



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1002986A5

NUMERO DE DEPOT : 8900954

Classif. Internat.: C02F C07C

Date de délivrance : 15 Octobre 1991

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 08 Septembre 1989 à 11h15
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : FIRST CHEMICAL CORPORATION
P.O. Box 1427 Pascagoula, MISSISSIPPI 39567(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)s par : de KEMMETER François, CABINET BEDE, Avenue Antoine
Depage, 13 - B-1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR EXTRAIRE ET ELIMINER DES SOUS-PRODUITS NITROPHENOLES.

INVENTEUR(S) : Adams Earl George, Route #3, Box 385E, Grand Bay, Alabama 36541 (US); Barker Robert Bridges, Hickory Hill Drive 1304, Gautier, Mississippi 39553 (US)

Priorité(s) 12.09.88 US USA 242882

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 15 Octobre 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

PROCEDE POUR EXTRAIRE ET ELIMINER DES SOUS-PRODUITS
NITROPHENOLES

OBJET DE L'INVENTION

1 La présente invention concerne un procédé
pour traiter des sous-produits nitrophénolés contenus
dans les eaux résiduaires de nitration et comprenant
(1) l'extraction par solvant des sous-produite nitro-
5 phénolés contenus dans les eaux résiduaires de nitration,
(2) la distillation de l'extrait de solvant et de
produits nitrophénolés afin de récupérer le solvant
en vue de son recyclage et d'obtenir un résidu contenant
les sous-produits nitrophénolés, et (3) l'incinération
10 du résidu. Le procédé d'extraction élimine les sous-
produits nitrophénolés des eaux résiduaires de nitration
en utilisant un solvant en présence d'un acide.
L'extraction est effectuée à température élevée et sous
pH acide.

15

HISTORIQUE DE L'INVENTION

 Au cours d'un procédé de nitration destiné
à produire le produit chimique souhaité tel que
nitrotoluène ou nitrobenzène, il y a formation de sous-
20 produits nitrophénolés. Ces sous-produits sont séparés
par lavage des produits nitrés souhaités. Les sous-
produits existent alors dans les eaux de lavage ou le
courant d'eau résiduaire qui doit être évacué sans nuire
à l'environnement.

25

On connaît déjà différents procédés pour

1 éliminer les eaux résiduaires contenant des matières
nitrophénolées. Les matières nitrophénolées sont
généralement présentes sous forme de di- et tri-nitro-
phénols ainsi que de di- et tri-nitrocrésols. Une méthode
5 classique pour éliminer ces sous-produits consiste à
rassembler les eaux résiduaires provenant des laveurs
de nitration dans un étang et de régler le pH des eaux
résiduaires à environ 1,5, ce qui a pour résultat de
faire précipiter une grande proportion des composés
10 phénolés. Toutefois, compte tenu des préoccupations
écologiques et du nombre croissant de sous-produits
chimiques qui doivent être éliminés de manière sûre,
il convient de recourir à des procédés alternatifs.

On a déjà décrit de nombreuses méthodes pour
15 séparer les matières nitrophénolées des eaux résiduaires,
de manière à ce que celles-ci puissent être traitées
de la manière classique. Par exemple, le brevet US n°
4,469,561 a décrit la récupération du bisphénol A et
du phénol dans les courants d'effluents aqueux, en
20 utilisant du toluène comme solvant suivant un procédé
d'extraction liquide-liquide. Plus particulièrement,
le bisphénol A, le phénol et le toluène sont envoyés
dans une colonne d'extraction. La phase aqueuse
résultante, qui est une solution de bisphénol A et de
25 phénol dans le toluène, est éliminée et traitée de façon
à ce que les constituants individuels bisphénol A, phénol
et toluène soient récupérés dans la solution aqueuse.
Le toluène est alors recyclé vers la colonne d'extraction
pour y être utilisé à nouveau.

30 Le brevet US n° 4,597,875 a décrit la
production de dinitrotoluène avec formation concomitante
de sous-produits nitrophénolés tels que nitrocrésols
et acide picrique. Avant de rejeter les eaux résiduaires,
les sous-produits sont éliminés de celles-ci. Les eaux
35 résiduaires sont tout d'abord mises en contact avec

1 une matière alcaline, afin de transformer les sous-
produits en sels solubles dans l'eau. Une phase aqueuse
et une phase organique sont ainsi obtenues. La phase
aqueuse, qui contient les matières nitrophénolées, est
5 séparée et traitée par un acide afin de transformer
les sels en matières insolubles dans l'eau. La matière
insoluble dans l'eau se sépare sous forme d'une phase
organique contenant les matières nitrophénolées
transformées et en une phase aqueuse contenant les sels
10 solubles dans l'eau. La phase organique peut alors être
incinérée, compte tenu de sa faible teneur en eau, de
manière à détruire les agents contaminants.

Les brevets US n° 2,808,375 et 2,812,305 ont
décrit la purification des eaux résiduaires contaminées
15 par le phénol en utilisant un composé particulier en
combinaison avec un solvant. Les brevets '375 et '305
expliquent qu'on connaît déjà l'extraction des phénols
indésirables contenus dans les eaux résiduaires en
utilisant un solvant tel que le toluène. Toutefois,
20 on explique également que les procédés d'extraction
classiques nécessitent cinq étapes d'extraction afin
d'éliminer les phénols, à l'exception de quelques traces.
Le brevet '375 a décrit l'utilisation de la déhydro-
abiétylamine et d'un solvant tel que le toluène dans
25 un processus d'extraction à trois étapes, afin d'éliminer
les phénols des eaux résiduaires. Le brevet '305 décrit
l'emploi de la 2-méthyl-5-éthylpyridine en combinaison
avec un solvant tel que le toluène dans un procédé
d'extraction en trois étapes, afin d'éliminer les phénols
30 des eaux résiduaires.

Le brevet US n° 2,199,786 a décrit l'extraction
des phénols dans une solution aqueuse, en utilisant
des esters liquides d'un acide carboxylique. En variante,
on peut utiliser avec l'ester un solvant supplémentaire
35 tel que le toluène.

1 Le brevet US n° 4,467,721 a décrit la
séparation des phénols dans un mélange aqueux, en
utilisant de l'oxyde de mésityle. En variante, un second
solvant tel que le toluène peut être utilisé en
5 combinaison avec l'oxyde.

Les brevets US n° 4,152,528 et 4,160,111 ont
décrit l'extraction des phénols dans un mélange aqueux,
en utilisant une combinaison d'une cétone et d'un composé
hydrocarburé tel que le toluène comme agent d'extraction.

10 Le brevet US n° 2,675,412 a décrit la
récupération des solvants des gaz résiduaux résultant
de procédés d'extraction. Les eaux contenant des phénols
sont soumises à un procédé d'extraction. Un séparateur
sépare alors la phase aqueuse et la phase contenant
15 le solvant. La phase contenant le solvant est ensuite
soumise à distillation, afin de récupérer le solvant
en vue de sa réutilisation. Les phénols sont soumis
à tout autre traitement souhaitable. Le brevet '412
ne spécifie pas quel est le traitement ultérieur des
20 phénols.

Le brevet US n° 2,807,654 a décrit
l'élimination des phénols des eaux résiduaux, en
utilisant un solvant tel qu'un hydrocarbure aromatique
et un sel.

25 Le brevet US n° 4,421,649 a décrit
l'élimination de particules solides d'hydrocarbure chloré
contenues dans une solution aqueuse. La suspension est
acidifiée avant l'extraction. L'extraction, avec
utilisation d'un solvant, a lieu ensuite de façon à
30 ce que le solvant dissolve les boues de la suspension.
Un solvant préféré est, dans ce cas, une fraction
aromatique du pétrole, telle que le kérosène.

Cette technique ne donne pas de détails quant
au traitement des sous-produits nitrophénolés avec
35 utilisation d'un procédé d'extraction, y compris

1 l'utilisation concomitante d'un solvant avec un acide
tel que le prévoit la présente invention. L'extraction
des sous-produits nitrophénolés, conformément à la
présente invention, est à la fois efficace et économique.

5 Cette invention permet également la récupération du
solvant en mettant les sous-produits nitrophénolés sous
une forme qui permet leur élimination d'une manière
qui respecte l'environnement.

10 OBJECTIFS DE LA PRESENTE INVENTION.

Un objectif essentiel de la présente invention
consiste à proposer un procédé pour le traitement des
sous-produits nitrophénolés en utilisant une extraction
par solvant afin d'éliminer les sous-produits des eaux
15 résiduaire, une distillation pour récupérer le solvant
en vue de son recyclage et pour produire un résidu
contenant les sous-produits nitrophénolés et, enfin,
l'incinération des résidus.

Un autre objet essentiel de la présente
20 invention consiste à proposer un procédé pour le
traitement des sous-produits nitrophénolés contenus
dans les eaux résiduaire et comprenant l'extraction
des sous-produits des eaux résiduaire, en utilisant
un solvant en même temps qu'un acide, à température élevée
25 et sous pH acide.

Un autre objet essentiel de la présente
invention consiste à proposer un procédé pour le
traitement des sous-produits nitrophénolés contenus
dans les eaux résiduaire, en utilisant une extraction
30 par solvant afin d'éliminer les sous-produits des eaux
résiduaire et en récupérant ensuite le solvant en vue
de sa réutilisation.

Un autre objet essentiel de la présente
invention consiste à proposer un procédé pour traiter
35 les sous-produits nitrophénolés contenus dans les eaux

1 résiduaire de nitration, ce procédé étant à la fois
efficace et économique.

DESCRIPTION GENERALE DE L'INVENTION

5 La présente invention propose un procédé
économique et efficace pour traiter et éliminer les
eaux résiduaire contenant des agents contaminants et
appelées "eaux rouges", qui proviennent du lavage de
produits nitrés dans les usines chimiques, afin
10 d'éliminer les sous-produits d'oxydation qui sont
produits au cours des opérations de nitration. Ces sous-
produits, qui constituent les agents contaminants des
eaux résiduaire, sont essentiellement des matières
nitrophénolées telles que di- et tri-nitrophénols et
15 di- et tri-nitrocrésols. Le procédé de la présente
invention utilise une extraction par solvant des eaux
résiduaire, afin d'assurer la collecte d'une phase
organique contenant le solvant et les sous-produits
nitrophénolés. La phase aqueuse est, après extraction,
20 de l'eau résiduaire qui est essentiellement dépourvue
d'agents contaminants. Cette eau résiduaire est ensuite
soumise à épuisement par la vapeur et absorption sur
charbon actif, pour avoir la certitude que les eaux
résiduaire sont exemptes de toutes traces d'agents
25 contaminants, si bien qu'elles peuvent être traitées
de toute manière classique.

La phase organique est amenée ou transportée
à une unité de distillation, afin de récupérer la majeure
partie du solvant utilisé pour le processus d'extraction
30 et de recycler le solvant en vue de sa réutilisation
dans l'unité d'extraction. En même temps que l'on
effectue la récupération du solvant, l'opération de
distillation produit un débit de résidu contenant des
matières nitrophénolées concentrées. Ce résidu peut
35 alors être traité par incinération.

1 Le procédé propre à la présente invention
permet de diminuer le coût du traitement des eaux
résiduairees en récupérant et en réutilisant environ
90% du solvant utilisé pour le processus d'extraction.

5 En outre, compte tenu de la faible teneur en eau des
résidus de distillation nitrophénolés, les sous-produits
nitrophénolés peuvent être incinérés avec une faible
consommation d'énergie.

Un exemple de procédé de nitration qui donne
10 lieu à la production d'un courant d'eau résiduaire
contenant, comme sous-produits nitrophénolés, du
dinitrophénol et de l'acide picrique, est la nitration
du benzène par l'acide nitrique en présence d'acide
sulfurique, afin d'obtenir le nitrobenzène et les sous-
15 produits précités. Lorsqu'on produit du mononitrobenzène,
les sous-produits nitrophénolés particuliers qui peuvent
être obtenus comprennent le 2,6-dinitrophénol; le 2,4-
dinitrophénol et l'acide picrique. Lorsqu'on produit
du mononitrotoluène, les sous-produits nitrophénolés
20 particuliers qui peuvent être obtenus comprennent le
4,6-dinitro-o-crésol et le 2,6-dinitro-p-crésol.

Après l'opération de nitration, les
sous-produits nitrophénolés sont séparés des produits
nitrés par lavage. On utilise couramment une base telle
25 que l'hydroxyde de sodium pour traiter les produits
nitrés. Les phénols nitrés sont des acides organiques
dont l'acidité varie entre l'acidité d'une eau gazeuse
jusqu'à une acidité supérieure à celle de l'acide
phosphorique. Ces acides présentent une solubilité élevée
30 dans les produits aromatiques nitrés et une faible
solubilité dans l'eau. Lorsqu'une base est mise en
réaction avec ces acides, il se forme un sel qui est
presque insoluble dans les produits organiques et qui
est très soluble dans l'eau. Si l'on utilise une
35 extraction à contre-courant, ces sels peuvent alors

1 être éliminés par lavage du produit nitré.

Après le lavage du produit nitré pour éliminer les sous-produits, les eaux de lavage sont traitées par un acide pour régénérer les phénols nitrés libres. Comme
5 les phénols nitrés sont seulement faiblement solubles dans l'eau acide, il se produit une précipitation de matières nitrophénolées. Ces matières nitrophénolées précipitées sont alors soumises au procédé de la présente invention. Les phénols précipités sont dissous dans
10 un solvant en présence d'un acide, afin d'éliminer les sous-produits nitrophénolés des eaux résiduelles.

Le courant d'eau de lavage de nitration ou eau de lavage est extrait en utilisant des dispositifs d'extraction classiques. Ces opérations d'extraction
15 sont réalisées, de préférence, en utilisant des extracteurs disponibles dans le commerce, telle qu'une colonne d'extraction Karr. En variante, on peut utiliser une série de mélangeurs/décanteurs, afin de réaliser trois étapes d'extraction. Le recours à des étapes
20 multiples permet la séparation et l'élimination des sous-produits nitrophénolés, sauf quelques traces. De préférence encore, et compte tenu des variations de la composition du produit d'alimentation et des fluctuations possibles du pH, on utilise quatre étapes
25 d'extraction afin d'atteindre des résultats optimaux. Cette étape supplémentaire permet de faire fonctionner l'unité d'extraction à des vitesses supérieures à la vitesse optimale. Dans ces conditions, si un mélangeur/décanteur a un rendement inférieur à celui d'une étape
30 véritable, l'étape supplémentaire assurera une compensation pour la ou les étape(s) insuffisamment efficace(s) pour ce qui concerne l'élimination des matières nitrophénolées.

La variable la plus importante dans le procédé
35 d'extraction est le contrôle du pH des eaux résiduelles.

1 Si le pH de l'eau est supérieur au point où se produit
l'ionisation des sous-produits, très peu de ces composés
peuvent alors être éliminés.

Afin de contrôler le pH de l'extraction, on
5 utilise une grande quantité d'un acide fort, tel que
l'acide sulfurique, pour maintenir le pH à la valeur
souhaitée. Le pH préféré est compris dans la gamme de
1,0 à 1,2. L'acide est introduit dans l'unité
d'extraction en même temps que le solvant. L'acidification
10 du courant d'eau résiduaire avant l'extraction n'est
pas nécessaire. D'autres acides convenant pour cette
application sont l'acide phosphorique, l'acide
chlorhydrique et d'autres acides minéraux.

Différents solvant peuvent être utilisés pour
15 le procédé d'extraction de la présente invention. Quoique
la méta-isobutylcétone (MIBK) se soit avérée être un
bon solvant, d'une manière générale, elle n'a pas la
préférence à cause de son aptitude à former des
peroxydes. Les solvants préférés sont le toluène et
20 le benzène, qui se sont avérés être sensiblement égaux
entre eux. L'ortho-nitrotoluène et le nitrobenzène
peuvent également être utilisés comme solvants.

La convenance d'un solvant particulier dépend
de la solubilité du sous-produit dans le solvant. Pour
25 être un solvant approprié, il faut que celui-ci dissolve
le sous-produit avec une gamme de solubilité comprise
entre environ 10% en poids et la solubilité en toutes
proportions. En outre, le solvant choisi doit présenter
une faible solubilité dans l'eau. La solubilité du
30 nitrobenzène (MNB), de l'o-nitrotoluène (O-MNT) et du
toluène par rapport à l'acide picrique, au 2,4-dinitro-
phénol (2,4-DNP) et au 2,6-dinitro-p-crésol (2,6-DNPC)
est indiquée au tableau I.

T A B L E A U I

SOLUBILITE DANS LE SOLVANT
% EN POIDS

Solvant DNPC	Température		2,4-DNP	Acide picrique 2,6-	
	°F	°C		% EN POIDS	
O-MNT	70	21	13.5	33.5	-
	100	38	17.0	41.0	21.0
	140	60	35.5	39.0	75.0
MNB	70	21	18.0	33.5	46.0
	100	38	19.5	34.5	60.0
	140	60	43.0	51.5	75.0
Toluène	70	21	9.0	21.5	48.5
	100	38	21.0	34.5	56.0
	140	60	36.5	44.5	76.5

Pour permettre l'exposé et sans limiter l'objet de la présente invention, le procédé de cette invention sera décrit en considérant que le solvant utilisé est le toluène.

On a constaté que le procédé d'extraction permet d'éliminer les phénols nitrés jusqu'à moins de 10 ppm dans des conditions idéales. Dans tous les cas, on a constaté que les matières nitrophénolées sont extraites dans de meilleures conditions aux faibles pH et avec de faibles rapports eau-solvant.

Le rapport solvant-eau est réglé en se basant sur la composition du produit d'alimentation et sur la qualité de produit raffiné désirée. Le produit raffiné est le produit d'extraction contenant de faibles quantités de matières nitrophénolées. Plus particulièrement, le rapport eau-solvant est déterminé expérimentalement de façon à ce que la concentration maximale obtenue soit une concentration de 10% de matière

1 phénolée dans le solvant organique.

Un produit raffiné contenant moins de 100 ppm de matières nitrophénolées dissoutes est souhaité. Le coefficient de distribution pour le système toluène-eau/sous-produit est d'environ 50/1 pour un pH optimal, ou plus faible. Avec un coefficient de 10/1 et un rapport au solvant de 5/1, quatre étapes permettent de réduire les sous-produits présents de 7500 ppm jusqu'à environ 100 ppm.

10 Les sous-produits peuvent être concentrés dans la phase toluène, appelée l'extrait, jusqu'à au moins 10%. Pour éviter la précipitation éventuelle de sous-produit, l'extrait est maintenu à environ la même température que celle utilisée pendant le procédé d'extraction. L'extrait ne présentera aucun risque d'instabilité s'il n'est pas surchauffé, ce qui provoquerait l'évaporation du toluène. Les échantillons contenant environ 50% de toluène et 50% de sous-produit extrait se sont avérés posséder une bonne stabilité thermique, sans danger de détonation.

20 Un rapport solvant-eau de 10/1 est convenable pour l'extraction des eaux résiduaires qui résultent de la production du nitrobenzène. Si les eaux de lavage du mono-nitrotoluène sont soumises à l'extraction, conformément à la présente invention, une plus grande quantité de solvant est nécessaire, c'est-à-dire avec une valeur supérieure à 4/1.

30 Le procédé d'extraction de la présente invention extrait les nitrophénols avec un débit plus élevé et un rapport eau-toluène plus élevé que ce ne serait possible en faisant l'extraction des nitrocrésols dans les eaux de lavage du mono-nitrotoluène. Les eaux de lavage du mono-nitrotoluène ont tendance à former une pellicule d'extraction et provoquent des difficultés dues à la séparation des phases, sauf si l'on utilise

35

1 un rapport eau-toluène égal ou inférieur à 4/1. Si l'on
mélange l'eau de lavage du mono-nitrotoluène avec de
l'eau de lavage du mono-nitrobenzène, l'extraction est
facilitée et on ne rencontre aucune difficulté. Un
5 rapport eau-toluène de 5/1 à 10/1 permet une extraction
convenable lorsque les deux courants d'eaux résiduares
sont mélangés.

Pour éviter la précipitation d'acide picrique
pendant l'extraction des eaux de lavage, on doit utiliser
10 industriellement un excès de solvant. L'emploi d'un
excès de solvant est toutefois évité dans le procédé
de la présente invention en maintenant une température
élevée pendant le procédé d'extraction et, de préférence,
dans la gamme d'environ 140 à 150°F (60 à 66°C). D'autre
15 part, le recours à une température élevée permet
d'utiliser un rapport eau-solvant plus élevé. Il ne
se produit aucune précipitation au cours du procédé
à température élevée.

Après le procédé d'extraction, le solvant utilisé peut
20 être récupéré en abandonnant un résidu contenant les
matières nitrophénolées. Le courant de toluène phénolé
provenant de l'unité d'extraction peut être amené
directement à l'unité de récupération de solvant ou,
suivant la disposition physique de l'usine, la solution
25 de toluène phénolé peut être amenée à un récipient de
collecte, tel qu'un fût, situé à la fin du processus
d'extraction et être transportée à l'unité de récupé-
ration du solvant où elle sera introduite dans une
chaudière. L'unité de récupération de solvant élimine,
30 par distillation, environ 90% du toluène. Le toluène
récupéré peut être réutilisé pour le procédé d'extrac-
tion. Le courant de résidu qui reste après la distilla-
tion du solvant contient environ 50% de toluène et 50%
de matières nitrophénolées. Ce résidu ainsi récupéré se
35 présente sous une forme qui convient pour l'incinération.

1 BREVE DESCRIPTION DES FIGURES.

La figure 1 est une représentation schématique d'un mode de réalisation préféré du procédé d'extraction de la présente invention.

5 La figure 2 est une représentation schématique d'un mode de réalisation préféré du procédé de récupération par solvant propre à la présente invention.

10 MODE DE REALISATION ACTUELLEMENT PREFERE POUR LA PRESENTE INVENTION.

Un mode de réalisation actuellement préféré du procédé d'extraction des eaux résiduares de nitration est représenté schématiquement à la figure 1. Le tableau II ci-dessous indique la composition des courants
15 indiqués à la figure 1, ainsi que le pH et la température des différents composants en plusieurs points du procédé d'extraction. Les courants, numérotés de 1 à 9, indiqués à la figure 1 correspondent aux numéros de courants indiqués au tableau II. Les eaux résiduares contenant
20 les sous-produits nitrophénolés sont mélangées avec du toluène et de l'acide sulfurique à 72%. L'acide sulfurique abaisse le pH des eaux résiduares jusqu'à environ 1,0 - 1,2. Les eaux résiduares sont extraites en utilisant du toluène dans trois mélangeurs/décanteurs
25 pourvus d'agitateurs, comme l'indique la figure 1. Comme mentionné ci-dessus, on peut utiliser quatre étapes de mélange/décantation pour que l'unité d'extraction puisse fonctionner à un débit plus élevé que le débit optimal avec seulement trois extracteurs, afin de
30 compenser le fait qu'un mélangeur/décanteur est moins efficace qu'une véritable étape.

Une durée de décantation d'environ 3 à 5 minutes est prévue entre les étapes, afin de permettre la séparation des phases. La séparation est améliorée
35 lorsque la température augmente. Le procédé est mis

1 lorsque la température augmente. Le procédé est mis
en oeuvre, de préférence, à une température élevée
comprise dans la gamme d'environ 140 à 150°F (60 à 66°C).

L'addition d'une solution d'acide sulfurique concentré
5 chauffe l'eau qui est à environ 100°F (38°C) jusqu'à
environ 140 à 150°F (60 à 66°C) quand l'acide est dilué
et neutralise le mélange et quand l'acide réagit avec
l'hydroxyde de sodium ou les sels de phénol présents
dans les eaux résiduelles provenant du procédé de
10 nitration. En outre, la température élevée permet de
choisir un rapport eau-solvant plus élevé et améliore
le coefficient de distribution des matières.

Si l'on se réfère à la figure 1, on voit que
les débits initiaux sont constitués d'eaux résiduelles
de nitration 1, d'acide sulfurique à 72%, 2, et de toluène
15 3. Le premier réservoir d'extraction 10 est alimenté
par les eaux résiduelles de nitration 1 et par l'acide
sulfurique à 72%, 2. Le toluène introduit dans le premier
réservoir d'extraction 10 est pompé par la pompe 22
20 dans la ligne 24 et est constitué de toluène provenant
du second réservoir d'extraction 20. Le toluène introduit
dans le second réservoir d'extraction 20 et pompé par
la pompe 34 dans la conduite 36 est le toluène provenant
du troisième réservoir d'extraction 30. Le toluène
25 provenant du débit 3 est introduit dans le troisième
réservoir d'extraction 30. Le mélange toluène-produit
phénolé qui est amené à l'unité de récupération de
solvant est la matière provenant du premier réservoir
d'extraction 10 et passant par la conduite 5 en utilisant
30 la pompe 12.

Le produit raffiné provenant de la troisième
unité d'extraction 30 est pompé par la pompe 32 dans
la conduite 8, vers un centre de traitement où il est
soumis à épuisement à la vapeur et adsorption sur charbon
35 actif, conformément au procédé connu, afin de mieux

1 assurer l'élimination des solvants contenus dans l'eau
avant l'élimination de ces eaux.

Comme le montre la figure 1 et le tableau
II, le toluène pur est amené à la troisième unité
5 d'extraction 30 et, après avoir absorbé les dernières
traces de composants phénolés provenant du produit
raffiné, est pompé vers la deuxième unité d'extraction
20 où il absorbe des quantités significatives de composés
phénolés provenant du produit raffiné de l'unité
10 d'extraction 20 avant d'être pompé vers la première
unité d'extraction 10. Le mélange solvant/produit phénolé
quittant la première unité d'extraction par la conduite
5 contient essentiellement tous les produits résiduaire
phénolés contenus initialement dans l'eau résiduaire.

15 Comme on peut également le voir au tableau
II, l'extrait provenant du premier extracteur 10 contient
des quantités significatives de produit résiduaire
phénolé, tandis que l'extrait amené par la conduite
6 à l'unité d'extraction 20 contient sensiblement moins
20 de sous-produit phénolé. Le produit raffiné provenant
de l'unité d'extraction 30 contient seulement des traces
de sous-produits phénolés. Le passage à contre-courant
du solvant permet donc l'utilisation la plus efficace
de celui-ci.

T A B L E A U II

COURANT n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
COMPOSANT	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
EAU	4.161	103	0	4.161	0	4.161	0	4.265	0
2,4-DNP	20,4	0	0	2,2	20,3	0,22	8,3	0,045	0,18
ACIDE PICRIQUE	34,4	0	0	8,7	34	2,2	8,3	0,4	1,8
TOLUENE	0	0	511	0	511	0	511	0	511
H ₂ SO ₄	0	266	0	369	0	369	0	266	0
TOTAL	4.216	369	511	4.541	565.	4.541	521	4.531	513
pH	11	1	-	1,2	1,2	1	1	1	1
TEMP (°C)	38	21	21	66	66	60	60	54	54

1 Si l'on se réfère au procédé de récupération
de solvant préféré qui est représenté à la figure 2,
on voit que le courant de toluène et de produits phénolés
37 provenant du récipient 35 est amené dans un réacteur
5 avec enveloppe et agitateur 40, qui est utilisé comme
cuve de distillation discontinue. Le courant de vapeur
provenant du réacteur et contenant du toluène, du
nitrobenzène et des nitrophénols est amené par la
conduite 45 à la colonne de distillation 50 qui sépare
10 les composés volatils pendant la distillation. En outre,
la conduite 45 renvoie les condensats provenant de la
colonne de distillation vers la cuve de distillation
40. Le processus de distillation est, de préférence,
une distillation sous vide. Le résidu est envoyé du
15 réacteur 40 par la conduite 42 vers un récipient de
collecte 43. La conduite 41 est une sortie pour l'eau
tiède.

Un séparateur à reflux 60 fonctionne en
combinaison avec la colonne de distillation 50 pour
20 fournir un courant de reflux à la colonne. Un condenseur
70 fonctionne également en combinaison avec la colonne
de distillation 50. Le condenseur 70 condense les vapeurs
provenant de la colonne et fournit un courant de liquide
vers le séparateur à reflux. La conduite 72 élimine
25 les vapeurs non condensables du condenseur 70. Après
la distillation, le toluène contenant les produits de
tête de la distillation est amené par la conduite 75
vers un collecteur de produit 80 qui sert de récipient
de collecte. Le toluène 85 est ensuite envoyé du
30 collecteur 80 vers un récipient de stockage 90, en vue
de sa réutilisation.

Les "fonds" ou résidus du processus de
distillation sont amenés à un récipient de collecte
par une sortie. Les résidus collectés à la fin de la
35 récupération par solvant peuvent alors être transportés

1 vers une installation d'incinération appropriée, en
vue d'y être détruits.

La distillation effectuée pour récupérer le
solvant utilisé dans le procédé d'extraction et les
5 sous-produits nitrophénolés est réalisée en utilisant
des dispositifs de distillation classiques. La
distillation effectuée pendant le processus de
récupération du solvant est mise en oeuvre, de
préférence, sous pression réduite c'est-à-dire de 20
10 à 25 mm de Hg et à une température comprise dans la
gamme d'environ 180°F à 190°F (82 à 88°C), avec une
à cinq étapes de rectification et un reflux minimal.

Les matières nitrophénolées séparées ne peuvent
pas être récupérées sous forme solide à cause des
15 difficultés de manutention de ces matières. On a constaté
que les résidus nitrophénolés provenant de l'unité de
récupération restent à l'état fondu à des températures
d'environ 140°F (60°C) et , par conséquent, cette
température est approximativement la plus basse à
20 laquelle on doit manipuler les résidus de distillation.
Ce résidu est généralement complètement fondu à environ
179 à 184°F (82 à 84°C).

L'incinération des résidus peut être réalisée
suivant n'importe quel procédé classique déjà connu.

25 Comme cela apparaîtra clairement pour tout
spécialiste de cette technique, de nombreuses
modifications peuvent être apportées, tout en restant
dans le cadre de la description ci-dessus. Ces
modifications sont à la portée de tout spécialiste de
30 cette technique et font donc partie intégrante de la
présente invention et sont incluses dans les
revendications en annexe.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'élimination de sous-produits
5 nitrophénolés contenus dans les eaux résiduaires de
nitration comprenant (1) l'extraction desdits
sous-produits nitrophénolés contenus dans les eaux
résiduaires de nitration en mélangeant les eaux
résiduaires de nitration avec un solvant et un acide
10 pour former un mélange ayant un pH acide, en chauffant
ce mélange pour le porter à une température élevée,
en soumettant ledit mélange à une extraction à ladite
température élevée et audit pH acide, pour obtenir
une solution de solvant contenant lesdits sous-produits
15 nitrophénolés, (2) la distillation de ladite solution
de solvant contenant lesdits sous-produits
nitrophénolés afin de récupérer le solvant de la
solution de solvant et de produire un résidu contenant
les sous-produits nitrophénolés et (3) l'incinération
20 desdits résidus.

2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que le solvant est choisi dans le
groupe constitué du toluène, du benzène, de
l'o-nitrotoluène et du nitrobenzène.

3. Procédé selon la revendication 1,
25 caractérisé en ce que ledit acide est choisi dans
le groupe constitué de l'acide sulfurique, de l'acide
phosphorique et de l'acide chlorhydrique.

4. Procédé selon la revendication 1,
30 caractérisé en ce que ladite température élevée est
comprise dans la gamme d'environ 140 à 150°F
(60 à 66°C).

5. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que ledit pH acide dudit mélange
35 est compris dans la gamme de 1,0 à 1,2.

5 6. Procédé d'extraction de sous-produits nitrophénolés à partir des eaux résiduares de nitration comprenant (1) le mélange des eaux résiduares de nitration avec un solvant pour lesdits sous-produits nitrophénolés et un acide pour obtenir un mélange dont le pH se trouve dans la plage acide, pH tel que l'ionisation des sous-produits n'a pas lieu et (2) l'extraction d'une solution de solvant contenant lesdits sous-produits nitrophénolés au départ
10 des eaux résiduares audit pH acide.

15 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit solvant est choisi dans le groupe constitué du toluène, du benzène, de l'o-nitrotoluène et du nitrobenzène.

20 8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit acide est choisi dans le groupe constitué de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique.

25 9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite température élevée est comprise dans la gamme d'environ 140 à 150°F (60 à 66°C).

30 10. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit pH acide dudit mélange est compris dans la gamme de 1,0 à 1,2.

35 11. Procédé de récupération de sous-produits nitrophénolés contenus dans les eaux résiduares de nitration et récupération d'un solvant qui est utilisé pour la récupération desdits sous-produits nitrophénolés comprenant (1) l'extraction desdits sous-produits nitrophénolés des eaux résiduares de nitration, en mélangeant l'eau résiduaire de nitration avec un solvant et un acide pour former un mélange dont le pH est dans la plage acide, en chauffant le mélange pour le porter à une température élevée et

en soumettant ledit mélange à une extraction à ladite température élevée et audit pH acide de manière à produire une solution de solvant contenant les sous-produits nitrophénolés, et (2) la distillation de ladite solution de solvant contenant lesdits produits nitrophénolés afin de récupérer le solvant contenu dans ladite solution de solvant et de produire un résidu contenant lesdits sous-produits nitrophénolés.

10 12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que ledit solvant est choisi dans le groupe constitué du toluène, du benzène de l'o-nitrotoluène et du nitrobenzène.

15 13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit acide est choisi dans le groupe constitué de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique.

20 14. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ladite température élevée est comprise dans la gamme d'environ 140 à 150°F (60 à 66°C).

 15. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit pH acide dudit mélange est compris dans la gamme de 1,0 à 1,2.

25 16. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit mélange est chauffé pour le porter à une température élevée.

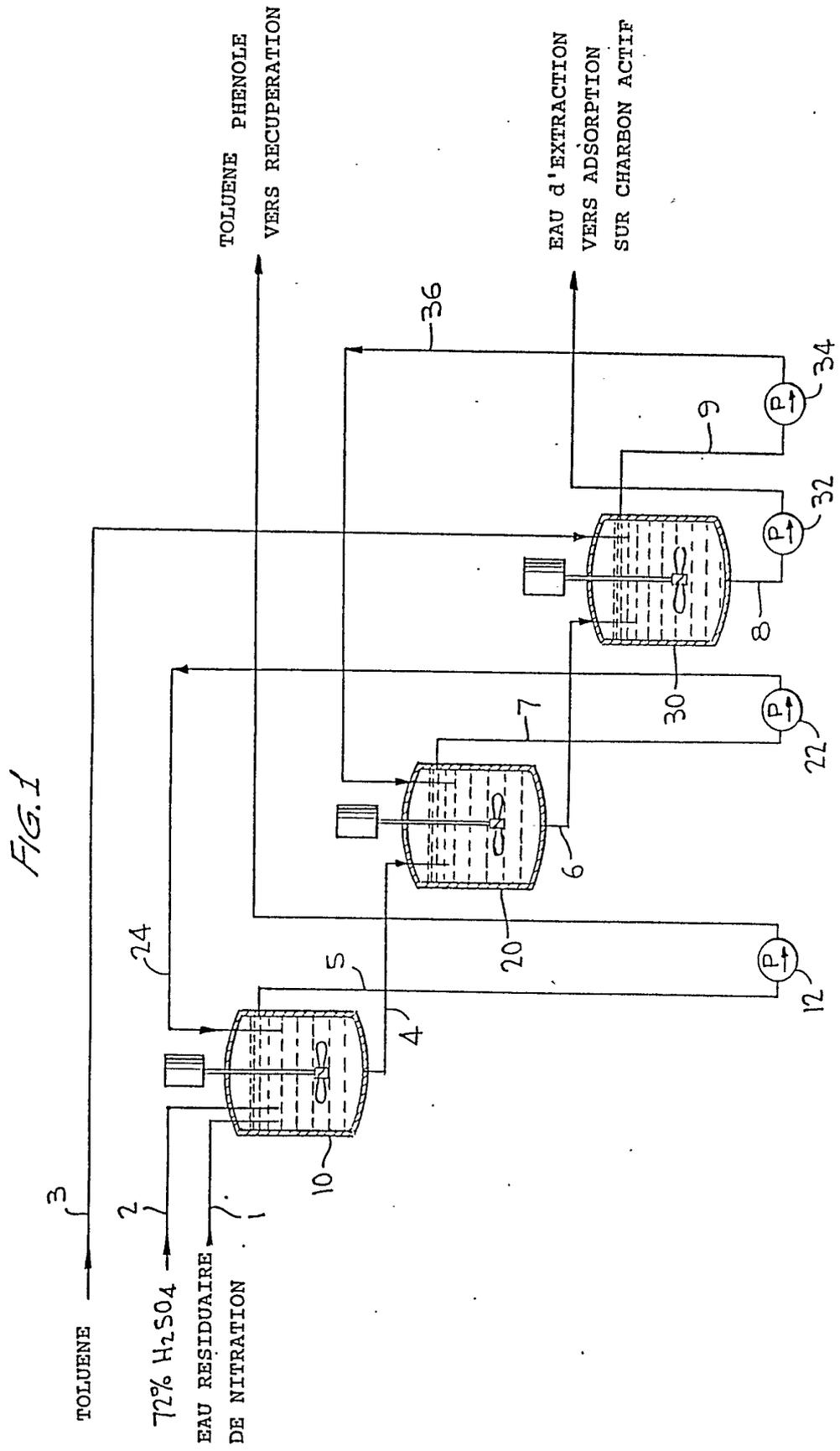
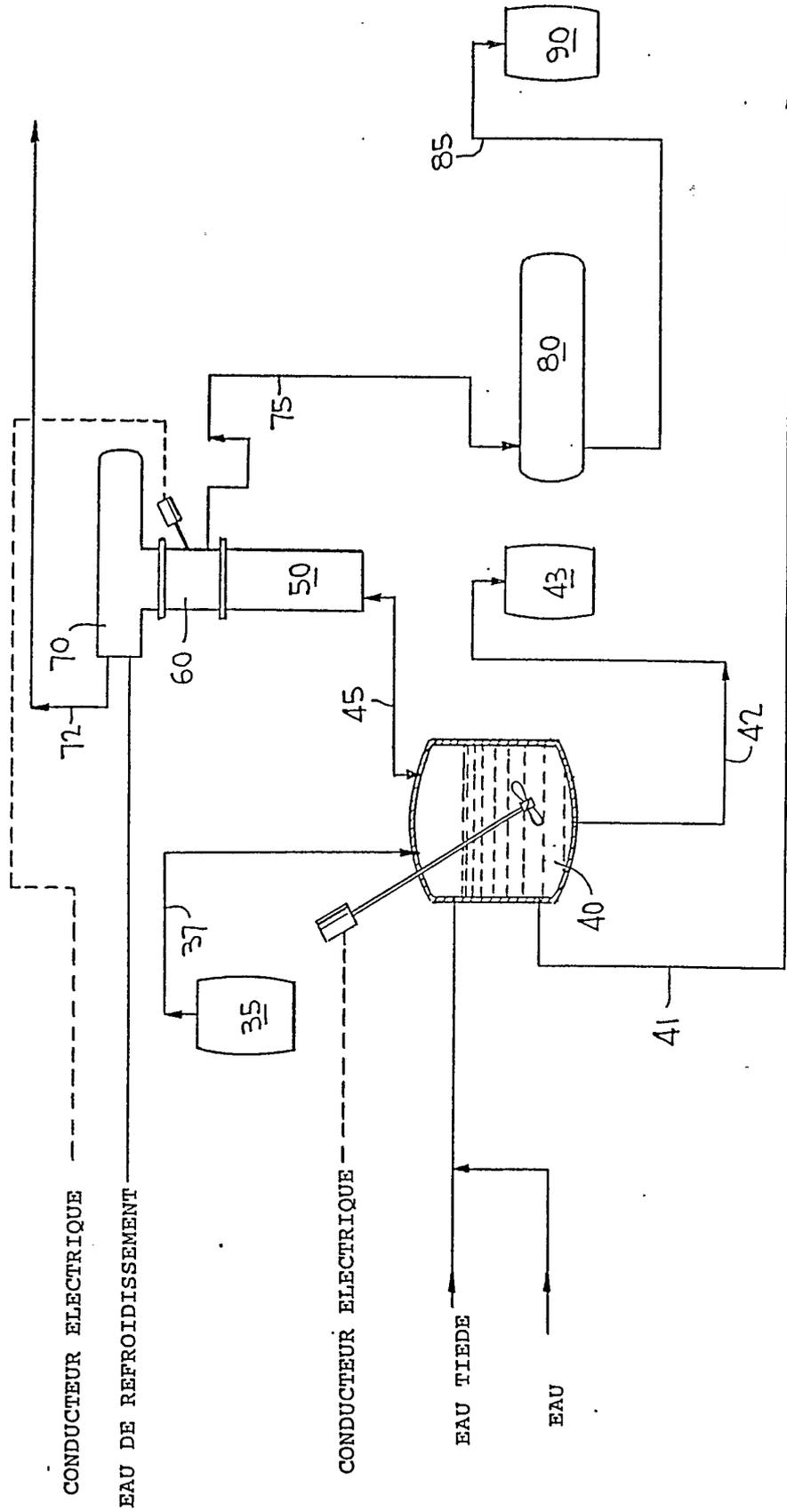


FIG. 2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8900954
BO 2172

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 277 043 (E.I. DU PONT) * Page 10, revendication 1; page 1, lignes 1-4; page 1, ligne 36 - page 3, ligne 24; page 3, ligne 36 - page 4, ligne 9; page 4, ligne 35 - page 5, ligne 5; page 6, lignes 3-8 *	6-10	C 02 F 1/26 C 07 C 37/72
Y	---	1-5, 11-15	
Y	FR-A-2 229 654 (HCH. BERTRAMS A.G.) * Page 12, revendication 1 *	1-5, 11-15	
A	CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS, vol. 73, no. 5, mai 1977, pages 67-73; J.P. EARHART et al.: "Recovery of organic pollutants via solvent extraction" * Page 67, figure 1 *	1-5, 11-15	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, no. 18, 4 mai 1981, page 352, abrégé no. 145049y, Columbus, Ohio, US; Y.I. KORENMAN et al.: "Extraction-photometric determination of toxic aromatic hydroxy substances in water", & ZH. ANAL. KHIM. 1980, 35(9), 1803-6	1, 6, 11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) C 02 F C 07 C
D,A	US-A-4 597 875 (AIR PRODUCTS & CHEMICALS) * Page de garde, abrégé *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
06-02-1991		TEPLY J.	
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8900954
BO 2172

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 19/02/91

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A- 2277043	30-01-76	BE-A- 830558	24-12-75
		DE-A- 2513154	22-01-76
		GB-A- 1452729	13-10-76
		JP-A- 51028360	10-03-76
		NL-A- 7507810	05-01-76
FR-A- 2229654	13-12-74	CH-A- 565117	15-08-75
		CH-A- 558760	14-02-75
		DE-A- 2422814	05-12-74
		GB-A- 1475392	01-06-77
		JP-A, B, C50018354	26-02-75
		NL-A- 7406334	18-11-74
		SE-B- 402214	26-06-78
US-A- 4279693	21-07-81		
US-A- 4597875	01-07-86	Aucun	