

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
05 mars 2020 (05.03.2020)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/043861 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 20/34 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2019/073165

(22) Date de dépôt international :
30 août 2019 (30.08.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1857814 30 août 2018 (30.08.2018) FR

(71) Déposant : SUEZ GROUPE [FR/FR] ; 16 Place de l'Iris,
Tour CB21, 92040 Paris La Défense Cedex (FR).

(72) Inventeurs : SUTTON-SHARP, Emilie ; 69 rue Marcadet,
75018 Paris (FR). SIMON, Julien ; 12 rue Saint Nicolas,
95450 Guiry en Vexin (FR). ESPERANZA QUINTANA,
María del Mar ; 36 rue du président Wilson, Bâtiment C
Apt 175, 78230 Le Pecq (FR). SAGNE, Camille ; 57 rue
Pierre Brossolette, 92130 Issy-lès-Moulineaux (FR). RO-
DRIGUES, Jean-Michel ; 46 av Aristide Briand, 78360
Montesson (FR).

(74) Mandataire : FONQUERNIE, Sophie et al. ; Immeuble
Visium, 22 avenue Aristide Briand, 94117 Arcueil Cedex
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: METHOD FOR THE DESORPTION OF A SOLID ADSORBENT AND ASSOCIATED DEVICE

(54) Titre : PROCEDE DE DESORPTION D'UN ADSORBANT SOLIDE ET DISPOSITIF ASSOCIE

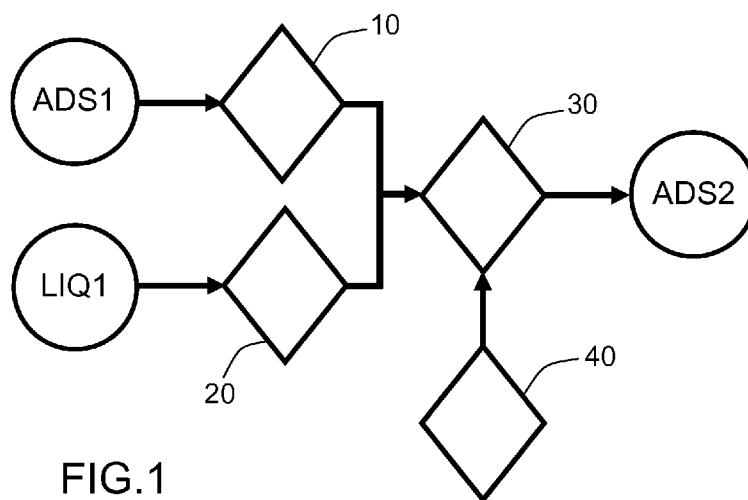


FIG.1

(57) Abstract: The invention relates to a method for the desorption of a solid adsorbent medium capable of adsorbing organic compounds from an aqueous effluent, said method comprising the following steps: a step of providing an adsorbent medium resulting from an adsorption process at an adsorption temperature; a step of supplying a desorption liquid; a step of bringing the desorption liquid into contact with the solid adsorbent media, comprising a step of regulating a desorption temperature between a first temperature higher than or equal to the adsorption temperature and a second temperature lower than a boiling point of said desorption liquid. The invention also relates to a device for the desorption of a solid adsorbent medium. The invention further relates to a device for treating aqueous effluents containing organic compounds as well as to a treatment method comprising such a desorption method. Finally, the invention relates to the use of a liquid at a desorption temperature higher than the adsorption temperature and lower than its boiling point.

(57) Abrégé : L'invention est un procédé de désorption d'un média adsorbant solide apte à adsorber des composés organiques d'un effluent aqueux, ledit procédé comprenant les étapes suivantes : – une étape de fourniture d'un média adsorbant issu d'un procédé d'adsorption à une température d'adsorption; – une étape de fourniture d'un liquide de désorption; – une étape de mise en contact du liquide de désorption avec le média adsorbant solide, comportant une étape de régulation d'une température de désorption entre une première température supérieure ou égale à la température d'adsorption et une deuxième température inférieure à une température

HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

d'ébullition dudit liquide de désorption. L'invention concerne aussi un dispositif de désorption d'un média adsorbant solide. L'invention concerne aussi un dispositif de traitement d'effluents aqueux contenant des composés organiques ainsi qu'un procédé de traitement comprenant un tel procédé de désorption. Enfin, l'invention concerne l'utilisation d'un liquide à une température de désorption supérieure à la température d'adsorption et inférieure à sa température d'ébullition.

PROCEDE DE DESORPTION D'UN ADSORBANT SOLIDE ET DISPOSITIF ASSOCIE

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0001] L'invention se situe dans le domaine du traitement d'effluents aqueux notamment issus de l'exploration ou de la production pétrolière et gazière. Lesdits effluents aqueux sont contaminés en hydrocarbures et autres matières organiques. Ces contaminants peuvent être sous forme libre et/ou émulsifiée en suspension et/ou sous forme dissoute.

[0002] L'élimination de ces contaminants est un procédé qui comprend généralement une étape d'adsorption sur un média adsorbant, lequel doit être régulièrement désorbé (ou régénéré), notamment lorsqu'il est saturé en contaminants.

[0003] L'invention concerne plus précisément un procédé de désorption de médias adsorbants. L'invention concerne également un dispositif adapté pour mettre en œuvre le procédé de désorption, ainsi qu'un dispositif et un procédé de traitement des d'effluents comprenant une première étape de désorption selon le procédé de désorption.

ETAT DE LA TECHNIQUE

[0004] Les effluents aqueux de l'exploration ou de la production pétrolière et gazière sont généralement aussi nommés « eaux de production » (EP). Il s'agit plus précisément des eaux usées générées pendant les phases d'exploration des gisements et de production, par exemple des puits de pétrole et de gaz.

[0005] Il existe plusieurs solutions pour forer et extraire les hydrocarbures, selon les profondeurs de forage à réaliser, selon les densités des huiles à récupérer et les gaz d'extraction employés.

[0006] Parmi les hydrocarbures extraits, il y a des huiles solubles dans l'eau, typiquement des hydrocarbures à chaînes courtes et/ou avec des fonctions qui les rendent solubles, telles que des fonctions de type alcool ou acide carboxylique. Ces huiles sont également toxiques et parfois volatiles. Lorsqu'on extrait les hydrocarbures en offshore, on extrait aussi un mélange d'eau interstitielle et d'eau d'injection. Ce mélange d'eau contenant des

hydrocarbures et notamment ces huiles solubles, constituent les eaux de production.

[0007] Les eaux de production sont ainsi contaminées en hydrocarbures, plus largement en matières organiques, sous forme libre en suspension et/ou sous forme dissoute.

[0008] Les eaux de production doivent être traitées avant d'être rejetées dans la mer, conformément aux réglementations en vigueur, ce qui s'explique notamment du fait de leur toxicité élevée. Des réglementations fixent des limites de rejet dans l'eau de mer de ces huiles solubles : par exemple, les directives de l'OSPAR (Oslo-Paris) et de l'Agence de l'Environnement Norvégienne figurent parmi les plus ambitieuses.

[0009] Au moins trois principales familles de composés organiques naturellement présents dans les eaux produites ont été identifiées comme pouvant présenter un risque pour l'environnement : il s'agit des composés organiques volatils Benzène, Éthyle-Benzène, Toluène et Xylène (dits BTEX dans la suite du présent document), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (dits HAP dans la suite du document) et des phénols.

[0010] Les polluants organiques les plus typiques sont listés dans le tableau 1 ci-après.

[0011] Mais ce ne sont potentiellement pas les seuls et le traitement des eaux de production doit pouvoir éliminer d'autres familles de composés et/ou d'autres composés potentiellement présents dans les eaux de production, par exemple des acides carboxyliques de type naphténique ou acides gras.

[0012] On pourra parler de manière générale de « contaminants », de « polluants organiques » ou de « composés organiques », les termes employés étant considérés comme synonymes dans l'ensemble de la présente description, et pouvant être utilisés indifféremment l'un à la place de l'autre.

[0013] Afin de pouvoir éliminer dans un spectre large les différents contaminants, les procédés d'adsorption sur média solide (extraction liquide/solide) sont particulièrement bien adaptés. Les médias adsorbants solides sont choisis pour leurs aptitudes à adsorber les BTEX, les HAP, les phénols ou autres composés. Plusieurs types de médias peuvent être combinés afin d'avoir le spectre d'adsorption le plus large possible.

[0014] Lorsqu'un adsorbant solide n'est plus en capacité d'adsorber suffisamment les composés organiques, une étape de désorption doit être réalisée.

[0015] On utilise généralement un fluide de désorption sous la forme d'un gaz ou d'un liquide ayant la capacité de récupérer la totalité ou la quasi-totalité des composés organiques adsorbés à la surface de l'adsorbant solide. Cela permet d'une part de désaturer le média adsorbant pour le réutiliser, et d'autre part de récupérer les composés organiques adsorbés, lesquels peuvent être avantageusement revalorisés.

[0016] L'étape de désorption est donc très importante dans le procédé de traitement des eaux de production issues de l'exploration pétrolière et/ou gazière.

[0017] Le choix du ou des fluides de désorption et du ou des procédés de désorption est donc essentiel pour optimiser le procédé de traitement.

[0018] Lors de la désorption, plusieurs phénomènes peuvent être mis en œuvre : l'extraction liquide/liquide et/ou la vaporisation des contaminants sont les principaux. En marge de ces deux phénomènes, des phénomènes périphériques de stripping (stripping en langue anglais), ou entraînement de gaz peuvent avoir lieu. Le phénomène de vaporisation est fonction de la température et de la pression du fluide de désorption tandis que l'extraction liquide/liquide est de surcroît fonction des propriétés chimiques du fluide de désorption et des contaminants à désorber, le but étant de rompre les interactions moléculaires caractéristiques du phénomène d'adsorption et d'entraîner les contaminants dans le fluide de désorption par vaporisation ou extraction liquide/liquide.

[0019] En outre, le fluide de désorption lui-même doit pouvoir être désorbé (régénéré). La désorption (régénération) du fluide de désorption se fait en séparant les contaminants du fluide de désorption. Le choix du fluide de désorption doit donc prendre en considération sa capacité à être désorbé lui-même (régénéré).

[0020] Enfin, notamment pour être autorisé sur les sites pétroliers, le fluide de désorption ne doit pas être toxique ou dangereux.

[0021] Les demandes de brevet FR3004242, FR3004243 et FR3004244 concernent des procédés de traitement des eaux industrielles, généralement présentant une température supérieure à 55°C, contenant des polluants

organiques sous forme de matières en suspension, ou insolubles, et/ou de matières solubles. Les procédés divulgués comprennent une étape de micro-filtration ou d'ultrafiltration sur membranes conduisant à un filtrat et à un concentrat, une étape d'adsorption de la matière en suspension contenue
5 dans le filtrat, ladite étape d'adsorption étant mise en œuvre sur au moins une résine adsorbante choisie dans le groupe constitué par les résines polymériques réticulées non ionisées et les résines charbonnées microporeuses.

[0022] Les procédés comprennent en outre une étape de désorption,
10 aussi nommée régénération dans les demandes citées, de la résine adsorbante, réalisée par un moyen de désorption, ou moyen de régénération, choisi dans le groupe constitué par la vapeur d'eau, un solvant, une base et/ou un acide.

[0023] Dans ces trois demandes de brevet, l'étape d'adsorption est
15 réalisée en utilisant une résine choisie pour adsorber les principaux polluants organiques que sont les BTEX, les HAP et les phénols. L'adsorption est réalisée sur :

- des résines polymériques réticulées non ionisées et
20 mésoporeuses, présentant des diamètres de pores compris entre 5 et 10 nm, et/ou
- des résines charbonnées microporeuses (ou mésoporeuses, puisque une valeur de diamètre de pores de 8 nm est indiquée).

[0024] Les résines sont sous forme de billes dont le diamètre est de
25 l'ordre du dixième de millimètres. Elles sont choisies en fonction du ou des polluants organiques que l'on souhaite éliminer. Les résines logent dans au moins une colonne, en général deux, ce qui permet de gérer une phase d'adsorption des polluants et une phase de désorption des résines en parallèle, la désorption étant nécessaire lorsque la résine adsorbante est
30 saturée en polluants.

[0025] La désorption des contaminants adsorbés sur les résines est effectuée à l'aide d'un fluide de désorption qui est choisi parmi :

- la vapeur d'eau (120 – 200°C ; 120 – 150°C) ;
- un solvant à faible point d'ébullition : base, acide, alcool ;
- 35 – une combinaison de plusieurs fluides parmi ces derniers.

[0026] Le fluide de désorption est lui-même régénéré en appliquant l'un des procédés suivants, en fonction du type de fluide :

- condensation de la vapeur d'eau conduisant à une phase huileuse valorisable et une phase aqueuse saturée en composés organiques (qu'il faut à nouveau traiter par adsorption pour réutiliser l'eau) ;
- évaporation et condensation du solvant conduisant à une phase condensée de solvant qui peut être réutilisée.

[0027] La désorption à la vapeur d'eau présente toutefois plusieurs inconvénients.

[0028] D'une part, la chaleur spécifique de l'eau est relativement élevée (4.18 kJ/kg°K) et le changement de l'état liquide à l'état vapeur est coûteux en énergie car il résulte de la rupture de liaisons intermoléculaires.

[0029] D'autre part, une compression de la vapeur d'eau est requise pour atteindre la température de vaporisation des contaminants, afin de les désorber :

- 3.7 bar pour atteindre 150°C et désorber les BTEX ;
- 14.5 bar pour atteindre 200°C et désorber les phénols à moins de 3 atomes de carbone ;
- 22 bar pour atteindre 220°C et désorber le Naphtalène ;
- 85 bar pour atteindre 300°C et désorber les phénols et HAP à longues chaînes (plus de 3 atomes de carbone).

[0030] En effet, lorsque le fluide de désorption est sous forme de gaz (dans ce cas, sous forme de vapeur d'eau), le phénomène prédominant de désorption des contaminants est la vaporisation desdits contaminants. Le phénomène d'extraction liquide-liquide peut être actif dans une moindre mesure et seulement si une partie de la vapeur se condense pendant la désorption.

[0031] La désorption du média à la vapeur est donc incomplète si la température n'est pas suffisante pour vaporiser et donc désorber tous les contaminants, et notamment les Phénols et HAP à longue chaîne qui présentent une température d'ébullition élevée comme indiqué dans le tableau 1 ci-dessous :

Groupes de contaminants	Contaminants représentatifs	Température d'ébullition (°C)
BTEX	Benzène	80,1
	Toluène	110,6
	Ethylbenzène	136
	Xylène	140
HAP		
Naphtalènes	Naphtalène	218
HAP à 2-3 anneaux de benzène	Phénanthrène	340
HAP à 4-6 anneaux de benzène	Chrysène	448
	Benzo(a)pyrène	495
Phénols		
Alkyl Phenols C0-C3	Phénol	181,7
	p-Cresol	201,8
Alkyl Phénol C4-C5	Pentylphénol	251
Alkyl Phénol C6-C9	Nonyl-phénol	293

Tableau 1 : exemples de polluants organiques les plus typiques

[0032] Si on choisit au contraire un solvant liquide, à faible point d'ébullition (base, acide, alcool), comme fluide de désorption, il induira des problématiques de santé et/ou de sécurité, du fait de sa volatilité et/ou toxicité et/ou inflammabilité. En outre, il sera généralement difficile à régénérer, du fait de la difficulté à séparer les contaminants d'un solvant liquide à faible point d'ébullition.

[0033] Il est également connu d'utiliser comme fluide de désorption le propane, par exemple dans la demande de brevet US2016243527 « Methods for regeneration of an organosilica media ». Cependant, la désorption au propane est coûteuse car pour désorber le média, il faut procéder à la liquéfaction du propane par baisse de la température et/ou compression. En outre, la désorption au propane est dangereuse du fait de son explosivité et de son inflammabilité.

[0034] L'invention vise à surmonter les inconvénients précités de l'art antérieur.

[0035] Plus particulièrement, il serait avantageux de fournir un procédé de désorption d'un média adsorbant, ainsi qu'un dispositif mettant en œuvre un tel procédé de désorption, qui minimise la consommation d'énergie, et le temps de désorption, tout en augmentant le rendement de désorption.

[0036] En outre, il serait particulièrement avantageux de limiter, voire d'éviter, l'utilisation de produits chimiques potentiellement dangereux et/ou

potentiellement toxiques dans un procédé de traitement d'un effluent aqueux contenant des composés organiques.

EXPOSE DE L'INVENTION

- 5 [0037] Un premier objet de l'invention permettant d'atteindre au moins un des buts précédemment cités est un procédé de désorption de tout ou partie d'un média adsorbant solide apte à adsorber des composés organiques d'un effluent aqueux, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- 10 – une étape de fourniture d'un média adsorbant solide issu d'un procédé d'adsorption, à une température d'adsorption ;
 - une étape de fourniture d'un liquide de désorption ;
 - 15 – une étape de mise en contact du liquide de désorption avec tout ou partie du média adsorbant solide, ladite étape de mise en contact comportant une étape de régulation d'une température de désorption entre une première température supérieure ou égale à la température d'adsorption et une deuxième température inférieure à une température d'ébullition dudit liquide de désorption.
- 20 [0038] Dans l'ensemble de la description, le terme « média adsorbant » est défini comme étant un ensemble de particules adsorbantes solides, conditionnées ou pas, et disposées dans un contenant, par exemple une colonne d'adsorbants ou un lit d'adsorbants.
- [0039] Selon un mode particulier, le média adsorbant solide est un
- 25 matériau microporeux ou mésoporeux.
- [0040] Par « matériau microporeux », on entend au sens de la présente invention un matériau poreux, dont la taille moyenne des pores est inférieure ou égale à 2 nm.
- [0041] Par « matériau mésoporeux », on entend au sens de la présente
- 30 invention un matériau poreux, dont la taille moyenne des pores est comprise entre 2 et 50 nm.
- [0042] Le matériau microporeux ou mésoporeux est typiquement choisi parmi un matériau polymérique réticulé de préférence non ionisé, une organo-silice, un charbon actif, une résine charbonnée.

[0043] Un exemple de matériau polymérique réticulé est un matériau en polystyrène réticulé ou un copolymère de styrène-divinylbenzène.

[0044] Le terme « organo-silice » désigne un composé contenant du silicium, de l'oxygène et des substituants hydrocarbonés. Ainsi, typiquement, une organo-silice est représentée par la formule $R-O-Si-O-R$, où R est un substituant hydrocarboné, dont la chaîne hydrocarbonée peut comprendre des substituants comprenant des hétéroatomes, et/ou dont un atome de carbone est remplacé par un hétéroatome, notamment. Ainsi, les substituants hydrocarbonés peuvent comprendre des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore, l'oxygène ou un halogène. Au sens de la présente invention, un substituant hydrocarboné s'entend notamment d'une chaîne alkyle ou alkylène saturée, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 12 carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, et dont un atome de carbone peut être remplacé par un groupe -O-, -S- ou -N(alkyle en C_1-C_6)-. Un substituant hydrocarboné peut également comprendre un noyau aromatique de type benzène ou hétéroaromatique, notamment un noyau pyridinyle ou thiophényle. Un exemple d'organosilice est notamment la résine OSORB commercialisée par PRO SEP.

[0045] Les résines charbonnées sont bien connues de l'homme du métier. Une résine charbonnée peut être par exemple la résine connue sous le nom commercial Lewatit®AF5.

[0046] Selon un mode de réalisation, le média adsorbant solide est un matériau non ionisé.

[0047] Dans l'ensemble de la description, la température d'adsorption est définie comme étant la température du média adsorbant et/ou de l'effluent aqueux en contact avec ledit média d'adsorption lors d'un procédé d'adsorption. Dans l'ensemble de la description, la température de désorption est définie comme étant la température du liquide de désorption lors de la mise en contact avec le média adsorbant.

[0048] L'homme du métier comprend que les températures sont définies par rapport aux conditions de pression de fonctionnement.

[0049] L'étape de régulation de la température de désorption a pour effet de maintenir la température de désorption inférieure à la température

d'ébullition du liquide de désorption, et de préférence supérieure ou égale à la température d'adsorption (à +/- 10°C, voire à +/- 5°C), et ce, au moins pendant la mise en contact dudit fluide de désorption avec tout ou partie du média adsorbant.

5 [0050] L'étape de régulation de la température de désorption peut comprendre la détermination de la température du liquide de désorption.

[0051] Dans un mode de réalisation, la détermination de la température du liquide de désorption comprend au moins une mesure de la température dudit fluide de désorption, par exemple au niveau d'une conduite transportant
10 ledit liquide de désorption. La température peut être mesurée par exemple à l'aide d'un thermocouple disposé dans une conduite en entrée du média adsorbant et/ou en sortie dudit media adsorbant.

[0052] Dans un autre mode de réalisation, la détermination de la température du liquide de désorption comprend au moins une mesure de la
15 température au contact du contenant du média adsorbant, par exemple au contact d'une colonne de média. La température peut être mesurée par exemple à l'aide d'un thermocouple disposé au contact du contenant du média adsorbant, ou encore à l'aide d'un thermomètre à visée infrarouge.

[0053] Dans un mode de réalisation, si le procédé identifie que la
20 température de désorption est supérieure ou égale à la température d'ébullition du liquide de désorption, une étape de refroidissement peut être déclenchée. Le refroidissement peut se faire par recirculation d'au moins une portion du liquide de désorption, par exemple dans un condenseur, ou par un balayage d'air, le tout pendant une durée soit prédéterminée, soit suffisante
25 pour que la température de désorption mesurée repasse sous le seuil de la température d'ébullition du liquide de désorption.

[0054] Dans un mode de réalisation, si le procédé identifie que la température de désorption est inférieure ou égale à la température d'adsorption, une étape de chauffage peut être déclenchée. Le liquide de
30 désorption peut être chauffé directement par exemple par recirculation d'au moins une partie du liquide de désorption dans une conduite et à l'aide d'un échangeur thermique, ou par recirculation d'au moins une partie du liquide de désorption dans un réservoir et à l'aide d'une résistance chauffante, ou indirectement en chauffant le média adsorbant.

[0055] Le procédé peut comprendre une étape de détermination de la température d'adsorption.

[0056] L'étape de détermination de la température d'adsorption peut comprendre la récupération de la ladite température d'adsorption dans une
5 base de données, dans une information transmise avec le média adsorbant fourni par un fournisseur, voire d'une mesure de température lors d'une phase d'adsorption lorsque le procédé de désorption est inclus dans un procédé de traitement d'effluent aqueux incluant une étape d'adsorption suivie d'un procédé de désorption selon l'invention comme cela est décrit
10 plus après.

[0057] Dans l'ensemble de la présente description, les termes « désorption » et « régénération » désignent la même chose, et l'un ou l'autre des termes pourront être utilisés indifféremment.

15 [0058] La désorption se définit comme le phénomène inverse de l'adsorption, par lequel les molécules adsorbées se détachent du média adsorbant ou sont extraites du fluide de désorption. Cela permet d'une part de réutiliser le média adsorbant, et d'autre part de récupérer les composés organiques adsorbés, lesquels peuvent être avantageusement revalorisés.
20 Cela permet également de réutiliser le fluide de désorption.

[0059] En outre, les termes « amont » et « aval » sont définis par rapport à la direction du flux de l'effluent aqueux dans le procédé.

25 [0060] Au sens de la présente invention, un polluant organique s'entend d'un composé comprenant au moins une liaison C-H (carbone-hydrogène).

[0061] Dans la présente invention, les polluants organiques comprennent ou sont essentiellement constitués des composés organiques volatils de la famille des BTEX, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des
30 phénols, des acides carboxyliques naphthéniques et des acides gras.

[0062] Des exemples de BTEX sont le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène.

[0063] Des exemples de HAP sont des composés comprenant 2 à 6 noyaux aromatiques accolés, éventuellement substitué par 1 à 4 chaîne
35 alkyle en C₁-C₄. Notamment il peut s'agir :

- d'un naphthalène, éventuellement substitué par 1 à 4 chaîne alkyle en C₁-C₄,
- d'un phénanthrène, éventuellement substitué par 1 à 4 chaîne alkyle en C₁-C₄,
- 5 – d'un benzo(a)pyrène,
- d'un chrysène, éventuellement substitué par 1 à 4 chaîne alkyle en C₁-C₄.

[0064] Des exemples de phénols sont des composés de formule R-Ph-OH, où Ph représente un noyau benzénique, R représente un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle en C₁-C₁₀, notamment une chaîne alkyle en C₁-C₉. Par exemple, R représente H, CH₃, CH₃(CH₂)₄ ou CH₃(CH₂)₈. Les substituants R et OH peuvent prendre toute les positions relatives possibles. Ainsi, le substituant R peut se trouver en ortho, en méta ou en para par rapport au substituant OH. Des exemples de phénols selon l'invention sont :
15 le phénol, le crésol (notamment le p-crésol), le pentyphénol et le nonylphénol.

[0065] Un acide carboxylique naphthénique est typiquement un composé de formule R-Ar-COOH, dans lequel Ar représente un noyau naphthénique et R représente un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle en C₁-C₁₀,
20 notamment une chaîne alkyle en C₁-C₉. Par exemple R représente H ou CH₃.

[0066] Un acide gras est typiquement un acide carboxylique à chaîne aliphatique en C₄-C₃₆, notamment de C₈ à C₂₈. En général, la chaîne alkyle comprend un nombre pair de carbone. Une chaîne aliphatique est une chaîne alkyle ou alcène.

25 [0067] Au sens de la présente invention, un alkyle est une chaîne hydrocarbonée monovalente saturée, linéaire ou ramifiée. A titre d'exemple de chaîne alkyle en C₁-C₆, on peut citer les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle, pentyle ou encore hexyle.

30 [0068] Au sens de la présente invention, un alcène est une chaîne hydrocarbonée monovalente insaturée, linéaire ou ramifiée, comprenant comme insaturation uniquement des doubles liaisons (pas de triples liaisons). Les doubles liaisons peuvent être cis ou trans.

[0069] Les polluants organiques les plus typiques sont listés dans le
35 tableau 1.

[0070] Le procédé selon l'invention met en œuvre un fluide qui est à l'état liquide pendant la désorption, tout en étant à une température supérieure à la température d'adsorption.

- 5 [0071] D'une part, le fait que ce soit un liquide à une température supérieure à la température d'adsorption permet d'optimiser la désorption. En effet, la chaleur affaiblit les liaisons d'adsorption et permet d'augmenter l'efficacité de la désorption.

[0072] D'autre part, le fait que le fluide reste sous un état liquide permet
10 de réduire la consommation énergétique. Il faut en effet moins d'énergie pour chauffer un liquide sans en changer l'état, c'est-à-dire sans que le liquide ne se vaporise.

[0073] En outre, lorsque le fluide de désorption reste sous forme liquide pendant le procédé de désorption, tout en étant à une température capable
15 de vaporiser les contaminants, la désorption se fait par un double mécanisme de vaporisation et d'extraction liquide-liquide. Ce double mécanisme augmente la capacité de régénération du média. Le mécanisme d'extraction liquide-liquide est prépondérant.

[0074] La consommation énergétique est d'autant plus optimisée que le
20 liquide de désorption a une chaleur spécifique basse, par exemple plus basse que celle de l'eau.

[0075] Selon un mode de réalisation, le liquide de désorption présente une température d'ébullition supérieure ou égale à 80°C, ce qui est la
25 température nécessaire pour casser les liaisons d'adsorption établies entre les molécules adsorbées et le média d'adsorption utilisé.

[0076] Selon un mode de réalisation, le liquide de désorption est l'eau.

[0077] Selon un mode de réalisation, le liquide de désorption comprend un solvant organique, de préférence polaire, optionnellement en mélange
30 avec de l'eau. Typiquement le liquide de désorption est choisi parmi les alcools et/ou les composés de la famille des glycols, éventuellement en mélange avec de l'eau.

[0078] Au sens de la présente invention, les « alcools » s'entendent de composés de formule $R'-OH$, dans laquelle R' représente une chaîne
35 hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, comprenant de 3 à 12 atomes

de carbone, de préférence de 3 à 4 atomes de carbone. Des exemples d'alcools sont notamment le propanol et notamment l'isopropanol, le n-butanol et le tert-butanol (ou t-butanol).

[0079] Il s'agit de préférence d'un composé de la famille des glycols tel
5 un Mono Ethylène Glycol (MEG) ou/et un Tri Ethylène Glycol (TEG).

[0080] Au sens de la présente invention, un composé de la famille des glycols est un composé de formule $\text{HO}-(\text{CHR}_{\text{an}}-\text{CHR}_{\text{bn}}-\text{O})_n-\text{H}$, dans laquelle :

- n est un entier compris entre 1 et 10, notamment entre 1 et 4, de préférence entre 1 et 3,
- 10 - R_{an} et R_{bn} représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement CH_3 , à condition toutefois que, pour chaque n, si R_{an} représente CH_3 , alors R_{bn} représente H, et si R_{bn} représente CH_3 , alors R_{an} représente H.

[0081] De préférence, R_{an} et R_{bn} représentent tous deux un atome
15 d'hydrogène, et n représente typiquement 1, 2 ou 3.

[0082] L'avantage d'un solvant polaire est que cela lui évite d'être adsorbé par le média adsorbant.

[0083] Selon un mode de réalisation particulier, le liquide de désorption comprend du Mono Ethylène Glycol (MEG).

20 [0084] Selon un mode de réalisation particulier, le liquide de désorption comprend du Tri Ethylène Glycol (TEG).

[0085] La Demanderesse a établi que le MEG chauffé ou le TEG chauffé est un liquide de désorption nettement plus efficace qu'un autre liquide, par exemple qu'un solvant à faible point d'ébullition, qui plus est un tel solvant
25 non chauffé.

[0086] La Demanderesse a découvert que le MEG comme fluide de désorption chauffé a une capacité de désorption bien supérieure à celle des composés connus.

[0087] En outre, il est particulièrement avantageux d'utiliser comme
30 liquide de désorption le MEG ou le TEG sur un champ gazier où le MEG et/ou le TEG sont généralement utilisés pour déshydrater un gaz, c'est donc une ressource généralement disponible, et ainsi des moyens existent in situ pour régénérer ledit liquide de désorption.

[0088] Enfin, le MEG et le TEG présentent des températures d'ébullition élevées, ce qui permet de chauffer le liquide de désorption, et ainsi d'optimiser la désorption sans toutefois vaporiser ledit liquide.

5 [0089] Selon un mode de réalisation, le liquide de désorption est fourni à une température inférieure à la température de désorption souhaitée. Dans ce cas, ledit liquide de désorption est chauffé ultérieurement à l'étape de fourniture dudit liquide.

[0090] Selon un mode de réalisation, le liquide de désorption est chauffé
10 préalablement à l'étape de mise en contact avec le média adsorbant.

[0091] Selon un mode de réalisation particulier, le liquide de désorption est chauffé au niveau d'une tuyauterie en amont du média adsorbant, par exemple à l'aide d'un échangeur thermique. Selon un autre mode de réalisation particulier, le liquide de désorption est chauffé au niveau d'un
15 réservoir de stockage dudit liquide disposé en amont du média adsorbant, par exemple à l'aide d'une résistance chauffante.

[0092] Selon un mode de réalisation alternatif ou complémentaire, le liquide de désorption est chauffé lors de l'étape de mise en contact dudit liquide de désorption avec le média adsorbant. Selon ce mode de réalisation,
20 le procédé comprend une étape de chauffage du média adsorbant, de manière à porter ledit média adsorbant à une température qui permette au liquide de désorption d'atteindre la température de désorption souhaitée. Ainsi, le liquide de désorption est chauffé lors de l'étape de mise en contact dudit liquide de désorption avec ledit média adsorbant.

25 [0093] L'étape de chauffage du média adsorbant peut être réalisée avant l'étape de mise en contact ou pendant l'étape de mise en contact, ou encore avant et pendant l'étape de mise en contact.

[0094] Il est en effet avantageux de chauffer le média adsorbant, lui-même chauffant le liquide de désorption lors de leur mise en contact. Cela
30 permet d'améliorer l'efficacité énergétique, et celle de la désorption.

[0095] Selon un mode de réalisation particulier, le média adsorbant est chauffé à une température supérieure ou égale à 80°C, de préférence comprise entre 100 et 190°C.

[0096] Selon un mode de réalisation particulier, le média adsorbant est chauffé avant la mise en contact du liquide de désorption avec ledit média adsorbant.

5 [0097] Selon un autre mode de réalisation particulier, le média adsorbant est chauffé pendant la mise en contact du liquide de désorption avec ledit média adsorbant.

[0098] Selon un mode de réalisation particulier, le média adsorbant est chauffé avant la mise en contact du liquide de désorption avec ledit média adsorbant, et pendant la mise en contact du liquide de désorption avec ledit
10 média adsorbant.

[0099] Selon un mode de réalisation avantageux, le média adsorbant est chauffé par injection de vapeur d'eau sur ledit média adsorbant. L'injection de vapeur d'eau sur le média adsorbant a un impact très important sur la capacité de désorption du média par le liquide de désorption. Ledit liquide de
15 désorption est mis en contact avec le média postérieurement à l'injection de vapeur d'eau.

[0100] L'injection de vapeur d'eau a une durée de préférence inférieure ou égale à 5 minutes.

[0101] Avantageusement, la vapeur d'eau injectée présente une
20 température comprise entre 100 et 140°C, de préférence comprise entre 120 et 140°C, par exemple égale à 120°C. Cela permet vaporiser la plupart des contaminants majoritaires que sont les BTEX.

[0102] Selon un mode de réalisation alternatif ou complémentaire, le média adsorbant est chauffé par résistance ou par couverture chauffante.

25 [0103] Selon un mode de réalisation alternatif ou complémentaire, le liquide de désorption est fourni, lors de l'étape de fourniture dudit liquide, à la température de désorption souhaitée, ou à une température approchant ladite température de désorption.

[0104] Les modes de réalisation précédents peuvent être combinés entre
30 eux. En d'autres termes, un liquide de désorption fourni à la température de désorption ou s'en approchant peut être à nouveau chauffé ultérieurement à l'étape de fourniture dudit liquide. De même, le liquide de désorption peut être chauffé préalablement à l'étape de mise en contact avec le média adsorbant, et également chauffé lors de la mise en contact avec le média
35 adsorbant.

[0105] Selon un mode de réalisation qui peut s'appliquer à l'ensemble des modes de réalisation précédents, le liquide de désorption est à une température supérieure ou égale à 80°C, qui est la température nécessaire pour casser les liaisons d'adsorption établies entre les molécules adsorbées et les médias d'adsorption utilisés, et de préférence comprise entre 100 et 190°C pour améliorer la désorption sans pour autant consommer trop d'énergie.

[0106] Un second objet de l'invention est un procédé de traitement d'effluents aqueux contenant des composés organiques, ledit procédé de traitement comprenant les étapes suivantes :

- une étape d'adsorption des composés organiques de l'effluent aqueux sur un média adsorbant solide ;
- une première étape de désorption comprenant le procédé de désorption selon le premier objet de l'invention.

[0107] Selon un mode de réalisation, le procédé de traitement comprend en outre :

- une étape de détermination d'un niveau de saturation du média adsorbant solide, comprenant :
 - une étape de mesure d'un paramètre de l'effluent aqueux consécutive à de l'étape d'adsorption, et
 - une étape de comparaison du paramètre mesuré avec une valeur seuil prédéterminée permettant de déterminer si le niveau de saturation du média adsorbant solide est atteint ou dépassé ;
- une étape de déclenchement de la première étape de désorption lorsque le niveau de saturation du média adsorbant solide est atteint ou dépassé.

[0108] Selon l'invention, par « niveau de saturation du média adsorbant », on entend un niveau de saturation du média adsorbant tel que défini par l'exploitant, qui n'est pas nécessairement une saturation à 100% du média adsorbant, mais qui est plus généralement une saturation partielle dudit média adsorbant (le média peut encore adsorber mais il est moins efficient). En d'autres termes, la première étape de désorption est de

préférence déclenchée avant que le média adsorbant soit complètement saturé.

[0109] Selon un mode de réalisation, le paramètre mesuré est la teneur en Carbone Organique Total (COT) et/ou la teneur en huiles dans l'effluent (Oil in Water).

5 [0110] Dans ce cas, la mesure peut se faire au moyen d'analyseurs en ligne pouvant être choisis parmi :

- un analyseur en ligne de Carbone Organique Total (COT), et/ou
- 10 – un analyseur en ligne de la teneur en huile dans l'effluent (Oil in Water), par exemple un capteur acoustique ultrasonique focalisé, un capteur chimique à fibre optique, un analyseur d'image, un capteur de turbidité utilisant la diffusion de la lumière, un capteur photoacoustique, un capteur à
- 15 fluorescence UV incluant la fluorescence induite par laser (LIF).

[0111] La valeur seuil permettant de déterminer si le niveau de saturation du média adsorbant solide est atteint peut être calculée en partant d'un seuil de fuite de contaminants mesuré dans l'eau traitée. Cela peut correspondre

20 à une valeur comprise entre 10 et 100% de l'équivalent « COT » ou « Oil in Water » de la valeur limite de traitement ou de rejet d'un ou de plusieurs contaminants spécifiques (typiquement Phénols et/ou BTEX et/ou HAP) ou de la somme des contaminants.

[0112] Ces taux de fuite peuvent prendre en compte les exemples de

25 valeurs limite de rejet en mer en offshore telles que présentées dans le tableau 2 ci-dessous :

	Unité	Exemple 1	Exemple 2
Benzène	mg/l	1	0.5
Ethylbenzène	mg/l		0.005
Toluène	mg/l		0.18
Xylène	mg/l		0.075 – 0.2
Total BTEX	mg/l	1	
Phénols	mg/l	0,5	0.5
HAP	mg/l		0.0004 – 0,07

Tableau 2 : exemples de seuils de rejets en mer de contaminants

[0113] Selon un mode de réalisation, le procédé de traitement comprend en outre une étape de réutilisation de tout ou partie du média adsorbant solide ultérieure à la première étape de désorption.

[0114] Selon un mode de réalisation, le procédé de traitement comprend
5 en outre une étape de rinçage du média adsorbant désorbé, antérieure à l'étape de réutilisation dudit média adsorbant solide.

[0115] Cette étape de rinçage peut être précédée d'une étape de vidange du contenant du média adsorbant après le procédé de désorption, par exemple la vidange d'une colonne si le contenant est une colonne.

10 [0116] L'une et/ou l'autre des deux étapes précédentes permet d'enlever le plus de traces possibles de polluants du média adsorbant.

[0117] Selon un mode de réalisation, le procédé de traitement comprend une seconde étape de désorption d'au moins une partie du liquide de
15 désorption, ultérieure à la première étape de désorption du média adsorbant.

[0118] Cela permet de réutiliser au moins une partie du liquide de désorption et d'éviter donc notamment la surconsommation, de générer moins de déchets, et de récupérer les composés organiques désorbés de manière à les valoriser.

20 [0119] Selon un mode de réalisation, la seconde étape de désorption est réalisée par un procédé apte à chauffer le liquide de désorption afin de le séparer des composés organiques contaminants.

[0120] La seconde étape de désorption est de préférence réalisée par un des procédés suivants, aptes à chauffer le liquide de désorption afin de
25 séparer des composés organiques contaminants, ou une combinaison de ces procédés :

- une étape de distillation fractionnée : solution préférée si la température d'ébullition du liquide est inférieure à la température d'ébullition des contaminants ;
- 30 – une étape d'évaporation suivie d'une étape de condensation du solvant : une des solutions avantageusement sélectionnée si la température d'ébullition du liquide est supérieure à la température d'ébullition des contaminants ;
- une étape de strippage à la vapeur d'eau ou au gaz dans une
35 colonne à garnissage ou à plateaux ou dans un contacteur

membranaire : une des solutions avantageusement sélectionnée si la température d'ébullition du liquide est supérieure à la température d'ébullition des contaminants.

5 [0121] Un troisième objet de l'invention est un dispositif de désorption d'un média adsorbant solide, ledit dispositif comprenant :

- des moyens de détermination d'une température d'adsorption d'un procédé d'adsorption dont est issu le média adsorbant solide ;
- 10 – des moyens de fourniture d'un liquide de désorption ;
- des moyens de mise en contact du liquide de désorption avec tout ou partie du média adsorbant ; ledit liquide de désorption étant à une température de désorption ;
- 15 – des moyens de régulation de la température de désorption, préférentiellement entre une première température supérieure ou égale à la température d'adsorption et une deuxième température inférieure à une température d'ébullition dudit liquide de désorption.

[0122] Selon un mode de réalisation, le dispositif comprend des moyens
20 de chauffage du liquide de désorption.

[0123] Selon un mode de réalisation, les moyens de chauffage comprennent des premiers moyens de chauffage aptes à chauffer le liquide de désorption avant la mise en contact dudit liquide avec le média adsorbant.

[0124] Selon un mode de réalisation particulier, les premiers moyens de
25 chauffage comprennent un échangeur thermique, ou une résistance chauffante.

[0125] Selon un autre mode de réalisation, les moyens de chauffage comprennent des seconds moyens de chauffage aptes à chauffer le média adsorbant. Selon un mode de réalisation particulier, les seconds moyens de
30 chauffage comprennent une résistance et/ou une couverture chauffante apte à chauffer le média adsorbant.

[0126] Selon un mode de réalisation particulier, les seconds moyens de chauffage comprennent des moyens d'injection de vapeur d'eau sur ledit média adsorbant.

[0127] Selon un mode de réalisation, des moyens de mise en contact comprennent au moins une colonne adsorbante apte à contenir le média adsorbant, et de préférence au moins deux colonnes adsorbantes de manière à conserver au moins une colonne en adsorption quand l'autre est en désorption.

[0128] Selon un mode de réalisation, le dispositif comprend en outre des moyens de mise sous vide du média adsorbant solide, par exemple une pompe à vide. En effet, sous vide, le phénomène de désorption est amélioré.

10 [0129] Un quatrième objet de l'invention est un dispositif de traitement d'effluents aqueux, comprenant :

- des moyens d'adsorption comprenant au moins un média adsorbant solide ;
- des moyens de mesure d'au moins un paramètre de l'effluent aqueux en sortie des moyens d'adsorption dans le média adsorbant solide ;
- un dispositif de désorption dudit média adsorbant solide selon le troisième objet de l'invention.

[0130] Les moyens de mesure peuvent être choisis parmi : un analyseur en ligne de Carbone Organique Total (COT), un analyseur en ligne d'huile dans l'effluent, par exemple : un analyseur acoustique ultrasonore, un capteur chimique à fibre optique, un analyseur d'image, un turbidimètre, un capteur photoacoustique, un analyseur par fluorescence UV incluant la fluorescence induite par laser.

25 [0131] Un cinquième objet de l'invention est l'utilisation d'un liquide pour désorber un média adsorbant solide contenant des contaminants organiques issus d'un procédé d'adsorption d'un effluent aqueux à une température d'adsorption, ledit liquide étant à une température de désorption supérieure à la température d'adsorption et inférieure à sa température d'ébullition.

[0132] Le media adsorbant peut être un média adsorbant tel que décrit plus haut en lien avec le procédé de désorption et le dispositif de désorption de l'invention.

35 [0133] Par ailleurs, le liquide est préférentiellement un liquide de désorption tel que décrit plus haut.

[0134] De préférence, le liquide utilisé est un MEG ou un TEG.

[0135] De préférence, le media adsorbant est typiquement du charbon actif.

5 DESCRIPTION DES FIGURES

[0136] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à l'aide de la description qui suit donnée à titre illustratif et non limitatif, faite en regard des figures annexées parmi lesquelles :

- la figure 1 illustre un procédé de désorption selon le premier
10 objet de l'invention ;
- la figure 2 illustre des tests de désorption au MEG d'un média adsorbant ;
- la figure 3 illustre un mode de réalisation du procédé de traitement d'effluents selon le second objet de l'invention ;
- 15 – la figure 4 illustre une variante du procédé de traitement d'effluents du mode de réalisation de la figure 3.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

20 [0137] La figure 1 illustre un procédé de désorption d'un média adsorbant solide apte à adsorber des composés organiques d'un effluent aqueux, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- une étape 10 de fourniture du média adsorbant (référéncé « ADS1 » sur les figures) issu d'un procédé d'adsorption à une
25 température d'adsorption ;
- une étape 20 de fourniture d'un liquide de désorption (référéncé « LIQ1 » sur les figures) ;
- une étape 30 de mise en contact du liquide de désorption LIQ1 avec tout ou partie du média adsorbant solide ADS1, ladite
30 étape de mise en contact comportant une étape 40 de régulation d'une température de désorption entre une première température supérieure ou égale à la température d'adsorption et une deuxième température inférieure à une température d'ébullition dudit liquide de désorption.

[0138] A l'issue de l'étape de mise en contact, un média adsorbant désorbé, référencé « ADS2 » dans les figures, est obtenu.

[0139] Des tests de désorption réalisés avec comme liquide de désorption le MEG vont être décrits, en relation avec la figure 2.

[0140] Pour l'ensemble de ces tests, l'effluent à traiter présente la même composition donnée dans le tableau 3 ci-dessous.

Composés		Concentration (ppm)
BTEX	Benzène	450
	Ethylbenzène	11
Phénols	Phénol	46,7
	p-cresol	71,1
	Penthylphénol	3,2
	Nonylphénol	0,1
HAP	Naphthalène	32,8
	Phenanthrène	3,7
	Chrysene	0,001
	Benzo(a)pyrenne	0,002
Glycols	MEG	100
Sels	NaCl	20 000

Tableau 3 : composition de l'effluent avant traitement

[0141] La figure 2 illustre des résultats de tests de désorption au Mono-Ethylène Glycol (MEG) d'un média adsorbant, avec ou sans injection de vapeur d'eau sur ledit média. Le graphique illustré présente la valeur de COT (Carbone Organique Total) dans l'effluent traité en fonction du volume d'effluent aqueux traité par passage sur le média adsorbant pendant 4 cycles d'adsorption.

[0142] La désorption entre 2 cycles d'adsorption est déclenchée lorsque la concentration en COT dans l'effluent traité dépasse le seuil de 55 mg/l.

[0143] On constate que :

– la désorption au MEG après injection de vapeur à 120°C dans le média adsorbant permet une récupération de 88 % de la capacité d'adsorption initiale dudit média ;

– sans injection de vapeur à 120°C (et avec du MEG à température ambiante), la capacité d'adsorption initiale du média adsorbant n'est pas restaurée.

5 [0144] L'injection de vapeur d'eau a lieu pendant une durée de préférence inférieure ou égale à 5 minutes.

[0145] Un autre test (dernière ligne du tableau 4 ci-dessous) a montré que la désorption MEG chauffé à une température de 120°C, sans injection de vapeur d'eau, permet une récupération supérieure à 60% de la capacité
10 d'adsorption initiale du média adsorbant. Le tableau 4 compare également les résultats avec la désorption à la vapeur d'eau.

[0146] Le tableau 4 regroupe les résultats des désorptions au MEG :

Fluide de désorption	Restauration de la capacité d'adsorption initiale (%)
MEG à température ambiante (20-25°C) après injection de vapeur d'eau (100-120°C)	88%
MEG à température ambiante (20-25°C) sans injection de vapeur préalable	0%
MEG chauffé à une température de 120°C	> 60%
Vapeur d'eau à 130°C	52%

Tableau 4 : résultats des désorptions au MEG

15

[0147] On constate que :

– La désorption au MEG chauffé et la désorption au MEG après injection de vapeur d'eau sont plus performantes que la désorption à la vapeur d'eau.

20 – Les résultats de la désorption au MEG chauffé à 120°C sont meilleurs que ceux à la vapeur d'eau, mais un peu moins bons que ceux de la désorption au MEG à température ambiante après injection de vapeur à 120-130°C. Cela étant dit, le test de désorption au MEG chauffé à 120°C a

été mené en mettant en contact de façon statique le MEG chauffé avec le lit de média, sans circulation du MEG. En dynamique, voire en augmentant la température du MEG à 150°C, le pourcentage de restauration de la capacité d'adsorption initiale peut être augmenté.

- 5 [0148] Le Mono-Ethylène Glycol (MEG) est particulièrement intéressant, notamment par rapport à l'eau. En effet, l'énergie nécessaire pour chauffer le MEG est plus faible que pour chauffer l'eau liquide. En effet, pour élever la température d'un degré d'un kg d'eau il faut 4.18 KJ (chaleur spécifique) alors que pour élever la température de un degré d'un kg de MEG, il faut
10 2.21 KJ, donc la moitié d'énergie.

[0149] Alternativement au MEG, on peut utiliser par exemple le Tri Ethylène Glycol (TEG).

[0150] D'autres liquides de désorption peuvent être utilisés tels que :

- Eau
- 15 – (Iso)Propanol
- N-butanol
- T-butanol
- D'autres glycols que le MEG ou le TEG, par exemple des éthers de glycol, et typiquement le propylène-glycol ...

20 [0151] Le procédé de désorption peut être mis en œuvre indépendamment d'un procédé de traitement d'effluents par adsorption. Il peut par exemple être mis en œuvre sur un média adsorbant saturé fourni.

[0152] Il peut alternativement être intégré dans un procédé de traitement
25 d'effluents par adsorption. Ainsi, la figure 3 illustre un procédé de traitement d'un effluent aqueux (référéncé « EP » sur les figures pour « eau de production ») contenant des composés organiques. Le procédé comprend les étapes suivantes :

- une étape 101 d'adsorption des composés organiques
30 comprenant une étape de mise en contact de l'effluent aqueux avec un média adsorbant solide ;
- une étape 102 de détermination d'un niveau de saturation du média adsorbant solide (étape optionnelle) ;
- une première étape 103 de désorption de tout ou partie du
35 média adsorbant solide, comprenant le procédé de désorption.

[0153] A l'issue des étapes d'adsorption, on obtient un effluent aqueux traité, référencé « ET » sur les figures.

5 [0154] L'effluent aqueux traité peut être rejeté en mer s'il s'agit d'une eau de production (moyennant éventuellement des analyses pour vérifier s'il est conforme pour le rejet et/ou traitements aval).

[0155] L'étape 101 d'adsorption est réalisée par extraction liquide/solide sur un média adsorbant solide. Le média adsorbant comprend des particules d'éléments solides choisis pour leurs aptitudes à adsorber les composés,
10 notamment apolaires, comme les hydrocarbures, et particulièrement les BTEX, HAP et Phénols.

[0156] Le dispositif mettant en œuvre l'adsorption comprend au moins une unité contenant des adsorbants solides. De préférence, il contient deux unités, une première unité pouvant fonctionner en adsorption, pendant
15 qu'une seconde unité fonctionne en désorption, et inversement.

[0157] Une unité peut être une colonne remplie d'adsorbants. Le flux de l'effluent à traiter dans les colonnes est soit ascendant, soit descendant.

[0158] Le média adsorbant solide utilisé est formulé pour permettre l'adsorption de composés organiques à sa surface et/ou au sein de ses
20 pores.

[0159] Le média adsorbant solide se présente de préférence sous la forme de billes microporeuses ou mésoporeuses.

[0160] Le média adsorbant solide est de préférence en un matériau non ionisé.

25 [0161] Le média peut comprendre un matériau adsorbant solide mésoporeux ou microporeux, tel qu'un matériau polymérique, une organo-silice, une résine charbonnée ou du charbon actif. Typiquement, il s'agit de matière carbonée à structure poreuse sous forme de billes mésoporeuses, par exemple présentant des diamètres variant entre 0,25 à 1 mm et une porosité
30 allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres (entre 2 et 50 nm) (par exemple charbon actif mésoporeux).

[0162] A titre d'exemple, les adsorbants pouvant être utilisés sont indiqués dans le tableau 5 ci-dessous:

Référence adsorbant	Adsorbant 1	Adsorbant 2	Adsorbant 3	Adsorbant 4
Matériau	Polystyrène réticulé	Copolymère de styrène-divinylbenzène activé	Nano organo-silice	Charbon actif
Diamètre moyen des pores (nm)	5 - 10	8	6 - 20	< 2
Température (plage) (°C)	- 20 - 120	- 20 - 300	< 220	-
Densité apparente (+/-5%) (g/l)	600	550 - 650	320	450 - 540
Taille moyenne de particules (mm)	0,44 - 0,54	0,4 - 0,8	0,25	0,9

Tableau 5 : exemples d'adsorbants utilisés

- [0163] Lorsque l'adsorbant solide n'est plus en capacité d'adsorber suffisamment les composés organiques cibles, une première étape 103 de désorption du média adsorbant solide est réalisée, selon le procédé de désorption décrit précédemment.
- [0164] A l'issue de l'étape 103, le média adsorbant issu du procédé de désorption, référencé « ADS2 » dans les figures, peut être réutilisé dans l'étape d'adsorption 101.
- [0165] L'étape (optionnelle) 102 de détermination d'un niveau de saturation du média adsorbant solide peut comprendre :
- une étape de mesure d'un paramètre de l'effluent aqueux consécutive à l'étape d'adsorption, et
 - une étape de comparaison du paramètre mesuré avec une valeur seuil prédéterminée permettant de déterminer si le niveau de saturation du média adsorbant solide est atteint ou dépassé.
- [0166] La première étape de désorption 103 est enclenchée lorsque le niveau de saturation du média adsorbant solide est atteint, ou dépassé (c'est-à-dire lorsque la valeur seuil est atteinte).
- [0167] La première étape de désorption 103 comprend, voire consiste en, le procédé de désorption.
- [0168] Le paramètre mesuré peut être la teneur en Carbone Organique Total (COT) et/ou la teneur en huiles dans l'effluent (Oil in Water).
- [0169] La figure 4 illustre une variante du procédé de traitement d'un effluent aqueux contenant des composés organiques. Il comprend, outre les

étapes illustrées en figure 3, une seconde étape 104 de désorption (régénération) d'au moins une partie du liquide de désorption.

[0170] La seconde étape de désorption du liquide de désorption utilisé se fait en séparant le liquide de désorption des composés organiques contaminants (BTEX, Phénols, HAP), lesdits composés organiques contaminants ayant été récupérés par le liquide de désorption en désorbant le média adsorbant solide.

[0171] La seconde étape de désorption est réalisée par un des procédés suivants, aptes à chauffer le liquide de désorption afin de le séparer des composés organiques contaminants, ou une combinaison de ces procédés :

- une étape de distillation fractionnée : solution préférée si la température d'ébullition du liquide est inférieure à la température d'ébullition des contaminants ;
- une étape d'évaporation suivie d'une étape de condensation du solvant : une des solutions avantageusement sélectionnée si la température d'ébullition du liquide est supérieure à la température d'ébullition des contaminants ;
- une étape de strippage à la vapeur d'eau ou au gaz dans une colonne à garnissage ou à plateaux ou dans un contacteur membranaire : une des solutions avantageusement sélectionnée si la température d'ébullition du liquide est supérieure à la température d'ébullition des contaminants.

[0172] Dans tous les cas, au moins une partie du liquide de désorption récupéré après la seconde étape de désorption, référencé « LIQ2 » dans les figures, peut être recyclé, notamment à nouveau comme liquide de désorption dans la première étape de désorption 103 et les composés organiques peuvent être récupérés pour être valorisés.

[0173] Ainsi, le procédé de traitement d'effluents permet de recycler et/ou valoriser les différents composés, média adsorbant, fluide de désorption et composés organiques. Cela permet d'optimiser les consommations d'énergie et de matière et de réduire par là-même les coûts, et de limiter voire annuler les rejets de polluants.

[0174] Le procédé de traitement est particulièrement avantageux dans l'application offshore, bien que d'autres applications puissent être

envisagées. Ainsi l'eau à traiter peut être une eau de production, mais également un autre type d'effluent tel que des effluents de raffinerie.

REVENDICATIONS

1. Procédé de désorption de tout ou partie d'un média adsorbant solide (ADS1) apte à adsorber des composés organiques d'un effluent aqueux, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
 - une étape (10) de fourniture d'un média adsorbant issu d'un procédé d'adsorption à une température d'adsorption ;
 - une étape (20) de fourniture d'un liquide de désorption (LIQ1) ;
 - une étape (30) de mise en contact du liquide de désorption avec tout ou partie du média adsorbant solide, ladite étape de mise en contact comportant une étape (40) de régulation d'une température de désorption entre une première température supérieure ou égale à la température d'adsorption et une deuxième température inférieure à une température d'ébullition dudit liquide de désorption.
2. Procédé selon la revendication 1, le liquide de désorption (LIQ1) présentant une température d'ébullition supérieure ou égale à 80°C.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, le liquide de désorption (LIQ1) comprenant un solvant organique, de préférence polaire, par exemple un composé de la famille des glycols.
4. Procédé selon la revendication 3, le liquide de désorption (LIQ1) comprenant du Mono Ethylène Glycol (MEG).
5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, le liquide de désorption (LIQ1) comprenant du Tri Ethylène Glycol (TEG).

- 5
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comportant une étape de chauffage du liquide de désorption (LIQ1) avant l'étape (30) de mise en contact dudit liquide de désorption avec tout ou partie du média adsorbant.
- 10
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant une étape de chauffage du média adsorbant (ADS1), avant et/ou pendant l'étape (30) de mise en contact du fluide de désorption avec ledit média adsorbant.
- 15
8. Procédé selon la revendication 7, l'étape de chauffage du média adsorbant (ADS1) comportant l'injection de vapeur d'eau dans ledit média adsorbant.
- 20
9. Procédé de traitement d'effluents aqueux contenant des composés organiques, ledit procédé de traitement comprenant les étapes suivantes :
- une étape d'adsorption (101) des composés organiques de l'effluent aqueux sur un média adsorbant solide ;
 - une étape de détermination (102) d'un niveau de saturation du média adsorbant solide, l'étape de détermination comprenant :
 - une étape de mesure d'un paramètre de l'effluent aqueux consécutive à l'étape d'adsorption, et
 - une étape de comparaison du paramètre mesuré avec une valeur seuil prédéterminée permettant de déterminer si le niveau de saturation du média adsorbant solide est atteint ou dépassé ;
 - une étape de déclenchement d'une première étape de désorption (103) lorsque le niveau de saturation du média adsorbant solide est atteint ou dépassé, ladite première étape de désorption comprenant le procédé de désorption selon l'une des revendications 1 à 8.
- 25
- 30

10. Procédé de traitement selon la revendication 9, le paramètre mesuré étant la teneur en Carbone Organique Total (COT) et/ou la teneur en huiles dans l'effluent.
- 5 11. Procédé de traitement selon l'une des revendications 9 ou 10 comprenant en outre une seconde étape de désorption (104) du liquide de désorption, ultérieure à la première étape de désorption (103) du média adsorbant.
- 10 12. Dispositif de désorption d'un média adsorbant solide, ledit dispositif comprenant :
 - des moyens de détermination d'une température d'adsorption d'un procédé d'adsorption dont est issu le média adsorbant solide ;
 - 15 – des moyens de fourniture d'un liquide de désorption ;
 - des moyens de mise en contact du liquide de désorption avec tout ou partie du média adsorbant ; ledit liquide de désorption étant à une température de désorption ;
 - 20 – des moyens de régulation de la température du liquide de désorption, préférentiellement entre une première température supérieure ou égale à la température d'adsorption et une deuxième température inférieure à une température d'ébullition dudit liquide de désorption.
- 25 13. Dispositif selon la revendication 12, comprenant des premiers moyens de chauffage aptes à chauffer le liquide de désorption avant la mise en contact dudit liquide avec le média adsorbant.
- 30 14. Dispositif selon l'une des revendications 12 ou 13, comprenant des seconds moyens de chauffage aptes à chauffer le média adsorbant, de préférence des moyens d'injection de vapeur d'eau sur ledit média adsorbant.
15. Dispositif de traitement d'effluents aqueux, comprenant :

- des moyens d'adsorption comprenant au moins un média adsorbant solide ;
 - des moyens de mesure d'au moins un paramètre de l'effluent aqueux en sortie des moyens d'adsorption dans le média adsorbant solide ;
 - un dispositif de désorption dudit média adsorbant solide selon l'une des revendications 12 à 14.
- 5
- 10
- 15
- 20
16. Dispositif de traitement selon la revendication 15, les moyens de mesure étant choisis parmi un analyseur en ligne de Carbone Organique Total (COT), ou un analyseur en ligne d'huile dans l'effluent, par exemple un analyseur acoustique ultrasonore, un capteur chimique à fibre optique, un analyseur d'image, un turbidimètre, un capteur photoacoustique, un analyseur par fluorescence UV incluant la fluorescence induite par laser.
17. Utilisation d'un liquide pour désorber un média adsorbant solide contenant des contaminants organiques issus d'un procédé d'adsorption d'un effluent aqueux à une température d'adsorption, ledit liquide étant à une température de désorption supérieure ou égale à la température d'adsorption et inférieure ou égale à sa température d'ébullition.

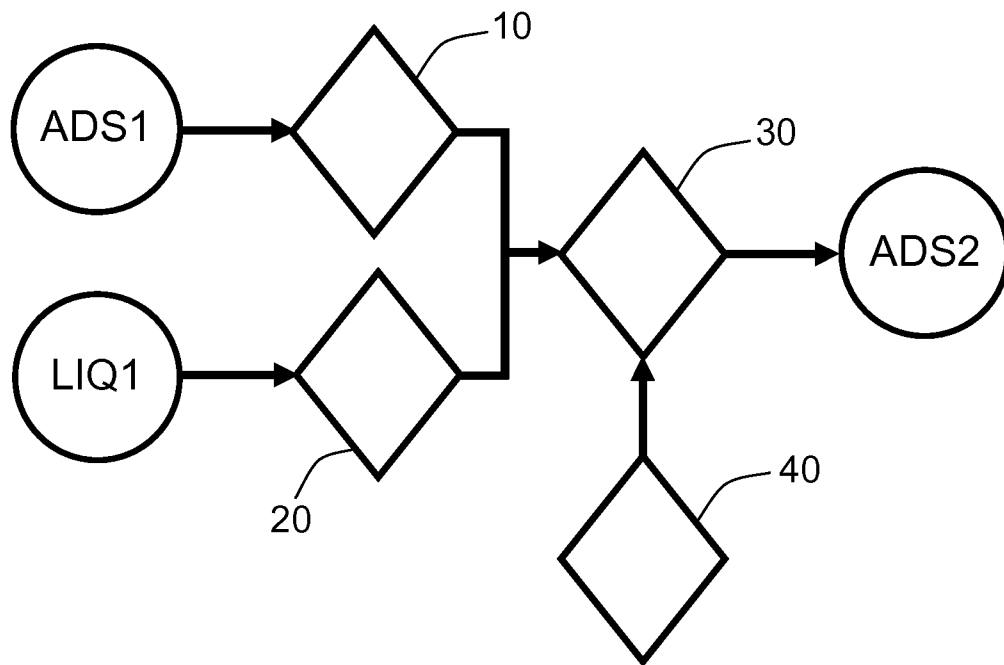


FIG.1

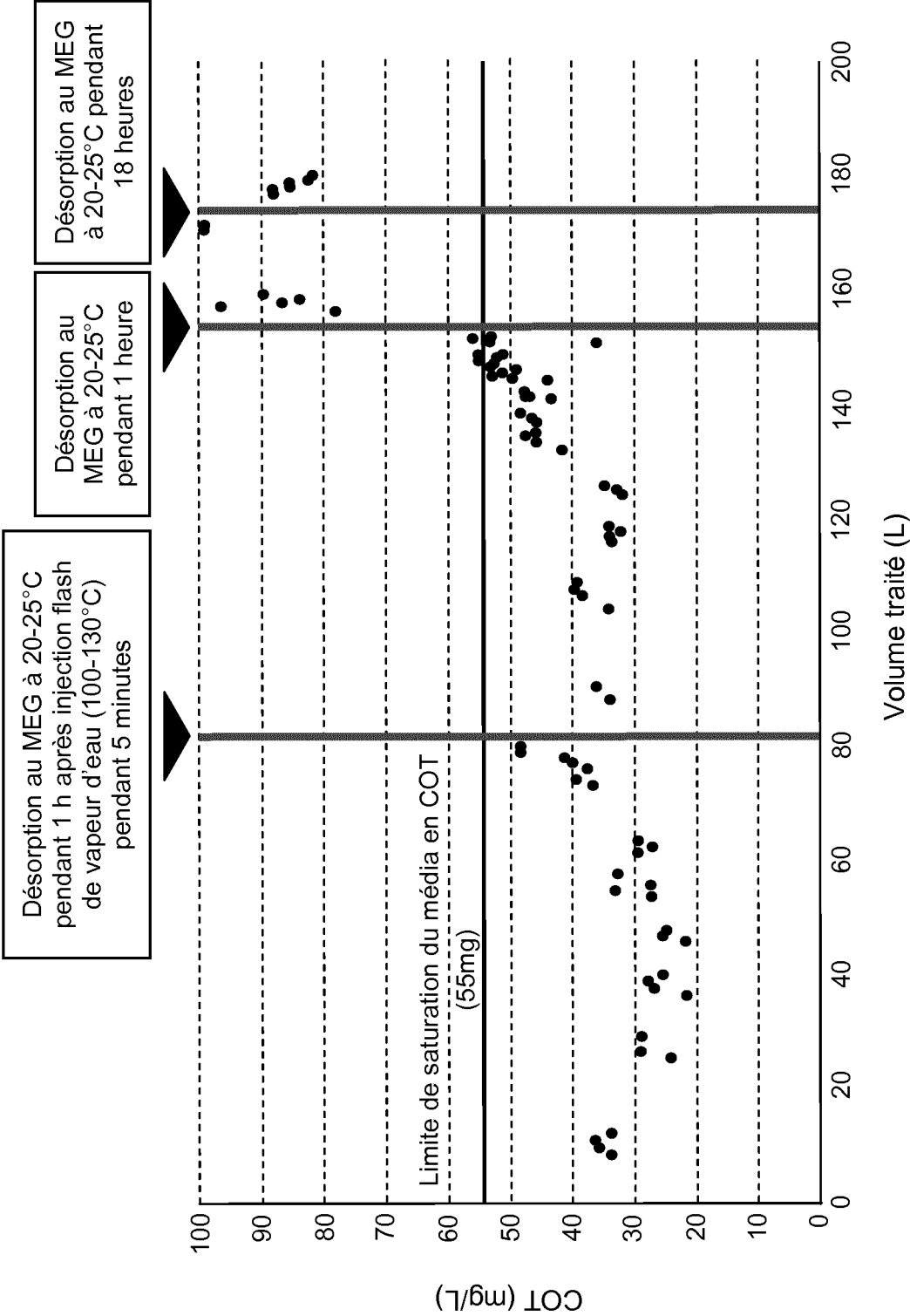


FIG.2

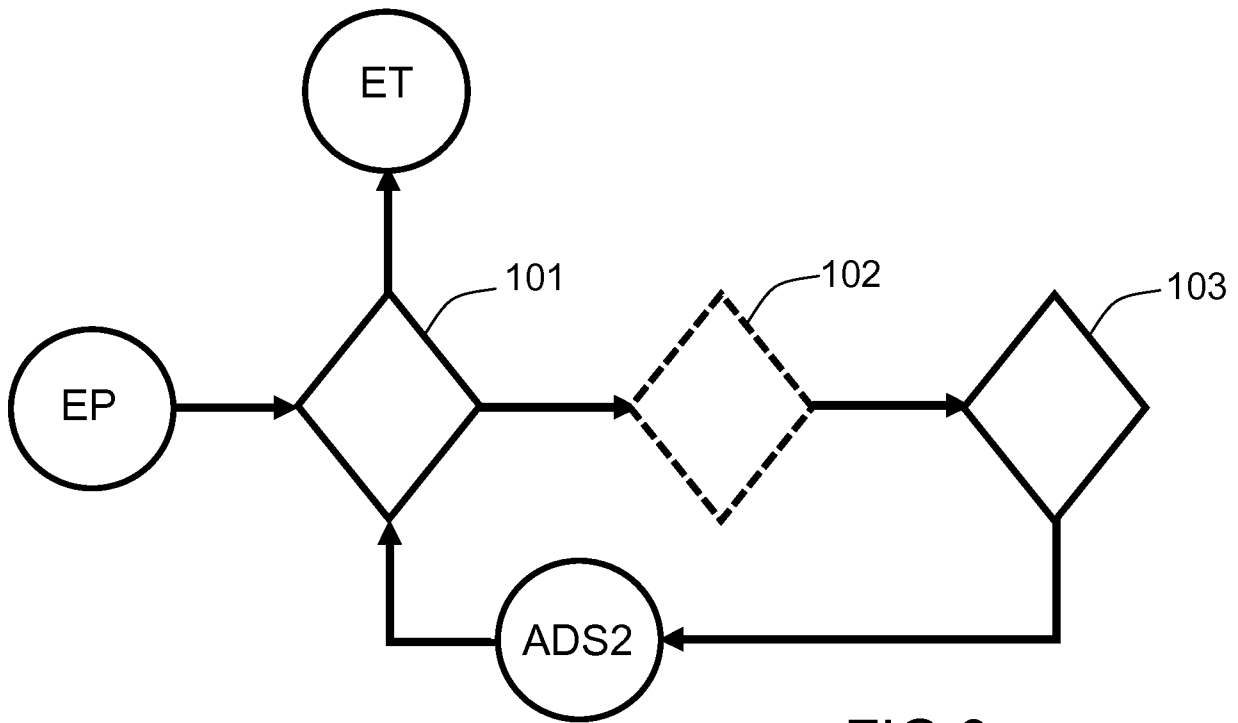


FIG.3

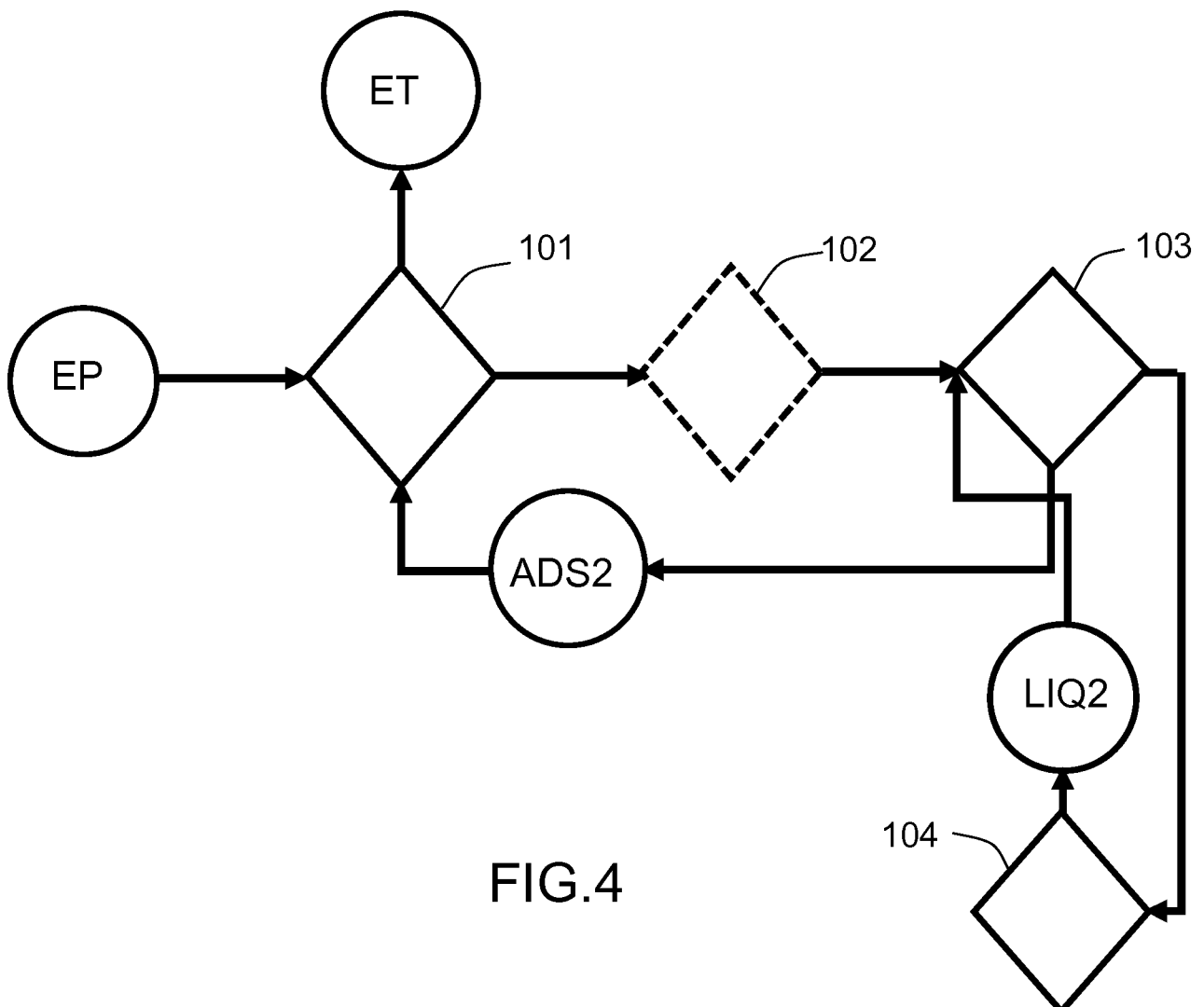


FIG.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/073165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01J 20/34**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J; C02F; C10G; B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 1770166 A (BENT FRANKLIN A) 08 July 1930 (1930-07-08) page 2, lines 88-106 page 3, lines 27-41 page 3, line 34	1-5,7,12,13,17
X	CN 108144589 A (WANHUA CHEMICAL GROUP CO LTD) 12 June 2018 (2018-06-12) abstract	1,3,6-17
X	US 4775475 A (JOHNSON RUSSELL W [US]) 04 October 1988 (1988-10-04) column 8, lines 15-39 column 4, line 67 - column 5, line 31	1-3,7,12,13,17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 December 2019

Date of mailing of the international search report

12 December 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Hilgenga, Jan

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/073165

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	1770166	A	08 July 1930	NONE	
CN	108144589	A	12 June 2018	NONE	
US	4775475	A	04 October 1988	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/073165

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B01J20/34
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B01J C02F C10G B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 1 770 166 A (BENT FRANKLIN A) 8 juillet 1930 (1930-07-08) page 2, lignes 88-106 page 3, lignes 27-41 page 3, ligne 34 -----	1-5,7, 12,13,17
X	CN 108 144 589 A (WANHUA CHEMICAL GROUP CO LTD) 12 juin 2018 (2018-06-12) abrégé -----	1,3,6-17
X	US 4 775 475 A (JOHNSON RUSSELL W [US]) 4 octobre 1988 (1988-10-04) colonne 8, lignes 15-39 colonne 4, ligne 67 - colonne 5, ligne 31 -----	1-3,7, 12,13,17



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 décembre 2019

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/12/2019

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hilgenga, Jan

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/073165

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 1770166	A	08-07-1930	AUCUN	

CN 108144589	A	12-06-2018	AUCUN	

US 4775475	A	04-10-1988	AUCUN	
