

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 641**

51 Int. Cl.:

B01J 3/00 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

A62D 3/00 (2006.01)

C02F 3/30 (2006.01)

B01J 19/02 (2006.01)

B01D 35/027 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2006 PCT/EP2006/066724**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2007 WO07036512**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2006 E 06793821 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 1951418**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento en anoxia de una materia en un medio de reacción fluido**

30 Prioridad:

28.09.2005 FR 0552926

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

02.07.2020

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**TURC, HUBERT-ALEXANDRE y
JOUSSOT-DUBIEN, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 770 641 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 para el tratamiento en anoxia de una materia en un medio de reacción fluido

5 La invención concierne a un procedimiento según la reivindicación 1.

10 En el ámbito de los procedimientos a presión para el tratamiento de materias, en particular de desechos, se identifican dos grandes familias de procedimientos que utilizan el agua como medio de reacción: los procedimientos de oxidación por vía húmeda (OVH) y los procedimientos de oxidación hidrotermales (OHT). Los OVH se caracterizan por unas condiciones de temperatura y de presión inferiores a las condiciones críticas del agua. Operan, por lo tanto, en unas condiciones bifásicas y dan lugar a unas cinéticas de mineralización de uno, incluso de dos órdenes de magnitud más largos que los obtenidos en la OHT.

15 Los procedimientos de oxidación hidrotermales (OHT) en agua supercrítica utilizan las propiedades particulares del agua para una presión y una temperatura superiores a 221 bares y a 374 °C, y en particular su baja constante dieléctrica, lo que permite la solubilización de compuestos hidrófobos, su baja densidad y viscosidad, que permiten la mezcla en cualquier proporción con compuestos gaseosos. El medio de reacción obtenido permite una mezcla íntima y homogénea entre los compuestos orgánicos y el oxígeno, que hace la función de carburante y de comburente en la reacción de mineralización, que puede por lo tanto cebarse espontáneamente gracias a la temperatura del medio. Los gases tales como el O₂, el CO₂, el N₂, son totalmente solubles en agua, así como numerosos alcanos. Estas combustiones pueden producirse por lo tanto sin la limitación de la transferencia de la interfase que se observa generalmente a bajas temperaturas o a bajas presiones, como en los incineradores o en los procedimientos de oxidación por vía húmeda, y conducir a una mineralización total de la matriz orgánica en unos tiempos de permanencia del orden de minutos. Los procedimientos de OHT están, por lo tanto, particularmente adaptados para el tratamiento de los desechos que necesitan una destrucción total de su matriz orgánica.

20 Ya se conoce (documento FR-2 814 967) un procedimiento y un reactor de este tipo. El reactor comprende un cuerpo en el que está dispuesto un tubo interno que delimita exteriormente una zona anular con el cuerpo, e interiormente, una zona central denominada luz. El tubo interno comprende un primer extremo fijado a un primer extremo del cuerpo, y un segundo extremo que permite la existencia de un pasaje de comunicación entre la zona anular y la zona central. Según el procedimiento, los constituyentes del medio supercrítico, a saber, el agua y un oxidante, son introducidos en las proximidades del primer extremo del reactor bajo una presión superior a 22,1 MPa. Se calientan hasta una temperatura superior a 374 °C en la zona anular, después se introducen en el tubo interno a nivel del segundo extremo del reactor al mismo tiempo que la materia que se va a tratar. Una mezcla de fluido de agua/oxidante a presión caliente y de la materia que se va a tratar se oxida en una primera parte del tubo interno, después se enfría en una segunda parte de este tubo.

35 Un procedimiento y un reactor de este tipo no están adaptados para la neutralización de determinados compuestos de desecho que están en un grado de oxidación ya elevado, particularmente los nitratos. El documento US-A-5 552 039 describe un procedimiento de tratamiento de materias a una elevada temperatura y presión.

La invención tiene por objeto un procedimiento que poner remedio a estos inconvenientes.

45 Estos objetivos se alcanzan, según la invención, por el hecho de que el punto de introducción del oxidante en la zona de reacción del reactor está situado después de la entrada de la materia que se va a tratar y está separado de esta última por una cierta distancia, de forma que se define una zona de anoxia comprendida entre la entrada de la materia que se va a tratar y el punto de introducción del oxidante, zona en la que el medio fluido está en anoxia. Una zona de oxidación está situada después de la zona de anoxia, zona en la que finaliza la reacción de oxidación de los desechos.

50 La materia que se va a tratar puede ser introducida en forma líquida, como en el caso del procedimiento descrito en la patente FR-2 814 967. Por lo tanto, puede ser introducida mediante una simple bomba autónoma. Igualmente, según la invención, se puede aumentar la variabilidad de la naturaleza de los desechos que se van a tratar. Así, la materia también puede ser introducida en forma de partículas sólidas en suspensión.

55 Según el procedimiento, la introducción del oxidante de la zona de reacción se lleva a cabo en un punto de introducción situado después de la entrada de la materia que se va a tratar, y está separado de esta última por una cierta distancia, de forma que se define una zona de anoxia comprendida entre la entrada de la materia que se va a tratar y el punto de introducción del oxidante, zona en la que el medio fluido está en anoxia.

60 El procedimiento de la invención permite la reacción de todos los compuestos de desecho, en particular de los nitratos.

65 La materia orgánica que contiene el desecho es oxidada por los nitratos. Estos últimos se reducen, y por lo tanto, se convierten en N₂ estable en las condiciones de la OHT. Así, la zona de anoxia permite reducir las especies oxidantes (por ejemplo, los nitratos) mediante una reacción con los desechos. Las especies oxidantes se producen tras el

contacto con los desechos, que a su vez, se oxidan.

Además, la zona de oxidación situada después de la zona de anoxia permite terminar completamente la reacción de oxidación de los desechos independientemente de las cantidades de reactivos. En efecto, generalmente, la cantidad de especies oxidantes no es suficiente, ni el tiempo de contacto lo suficientemente largo, como para que todos los desechos sean oxidados. El hecho de la adición de un oxidante (por ejemplo, aire) permite finalizar la reacción de oxidación. Por lo tanto, se obtiene un doble resultado: por un lado, la reducción de los nitratos en la zona de anoxia, pero también la oxidación de cualquier desecho en la zona de oxidación.

El reactor comprende un tubo interno unido de forma estanca al cuerpo en un primer extremo, delimitando el volumen interior del tubo interno una zona central, delimitando el tubo interno una zona anular con el cuerpo, estando previsto un pasaje de comunicación entre la zona central del tubo y la zona anular en un segundo extremo del tubo interno, una entrada de la materia que se va a tratar que desemboca en la zona central de tubo interno, a un lado de su primer extremo, una entrada del oxidante que puede desembocar en la zona anular, estando el punto de introducción del oxidante situado en las proximidades del segundo extremo del tubo interno.

Aún aparecerán otras características y ventajas de la invención tras la lectura de la descripción que sigue de un ejemplo de realización proporcionado a título ilustrativo en referencia a las figuras anexas. En estas figuras:

- la figura 1 es una vista en sección longitudinal de un reactor según la presente invención;
- la figura 2 es una vista en sección según la línea II-II de la figura 1,
- la figura 3 es una vista en sección del reactor de la figura 1 según la línea III-III;
- la figura 4 es una vista en sección según la línea IV-IV del reactor representado en la figura 1.

En las figuras, el reactor, designado mediante la referencia general 1, está constituido por un cuerpo 2 de una forma general cilíndrica de eje XX cerrado en su parte superior por un fondo y en su parte inferior por una tapa 4.

El extremo inferior del reactor 1 se mantiene frío mediante una cubierta doble 6 en la que circula un fluido de refrigeración, por ejemplo, agua. Esta disposición permitirá asegurar la estanqueidad a alta presión en frío entre el cuerpo 2 y la tapa 4 mediante una junta de vitón o de tipo metálico.

Hay dispuesta una cubierta protectora 8 en el interior del cuerpo 2 y está separada de éste de una forma que delimita, interiormente, una zona de reacción 10, y exteriormente, una zona de confinamiento 12, aisladas entre sí de una forma estanca.

La cubierta protectora 8 presenta una forma general cilíndrica imperforada en su extremo superior. Está montada de manera coaxial en el cuerpo 2 del reactor, y esta dimensionada de tal forma que los juegos sobre el diámetro y la longitud de la cubierta pueden ser minimizados. Está realizada con un material no poroso resistente a la corrosión, como el titanio.

La fijación de esta cubierta puede ser realizada sobre la tapa, como se representa en la figura 1, o sobre el cuerpo 2 del reactor. La estanqueidad entre la cubierta y el cuerpo y la tapa es asegurada en frío mediante una junta de vitón, por ejemplo.

Hay previsto un intercambiador de calor primario 14 en la zona anular 12. La circulación de un fluido termoportador en el intercambiador primario 14 permite el calentamiento o la extracción de potencia térmica. Igualmente, permite controlar los gradientes térmicos a lo largo del reactor. Sin embargo, el circuito sobre el cual está previsto el intercambiador no forma parte de la invención. Por lo tanto, no será descrito en detalle.

La utilización de la cubierta protectora 8 que baña ambos lados con un fluido a presión permite la utilización de tuberías de acero inoxidable para la realización del intercambiador de calor interno 14, que está sometido a una tensión de compresión y no de tracción como el material de reactor. Por lo tanto, las paredes del intercambiador pueden ser delgadas, al igual que las de la cubierta protectora, y la transferencia de calor entre el medio de reacción y el fluido termoportador mejora en gran medida con respecto a una configuración más clásica, en la que el intercambiador está situado en la pared externa del reactor.

Hay dispuesto un tubo interno, designado en su conjunto por la referencia 15, en la zona de reacción 10, coaxialmente al eje XX del cuerpo. Comprende una parte inferior 16 de un diámetro mayor, y una parte superior 18 de un diámetro menor. El tubo 15 comprende un extremo abierto 15a que forma un pasaje de comunicación entre la zona central 20 y la zona anular 22.

Hay una turbina de agitación 24 dispuesta en la zona de reacción 10 que comprende un eje 26 central del eje XX guiado en rotación por un centrador 28 solidario de la cubierta protectora 8. La turbina se pone en rotación, por ejemplo, por medio de una transmisión magnética 30 montada sobre la tapa 4. Comprende las palas 32 paralelas al eje 26 dispuestas en el tubo interno 18, y las palas 34, igualmente paralelas al eje 26, dispuestas en la zona anular

reactiva 22. Las palas 32 de la zona central 20 y las palas 34 de la zona anular 22 están unidas por un acoplamiento 36.

5 Las transferencias de calor desde y hacia el intercambiador primario 14 mejoran si el flujo de los fluidos de la zona anular de reacción 22 es turbulento. Este punto está garantizado por la agitación por medio de las palas 34. La homogeneidad en la zona de reacción está garantizada igualmente por este dispositivo, incluso en el caso en el que los movimientos del fluido están limitados en el sentido del flujo para aproximarse a una distribución del tiempo de permanencia similar a la que existe en un flujo de tipo pistón. La turbina de agitación 24 permite, por lo tanto, desacoplar la transferencia de calor del flujo de fluido procedido.

15 La totalidad de los equipos internos en la zona de reacción opera a una cuasi-equipresión, lo que permite mantener los materiales y las geometrías sin tener que tener en cuenta los imperativos de resistencia mecánica a la presión. El tubo inyector de desechos, el inyector de oxidante y el intercambiador de salida están realizados con materiales resistentes a la corrosión por la OHT, como el titanio, y sus espesores pueden ser minimizados para mejorar la transferencia térmica de la que son sede.

20 Hay montado un dispositivo de filtración cilíndrico 40 coaxialmente al tubo interno de inyección 15 y, de forma más precisa, en la parte 18 de diámetro más pequeño de este tubo. El dispositivo de filtración 40 se prolonga hacia la parte inferior mediante una virola 41, igualmente coaxial al eje XX del tubo de inyección 15, y que delimita un espacio anular 42 con el tubo 15.

25 Un tubo 43 enrollado en serpentín, que forma un intercambiador de calor, desemboca en un extremo en la zona anular 42, y en otro extremo 44, en el exterior del reactor 1.

30 Una canalización 45 para la conducción de un oxidante, por ejemplo, de aire a presión, atraviesa la tapa 4 a nivel de la zona anular de reacción 22. La canalización 45 se extiende, sensiblemente paralelamente al eje XX, a lo largo de toda la longitud del tubo interno 15, de forma que presenta un extremo 46 que desemboca en las proximidades del extremo superior 15a de este tubo.

35 El desecho que se va a tratar penetra a presión y al caudal nominal mediante una canalización 48 que atraviesa la tapa 4 para desembocar en el interior de la zona central de reacción 20. Finalmente, una canalización 50 permite la introducción de un medio fluido a presión, por ejemplo, de agua, en la zona de confinamiento 12. Ventajosamente, la zona de confinamiento está a una presión superior con respecto a la zona de reacción, lo que permite detectar una ruptura de la estanqueidad de la cubierta protectora.

40 Una canalización 51, sobre la cual hay montada una válvula de purga de fluido 52, está montada en la parte superior del cuerpo 2.

Finalmente, una canalización 54 atraviesa la tapa a nivel de la zona de reacción 52.

El procedimiento de tratamiento de la materia se desarrolla de la siguiente forma.

45 La materia que se va a tratar penetra en la zona central 20 mediante la canalización 48 a la presión y al caudal nominal en una forma totalmente líquida, o en forma de una suspensión acuosa que contiene partículas de materia sólidas en suspensión. La materia que se va a tratar se recalienta circulando a contracorriente del efluente fluido que circula en el intercambiador 43 dispuesto en la parte de diámetro más grande 16 del tubo de inyección 15. La materia que se va a tratar recorre a continuación la parte de diámetro más pequeño 18 del tubo de inyección desde su extremo inferior hasta su extremo abierto 15a. Dado que el extremo 46 del tubo que permite la inyección de un oxidante en la zona de reacción 10 desemboca en las proximidades del extremo 15a del tubo de inyección, toda la zona central 20 está en condiciones de anoxia. Es posible optimizar el emplazamiento del inyector de oxidante 46 y explotar una parte de la zona de reacción en unas condiciones supercríticas, pero en anoxia. Según la posición de la inyección de aire, el desecho contenido en la zona de inyección central puede ser mantenido íntegramente, parcialmente o nada en absoluto, en unas condiciones anóxicas antes de que comience la combustión oxidante.

55 El oxidante puede ser introducido en forma gaseosa (aire o aire enriquecido en oxígeno, ozono, etc.) o líquida (oxígeno líquido, peróxido de hidrógeno, etc.).

60 El objetivo de esta configuración es permitir la reacción de determinados compuestos de desecho con el fin de asegurar su eliminación. Por ejemplo, en el caso en el que el desecho orgánico contenga nitratos antes de ser eliminado, la materia orgánica que lo contiene es oxidada por éstos, los cuales son convertidos en N₂ estable en las condiciones de OHT. La oxidación que sigue, después de la adición del oxidante a nivel del extremo del tubo 15a, no conduce a una nueva producción de nitratos, sino a la transformación de otros compuestos orgánicos, particularmente de las especies carbonadas, en CO₂. Así, es posible eliminar determinados desechos que no podrían serlo con un procedimiento de OHT tradicional.

65

Así, la invención se aplica ventajosamente al tratamiento de los efluentes agrícolas. La utilización de una zona anóxica del reactor permite la destrucción de los efluentes nitrados sin la producción de especies nitrogenadas en los efluentes. La separación de una salmuera que concentra los minerales y la desgasificación de un flujo mayoritario de efluente acuoso purificado, permiten la aplicación de este tratamiento a los efluentes de la ganadería intensiva tales como el estiércol, rico en nitratos y en fosfatos. La concepción de los procedimientos de OHT que dan valor a la energía de los desechos y cuya dimensión puede ser adaptada a cada caso individual, conduce a contemplar la creación de pequeñas unidades integradas en la explotación de ganadería, y a su explotación en lugar de las habituales acciones de abono llevadas a cabo por los ganaderos, y que participan en la producción de la energía necesaria para la instalación.

La materia que se va a tratar recorre a continuación la zona anular de reacción 22 de arriba abajo hasta un filtro microporoso 40. El agitador de palas rectas 24 permite garantizar unas condiciones de turbulencias tales que la filtración esté asegurada en unas condiciones análogas a las de una filtración tangencial, y no como una filtración de tipo frontal, evitando la formación de una torta, es decir, de una acumulación de materia sólida delante del filtro. La formación de esta torta es clásica en la filtración frontal. Ésta disminuye de forma importante la capacidad filtrante del elemento. En el régimen turbulento buscado en el reactor de la invención, se mantiene un flujo tangencial en el filtro para evitar esta acumulación de materia y garantizar así una eficacia de filtración lo más constante posible con el transcurso del tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento mediante oxidación de desechos que contienen una materia orgánica y nitratos en un medio de reacción que comprende agua en estado supercrítico a una presión superior a 221 bares y a una temperatura superior a 374 °C en un reactor que comprende un cuerpo (2) que delimita una zona de reacción (10), una entrada (48) de la materia que se va a tratar en la zona de reacción (10), un punto de introducción (46) de un oxidante en la zona de reacción (10), al menos una salida de la materia tratada fuera de la zona de reacción (10), siguiendo la materia que se va a tratar un trayecto definido en la zona de reacción entre su entrada y su salida, estando situado el punto de introducción (46) del oxidante en la zona de reacción (10) después de la entrada (48) de la materia y estando separado de esta última por una cierta distancia, de forma que se define una zona de anoxia (20) comprendida entre la entrada de la materia que se va a tratar y el punto de introducción del oxidante, zona en la que el medio fluido está en anoxia, comprendiendo el reactor un tubo interno (15) unido al cuerpo (2) por un primer extremo, delimitando el volumen interior del tubo interno una zona central (20), delimitando el tubo interno una zona anular (22) con el cuerpo (2), estando previsto un pasaje de comunicación entre la zona central (20) del tubo y la zona anular (22) en un segundo extremo (15a) del tubo interno, desembocando la entrada (48) de la materia que se va a tratar en la zona central (20) del tubo interno, a un lado de su primer extremo, estando el punto de introducción (46) del oxidante situado en las proximidades del segundo extremo (15a) del tubo interno, estando la zona de oxidación situada después de la zona de anoxia (20) en la zona anular (22), procedimiento de tratamiento que comprende las siguientes etapas: - introducción de una materia que se va a tratar en la zona de reacción (10) a través de la entrada (48) de la materia; - introducción de un oxidante en la zona de reacción (10) a través del punto de introducción (46), oxidación de la materia orgánica por los nitratos, que son reducidos al ser convertidos en dinitrógeno en las condiciones supercríticas de oxidación hidrotermal en la zona de anoxia (20), finalizando la oxidación de los desechos en la zona de oxidación después de la zona de anoxia (20) y de la entrada del oxidante (46).

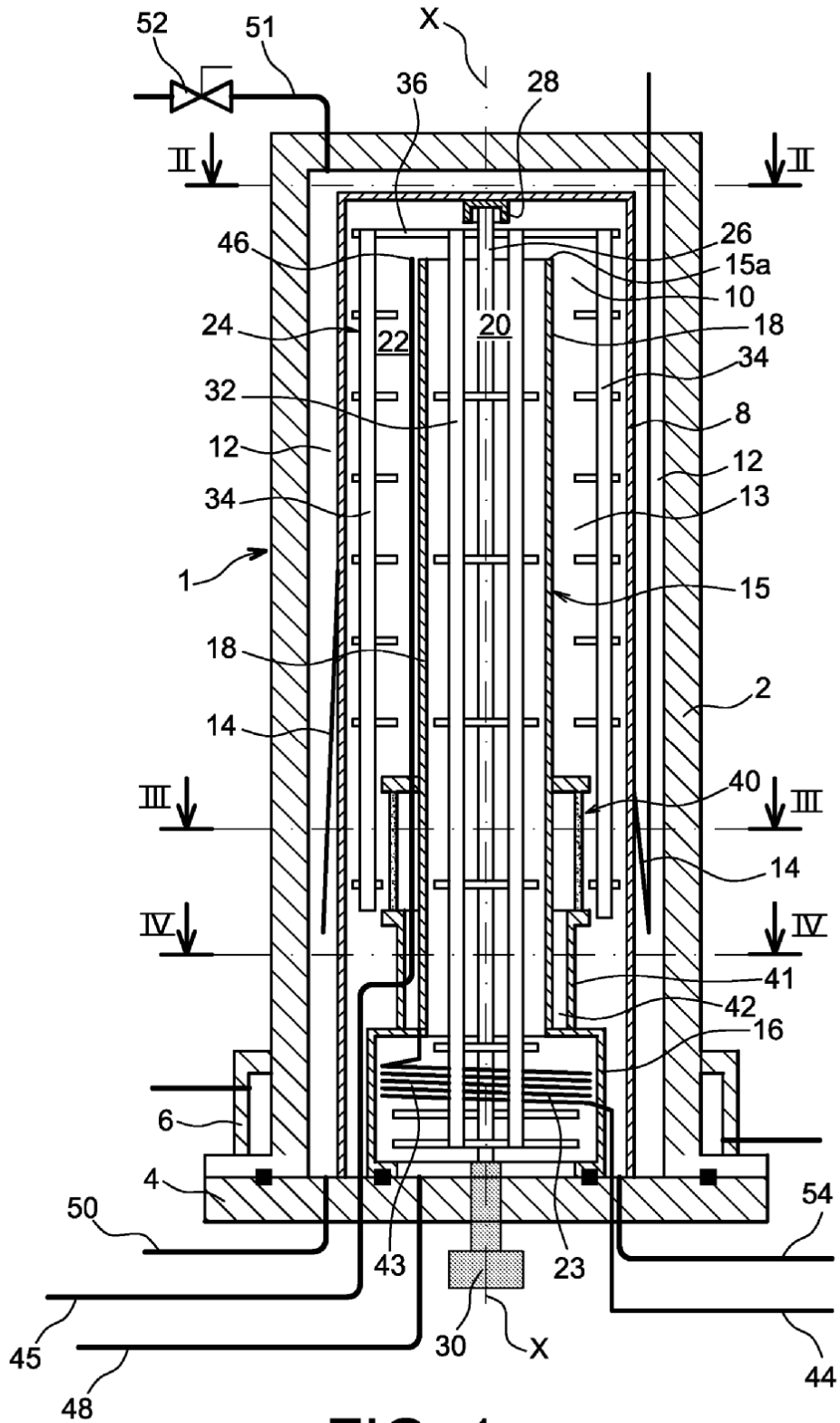


FIG. 1

FIG. 2

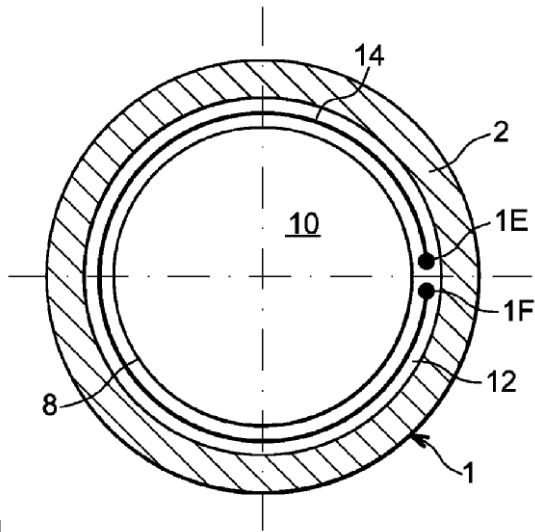


FIG. 3

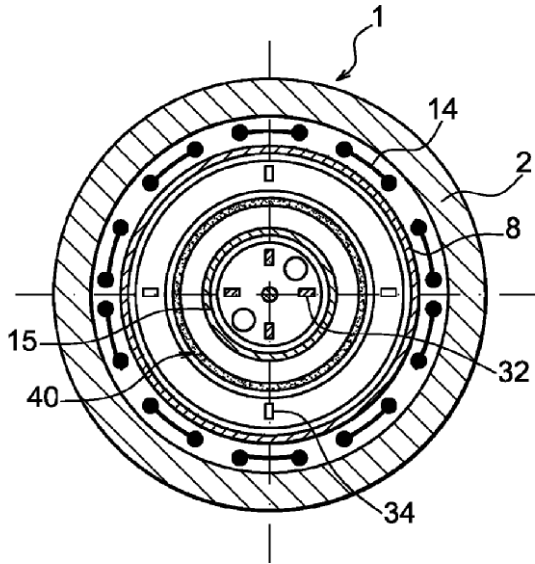


FIG. 4

