

15

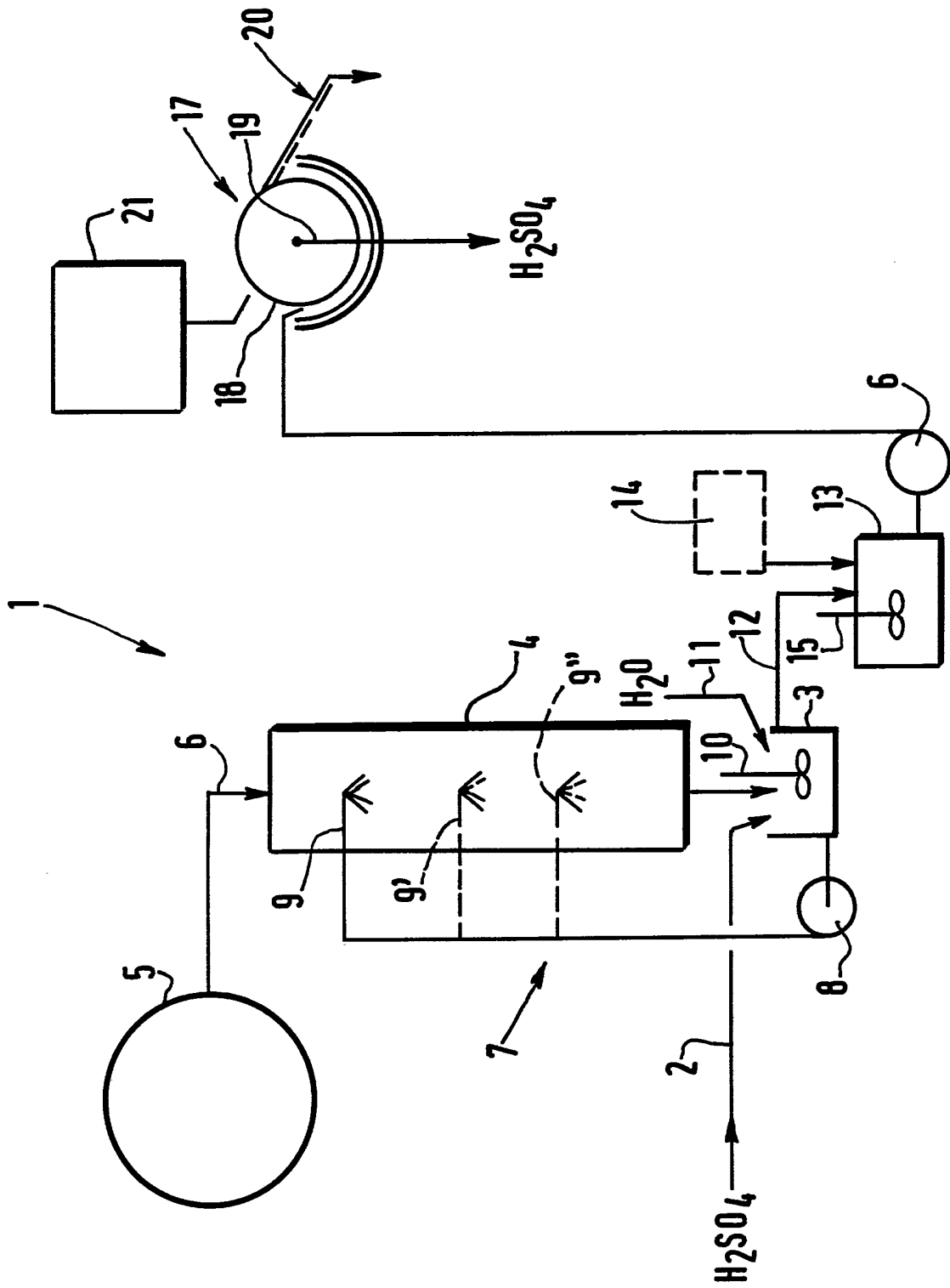
20

25

30

35

1/1



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

N° d'enregistrement
national

FR 9104113
FA 456076

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	US-A-2 794 704 (PAULSEN) * colonne 2, ligne 23 - ligne 31; revendications 1-3; figure * ----	1-9
Y	US-A-1 842 884 (TAYLOR) ----	1-5, 8, 9
Y	EP-A-0 369 973 (BOLIDEN CONTECH) * le document en entier * ----	1-5, 7-9
Y	FR-A-2 223 303 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) * le document en entier * ----	1-3, 5-9
A	DE-A-2 731 638 (BAYER) * le document en entier * -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C01B
Date d'achèvement de la recherche 16 DECEMBRE 1991		Examineur ZALM W. E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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		