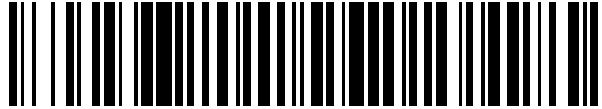


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 169**

51 Int. Cl.:

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 1/78 (2006.01)

C02F 11/08 (2006.01)

B01J 3/04 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2001 E 01967450 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 1318968**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de residuos por oxidación hidrotermal**

30 Prioridad:

07.09.2000 FR 0011379

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.02.2015

73 Titular/es:

**INNOVEOX (100.0%)
21 rue de la Paix
75002 Paris , FR**

72 Inventor/es:

CANSELL, FRANÇOIS

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 529 169 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

Procedimiento de tratamiento de residuos por oxidación hidrotermal.

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación hidrotermal de residuos, especialmente pero no exclusivamente de los cuerpos orgánicos contenidos en un efluente acuoso y una instalación destinada a la aplicación de dicho procedimiento.
- [0002]** Unas aplicaciones de la invención son especialmente, pero no exclusivamente, la transformación de los cuerpos orgánicos contenidos en reducidas cantidades en unos efluentes acuosos procedentes especialmente de las industrias agroalimentarias. Estos efluentes acuosos pueden contener de igual modo sales disueltas. Los cuerpos orgánicos se transforman en gas, aptos para ser quemados para proporcionar energía o en gas que pueden ser liberados en la atmósfera sin peligro.
- 10 **[0003]** Son conocidos unos procedimientos de transformación de residuos orgánicos contenidos en una fase acuosa. En particular, es conocido el hecho de llevar la mezcla de agua/residuos orgánicos a unas temperaturas y presiones tales que el agua supera su punto crítico provocando así, cuando un cuerpo oxidante está presente en la mezcla, la descomposición de los residuos en elementos químicos simples del tipo CO₂ y H₂O.
- 15 **[0004]** Sin embargo, cuando la mezcla de agua/residuos orgánicos a la cual se han añadido unas cantidades de oxidante aptas para oxidar la totalidad de los residuos se comprime y calienta de forma que el agua supera su punto crítico, la reacción de oxidación que tiene lugar produce unas cantidades de energía térmica importantes que pueden afectar a la totalidad de las paredes del reactor en el cual se desarrolla la reacción. Se observan las mismas consecuencias en las paredes del reactor cuando la mezcla de agua/residuos orgánicos se comprime y calienta previamente a la introducción del oxidante en la mezcla.
- 20 **[0005]** Un procedimiento tal de transformación de residuos orgánicos contenidos en una fase acuosa se describe en US 5 252 224. La fase acuosa en este procedimiento se somete a presión de tal manera que el agua esté en un estado supercrítico.
- 25 **[0006]** Se conoce de igual modo a partir de US 5 582 715 un procedimiento en el que se oxidan unos cuerpos orgánicos que contienen un efluente acuoso. La adición de agente oxidante se realiza por fracción, estando asociada cada una de las adiciones de oxidante a una introducción de agua atomizada con el fin de disminuir la temperatura vinculada a la exotermicidad de la reacción de oxidación. Sin embargo, el aumento de la temperatura no se realiza progresivamente de la zona de calentamiento hasta el último punto de inyección.
- 30 **[0007]** En cambio, cuando se introduce el oxidante antes de haber comenzado a comprimir y a calentar la mezcla, unos puntos calientes pueden aparecer en el seno del reactor. Estos últimos se deben esencialmente al hecho de que la solubilidad del oxidante y su capacidad calorífica no son constantes en función de las condiciones de las temperaturas y las presiones de la mezcla. Así, la concentración de oxidante disuelto en la mezcla no es homogénea en el medio de reacción y la reacción de oxidación produce una mayor cantidad de energía térmica en las zonas de mayor concentración de oxidante.
- 35 **[0008]** Además del hecho de que la aparición de estos puntos calientes puede afectar a las paredes del reactor, la mala repartición del oxidante en el medio de reacción conduce a un rendimiento mediocre de la reacción de degradación de los residuos orgánicos.
- 40 **[0009]** Para remediar el calentamiento localizado del reactor, se ha ideado la inyección de oxígeno y de agua simultáneamente por fracciones a lo largo del reactor, de forma que el oxígeno oxide la materia orgánica y que simultáneamente, el agua reduzca la temperatura del medio de reacción. Sin embargo, esta solución no permite una degradación óptima de la materia orgánica, ya que la velocidad de oxidación se disminuye por la reducción simultánea de la temperatura. Además, el perfil térmico del reactor presenta una curva alternativamente creciente después decreciente en cada inyección, lo que disminuye el rendimiento global del reactor.
- 45 **[0010]** Un primer objetivo de la presente invención consiste en proponer un procedimiento de oxidación de los compuestos orgánicos contenidos en unos efluentes acuosos permitiendo remediar los inconvenientes citados previamente.
- 50 **[0011]** Este objetivo se alcanza, conforme a la invención, por el hecho de que el procedimiento comprende

las etapas siguientes:

- Se inyecta en un cuerpo tubular que presenta una entrada y una salida dicho efluente acuoso que contiene una cantidad determinada de cuerpos orgánicos, tomado en unas condiciones de presión y de temperatura inicial,
 - 5 - Se lleva dicho efluente acuoso a una presión P1, correspondiente al menos a la presión crítica de dicho efluente acuoso, siendo dicha presión P1 superior a la presión inicial,
 - Se lleva dicho efluente acuoso a una temperatura T1 superior a la temperatura inicial por unos medios de calentamiento aplicados en una zona de dicho cuerpo tubular,
- 10 y porque se inyecta en dicho cuerpo tubular en n puntos distantes unos de otros, n fracciones de al menos una composición oxidante cuya suma corresponde a la cantidad de composición oxidante necesaria en la oxidación de dicha cantidad determinada de cuerpos orgánicos, de forma que una porción de la energía térmica producida por la reacción de oxidación aumente la temperatura de la mezcla de reacción de dicha temperatura T1 a la temperatura T2>T1 según una curva creciente entre dicha zona de dicho cuerpo tubular y el enésimo punto de inyección, por lo
- 15 cual dichos cuerpos orgánicos son oxidados, evolucionando dicha mezcla de reacción continuamente de un estado subcrítico líquido al dominio supercrítico.

[0012] Así, una característica del procedimiento de oxidación de los cuerpos orgánicos reside en la inyección progresiva de la composición exclusivamente oxidante, por los n puntos de inyección, en el medio de reacción que fluye en el cuerpo tubular. De este modo, la oxidación de los cuerpos orgánicos contenidos en el efluente acuoso se realiza progresivamente durante el flujo de la mezcla de reacción en el cuerpo tubular y la energía térmica producida por la reacción de oxidación en cada inyección de composición oxidante se disipa parcialmente entre las inyecciones, lo que evita una producción demasiado intensa de energía que dañaría las paredes internas del cuerpo tubular. No hay ninguna necesidad de inyectar un cuerpo que puede enfriar simultáneamente el medio de reacción

20 durante la reacción.

[0013] Obviamente, la composición oxidante puede contener otros compuestos, pero que no tienen ninguna acción específica sobre el medio de reacción.

30 **[0014]** Una porción de la energía térmica total producida por la oxidación de todos los cuerpos orgánicos se cede al medio de reacción cuya presión P1 es superior a la presión crítica del efluente acuoso, lo que le permite evolucionar progresivamente de un estado subcrítico en fase líquida hasta el dominio supercrítico, sin pasar por la fase gaseosa. Cuando la mezcla de reacción está en el dominio supercrítico, la noción de fase desaparece y los cuerpos orgánicos que no han sido oxidados entre las inyecciones de composición oxidante, lo son en este dominio.

35 **[0015]** De manera ventajosa, la presión P1 de dicho efluente acuoso es superior a 23 MPa y la temperatura T1 de dicho efluente está comprendida entre 370 y 520 °K. En este dominio de temperatura y de presión, el efluente acuoso que contiene los cuerpos orgánicos está en una fase líquida subcrítica donde una parte de estos cuerpos está oxidada.

40 **[0016]** Según un modo particular de realización de la invención, dicha porción de energía térmica producida por la reacción de oxidación aumenta la temperatura de dicha mezcla de reacción a una temperatura T2 inferior a 800 °K. Así, aunque la temperatura de la mezcla de reacción pueda ser superior a 800 °K después del enésimo punto de inyección puesto que la enésima fracción de composición oxidante reacciona con los cuerpos orgánicos restantes, esta cantidad de energía no es suficiente para degradar la pared interna del cuerpo tubular. Así, una parte sustancial de los cuerpos orgánicos se oxida antes de que la mezcla de reacción alcance la temperatura T2 y la última parte que es oxidada por la última fracción de composición oxidante siendo débil, la temperatura de la mezcla de reacción será muy ligeramente superior a T2. Además, la capacidad calorífica del agua es máxima para una temperatura comprendida entre 650 °K y 700 °K, lo que permite una absorción importante de la energía térmica liberada por la reacción de oxidación en este intervalo de temperatura que atraviesa el medio de reacción.

50 paredes del reactor se verán aún menos afectadas.

[0017] Según otro modo particular de realización de la invención, se inyectan tres fracciones de una composición oxidante en dicho cuerpo tubular en tres puntos espaciados unos de otros. La primera fracción se inyecta cuando la temperatura del efluente acuoso ha alcanzado la temperatura T1, la segunda fracción se inyecta de forma que el efluente acuoso alcance la temperatura T2 y cuando la ha alcanzado, se inyecta la tercera fracción.

55

[0018] De manera ventajosa, se inyecta la primera fracción de composición oxidante después de que dicho efluente acuoso haya alcanzado la temperatura T1, de forma que la reacción de oxidación de los cuerpos orgánicos

solo se inicie más abajo de dicha zona de dicho cuerpo tubular donde se aplican dichos medios de calentamiento.

- [0019]** Incluso, según otro modo particular de realización de la invención, dicho cuerpo tubular presenta una pluralidad de porciones cuyas secciones son de tamaños diferentes. Esta configuración permite proporcionar 5 alternativamente unas porciones de cuerpo tubular más estrechas en las cuales se inyecta la composición oxidante y unas porciones mayores donde tiene lugar la reacción de oxidación. Así, el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en las porciones de mayor tamaño es más importante, lo que permite aumentar el tiempo de reacción y, por tanto, su rendimiento entre cada inyección de composición oxidante.
- 10 **[0020]** Según una disposición ventajosa, una parte de la energía térmica producida por dicha oxidación se cede a dicho efluente acuoso tomado en las condiciones de presión y de temperatura iniciales con el fin de llevarlo a dicha temperatura T1. De este modo, no es necesario prever unos medios adicionales de calentamiento para llevar dicho efluente acuoso de la temperatura inicial a la temperatura T1, lo que mejora el balance energético total del procedimiento conforme a la invención. Solo son necesarios unos medios de calentamiento de inicio de débil 15 intensidad.
- [0021]** De manera preferencial, la composición oxidante inyectada en el cuerpo tubular es de oxígeno lo que permite transformar los cuerpos orgánicos con un coste económico. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno se puede utilizar en ciertas situaciones particulares en las que los costes de aprovisionamiento son económicos donde, 20 cuando las condiciones de aplicación del procedimiento necesitan una composición oxidante de una solubilidad en el agua más importante.
- [0022]** Según una disposición particularmente ventajosa, al menos una de las fracciones de composición oxidante está constituida por una composición oxidante de naturaleza diferente a la de otras fracciones. Así, por 25 ejemplo, es posible beneficiarse de las ventajas tecnológicas del peróxido de hidrógeno en una primera parte del reactor y de las ventajas económicas del oxígeno en la segunda parte.
- [0023]** Según un modo de realización particularmente ventajoso, el procedimiento conforme a la invención comprende además las etapas siguientes: se recupera dicho efluente acuoso y las sales que este contiene en dicha 30 salida de dicho cuerpo tubular, se reduce la presión de dicho efluente acuoso de dicha presión P1 a una presión P0, comprendida entre la presión atmosférica y dicha presión P1 de forma que se descomprima dicho efluente acuoso para transformar todas las sales al estado sólido y dicho efluente acuoso al estado de vapor; se recuperan las sales en el estado sólido; y, se recupera dicho efluente acuoso en el estado de vapor, por lo cual se separa físicamente dicho efluente acuoso y las sales que este contiene. 35
- [0024]** Un segundo objetivo de la presente invención consiste en proponer una instalación destinada a la aplicación del procedimiento de oxidación de los cuerpos orgánicos contenidos en unos efluentes acuosos. La instalación comprende:
- 40 - unos medios para inyectar en un cuerpo tubular, presentando una entrada y una salida, conteniendo dicho efluente acuoso una cantidad determinada de cuerpos orgánicos, tomado en las condiciones de presión y de temperatura iniciales,
- unos medios para llevar dicho efluente acuoso a una presión P1 superior a la presión inicial,
- unos medios de calentamiento, aplicados en una zona de dicho cuerpo tubular, para llevar dicho efluente acuoso a 45 una temperatura T1, superior a la temperatura inicial, y
- unos medios para inyectar en dicho cuerpo tubular, donde dicho efluente acuoso está al menos a la presión P1, en n puntos distantes unos de otros, n fracciones de una composición oxidante cuya suma corresponde a la cantidad de oxidante necesaria en la oxidación de dicha cantidad determinada de cuerpos orgánicos, de forma que una porción de la energía térmica producida por la reacción de oxidación aumente la temperatura de la mezcla de reacción de 50 dicha temperatura T1 a la temperatura $T2 > T1$ según una curva creciente entre dicha zona de dicho cuerpo tubular y el enésimo punto de inyección, por lo cual se oxidan dichos cuerpos orgánicos, evolucionando dicha mezcla de reacción continuamente de un estado en fase subcrítica a un estado en fase supercrítica.
- [0025]** De forma ventajosa, el cuerpo tubular está constituido por un tubo que presenta un orificio de entrada 55 en el cual se inyecta dicho efluente acuoso y un orificio de salida por el cual se escapan dichos cuerpos orgánicos oxidados. Dicho tubo puede ser rectilíneo cuando el procedimiento se puede aplicar en un cuerpo tubular de reducida longitud, pero puede estar dispuesto de igual forma en hélice de forma que se reduzcan las dimensiones totales del reactor.

[0026] De manera preferencial, los medios para inyectar dicho efluente acuoso comprenden una bomba apta para comprimir dicho efluente acuoso a una presión superior a 23 MPa, estando dicha bomba unida a dicho orificio de entrada. Así, la bomba que comprende igualmente un orificio de admisión del efluente acuoso y un orificio de inyección bajo presión inyecta dicho efluente acuoso en el cuerpo tubular. La presión del efluente en el cuerpo tubular es relativamente constante y superior a 23 MPa al menos en la porción donde tienen lugar las reacciones de oxidación.

[0027] De manera ventajosa, dichos medios de calentamiento, aplicados en dicha zona de dicho cuerpo tubular constan de un generador termoeléctrico unido a dicho cuerpo tubular. Así, el generador termoeléctrico fijado en el cuerpo tubular permite precalentar el efluente acuoso que se inyecta.

[0028] De manera preferencial, dichos medios de calentamiento, aplicados en dicha zona de dicho cuerpo tubular, constan de un intercambiador térmico unido a dicho cuerpo tubular cuya fuente caliente está suministrada por una parte de la energía térmica producida por dicha reacción de oxidación. En efecto, la reacción de oxidación produce energía térmica de la cual al menos una porción puede incrementar la temperatura del medio de reacción y de la cual una parte puede ser recuperada y utilizada para llevar el efluente acuoso a la temperatura T1.

[0029] Según un modo particular de realización de la invención, los medios para inyectar una fracción de oxidante en dicho cuerpo tubular comprenden un inyector de flujo variable que desemboca en dicho cuerpo tubular, siendo la presión en oxidante en dicho inyector superior a P1. El inyector puede estar alimentado en composición oxidante por una bomba apta para comprimir la composición oxidante a una presión superior a P1 o por un depósito que contiene la composición bajo una presión igualmente superior a P1.

[0030] Según un modo particular de aplicación de la invención, los medios para inyectar el oxidante en dicho cuerpo tubular constan de tres inyectores que desembocan en dicho cuerpo tubular, espaciados unos de otros.

[0031] De manera ventajosa, el primer punto de inyección de la composición oxidante está situado entre dicho orificio de salida de dicho cuerpo tubular y dicha zona de dicho cuerpo tubular donde se aplican dichos medios de calentamiento, cerca de esta última.

[0032] Según un modo particular de aplicación, la instalación de oxidación comprende además: unos medios para recuperar dicho efluente acuoso y las sales que este contiene en dicha salida de dicho cuerpo tubular, unos medios para reducir la presión de dicho efluente acuoso de dicha presión P1 a una presión P0, comprendida entre la presión atmosférica y dicha presión P1 de forma que se descomprima dicho efluente acuoso para transformar todas las sales al estado sólido y dicho efluente acuoso al estado de vapor; unos medios para recuperar las sales al estado sólido; y, unos medios para recuperar dicho efluente acuoso al estado de vapor, por lo cual se separan físicamente dicho efluente acuoso y las sales que este contiene.

[0033] Otras particularidades y ventajas de la invención se desprenderán de la lectura de la descripción realizada a continuación de los modos de realización particulares de la invención, dados a título indicativo pero no limitativo, en referencia a los dibujos adjuntos en los cuales:

- la figura 1 es una vista esquemática de la instalación destinada a la aplicación del procedimiento según la invención, constando de n punto de inyección de la composición oxidante,
- la figura 2 es una vista del perfil térmico del medio de reacción en función de los puntos de inyección en composición oxidante correspondiente a la vista esquemática de la figura 1
- la figura 3 es una vista esquemática de la instalación destinada a la aplicación del procedimiento conforme a la invención según un modo particular de realización donde el cuerpo tubular consta de tres puntos de inyección, y
- la figura 4 es una vista del perfil térmico del medio de reacción en función de los puntos de inyección que corresponde a la vista esquemática de la instalación representada en la figura 3.

[0034] Nos referiremos a la figura 1 para describir la instalación de aplicación del procedimiento de oxidación de los cuerpos orgánicos contenidos en el efluente acuoso.

[0035] El efluente acuoso que contiene los cuerpos orgánicos que se van a transformar se almacena más arriba de la instalación de aplicación del procedimiento en un depósito 10. Los efluentes acuosos están constituidos generalmente por lodos industriales o urbanos o por aguas procedentes de procesos industriales.

[0036] Una bomba 12, cuyo orificio de admisión 14 está unido por una canalización 16 al extremo inferior del

depósito 10, es apta para bombear el efluente acuoso y para inyectarlo bajo presión en un cuerpo tubular 18 al nivel de su orificio de entrada 20. La bomba 12 puede inyectar el efluente acuoso en el cuerpo tubular 18 bajo una presión superior a 22 MPa que corresponde casi a la presión crítica del agua.

5 **[0037]** El cuerpo tubular 18 está provisto de un generador termoeléctrico 22 que rodea al menos parcialmente la pared externa del cuerpo tubular cerca del orificio de entrada 20 en el cual se inyecta el efluente acuoso. El generador termoeléctrico 22 está constituido por una resistencia de calentamiento apta para producir suficiente energía térmica para elevar la temperatura del efluente acuoso que atraviesa el cuerpo tubular 18.

10 **[0038]** Es evidente que se puede utilizar cualquier otro medio apto para producir energía térmica, en particular unos medios que funcionan con gas u otros combustibles.

[0039] Esta aportación energética al efluente acuoso es necesaria al inicio de la reacción de oxidación de los cuerpos orgánicos que tiene lugar desde la inyección de una primera fracción de composición oxidante al punto de inyección 24. Este punto de inyección 24 está situado en el cuerpo tubular 18 más abajo del generador termoeléctrico 22. En un modo de realización particular, la inyección de la primera fracción de composición oxidante se realiza más arriba de los medios de calentamiento tras el orificio de entrada del cuerpo tubular de forma que se solubilice una parte de composición oxidante en la fase acuosa a la temperatura inicial.

20 **[0040]** En el punto de inyección 24, un inyector (no representado) atraviesa la pared del cuerpo tubular 18 y desemboca en la luz de este último. El inyector está unido a una bomba 26 o a un depósito (no representado) por medio de un conducto 28. La bomba 26 o el depósito son aptos para liberar una fracción de composición oxidante bajo una presión superior a la presión del efluente circulante del cuerpo tubular 18. En efecto, esta condición es necesaria para que el oxidante sea inyectado en el cuerpo tubular 18.

25 **[0041]** La composición oxidante puede estar constituida por cualquier sustancia apta para arrancar unos electrones a los cuerpos orgánicos. El oxidante menos costoso es el oxígeno y es fácil de inyectar por medio de un inyector. Se pueden utilizar otros oxidantes como el peróxido de hidrógeno o como el ácido nítrico que presenta el interés de degradar los óxidos de nitrógeno y obtener agua y nitrógeno.

30 **[0042]** Un segundo punto de inyección 30 de la composición oxidante situado cerca del primer punto de inyección 24, más abajo, permite la inyección de una segunda fracción de la composición oxidante. Los medios aplicados para inyectar la composición oxidante son idénticos a los medios aplicados para realizar la inyección al primer punto 24.

35 **[0043]** El número de fracciones de composición oxidante que se va a inyectar en el cuerpo tubular 18 es variable en función de la concentración en cuerpos orgánicos presentes en el efluente acuoso, de la cantidad de oxidante necesaria en la oxidación de todos los cuerpos orgánicos y en función de la geometría del cuerpo tubular. Se describirá con mayor detalle a continuación de la descripción un modo de realización particular de la invención en el cual la instalación comprende tres puntos de inyección en composición oxidante.

40 **[0044]** Según una disposición ventajosa, cuando se aumenta la temperatura del medio de reacción después de la inyección de la primera fracción de oxidante, se utilizan al menos dos tipos de composición oxidante. El peróxido de hidrógeno se inyecta en primer lugar teniendo en cuenta su fuerte poder oxidante; después se inyectan unas fracciones de oxígeno en los otros puntos de inyección. Habiendo comenzado la reacción, el oxígeno puede reaccionar de forma óptima. Según este modo de aplicación, el balance económico del reactor se mejora puesto que el oxígeno es menos costoso que el peróxido de hidrógeno.

45 **[0045]** Conforme a la figura 1, la instalación consta de un último punto de inyección 32 de la composición oxidante denominado enésimo punto de inyección.

50 **[0046]** Con el fin de que la reacción de oxidación sea casi completa, es decir que el conjunto de los cuerpos orgánicos se oxide, es necesario que la cantidad de oxidante inyectada en el efluente acuoso sea al menos igual a las cantidades de oxidante correspondiente a la estequiometría de la reacción de oxidación de los cuerpos orgánicos. Así, la suma de las fracciones de composición oxidante inyectadas en el cuerpo tubular 18 es al menos igual a la cantidad de oxidante estequiométrico de la reacción de oxidación de una cantidad dada de efluente acuoso. Obviamente, el procedimiento de oxidación tiene lugar de forma continuada y el razonamiento sostenido para unas cantidades dadas se puede transponer al funcionamiento continuo utilizando unas medidas de flujos.

[0047] Cuando la reacción está completa y los cuerpos orgánicos solo constan de unos compuestos a base de carbono y de oxígeno, los productos de oxidación están constituidos por dióxido de carbono y agua. Estos productos de oxidación se liberan en el extremo del cuerpo tubular 18 al nivel de un orificio de salida 34.

5 **[0048]** El procedimiento según la invención permite mineralizar una carga orgánica contenida en un efluente acuoso para obtener agua y dióxido de carbono, por ejemplo. En este caso, los productos de reacción podrán ser liberados perfectamente en la atmósfera sin daños para el medio ambiente o recuperados para ser utilizados como reactivo si la proporción de dióxido de carbono es suficiente.

10 **[0049]** Los productos de la reacción de oxidación de los cuerpos orgánicos podrán ser liberados de igual modo en la atmósfera si, por ejemplo, contienen nitrógeno procedente de la degradación de los óxidos de nitrógeno por el ácido nítrico. En cambio, si los cuerpos orgánicos contienen cloro, el cloruro de hidrógeno procedente de la reacción deberá ser recuperado por transformación química.

15 **[0050]** Como se describirá con mayor detalle a continuación de la descripción, el cuerpo tubular está a priori a su temperatura máxima en la zona situada después del enésimo punto de inyección. Así, es posible recuperar esta energía térmica por medio de un primer intercambiador 36 situado en dicha zona donde la temperatura es máxima para transferirla más arriba del cuerpo tubular 18 por medio de un segundo intercambiador 38. Esta energía térmica transferida cerca del orificio de entrada 20 del cuerpo tubular 18 permite suplir o reemplazar el generador 20 termoelectrónico necesario en el precalentamiento del efluente acuoso. Esta configuración presenta un interés económico disminuyendo la cantidad de energía necesaria para la aplicación del procedimiento.

25 **[0051]** Después de haber descrito los elementos constitutivos de la instalación necesaria para la aplicación del procedimiento conforme a la invención, en referencia a la figura 1, se describirá ahora, en referencia a la figura 2, el procedimiento de oxidación de los cuerpos orgánicos presentes en el efluente y el perfil térmico del medio de reacción. Esta última está situada en el aplomo del dispositivo de la figura 1 con el fin de que el perfil térmico del medio de reacción corresponda a las diferentes porciones del reactor tubular 18.

30 **[0052]** El efluente acuoso se comprime en primer lugar por medio de la bomba 12 antes de ser inyectado bajo una presión superior a 22 MPa en el orificio de entrada 20 del cuerpo tubular 18. La compresión, que permite elevar la temperatura del efluente acuoso, es suplida por el segundo intercambiador térmico 38, si la instalación está en régimen de funcionamiento normal o por el generador termoelectrónico 22 si la instalación está en régimen transitorio. El medio de reacción inicialmente a la temperatura T_i se lleva así a la temperatura T_1 siguiendo una pendiente 40 conforme al perfil térmico de la figura 2.

35 **[0053]** La temperatura T_1 está comprendida entre 370 y 520 °K mientras que la presión del medio de reacción se mantiene constante, lo que permite conservar el medio de reacción en fase líquida. Este último conserva una temperatura constante T_1 durante un período transitorio correspondiente al plato 42.

40 **[0054]** A continuación, se inyecta una primera fracción de la composición oxidante al primer punto de inyección 24 y la temperatura del medio de reacción aumenta según la pendiente 44 para alcanzar la temperatura T_{11} . En efecto, la oxidación de los cuerpos orgánicos por la composición oxidante es exotérmica y, por consiguiente, cede energía al medio de reacción.

45 **[0055]** Una segunda fracción de la composición oxidante se inyecta al segundo punto de inyección 30, produciendo energía apta para aumentar la temperatura a un valor T_{12} según la pendiente 46.

50 **[0056]** La misma operación se repite tantas veces como sea necesario teniendo cuidado de controlar la temperatura del medio de reacción por la inyección controlada de las fracciones de composición oxidante.

[0057] Antes de la inyección de la enésima fracción de oxidante en el cuerpo tubular 18 al punto de inyección 32, la temperatura del medio de reacción no debe ser superior a la temperatura T_2 que es inferior a 800 °K. En efecto, en el caso contrario, los riesgos de degradación de la pared interna del cuerpo tubular 18 son importantes, puesto que la enésima y última inyección aumenta aún más la temperatura del medio de reacción según una pendiente 48.

[0058] La última inyección de composición oxidante permite la degradación de los cuerpos orgánicos de los efluentes acuosos que no han sido degradados durante las etapas precedentes. Con el fin de garantizar un rendimiento máximo de la reacción de oxidación, la suma de n fracciones de composición oxidante es casi superior a

la cantidad estequiométrica necesaria. Obviamente, el procedimiento siendo continuo, es la suma de los flujos de la fracción de composición oxidante con respecto al flujo del efluente acuoso en el cuerpo tubular 18 que corresponde a un rendimiento sobre-estequiométrico.

5 **[0059]** Por otro lado, siendo máxima la capacidad calorífica del agua para una temperatura casi igual a 670 °K, de forma ventajosa una fracción importante de composición oxidante se inyecta en un intervalo de temperatura del medio de reacción que comprende este valor de 670 °K. En efecto, ya que la capacidad calorífica del agua es máxima a este valor de la temperatura, la energía térmica producida por la reacción de oxidación se absorbe mejor, lo que limita el aumento de la temperatura del medio de reacción y, por tanto, la degradación de la pared interna del
10 cuerpo tubular 18.

[0060] Además, cuando la composición oxidante es de oxígeno, esta es soluble en la fase líquida del efluente acuoso para todas las inyecciones. Esta particularidad interesante permite evitar los puntos calientes en el cuerpo tubular. En efecto, la total solubilidad del oxígeno en el medio de reacción permite una repartición homogénea e
15 instantánea del oxidante, lo que produce un aumento térmico del conjunto del medio de reacción puesto que las reacciones se inician casi al mismo instante. A la inversa, una mala solubilidad del oxidante induce a unas reacciones localizadas en el seno del medio de reacción y, por tanto, de los puntos calientes.

[0061] Nos referiremos a las figuras 3 y 4 para describir un modo particular de realización que comprende
20 tres puntos de inyección de tres fracciones de composición oxidante.

[0062] En las figuras 3 y 4 encontramos la instalación conforme a la invención y el perfil térmico que se le asocia. El efluente acuoso se inyecta bajo presión a través del orificio de entrada 20. Los medios de precalentamiento así como la inyección de la primera fracción de composición oxidante al punto de inyección 24
25 permiten al medio de reacción alcanzar la temperatura T1 durante un período transitorio correspondiente al plato 50. La inyección de la segunda fracción de composición oxidante al punto de inyección 30 produce un aumento de la temperatura a un valor T2 correspondiente al plato 52. A continuación, la última inyección, que permite la oxidación de los cuerpos orgánicos que aún no han reaccionado, eleva la temperatura del medio de reacción a una temperatura casi superior a T2. Obviamente los valores de T1 y de T2 son los mismos aquí que los valores T1 y T2
30 mencionados en las figuras 1 y 2.

[0063] Según otro modo de realización particular, no representado, conservando el principio descrito anteriormente según el cual se inyectan tres fracciones de oxidante, la inyección de la primera fracción se realiza en un punto de inyección situado en el cuerpo tubular más arriba de los medios de precalentamiento cerca del orificio
35 de entrada del cuerpo tubular. Así, la composición oxidante constituye con el efluente acuoso que contiene los cuerpos orgánicos un medio de reacción cuya temperatura es casi igual a la temperatura inicial del efluente acuoso. Los medios de precalentamiento permiten a la reacción de oxidación iniciarse desde la primera subida de la temperatura del medio de reacción que es en sí misma producida por la reacción.

40 **[0064]** Incluso, según un modo de realización no representado, se inyectan únicamente dos fracciones de composición oxidante. Esta configuración es ventajosa cuando la concentración en cuerpos orgánicos en el efluente acuoso es reducida.

[0065] Un ejemplo particular de realización de la invención se da a título indicativo en la descripción que
45 aparece a continuación.

[0066] El cuerpo tubular o reactor consta de cuatro puntos de inyección y un precalentador que permite llevar la temperatura del efluente acuoso a una temperatura de 425 °K.

50 **[0067]** El efluente que se va a tratar está constituido por una mezcla de glucosa y de metanol que contiene un 3,9% en peso de glucosa y un 4,9% de metanol en una fase acuosa. Para oxidar totalmente esta mezcla, la cantidad de oxígeno necesaria es de 88,9 g/l; esta cantidad se denomina "demanda química de oxígeno" o, más usualmente, DCO. La cantidad inyectada aquí corresponde a una estequiometría de 1,1.

55 **[0068]** El flujo del efluente en el reactor es de 1kg/hora a una presión de 25 MPa.

[0069] La tabla representada a continuación consta de la medida de la longitud del reactor en metros, siendo el punto 0 casi el punto de inyección del efluente acuoso, la posición de las inyecciones de las fracciones de oxígeno y la temperatura correspondiente del reactor.

| Flujos de oxígeno en g/l | Posición en metros | Temperatura en °K |
|--------------------------|--------------------|-------------------|
| | 0 | 298 |
| | 3 | 425 |
| 18 | 4 | 423 |
| | 5 | 477 |
| 25 | 6 | 525 |
| | 7 | 570 |
| 25 | 8 | 633 |
| | 9 | 650 |
| 25 | 10 | 679 |
| | 11 | 695 |
| | 12 | 825 |
| | 13 | 854 |
| | 14 | 849 |
| | 16 | 792 |

[0070] El ejemplo anterior es nulamente limitativo y no nos saldríamos del marco de la invención tratando cualquier otra composición de efluente por medio de un oxidante diferente y de una instalación que comprenda un 5 número diferente de puntos de inyección.

[0071] Según otro aspecto, la instalación de oxidación comprende unos medios, no representados, para recuperar las sales contenidas en los efluentes acuosos.

10 **[0072]** Así, el cuerpo tubular es prolongado en su salida por un segundo cuerpo tubular en el cual el efluente acuoso y las sales que este contiene se vierten a una temperatura comprendida entre 750 y 900 °K, por ejemplo 820 °K. El segundo cuerpo tubular consta de una boquilla de entrada en la cual el agua puede ser inyectada para enfriar el efluente acuoso a una temperatura comprendida entre 700 y 800 °K, por ejemplo 750 °K.

15 **[0073]** El segundo cuerpo tubular desemboca en un receptáculo que forma una tolva por medio de una boquilla de expansión. La presión interna del receptáculo está comprendida entre la presión atmosférica y dicha presión P1, por ejemplo 1 MPa. De este modo, el efluente acuoso que contiene las sales se descomprime, todas las sales se transforman en un estado sólido y el efluente acuoso en estado de vapor. Así, se pueden recuperar las sales en el extremo inferior de la tolva y el vapor en otra salida proporcionada a tal efecto a una temperatura 20 comprendida entre 500 y 600 °K, por ejemplo 550 °K.

[0074] Además, de forma particularmente ventajosa, la salida del cuerpo tubular y/o el segundo cuerpo tubular consta de una limpieza por ultrasonidos, aplicada en las paredes externas, que permite limpiar las sales que sedimentan sobre la pared interna de los cuerpos tubulares y que corren el peligro de obstruirlos durante el 25 procedimiento de oxidación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de oxidación de los cuerpos orgánicos contenidos en un efluente acuoso, pudiendo contener dicho efluente acuoso unas sales,
5 **caracterizado porque** comprende las etapas siguientes:
- se inyecta en un cuerpo tubular (18) que presenta una entrada y una salida dicho efluente acuoso que contiene una cantidad determinada de cuerpos orgánicos, tomado en unas condiciones de presión y de temperatura inicial,
 - se lleva dicho efluente acuoso a una presión P1, correspondiente al menos a la presión crítica de dicho efluente
- 10 acuoso, siendo dicha presión P1 superior a la presión inicial,
- se lleva dicho efluente acuoso a una temperatura T1 superior a la temperatura inicial por unos medios de calentamiento (38, 22) aplicados en una zona de dicho cuerpo tubular,
- y **porque** se inyecta en dicho cuerpo tubular en n puntos (24, 30, 32) distantes unos de otros, n fracciones de al
15 menos una composición oxidante, cuya suma corresponde a la cantidad de composición oxidante necesaria en la oxidación de dicha cantidad determinada de cuerpos orgánicos, de forma que una porción de la energía térmica producida por la reacción de oxidación aumente la temperatura de la mezcla de reacción de dicha temperatura T1 a la temperatura $T2 > T1$ según una curva creciente (44, 46) entre dicha zona de dicho cuerpo tubular y el enésimo punto de inyección, por lo cual dichos cuerpos orgánicos son oxidados, evolucionando dicha mezcla de reacción
20 continuamente de un estado subcrítico líquido al dominio supercrítico.
2. Procedimiento de oxidación según la reivindicación 1 **caracterizado porque** dicha presión P1 de dicho efluente acuoso es superior a 23 MPa y **porque** la temperatura T1 de dicho efluente está comprendida entre
25 370 y 520 °K.
3. Procedimiento de oxidación según la reivindicación 1 ó 2 **caracterizado porque** dicha porción de energía térmica producida por la reacción de oxidación aumenta la temperatura de dicha mezcla de reacción una temperatura T2 inferior a 800 °K.
- 30 4. Procedimiento de oxidación según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3 **caracterizado porque** se inyectan tres fracciones de una composición oxidante en dicho cuerpo tubular (18) en tres puntos (24, 30, 32) espaciados unos de otros.
5. Procedimiento de oxidación según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4 **caracterizado porque**
35 se inyecta la primera fracción de composición oxidante después de que dicho efluente acuoso haya alcanzado la temperatura T1.
6. Procedimiento de oxidación según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5 **caracterizado porque**
40 dicho cuerpo tubular (18) presenta una pluralidad de porciones cuyas secciones son de tamaños diferentes.
7. Procedimiento de oxidación según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6 **caracterizado porque** además una parte de la energía térmica producida por dicha oxidación se cede a dicho efluente acuoso tomado en las condiciones de presión y de temperatura iniciales con el fin de llevarlo a dicha temperatura T1.
- 45 8. Procedimiento de oxidación según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7 **caracterizado porque** la inyección de n fracciones de composición oxidante en el cuerpo tubular se efectúa sin inyección de un cuerpo que puede enfriar simultáneamente el medio de reacción.
9. Procedimiento de oxidación según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8 **caracterizado porque**
50 la composición oxidante es de oxígeno.
10. Procedimiento de oxidación según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8 **caracterizado porque** la composición oxidante es de peróxido de hidrógeno.
- 55 11. Procedimiento de oxidación según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8 **caracterizado porque** al menos una de las fracciones de composición oxidante está constituida por una composición oxidante de naturaleza diferente de la de las demás fracciones.
12. Procedimiento de oxidación según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 11 **caracterizado porque**

comprende además las etapas siguientes:

- Se recupera dicho efluente acuoso y las sales que este contiene dicha salida de dicho cuerpo tubular,
- Se reduce la presión de dicho efluente acuoso de dicha presión P1 a una presión P0, comprendida entre la presión atmosférica y dicha presión P1 de forma que se descomprima dicho efluente acuoso para transformar todas las sales al estado sólido y dicho efluente acuoso al estado de vapor;
- Se recuperan las sales al estado sólido; y
- Se recupera dicho efluente acuoso al estado de vapor, por lo cual se separan físicamente dicho efluente acuoso y las sales que este contiene.

10

