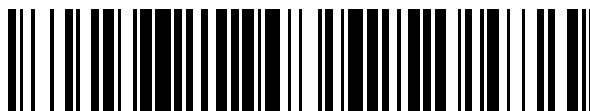


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 674**

51 Int. Cl.:

B01J 19/00 (2006.01)

C02F 1/74 (2006.01)

C02F 11/08 (2006.01)

D21C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01989635 .6**

96 Fecha de presentación: **18.12.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1345684**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.09.2003**

54 Título: **Perfeccionamiento de los procedimientos de oxidación por transferencia de oxígeno al interior de un medio líquido en un reactor a presión**

30 Prioridad:
20.12.2000 FR 0016671

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.06.2012

73 Titular/es:
**L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE
75, QUAI D'ORSAY
75007 PARIS, FR**

72 Inventor/es:
**CAMPO, Philippe;
MUGUET, Michel y
BERTHIER, Nadège**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

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).

ES 2 383 674 T3

DESCRIPCIÓN

Perfeccionamiento de los procedimientos de oxidación por transferencia de oxígeno al interior de un medio líquido en un reactor a presión

5 La presente invención tiene por objeto un perfeccionamiento de los procedimientos de oxidación por transferencia de oxígeno al interior de un medio líquido en un reactor a presión.

10 Más particularmente, tiene por objeto un procedimiento de oxidación, con la ayuda de un gas de oxidación, de un líquido contenido en un reactor que presenta un volumen cerrado, que comprende al menos un medio de introducción del gas en el reactor y al menos un medio de introducción del líquido en el reactor, al menos un medio de evacuación del líquido, al menos un medio de evacuación del gas; procedimiento en el que el líquido contiene los compuestos a oxidar y el gas de oxidación contiene el oxígeno, el líquido y el gas de oxidación se introducen en el reactor en cantidades tales que se forma un cielo gaseoso por encima del líquido contenido en el reactor, se realiza una purga del cielo gaseoso.

15 La invención se aplica muy particularmente a los procedimientos que ponen en práctica una transferencia de oxígeno al interior de un medio líquido con vistas a oxidar los compuestos orgánicos y/o minerales, disueltos y/o en suspensión y/o dispersados en este medio líquido.

Se citará en particular:

- los procedimientos de oxidación por vía húmeda utilizados en particular en el ambiente, para oxidar especialmente los sulfuros contenidos en los efluentes industriales y tratar, por ejemplo, las sosas usadas de refinería,
- 20 - los procedimientos de oxidación parcial o total de lejías papeleras,
- los procedimientos de oxidación puestos en práctica en el campo técnico de la hidrometalurgia, por ejemplo los procedimientos de oxidación de sulfuros metálicos,
- 25 - los procedimientos de síntesis química que ponen en práctica al menos una etapa de oxidación. Se puede tratar además de procedimientos de oxidación de productos minerales, por ejemplo de sales ferrosas (sulfatos o cloruros) en sales férricas para la preparación de agentes floculantes especialmente o la oxidación de diferentes compuestos orgánicos.

Se observa un crecimiento importante de la utilización de oxígeno en numerosos campos técnicos industriales, especialmente en el campo técnico de la industria papelera, y en particular en las fábricas de pasta de papel de tipo kraft.

30 En efecto, no solamente el tamaño de las fábricas aumenta sino también las aplicaciones del oxígeno son cada vez más numerosas; se puede citar por ejemplo, en el campo técnico papelerero, la utilización de oxígeno para la deslignificación, la etapa de extracción alcalina, el dopado de los hornos de cal, el tratamiento de efluentes, la oxidación de lejías y, más recientemente, la producción de ozono.

35 Las necesidades de oxígeno van en aumento, siendo cada vez más corriente, especialmente por razones económicas, producir el oxígeno en el mismo emplazamiento de su utilización, recurriendo para ello a sistemas de autoproducción, por ejemplo de tipo PSA (la abreviatura PSA corresponde a "Pressure Swing Adsorption") o VSA (la abreviatura VSA corresponde a "Vacuum Swing Adsorption"). Estos dos tipos de procedimiento consisten en hacer pasar aire sobre una columna de adsorbentes, por ejemplo de tipo zeolita. El nitrógeno es fijado preferentemente por el adsorbente y se puede recuperar un gas rico en oxígeno de esta manera en la salida de la columna; siendo posible a continuación regenerar el adsorbente por aplicación de una ligera depresión en la columna. Utilizando como mínimo dos columnas en paralelo con fases de ciclos de adsorción y desadsorción, es posible suministrar en continuo un gas oxígeno rico en oxígeno.

40 Tales instalaciones suministran un gas oxígeno suficientemente puro, que contiene generalmente del 90 al 98% de oxígeno, compatible con la mayor parte de las aplicaciones tradicionales de la industria, en particular con la mayor parte de las aplicaciones tradicionales de la industria papelera. Un cierto número de procedimientos no necesitan más que algunas regulaciones o modificaciones, especialmente un simple aumento de caudal gaseoso, cuando se recurre a este tipo de gas oxígeno; la presencia de impurezas gaseosas, en particular nitrógeno y argón (gases no oxidantes, inertes), no perturba, en efecto, dichos procedimientos.

50 En cambio, no se podría decir lo mismo necesariamente durante procedimientos de oxidación cuyo principio de funcionamiento se basa en un consumo casi total del gas de oxidación introducido en un reactor que trabaja a presión constante y en los que la presencia de gases inertes disminuye la presión parcial de oxígeno en el gas en unas proporciones que dependen del porcentaje de dichos gases inertes, denominados asimismo inertes, en el gas utilizado para realizar la oxidación. Esta bajada de la presión parcial de oxígeno es perjudicial para el desarrollo de la

reacción y hace necesario una purga del cielo gaseoso. El término cielo gaseoso se utiliza indiferentemente para designar el espacio situado por encima de la fase líquida en el reactor y el gas contenido en dicho espacio; el contexto permite, sin ambigüedad, que el experto en la técnica conozca el significado a conceder a este término cuando resulta necesaria la distinción. Cuando el gas de oxidación es oxígeno puro, es posible preservar esta presión parcial y realizar, por lo tanto, la oxidación de la sustancia a oxidar contenida en la fase líquida. Cuando este gas no es oxígeno puro, no se podría decir lo mismo, y el cielo gaseoso se enriquece de inertes, disminuyendo entonces la velocidad de oxidación.

De manera general, en la técnica anterior, cuando se utiliza un gas de oxidación que contiene inertes para la oxidación de sustancias contenidas en un medio líquido por transferencia de este gas al interior de dicho medio, se prevé purgar el cielo gaseoso.

Es así como, se describe un reactor agitado usual ("Stirred Tank Reactor" o STR) en el artículo de M. Lawrence M. Litz, en CEP, noviembre de 1985, páginas 36 a 39, titulado: "A Novel Gas-Liquid Stirred Tank Reactor". En el interior de dicho reactor agitado, la distribución de los gases se asegura generalmente por un toro perforado que está colocado en la base del reactor, por debajo del agitador mecánico concebido, en principio, de manera que disperse el gas en la totalidad del medio de reacción. Este tipo de reactor permite obtener unos coeficientes de transferencia elevados y asegura por ello una mezcla eficaz gas-líquido que prevé una simple evacuación en caso de presencia de gas diluyente.

Se conoce asimismo del documento WO-A-99/04088, un procedimiento de oxidación de lejías blancas o negras puesto en práctica a presión, a alta temperatura, en un reactor agitado que está equipado con un agitador de múltiples paletas, que permite una mezcla gas/líquido, axial y radial. Aguas abajo de dicho reactor, está dispuesto un separador gas/líquido destinado a separar el gas no disuelto de la lejía oxidada.

Se conoce asimismo del documento WO-A-96/13463, un procedimiento de oxidación de efluentes, en un reactor no usual, en presencia de un catalizador heterogéneo, que interviene en la fase gaseosa, dispuesta por encima de la fase líquida. El líquido es agitado, en un bucle de recirculación, por medio de una bomba exterior. Un mezclador en línea, dispuesto en el bucle de recirculación, mezcla íntimamente el gas con la fase líquida. La fase gaseosa se evacúa por una canalización.

Por otra parte, se conoce de los documentos US-A-4.328.175 y US-A-4.454.077, unos reactores equipados con un medio de mezcla gas/líquido de flujo descendente, constituido por una turbina helicoidal que crea un vórtice en la superficie de la fase líquida. El gas se inyecta en el cielo gaseoso del reactor y es arrastrado, mezclado con el líquido por efecto del vórtice, al interior de la fase líquida. El caudal de bombeo creado mediante la hélice permite dispersar la mezcla gas/líquido en el conjunto del volumen del reactor. Dichos reactores están equipados con medios de purga.

Sin embargo, ninguno de los procedimientos de la técnica anterior propone un modo de purga específicamente adaptado al procedimiento de oxidación puesto en práctica. En la actualidad, no se conoce ningún medio simple de proceder a la purga del cielo gaseoso de un reactor de forma controlada para garantizar los comportamientos buscados de oxidación y consumo de oxígeno durante todo el procedimiento puesto en práctica. Una purga insuficiente del cielo gaseoso, que conduce a una disminución excesiva de la presión parcial de oxígeno, tiene el riesgo de ralentizar, incluso de interrumpir, la reacción de oxidación puesta en práctica; una purga demasiado importante del cielo gaseoso elimina, por cierto, una cantidad más importante de gases inertes, preservando de esta manera, por cierto, una cierta oxidación, pero conduce a un consumo de oxígeno excesivo y es perjudicial por ello para el ahorro del procedimiento. El procedimiento de la invención resuelve de manera particularmente ventajosa el problema de mantener el contenido de oxígeno en el cielo gaseoso en un reactor que funciona a presión, procediendo en continuo con una purga de caudal variable controlada en dicho cielo gaseoso.

La invención propone en especial un modo particularmente simple de control y regulación del caudal de purga en un reactor que funciona a presión constante. El objeto de la invención se describe en el texto de la reivindicación independiente 1. Otras características técnicas de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes 2 a 6.

La invención se aplica a todos los casos en los que la reacción de oxidación se realiza utilizando un gas de oxidación que contiene, además del oxígeno, que es el gas oxidante, unos gases inertes frente a la reacción de oxidación. Dicho gas de oxidación -que se denominará indiferentemente gas de oxidación o gas oxígeno- podrá comprender proporciones variables de oxígeno y de gases inertes, en particular proporciones de oxígeno que pueden variar del 90 al 98%.

De esta manera, la invención propone, en el caso de utilización de un gas oxígeno para la oxidación en un reactor cerrado de compuestos contenidos en un medio líquido por transferencia de este gas al interior del medio líquido, un procedimiento que pone en práctica un modo de purga particularmente adaptado del cielo gaseoso; se aplica en especial a los procedimientos en los que la introducción del gas oxígeno en el reactor está controlada por un regulador de presión.

En tales procedimientos, la introducción de oxígeno se hace automáticamente, no dependiendo más que de su consumo, es decir, del avance de la reacción, el cual es función de las características cinéticas del sistema. El oxígeno introducido corresponde únicamente al oxígeno consumido, con un estricto respeto de la estequiometría de la reacción.

5 Cuando se reemplaza el oxígeno puro por un gas oxígeno, llega a ser necesario, como se ha expuesto anteriormente, purgar los gases inertes, siendo lo ideal, evidentemente, no eliminar más que la cantidad de gases inertes presentes en el reactor con el oxígeno pero, se comprende fácilmente que, cualquiera que sea el reactor y, en particular, en un reactor perfectamente agitado provisto de una recirculación de gases, una parte del gas oxidante, en este caso oxígeno, será eliminada con los gases inertes.

10 Un objetivo de la presente invención es minimizar las pérdidas de oxígeno durante el procedimiento.

Otro objetivo de la presente invención es permitir el desarrollo ininterrumpido de la reacción puesta en práctica.

15 Para un cierto número de reacciones de oxidación, la presión parcial de oxígeno en el cielo gaseoso influye directa y/o indirectamente en el avance de la reacción. La presión parcial influye de manera especialmente directa en el avance de las reacciones para las que la transferencia gas-líquido desempeña una función esencial en el desarrollo de la reacción.

Por otra parte, la presión parcial de oxígeno influye indirectamente en el caso, por ejemplo, de reacciones exotérmicas para las que un aumento de la transferencia de oxígeno permite que la energía de la reacción se libere en un tiempo más corto, lo que permite trabajar a una temperatura más elevada sin aportación de energía exterior.

20 De esta manera, la invención consiste en proceder en continuo con una purga de caudal variable controlado del cielo gaseoso de forma que se mantiene una presión parcial predeterminada de oxígeno en dicho cielo, estando predeterminado el valor de la presión parcial de tal modo que conduce a la tasa de oxidación que se desea conseguir en las condiciones del procedimiento.

25 En efecto, en función del tipo de compuestos a oxidar, y en función de las condiciones operativas, en particular en función de la presión parcial del gas oxidante, es posible influir sobre el desarrollo de la reacción, y especialmente sobre el porcentaje de compuestos que han reaccionado, así como sobre el grado de oxidación de los compuestos oxidados obtenidos. Este aspecto del procedimiento de la invención se ilustrará con más detalle en la descripción que sigue, especialmente a través de ejemplos de puesta en práctica de la invención. A título ilustrativo, en el caso de compuestos de azufre, serán especialmente interesantes las diferentes tasas de conversión realizables de los sulfuros en tiosulfatos y sulfatos.

30 De este modo, dentro del alcance de la presente invención, se ha puesto en evidencia que es posible gestionar la tasa de purga del gas contenido en el cielo gaseoso de forma que se tenga una presión parcial predeterminada de oxígeno en dicho gas correspondiente a la tasa de oxidación que se desea conseguir en las condiciones del procedimiento.

35 Más precisamente, de acuerdo con sus características esenciales, el procedimiento según la invención está caracterizado porque:

- la purga del cielo gaseoso asegura una presión parcial predeterminada de oxígeno en dicho cielo, correspondiendo el valor de dicha presión parcial a la tasa de oxidación deseada de dichos compuestos;

40 - se introduce en continuo el gas de oxidación, que contiene del 90 al 98% de oxígeno, en el reactor, siendo gestionado el caudal de introducción de dicho gas de tal modo que la presión de gas en el cielo del reactor sea sensiblemente constante. Por lo tanto, la invención se aplica a todos los procedimientos de oxidación por transferencia de un gas oxígeno en un reactor que funciona a presión constante.

45 Como se ha expuesto anteriormente, la presión parcial de oxígeno en el cielo del reactor influye directa o indirectamente en el avance de la reacción. Al estar controlada la introducción del gas de oxidación de tal modo que la presión en el cielo gaseoso se mantenga constante, la invención proporciona diferentes medios que permiten mantener una presión parcial de oxígeno predeterminada correspondiente a la tasa de oxidación deseada de las sustancias en las condiciones del procedimiento.

50 En efecto, para una misma presión en el reactor, la presencia de un porcentaje de gases inertes en el gas utilizado para realizar la oxidación modifica la presión parcial del oxígeno disponible en el cielo gaseoso. En el mejor de los casos, dicha presión puede ser igual a la presión parcial de oxígeno en el gas introducido en el reactor, disminuida en la presión del vapor de agua a la temperatura de reacción. El mantenimiento de un valor constante de la presión parcial de oxígeno necesita, de todas formas, la realización de una purga.

Para un reactor determinado y para unas condiciones determinadas del procedimiento, la presión parcial de oxígeno disponible depende del caudal de purga impuesto en el cielo del reactor.

Un buen conocimiento de la reacción o reacciones puestas en juego en el procedimiento permite definir la presión parcial de oxígeno necesaria para llevar a cabo dicho procedimiento.

Para un reactor dado, que posee las características de transferencia dadas, y para una reacción determinada, una tasa de purga adecuada permite establecer la presión parcial de oxígeno deseada en el cielo gaseoso del reactor.

5 Como resulta de la exposición que sigue, la invención propone, para mantener en el cielo gaseoso una presión parcial de oxígeno predeterminada correspondiente a la tasa de oxidación deseada de los compuestos a oxidar en las condiciones del procedimiento, controlar el caudal de purga de forma que represente una fracción predeterminada del caudal de entrada del gas de oxidación en el reactor.

10 Para un reactor dado, y para unas condiciones dadas de presión, de temperatura y de tiempo de permanencia del líquido en el reactor, se realimenta el caudal de la purga en una medida del caudal de introducción del gas de oxidación, de forma que el caudal de purga represente una fracción predeterminada k de dicho caudal de introducción del gas de oxidación en el reactor.

15 En efecto, cuando se aplica un modo de funcionamiento a presión constante al reactor, el caudal de gas introducido (o gas entrante) se adapta automáticamente al consumo de oxígeno; lo que está unido a las variaciones de caudal del líquido y a la concentración en compuestos a oxidar contenidos en dicho líquido -esto en la medida en que las cantidades de gas introducido se mantienen sin llegar a la capacidad de transferencia del reactor.

20 Sin embargo, el sistema puede tener que hacer frente a variaciones de concentración de oxígeno en el gas entrante y/o a variaciones de caudal del líquido que contiene las sustancias a oxidar, un medio de control del caudal de los fluidos que entran en el reactor, lo que permite asegurar que la relación de los caudales de entrada del gas y del líquido se mantiene sensiblemente constante para asegurar la buena evolución del procedimiento.

25 En efecto, para una reacción determinada, las relaciones de caudales de gas de oxidación y de líquido entrantes en el reactor se deben mantener comprendidas entre valores definidos. Por consiguiente, la comparación de los caudales de gas de oxidación y de líquido entrantes permite verificar esta relación y aportar, si es necesario, una corrección del caudal de purga, por ejemplo mediante una mayor apertura de la válvula de purga durante un tiempo definido.

En esta situación, k , que es igual a la relación entre el caudal de purga y el caudal del gas de oxidación que entra en el reactor (k se denomina asimismo tasa de purga), se puede determinar por cálculo, si se tiene el conocimiento del conjunto de datos cinéticos de las reacciones y del coeficiente de transferencia del reactor, o experimentalmente.

30 Las condiciones operativas están definidas para un reactor, una temperatura, un tiempo de permanencia, una composición de líquido a oxidar, una concentración de oxígeno en el gas de oxidación y una presión de funcionamiento dados, asegurándose de que el caudal de gas de oxidación que entra en el reactor debe ser siempre inferior al caudal de gas que puede ser transferido por dicho reactor. Se ha de notar, sin embargo, que si esta condición es obligatoria para la determinación de k por el cálculo, es menos importante, sin embargo, para la determinación experimental. En efecto, el valor encontrado experimentalmente siempre se podrá utilizar si no se aleja de las condiciones de funcionamiento en las que el mismo ha sido encontrado.

La predeterminación experimental de k se podrá realizar especialmente de la siguiente manera:

se instalan dos caudalímetros, un primero que permite la medición del caudal del gas de oxidación (Q_{entrada}) y un segundo que permite la medición del caudal del gas de purga (Q_{purga}),

40 estando establecidas las condiciones del tratamiento de oxidación, se realiza la reacción de oxidación con un caudal de purga, como mínimo igual al caudal de los gases inertes que entran en el reactor, aumentado en un porcentaje reducido de oxígeno (valor calculado de gas seco). En general, dicho porcentaje reducido representa, como mínimo, aproximadamente el 5% del caudal de oxígeno entrante, esto para no bloquear el sistema.

Estando estabilizadas las condiciones, se mide la concentración de oxígeno en el gas de purga, medida realizada sobre el gas enfriado y seco.

45 Conociendo la temperatura en el reactor y, por lo tanto, la presión parcial de agua, y conociendo la presión en el reactor, así como los contenidos en oxígeno y en gases inertes del gas de purga, es posible determinar la presión parcial de oxígeno en el reactor.

Dicha presión (P_{O_2}) es igual al porcentaje de oxígeno en la purga multiplicado por la presión en el reactor.

50 En función de la presión parcial de oxígeno deseada, se aumenta o se disminuye la apertura de la válvula de purga, o por consiguiente, la tasa k de purga, que es igual a la relación entre el caudal de purga (Q_{purga}) y el caudal de gas de oxidación entrante (Q_{entrada}), es decir:

$Q_{\text{purga}} = Q_{\text{entrada}} * k$ (léase: caudal de purga = producto del caudal de gas de oxidación entrante por la tasa de purga)

Siempre en esta situación, según otro modo de realización, k se puede predeterminar por el cálculo a partir de la capacidad de transferencia del reactor y de dicha presión parcial de oxígeno deseada en el cielo de dicho reactor, correspondiente a la tasa de oxidación deseada de los compuestos a oxidar.

Como resulta de la exposición que sigue, este modo de realización es fácil de poner en práctica.

- 5 Se necesita conocer la capacidad de transferencia del reactor, cuya capacidad se mide según las condiciones estándares conocidas por el experto en la técnica. La capacidad de transferencia se puede expresar en moles de gas transferidos por litro de volumen de reacción y por segundo (mol/l/s).

A la presión parcial de oxígeno P_{O_2} definida y deseada en el reactor, la corresponde un porcentaje de oxígeno y de gases inertes en el gas de purga.

- 10 La presión parcial de oxígeno definida es directamente proporcional al porcentaje de oxígeno en el gas de purga.

El porcentaje de oxígeno está dado, para un gas seco (prescindiendo de la presión del vapor de agua durante la medición).

k es igual a la relación: caudal de purga/caudal de gas de oxidación entrante, $k = Q_{\text{purga}}/Q_{\text{entrada}}$.

- 15 k es igual asimismo a la relación: concentración de gases inertes en el gas entrante en el reactor/concentración de gases inertes en el gas de purga (expresadas en %).

En efecto, para que el balance másico de los gases inertes sea correcto, es preciso que:

$$Q_{\text{purga}} * \% \text{ inertes en la purga} = Q_{\text{entrada}} * \% \text{ inertes en el gas entrante.}$$

Se puede concluir que:

$$k = \% \text{ inertes en el gas entrante} / \% \text{ inertes en la purga.}$$

- 20 Los resultados son válidos, evidentemente, únicamente para valores de k inferiores o iguales a 1.

Por lo tanto, el caudal de purga es:

$$Q_{\text{purga}} = k * Q_{\text{entrada}}$$

$$Q_{\text{purga}} = (\% \text{ inertes en gas entrante} / \% \text{ inertes en purga}) * Q_{\text{entrada}}$$

- 25 Por otra parte, designando por V el volumen nominal de gas de oxidación necesario para conseguir una cierta tasa de oxidación buscada de un litro de líquido y por $Q_{\text{líquido}}$ el caudal de entrada de dicho líquido.

$$\text{Se tiene: } Q_{\text{entrada}} = V * Q_{\text{líquido}}$$

- 30 Se comprende entonces que el sistema de purga se puede gestionar manteniendo el valor k en el valor predeterminado por el cálculo o predeterminado experimentalmente, como se ha expuesto en lo anterior, pero, además, de manera ventajosa, se supervisará la relación $Q_{\text{entrada}}/Q_{\text{líquido}}$ y se intervendrá sobre el caudal de purga en cuanto dicha relación se separe de los valores utilizados para la predeterminación del valor de k.

Por lo tanto, y siempre según el procedimiento, de forma ventajosa, se modifica temporalmente el caudal de purga cuando la relación de los caudales de gas de oxidación introducido y de líquido introducido en el reactor se encuentra fuera de una horquilla predeterminada que delimita el valor de la relación de los caudales de gas de oxidación y líquido introducidos (entrantes) que se utilizan para la determinación del valor de k.

- 35 De manera general, el procedimiento de la invención puede aplicarse a todos los procedimientos de oxidación de sustancias en solución, en suspensión o en dispersión en un medio líquido, por transferencia en dicho medio líquido de un gas oxígeno utilizado en un reactor que trabaja a presión constante.

El procedimiento de la invención se aplica ventajosamente a los casos para los que la presión en el reactor está comprendida entre 1,5 y 300 bares absolutos, preferentemente entre 3 y 100 bares.

- 40 El procedimiento según la invención se aplica ventajosamente al caso en el que la temperatura a la que se efectúa la reacción de oxidación está comprendida en una amplia gama, en particular entre -50 y 300°C, preferentemente entre 20 y 150°C.

Se señalará igualmente que la composición del gas oxígeno entrante en el reactor puede variar, asimismo, en una amplia gama.

- 45 El procedimiento se aplica muy particularmente a los casos en los que se utiliza como gas oxígeno un gas que sale de un procedimiento de tipo VSA o PSA, es decir, un gas que contiene generalmente del 90 al 98% de oxígeno. El

procedimiento se aplica igualmente a los casos en los que el gas oxígeno es un gas denominado "gas off", recuperado a la salida de una etapa de ozonización.

El gas oxígeno inyectado en el reactor contiene más preferentemente del 90 al 98% de oxígeno. El resto del gas está constituido por gases inertes frente a la reacción de oxidación, en particular nitrógeno o argón.

- 5 El procedimiento de la invención se puede poner en práctica en cualquier tipo de reactor susceptible de trabajar a presión constante.

Preferentemente, el reactor está provisto de medios que permiten la transferencia del gas al interior del líquido.

- 10 Dos tipos de dispositivo son particularmente ventajosos para la puesta en práctica del procedimiento de la invención. De este modo, de manera ventajosa, el procedimiento de la invención está caracterizado porque la transferencia del gas al interior del líquido está asegurada por una turbina autoaspirante, tal como se representa en el esquema de la figura 1. Según otro modo de realización, el procedimiento de la invención está caracterizado porque el reactor está provisto de un bucle de recirculación del líquido que comprende un hidroeyector, que asegura dicha transferencia del gas al interior del líquido. En el esquema de la figura 2 se representa un dispositivo de puesta en práctica de esta variante.

- 15 Más precisamente, la figura 1 representa un reactor 1 provisto de un dispositivo de agitación 2, y de medios de calentamiento o enfriamiento clásicos no representados.

- 20 El gas oxígeno llega al reactor a través de la tubería 4 y de un toro de inyección 11 colocado por debajo de la turbina, como se ha indicado en la figura 1. Otra posibilidad consistiría en introducir el gas en el cielo gaseoso. El líquido que contiene las sustancias a oxidar entra en el reactor por la tubería 5. La tubería 6 permite realizar la purga del cielo gaseoso. Dicha tubería está provista de medios de enfriamiento 7, estando asegurado el enfriamiento, por ejemplo, mediante una circulación de agua. La válvula 8 permite regular el caudal de purga. La apertura de dicha válvula está realimentada, a la vez, con la medición del caudal de llegada del gas oxígeno realizada por mediación del caudalímetro 9 colocado sobre la canalización 4, y con la medición del caudal de entrada del medio líquido que contiene las sustancias a oxidar, realizada por mediación del caudalímetro 10 colocado sobre la canalización 5.

- 25 El líquido oxidado sale por la canalización 12. Su caudal está controlado mediante la válvula 13, cuya apertura está regulada por mediación de una sonda de nivel 14.

Las diferentes realimentaciones están materializadas mediante líneas de puntos en la figura 1.

La figura 2 representa otro dispositivo que se puede utilizar para la puesta en práctica de la invención.

- 30 En el dispositivo esquematizado de la figura 2, un bucle de recirculación provisto de un hidroeyector 25 y de una bomba, no representada, permite hacer circular el líquido durante la etapa de oxidación.

- 35 El líquido se introduce en el reactor 20 a través de la canalización 21. El gas oxígeno entra en el reactor a través de la canalización 22. En la figura 2, la introducción de gas oxígeno se realiza directamente en el bucle de recirculación, al nivel del hidroeyector, lo que constituye un modo de realización ventajoso. Sin embargo, sería posible igualmente introducir el gas oxígeno en el cielo gaseoso del reactor al nivel del hidroeyector. La purga se puede realizar a través de la canalización 23. El líquido oxidado se transvasa a través de la canalización 24.

El bucle de recirculación permite la agitación del líquido por mediación del hidroeyector. Permite reciclar el gas y asegurar la transferencia del gas en el líquido.

- 40 En este dispositivo, como en el dispositivo precedente, la purga se realiza realimentando la válvula de salida del gas de purga con la medición del caudal de entrada del gas oxígeno y del caudal de entrada del medio líquido que contiene las sustancias a oxidar.

El procedimiento de la invención es aplicable a cualquier medio líquido que contiene sustancias a oxidar que están en solución, en suspensión o en dispersión en dicho medio.

Se aplica a cualquiera de las reacciones de oxidación que utilizan un gas oxígeno transferido a un medio líquido en el interior de un reactor. Se citará en particular:

- 45 - los procedimientos de oxidación por vía húmeda utilizados en particular en el ambiente, para oxidar especialmente los sulfuros contenidos en los efluentes industriales y tratar, por ejemplo, las sosas usadas de refinería,
- los procedimientos de oxidación parcial o total de lejías papeleras,
- 50 - los procedimientos de oxidación puestos en práctica en el campo técnico de la hidrometalurgia, por ejemplo los procedimientos de oxidación de sulfuros metálicos,

- los procedimientos de síntesis química que utilizan al menos una etapa de oxidación. Se puede tratar además de procedimientos de oxidación de productos minerales, por ejemplo de sales ferrosas (sulfatos o cloruros) en sales férricas para la preparación de agentes floculantes especialmente o la oxidación de diferentes compuestos orgánicos,

5 - los procedimientos de oxidación por vía húmeda utilizados en particular en el ambiente, por ejemplo para la oxidación de flujos usados de refinería,

- los procedimientos de oxidación en hidrometalurgia, por ejemplo para la oxidación de sulfuros metálicos,

10 - los procedimientos de oxidación utilizados, en particular en síntesis química. Se puede tratar tanto de la oxidación de productos minerales, por ejemplo la oxidación de sulfato o de cloruro ferroso en sal férrica correspondiente para la preparación de agentes floculantes, como de la oxidación de diferentes compuestos orgánicos.

El procedimiento de la invención está particularmente adaptado, de modo adecuado, a la oxidación de lejías papeleras. Es este tipo de reacción el que se presenta en el ejemplo que sigue, dado a título puramente ilustrativo y no limitativo de la invención.

15 **EJEMPLO:** Oxidación de los sulfuros contenidos en una lejía blanca papelerera

1 - Principio del procedimiento

a) Determinación de V_o , volumen de gas oxígeno (de oxidación) necesario para la reacción de oxidación (en ausencia de purga).

20 El volumen V_o de gas oxígeno, necesario para conseguir la tasa de oxidación deseada en el caso del ejemplo tratado en esta ocasión, se expresa por litro de lejía y se puede determinar de la manera siguiente:

$$V_o = (c/M) * 22,4 * y * x$$

c: concentración de sulfuro en la lejía en g/l,

M: masa molar del azufre,

y: 1 + tasa de compuestos inertes (N_2 , Ar) en el gas oxígeno entrante,

25 x: 1 + tasa de conversión en sulfato deseado en la lejía oxidada.

b) Determinación experimental de la tasa de purga k

Para diferentes presiones parciales de oxígeno y para el reactor utilizado, se han determinado experimentalmente las diferentes tasas de conversión de los sulfuros en tiosulfato y sulfato.

30 Asimismo experimentalmente, se ha procedido a la determinación de la tasa de purga necesaria para una presión parcial de oxígeno deseada, k, que representa un cierto porcentaje del caudal de gas entrante en el reactor; este porcentaje k, como se ha indicado anteriormente en la descripción, se puede determinar experimentalmente o calcular.

El volumen de gas necesario por litro de lejía es, por lo tanto, igual a

$$V = V_o + V_o * k$$

35 c) Gestión del procedimiento

Como se ha descrito anteriormente, el seguimiento de la relación entre el caudal del gas oxígeno entrante y el caudal del medio líquido entrante permite asegurar el buen funcionamiento del procedimiento. Las acciones correctoras sobre la purga se pueden establecer en caso de desviación respecto al valor definido.

40 2 - Aplicación en el caso de la oxidación de una lejía blanca con un gas procedente de un VSA que contiene un 7% de inertes.

a) Determinación de V_o

Para un gas oxígeno que contiene un 7% de gases inertes, una concentración inicial de sulfuro de 20 g/l, una tasa de sulfatos deseada en la lejía oxidada del 80% (tasa de conversión), una presión parcial de oxígeno de 5,3 bares (determinada experimentalmente), una presión total de 10 bares, se tienen los parámetros siguientes:

45 c=20

M=32

$y = 1 + 0,07 = 1,07$ (7% de inertes en el gas de entrada)

$x = 1 + 0,8 = 1,8$ (para un 80% de sulfato)

Sea un consumo de gas oxígeno de:

5 $V_{o\text{ gas}} = (20/32) * 22,4 * 1,07 * 1,8 = 27,0$ NI/litro de gas oxígeno al 93% por litro de lejía.

b) Determinación de la tasa de purga k

En el presente caso, se tiene:

- Porcentaje de inertes en el gas de entrada = 7%.

- Presión parcial de oxígeno necesaria para conseguir las condiciones buscadas igual a 5,3 bares.

10 - Temperatura de reacción de 100°C, es decir, 1 bar de presión de vapor de agua.

- Presión total de 10 bares,

- Es decir, presión de gas en el reactor (= presión total - presión del vapor de agua) = 10 - 1 = 9 bares, de donde:

15 - Porcentaje de oxígeno en el gas de purga = (presión parcial de oxígeno deseado P_{O_2} / presión de los gases en el reactor)*100 = (5,3/9)*100 = 58,9%, de donde

- % inertes (purga) = 100 - 58,9 = 41,1%.

Por lo tanto, el factor k es igual, en las condiciones anteriores, a:

$k = \% \text{ inertes (entrada)} / \% \text{ inertes (purga)} = 7/41,1 = 0,17$.

20 Por lo tanto, se asegura así que aplicando el procedimiento de la invención, se regulará, en el presente caso, el caudal de purga en un valor del 17% del caudal de entrada de gas oxígeno de forma que se mantiene la presión parcial de oxígeno deseada en el reactor.

Por otra parte, el volumen V de gas necesario por litro de lejía es:

$V = V_o + V_o k = 27 + 27 * 0,17 = 31,6$ NI/l de gas oxígeno

c) Control

25 La válvula de purga se mantiene abierta de tal manera que el caudal de purga sea igual al 17% del caudal del gas entrante, y que la relación entre caudal de gas entrante y caudal líquido sea igual al valor V determinado anteriormente (31,6) en más o menos un 5%.

En caso de un cambio de más del 5% de dicho valor, se pueden aplicar, por ejemplo, las acciones correctoras siguientes:

30 - una disminución del valor de más del 5% conlleva una apertura de la válvula de purga al 50% de su apertura máxima durante un minuto,

- un aumento del valor de más del 5% conlleva un cierre de la válvula de purga durante 5 segundos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de oxidación, con la ayuda de un gas de oxidación, de un líquido contenido en un reactor que presenta un volumen cerrado, que comprende:
 - 5 al menos un medio de introducción del gas en el reactor y al menos un medio de introducción del líquido en el reactor,
 - al menos un medio de evacuación del líquido,
 - al menos un medio de evacuación del gas;
 - procedimiento en el que:
 - el líquido contiene los compuestos a oxidar y el gas de oxidación contiene el oxígeno,
 - 10 - el líquido y el gas de oxidación se introducen en el reactor en cantidades tales que se forma un cielo gaseoso por encima del líquido contenido en el reactor,
 - el reactor está provisto de medios de agitación que permiten la transferencia del gas al interior del líquido contenido en el reactor, y
 - se realiza una purga del cielo gaseoso,
 - 15 caracterizado porque:
 - se introduce en continuo el gas de oxidación, que contiene del 90 al 98% de oxígeno, en el reactor, siendo gestionado el caudal de introducción de dicho gas de tal modo que la presión de gas en el cielo del reactor sea sensiblemente constante,
 - 20 - la purga asegura una presión parcial predeterminada de oxígeno en el cielo gaseoso, correspondiendo el valor de dicha presión parcial a la tasa de oxidación deseada de dichos compuestos,
 - para unas condiciones dadas de presión de gas en el cielo de dicho reactor, de temperatura y de tiempo de permanencia del líquido en dicho reactor, el caudal de la purga se realimenta en una medida del caudal de introducción del gas de oxidación, de forma que el caudal de purga representa una fracción predeterminada k del caudal de introducción de dicho gas de oxidación en dicho reactor.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión de gas en el cielo gaseoso está comprendida entre 1,5 y 300 bares absolutos, preferentemente entre 3 y 100 bares absolutos.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura de oxidación está comprendida entre 20 y 150°C.
- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la transferencia del gas al interior del líquido está asegurada por una turbina autoaspirante.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el reactor está provisto de un bucle de recirculación del líquido, que comprende un hidroeyector, que asegura dicha transferencia.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el líquido está constituido por lejías papeleras.
- 35

