

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 827**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/72** (2006.01)

**B01J 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05825261 .0**

96 Fecha de presentación: **01.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1834928**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2007**

54 Título: **SISTEMA Y PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA DE RESIDUOS  
ORGÁNICOS INSOLUBLES EN AGUA.**

30 Prioridad:  
**03.12.2004 ES 200402914**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.02.2012**

73 Titular/es:  
**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ  
C/ ANCHA, 16  
11001 CÁDIZ, ES**

72 Inventor/es:  
**MARTINEZ DE LA OSSA FERNÁNDEZ, Enrique;  
NEBOT SANZ, Enrique;  
PORTELA MIGUELEZ, Juan Ramón y  
SÁNCHEZ ONETO, Jezabel**

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

**ES 2 374 827 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Sistema y procedimiento para la oxidación hidrotérmica de residuos orgánicos insolubles en agua

## 5 CAMPO DE LA TÉCNICA

La presente invención se encuadra en el sector técnico de procesos de tratamiento de aguas residuales industriales, más concretamente en el relativo a tratamiento por oxidación hidrotérmica de residuos insolubles en agua, tales como residuos oleosos.

10

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El proceso de oxidación en agua supercrítica es una innovadora tecnología para el tratamiento de residuos, en la cual se produce la oxidación completa de la materia orgánica presente en una fase acuosa. Al emplear agua en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico (221 bar y 374 °C), es posible obtener una única fase homogénea de reacción en la que los compuestos orgánicos y el oxígeno están en íntimo contacto, por lo que el proceso de oxidación tiene lugar sin limitaciones interfaciales de transferencia de materia, lo que aumenta considerablemente la velocidad efectiva de reacción. De este modo, las reacciones de oxidación tienen lugar en tiempos de reacción del orden de segundos, obteniéndose como productos principalmente CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, sin la formación de NO<sub>x</sub>, CO u otros productos de oxidación incompleta.

El proceso ha sido probado con diferentes residuos como lodos industriales o urbanos, como se describe en las patentes US 4.113.446; US 4.338.119; US 4.543.190; PCT/US92/02490; PCT/US92/02489; utilizando como materiales oxidantes oxígeno o aire. La solicitud de patente JP 2003236568 describe un procedimiento para la oxidación supercrítica de residuos líquidos en el cual se usa peróxido de hidrógeno como oxidante.

Uno de los principales problemas de estos procesos es que en condiciones supercríticas los compuestos inorgánicos son muy poco solubles produciéndose su precipitación, lo que puede derivar en atascamiento del reactor, disminución de la transferencia de calor y otros problemas operativos. Para solventar este problema, la patente US 4.822.497 describe un método comercial de llevar a cabo la oxidación supercrítica en un reactor de tanque, donde se trata una corriente acuosa que contiene el residuo químico. Esta corriente es presurizada e introducida en la zona superior del reactor junto con oxígeno o aire. El reactor opera bajo condiciones supercríticas en la zona superior y subcríticas en la zona inferior en la que al estar el agua en condiciones subcríticas permite la eliminación de los sólidos no solubles en condiciones supercríticas.

Desde el punto de vista técnico las severas condiciones de operación producen graves problemas de corrosión. Por ello, la comunidad científica está realizando un gran esfuerzo de investigación para solventar dichos problemas, utilizando diferentes configuraciones de reactor o materiales de alta resistencia a la corrosión, como podemos comprobar en las patentes US 5.358.645; US 5.461.648; US 5.552.039; EP 0.689.868; US 5.545.337; La patente ES 2.108.627 propone un sistema de carcasa de pared refrigerada que proporciona unos reactores de menor coste, al no ser necesario que su carcasa presurizada soporte el ambiente oxidante y por encontrarse dicha carcasa a menor temperatura que la del proceso de oxidación.

Con objeto de optimizar la adición y puesta en contacto de las corrientes de entrada al sistema de reacción, existen una serie de patentes que se centran en diferentes técnicas de inyección de la alimentación y el oxidante. La patente WO 97/29050, propone un sistema de inyección con disposición concéntrica. En la parte central se inyecta una corriente de material combustible, rodeando a ésta, y actuando como de escudo frente al oxidante, la corriente del residuo a tratar y en la circunferencia exterior el oxidante. De esta manera se pretende que no se alcancen altas temperaturas puntuales que provocarían daños en el reactor, precipitaciones y otros perjuicios. La patente US 5.670.040 se centra en la protección de las paredes del reactor hidrotérmico para evitar precipitaciones y corrosiones. Otras patentes en las que se describen modificaciones en el sistema de inyección son: US 5.106.513, WO 97/05069, US 4.338.199, US 2.944.396. La patente US2003189012 propone la adición de oxígeno en diversos puntos del reactor, de modo que se consigue una mejor distribución del oxidante. De esta forma se obtiene una mejor distribución de temperaturas a lo largo del reactor, comenzando a menos de 250°C a la entrada del mismo y aumentando progresivamente a medida que la reacción exotérmica tiene lugar con las sucesivas adiciones de oxígeno, hasta llegar a temperaturas no superiores a 530°C.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención propone un sistema de oxidación hidrotérmica con capacidad de tratar residuos orgánicos acuosos (solubles o emulsionables en agua) y residuos orgánicos insolubles en agua. Para ello dispone de dos líneas independientes de alimentación en fase líquida, la primera de ellas está prevista para una fase acuosa (residuo soluble o emulsionable en agua), y la segunda permite la alimentación al reactor de una corriente líquida de residuo no soluble en agua (residuo oleoso o compuestos orgánicos insolubles en agua).

65

Los procesos de oxidación hidrotérmica convencionales permiten el tratamiento efectivo de residuos industriales, mayoritariamente orgánicos, que se presentan en fase acuosa, donde los contaminantes se encuentran disueltos, emulsionados o en forma de lodos. Sin embargo, no se contempla la posibilidad de inyectar directamente en el reactor un residuo de carácter insoluble en agua, tal como aceites o residuos de tipo oleoso. La inyección del residuo oleoso mediante una línea de alimentación independiente elimina los problemas asociados al bombeo de una mezcla bifásica y permite un mejor control de la adición de material combustible y, por tanto, de la estabilidad del proceso de oxidación.

Si el residuo es soluble en agua y posee poder calorífico suficiente para que el calor generado en la reacción permita operar en régimen autotérmico, se emplearía sólo la línea primera. El residuo acuoso se hace pasar por una bomba que eleva la presión a las condiciones de reacción supercríticas, y posteriormente pasa por un intercambiador de calor de tubos concéntricos en el que se precalentará con el efluente caliente de reacción. Una vez precalentado se introduce en el primer reactor donde se mezcla con la corriente de aire presurizado y precalentado, de tal manera que comienza la reacción de oxidación. Como esta reacción es muy exotérmica –dependiendo del poder calorífico del residuo y de su concentración- el calor producido se emplea para precalentar las alimentaciones de líquido y aire. En el caso de que el poder calorífico del residuo acuoso fuera insuficiente se podría inyectar por la segunda línea otro residuo orgánico que actuará como combustible e implementará el poder calorífico de la mezcla hasta alcanzar el valor de automantenimiento térmico.

Si el residuo no es soluble en agua (por ejemplo residuos de tipo oleoso), se emplea también la segunda de las líneas de alimentación líquida. Por la primera línea circula agua o preferiblemente un residuo acuoso con insuficiente poder calorífico presurizado y precalentado hasta las condiciones de operación, mientras que por la otra línea se bombea a la misma presión el residuo insoluble en agua (en un caudal comprendido entre 1 y 10% del caudal de la corriente acuosa) siendo introducido directamente, sin sufrir precalentamiento, en un dispositivo mezclador donde se pone en contacto con la corriente de agua en condiciones supercríticas, por lo que se obtiene una fase supercrítica en la cual la segunda corriente (de naturaleza oleosa) es completamente soluble. A continuación, se introduce el oxidante (la corriente de aire presurizada y precalentada), comenzando la reacción. De este modo, es posible llevar a cabo la oxidación de residuos industriales insolubles en agua para los cuales la tecnología de oxidación hidrotérmica convencional no es aplicable. Además, al ser posible bombear la corriente residual en ausencia de agua, reduce la potencia de la bomba de alta presión de dicha línea de alimentación, y es posible un mejor control de la carga orgánica alimentada al reactor. Por otro lado, en caso de sobrepresión y exceso de temperatura en el sistema, la detención de dicha alimentación por el sistema de control, mientras se mantiene la introducción de la corriente acuosa, favorece el restablecimiento de condiciones seguras, sin ser necesaria la parada total de la planta.

El sistema consta de tres reactores de tipo tubular conectados en serie, siendo la relación longitud/diámetro interno mayor de 200 para asegurar un régimen de flujo del tipo pistón. Los reactores están fabricados en aleación de acero resistente a la corrosión y están aislados térmicamente para operar en condiciones adiabáticas. Ellos poseen varios termopares que permiten el registro de la temperatura siguiendo y controlando la reacción. En las conexiones entre los reactores se disponen dispositivos de mezcla que permiten la inyección de corrientes acuosas de peróxido de hidrógeno, aunque pueden adicionarse otros aditivos, si se considera necesario en función del desarrollo de la reacción. De esta forma, a la entrada del segundo y del tercer reactor se puede inyectar una corriente no precalentada de peróxido de hidrógeno que actúa como generador de radicales libres que potencian la reacción de oxidación en el caso de que el residuo contenga materia refractaria a la oxidación, además de constituir una fuente adicional de oxígeno. Además, la adición de una corriente acuosa no precalentada favorece el control térmico del sistema, evitando en los puntos de adición una elevación brusca de la temperatura.

Para aprovechar la energía generada durante el proceso de oxidación, la planta de oxidación hidrotérmica dispone de intercambiadores de calor de tubos concéntricos que permiten precalentar la corriente acuosa de alimentación y la corriente de aire con el efluente final del reactor de oxidación. En estos intercambiadores, el efluente caliente final circula a través del tubo interior y los fluidos a ser calentados; la corriente de alimentación y el aire oxidante circulan a través del espacio anular entre el tubo interior y el tubo exterior. Los intercambiadores de calor están térmicamente aislados en su superficie exterior para evitar pérdidas de calor hacia el exterior. Para evacuar el posible exceso de calor de la corriente final y permitir su vertido, ésta se pasa por un intercambiador de calor de placas refrigerado por agua de red. Una vez fría la corriente se despresuriza a través de una válvula reguladora de presión y se conduce a un tanque separador gas-líquido. De dicho tanque la fase líquida sale por la parte inferior por gravedad y la fase gaseosa -el aire sobrante junto con los gases producidos en la oxidación- escapa por la parte superior. Ambas salidas cuentan con dispositivos de toma de muestra para permitir su análisis y monitorizar el alcance del tratamiento oxidativo.

Para el arranque de la reacción, la planta cuenta con unas resistencias eléctricas arrolladas a un tramo de la tubería por la que circula la fase acuosa, con un caudal entre un 10 y un 20 % del caudal de diseño, previamente a su entrada en el reactor. Este dispositivo permite su calentamiento hasta una temperatura de unos 400°C. La corriente acuosa caliente se mezcla con el caudal de aire suficiente para oxidar toda la materia orgánica presente, de tal manera que comience la reacción. A medida que la reacción tiene lugar y se produce liberación de calor, es posible

ir aumentando progresivamente los caudales de las corrientes líquidas y gaseosas, hasta que finalmente se puede trabajar a plena carga y desconectar la calefacción eléctrica.

5 La planta dispone de sensores de temperatura, presión, caudal de líquido y de aire y distintos sensores de nivel para los tanques de agua y residuo. Además los principales equipos permiten su control mediante autómatas: bombas de alimentación y de aditivos, compresor de aire y electroválvulas. Mediante el software de control desarrollado se puede registrar, monitorizar y controlar el proceso, de tal manera que el rendimiento de la oxidación sea máximo a la vez que se opera en altas condiciones de seguridad.

## 10 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

**Figura 1.-** Representa un esquema de un sistema de oxidación hidrotérmica de residuos orgánicos insolubles en agua, según la presente invención. A continuación se enumeran cada uno de los elementos que conforman el sistema:

- 15
1. Residuo (Corriente acuosa).
  2. Aire.
  3. Bomba de alta presión.
  4. Compresor.
  - 20 5. Intercambiador de calor.
  6. Resistencias eléctricas.
  7. Mezclador.
  8. Bomba de alta presión.
  9. Residuo insoluble en agua
  - 25 10. Primer reactor.
  11. Corriente acuosa de peróxido de hidrógeno.
  12. Bomba de alta presión.
  13. Interconexión entre tramos del reactor.
  14. Segundo reactor.
  - 30 15. Corriente acuosa de peróxido de hidrógeno.
  16. Bomba de alta presión.
  17. Interconexión entre tramos del reactor.
  18. Tercer reactor.
  19. Efluente oxidado.
  - 35 20. Dispositivo despresurizador y enfriador.
  21. Separador gas-líquido.
  22. Corriente gaseosa.
  23. Residuo depurado.

## 40 DESCRIPCIÓN DE UN EJEMPLO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Seguidamente se realiza una descripción de dos ejemplos de funcionamiento de la invención, haciendo referencia a la numeración adoptada en la figura.

45 **Ejemplo 1:** Residuo soluble o emulsionable en agua. La corriente constituida por dicho residuo (1) se presuriza a 250 bar mediante una bomba de alta presión (3) al caudal previamente fijado en función de la carga orgánica del residuo. Dicha corriente presurizada se hace pasar por un intercambiador de calor (5) en contracorriente con el efluente de la reacción (19) que circula a una temperatura entre 500 y 550°C, de tal manera que la alimentación alcance los 400°C. Si se trata del arranque de la reacción el precalentamiento se realizaría a través de unas resistencias eléctricas (6) que sólo se desconectarán una vez que la reacción de oxidación exotérmica genere el calor necesario para que el sistema se automantenga energéticamente. En el caso de que el poder calorífico de la corriente (1) fuera insuficiente para automantener la reacción existe la posibilidad de introducir mediante una bomba a alta presión (8) otra corriente (9) de un material fácilmente oxidable que actuaría como combustible adicional.

50 Antes de entrar en el primer reactor (10), las corrientes de alimentación (1 y 9) se introducen en un mezclador (7) para formar una fase homogénea. Posteriormente se inyectaría aire (2) presurizado a 250 bar mediante un compresor (4) y precalentado en el intercambiador de calor (5). La reacción de oxidación tendría lugar en los tres tramos de reactor (10, 14 y 18). Si fuera necesario se pueden adicionar dos corrientes acuosas de peróxido de hidrógeno (11 y 15) (u otros aditivos promotores de la oxidación) mediante las bombas de alta presión (12 y 16) en las interconexiones entre tramos del reactor (13 y 17). El efluente oxidado (19) una vez enfriado en el intercambiador

55 (5), se despresuriza y se enfría a temperatura ambiente mediante un dispositivo (20) que incluye un intercambiador de placas y una válvula reguladora de presión. Finalmente la corriente pasa por un separador gas-líquido (21), del que sale una corriente líquida consistente en el residuo depurado (23) y una corriente gaseosa (22) constituida por el aire sobrante y los gases de oxidación (fundamentalmente CO<sub>2</sub>).

60

**Ejemplo 2:** Residuo insoluble y no emulsionable en agua. La corriente constituida por agua pura o por un residuo soluble poco concentrado (1) se presuriza a 250 bar mediante una bomba (3) al caudal de diseño. La corriente presurizada se hace pasar por un intercambiador de calor (5) en contracorriente con el efluente de la reacción (19) que circula a alta temperatura, de tal manera que se alcancen los 400°C. Si se trata del arranque de la reacción el precalentamiento se realizaría a través de unas resistencias eléctricas (6) que una vez que la reacción de oxidación exotérmica tenga lugar se desconectaría. El residuo insoluble en agua (9) se presuriza a 250 bar y se bombea a través de una bomba de alta presión (8). Al estar en condiciones supercríticas, las corrientes de alimentación (1 y 9) se mezclan perfectamente en una única fase y entonces se inyecta el aire (2) presurizado por el compresor (4) y precalentado en un intercambiador de calor (5). El resto de pasos serían análogos a los descritos en el ejemplo 1.

Se ha construido una planta piloto con un diseño equivalente al de la figura 1 para la oxidación en condiciones supercríticas de residuos oleosos. La planta opera a 250 bar de presión y en un rango de temperaturas de 400 a 550 °C, permitiendo la operación con un caudal de hasta 20 kg/h de corriente líquida. El proceso ha sido probado satisfactoriamente con residuos solubles (aguas fenólicas y vinazas) y residuos oleosos (aceites de corte y fuel-oil).

## REIVINDICACIONES

1. Sistema para la oxidación hidrotérmica de residuos orgánicos insolubles en agua que comprende:

- 5 - tres reactores tubulares conectados en serie, con sistema de inyección de corrientes a la entrada y salida de cada uno de ellos  
 - un sistema de alimentación de una corriente acuosa mediante una bomba de alta presión de caudal regulable  
 - un sistema de alimentación de una corriente insoluble en agua mediante una bomba de alta presión de caudal regulable  
 10 - un sistema de alimentación de una corriente de aire mediante un compresor de alta presión de caudal regulable  
 - un sistema de alimentación de dos corrientes de peróxido de hidrógeno mediante una bomba de alta presión de caudal regulable  
 15 - un sistema de precalentamiento de la corriente acuosa mediante resistencias eléctricas para el arranque del proceso de oxidación  
 - un sistema de intercambiadores de calor de tubos concéntricos para el aprovechamiento del calor generado en los reactores  
 20 - un sistema de acondicionamiento del efluente final para su vertido mediante enfriamiento, despresurización y separación de fases gas y líquida.

2. Sistema para la oxidación hidrotérmica de residuos orgánicos insolubles en agua según reivindicación 1, caracterizado porque cada uno de los reactores tubulares que componen el sistema, presentan una relación longitud/diámetro interno mayor de 200, y están contruidos en aleación de acero resistente a la corrosión y aislados externamente para minimizar las pérdidas de calor.

3. Sistema para la oxidación hidrotérmica de residuos orgánicos insolubles en agua según reivindicación 1, caracterizado porque el sistema de alimentación de la corriente insoluble en agua permite introducir un residuo exento de agua, con caudal entre el 1 y el 10% del caudal correspondiente a la corriente acuosa, a 250 bar mediante una bomba de alta presión de caudal regulable.

4. Sistema de oxidación hidrotérmica de residuos orgánicos insolubles en agua según reivindicación 1, caracterizado porque los dispositivos de mezcla utilizados en el sistema de inyección a la entrada del segundo reactor y tercer reactor de una corriente de peróxido de hidrógeno, no precalentada, introducen la corriente de aditivo en dirección perpendicular a la corriente principal del sistema.

5. Sistema para la oxidación hidrotérmica de residuos orgánicos insolubles en agua según reivindicación 1, caracterizado porque el sistema de intercambiadores de calor de tubos concéntricos realiza el aprovechamiento energético mediante la circulación en contracorriente del efluente y la alimentación acuosa, permitiendo elevar al temperatura de la corriente acuosa desde temperatura ambiente hasta un mínimo de 400°C.

6. Sistema para la oxidación hidrotérmica de residuos orgánicos insolubles en agua según reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque el fluido calefactor del sistema de intercambiadores de tubos concéntricos circula por el tubo interior y el fluido a calentar circula por el espacio anular entre el tubo interior y el exterior, estando el intercambiador aislado térmicamente en su superficie exterior para maximizar el aprovechamiento energético.

7. Procedimiento para la oxidación hidrotérmica de residuos orgánicos insolubles en agua que, haciendo uso del sistema descrito en reivindicaciones 1 a 6, se caracteriza porque el residuo insoluble se mezcla, sin calentamiento previo, con la corriente de agua en condiciones supercríticas, antes de su introducción en el primer reactor, obteniéndose una alimentación perfectamente miscible, a la que posteriormente se adiciona la corriente de aire precalentado y a una presión de 250 bar.

8. Procedimiento para la oxidación hidrotérmica de residuos orgánicos insolubles en agua que, haciendo uso del sistema descrito en reivindicaciones 1 a 6, se caracteriza por un protocolo de arranque del sistema que inicia la operación con adición de caudales entre el 10 y el 20% del caudal máximo de diseño, siendo precalentada eléctricamente la corriente acuosa y a medida que la reacción va liberando calor se incrementan progresivamente todos los caudales de alimentación hasta alcanzar el régimen autotérmico a pleno funcionamiento, momento en el que se desconecta el precalentamiento eléctrico.

9. Procedimiento para la oxidación hidrotérmica de residuos orgánicos insolubles en agua que, haciendo uso del sistema descrito en las reivindicaciones 1 a 6, está caracterizado por estar equipado con dispositivos de mezclado entre cada dos secciones del reactor permitiendo la posibilidad de inyectar corrientes de peróxido de hidrógeno en dos puntos intermedios del reactor, corrientes que actúan como una fuente adicional de oxígeno y un generador de radicales libres, tal que la reacción de oxidación es potenciada en el caso de que el residuo sea especialmente resistente a la oxidación.

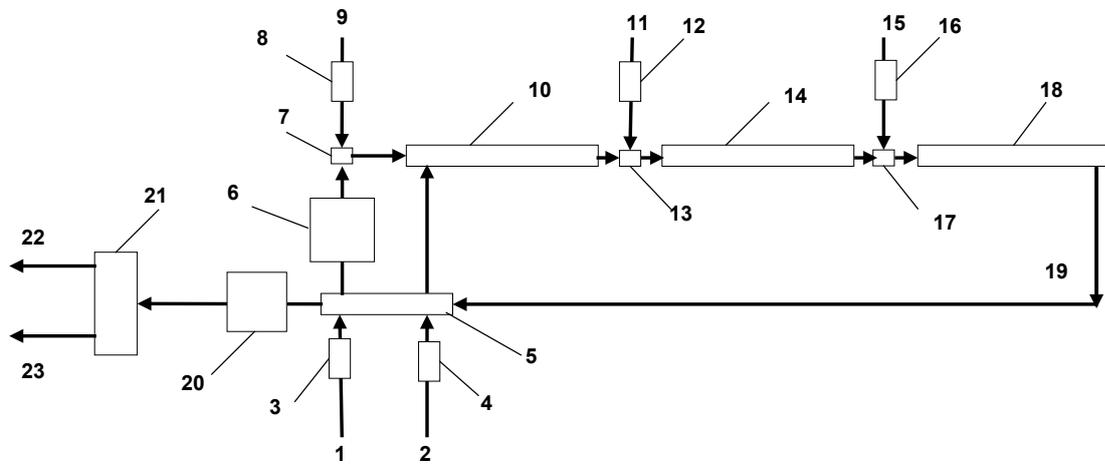


FIG. I