



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 293 804**

② Número de solicitud: 200502671

⑤ Int. Cl.:
C02F 1/26 (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **26.10.2005**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2008**

Fecha de la concesión: **08.07.2009**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **13.08.2009**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
13.08.2009

⑰ Titular/es: **Universidad de Cantabria
Pabellón de Gobierno
Av. de los Castros, s/n
39005 Santander, Cantabria, ES**

⑱ Inventor/es: **Ortiz Uribe, Inmaculada;
Urriaga Mendía, Ane Miren y
Abellán Moreno, María José**

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Desarrollo de un proceso integrado de oxidación avanzada con recuperación y reutilización del catalizador homogéneo de cobre.**

㉑ Resumen:

Desarrollo de un proceso integrado de oxidación avanzada con recuperación y reutilización del catalizador homogéneo de cobre.

El proceso desarrollado integra un proceso de oxidación avanzada de efluentes acuosos industriales en el que se emplea cobre como catalizador homogéneo y un proceso de recuperación y concentración del catalizador. La recuperación del cobre en disolución utilizado como catalizador se basa en la utilización de un contactor de membranas de fibras huecas en el que de forma simultánea se realiza la extracción y concentración de este metal.

En este proceso, la extracción del cobre de la fase líquida se realiza utilizando un agente extractante selectivo hacia el cobre con el que forma un compuesto organometálico reversible, el cual en la etapa de concentración se regenera liberándose el cobre a una fase líquida donde se concentra.

El catalizador de cobre recuperado y concentrado en la fase acuosa presenta las características adecuadas para su reutilización de un modo eficaz como catalizador homogéneo en un proceso de oxidación avanzada de aguas residuales.

ES 2 293 804 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Desarrollo de un proceso integrado de oxidación avanzada con recuperación y reutilización del catalizador homogéneo de cobre.

5 Sector de la técnica

La invención se circunscribe en el sector técnico de los procesos de oxidación avanzada en los que se emplean catalizadores homogéneos, aplicada al tratamiento de efluentes acuosos con carga contaminante de materia orgánica recalcitrante no biodegradable.

Estado de la técnica

En materia medioambiental la política europea ha adoptado medidas encaminadas al control integrado de la contaminación, a través de la Directiva IPPC (Directiva 96/61/EC), cuya finalidad es establecer una protección del medio ambiente considerado en su conjunto a través de medidas que eviten o al menos reduzcan las emisiones de las actividades incluidas en su ámbito de aplicación en la atmósfera, el agua y el suelo (incluidos los residuos) para alcanzar un nivel óptimo de protección teniendo en cuenta las mejores técnicas disponibles y las características técnicas de la instalación, su implantación geográfica y las condiciones locales del medio ambiente. Dentro de los documentos de referencia que recogen las mejores técnicas disponibles para cada sector industrial, el documento de referencia BREF sobre tratamiento y sistemas de gestión de aguas y gases residuales en la Industria Química (2003), considera la aplicación de tecnologías de oxidación química en el caso de que el efluente acuoso contenga contaminantes que no son biodegradables, o que aún siéndolo pueden causar algún efecto negativo dentro de un tratamiento biológico. Entre estos contaminantes se encuentran: aceites, compuestos fenólicos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, tintes, pesticidas, etc.

En los procesos de oxidación avanzada se emplea como agente oxidante la especie química denominada radical hidroxilo, el OH·. El radical hidroxilo debe ser obtenido *in situ* en el proceso de oxidación debido a su carácter transitorio. Para su obtención se pueden utilizar distintos mecanismos: disoluciones de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) expuestas a luz ultravioleta; mezclas de peróxido de hidrógeno con ozono; ó H₂O₂ con sales de hierro (II). Esta última es conocida como reactivo Fenton.

El reactivo Fenton es sencillo y relativamente barato, por ello resulta atractivo en el tratamiento de efluentes industriales, sin embargo es poco eficaz en la oxidación de algunos compuestos como los ácidos carboxílicos (malónico, succínico, oxálico acético etc.). Estos ácidos aparecen en la ruta de oxidación Fenton del fenol y de otros compuestos fenólicos. Además, se considera que el fenol es un intermedio en la ruta de oxidación de compuestos del grupo de los hidrocarburos aromáticos de mayor peso molecular. Es por ello que se toma como modelo en el análisis de procesos de tratamiento de efluentes acuosos mediante tecnologías de oxidación.

Para aprovechar la fuerza oxidante del radical hidroxilo es necesario activar el peróxido de hidrógeno con otros metales de transición además del Fe (II). Así, la investigación se ha dirigido a la búsqueda de catalizadores que permitan obtener una mejora sustancial en términos de temperatura, presión y tiempo de residencia del proceso de oxidación avanzada. Los catalizadores que resultan más activos se basan en óxidos metálicos y metales preciosos soportados, en el caso de catalizadores heterogéneos o en metales en disolución, entre los que destaca el Cu (II) como catalizador homogéneo.

El proceso WPO[®], (Wet Peroxide Oxidation Process) desarrollado en Francia por IDE (Francia) e INSA (Toulouse), emplea como oxidante peróxido de hidrógeno y como catalizador homogéneo una mezcla de Fe (II), Cu (II) y Mn (II), a una temperatura entre 90°C y 130°C y una sobrepresión de 0.1-0.5 Mpa. Este proceso ha demostrado su eficacia en la eliminación de los ácidos carboxílicos que aparecen como intermedios en la oxidación del fenol y que tienen carácter refractario a la oxidación con el reactivo Fenton tradicional.

El resultado de la etapa de oxidación con catalizadores metálicos en disolución es un efluente que bien es enviado a un tratamiento biológico o bien se puede llevar a vertido, pero en ambos casos previamente es necesario eliminar los metales en disolución empleados como catalizador homogéneo.

Los tratamientos de eliminación de metales mediante precipitación/sedimentación o flotación con aire/filtración producen la transferencia de los contaminantes metálicos de una fase acuosa a una fase sólida, es decir que este tratamiento implica la generación de lodos, del cual la separación y recuperación de los catalizadores puede no ser satisfactoria. Además la presencia de cobre en el lodo los convierte en un residuo con características de ecotoxicidad, que en general debe ser gestionado como residuo tóxico y peligroso.

Por ello, para evitar estos inconvenientes los titulares de la presente invención realizaron un nuevo proceso, esquematizado en la figura 1, que integra en el proceso de oxidación avanzada (A) de aguas contaminadas que utiliza peróxido de hidrógeno y cobre en disolución como oxidante, una etapa de separación (B) y recuperación (C) del catalizador homogéneo de cobre, con el doble objetivo de separar el cobre del agua tratada, debido a que el metal en disolución confiere un carácter ecotóxico a las aguas oxidadas, y de recuperar y concentrar el cobre de forma que pueda ser reutilizado en el proceso de oxidación.

Las tecnologías de recuperación, aportan el beneficio económico derivado de la posible valorización del producto recuperado así como la reutilización dentro del propio proceso productivo y son una alternativa eficaz que contribuye a alcanzar el desarrollo sostenible.

5 Dentro de las tecnologías que permiten una recuperación del catalizador se encuentran: la cristalización, el intercambio iónico y la nanofiltración/ósmosis inversa. Sin embargo a pesar de que estas tecnologías permiten un alto porcentaje de recuperación de los metales, solo el intercambio iónico con resinas permite además de la recuperación la concentración de los metales recuperados, aunque requiere un mínimo de dos equipos para llevar a cabo la etapa de extracción y la etapa de regeneración de la resina.

10 La patente US 4094780 describe un proceso de oxidación en el que se emplea cobre como catalizador, y que para su posterior recuperación se emplean técnicas de precipitación o procesos de adsorción con resinas.

15 El método elegido en la presente invención para solucionar el problema planteado, es la aplicación de contactores de membranas en los procesos de extracción, que ha llevado al desarrollo de técnicas que combinan las ventajas de la extracción no dispersiva con las membranas líquidas en emulsión. En las patentes US 6328782 y US6433163, se describe un procedimiento en el que se emplean membranas líquidas soportadas en combinación con una fase de reextracción dispersa, que se aplica a la recuperación de compuestos como metales (Ca, Mg y Zn), penicilina y ácidos orgánicos. En el instituto de investigación TNO (Holanda), mediante este tipo de tratamiento se consigue la separación selectiva de Zn y Fe (III), a partir de baños de pasivado, consiguiendo alargar notablemente el tiempo de utilización de los baños.

20 El tratamiento de efluentes industriales con carga orgánica difícilmente biodegradable, encuentra en la oxidación avanzada con peróxido de hidrógeno una alternativa eficaz en su tratamiento siempre que en la formulación del catalizador homogéneo esté presente el cobre: La integración de una etapa de recuperación y concentración de este catalizador en el proceso de oxidación, permite su reutilización sin pérdida de eficacia en la etapa de oxidación y proporciona así un proceso más limpio que contribuye al desarrollo sostenido de los procesos de oxidación.

Descripción de la invención

30 La invención proporciona un procedimiento para la oxidación avanzada de efluentes acuosos industriales con recuperación y reutilización del cobre empleado como catalizador homogéneo. La Figura 2 muestra un diagrama del sistema de gestión de efluentes industriales integrando la etapa de oxidación (A) con la etapa de recuperación (B) y reutilización (C) del catalizador empleado y que consta esencialmente de los siguientes elementos: (1) un reactor de oxidación donde se introduce por lotes el agua residual que contiene materia orgánica no biodegradable, corriente C1, una dosificación continua de una disolución en agua de peróxido de hidrógeno al 35% en peso, corriente C2, y una disolución concentrada de sulfato de cobre, corriente C3, que una vez mezclada con el resto de corrientes en el reactor (1) resultará diluida a la concentración adecuada para llevar a cabo el proceso de oxidación. Del reactor (1) se descarga el efluente tratado, corriente C4, ahora sin materia orgánica, pero al que se ha incorporado el cobre en disolución empleado como catalizador, y que se almacena en un tanque acumulador (2), de donde se bombea a un modulo contactor de membranas (3), con configuración de fibras huecas. En el contactor (3) se produce la transferencia del cobre desde la corriente de agua tratada hasta la corriente emulsión C6, que se recircula al tanque de emulsificación (4), y se obtiene la corriente C5, que es el efluente tratado al que se le ha eliminado la materia orgánica y el cobre en disolución. Del depósito (4) se realiza una purga, corriente C7, que se lleva al decantador (5), donde se separa en dos corrientes, la corriente acuosa C8 formada por una disolución concentrada de sulfato de cobre, que se transfiere al proceso de oxidación y la corriente C7', formada por la fase orgánica extractante regenerada que se devuelve al emulsificador (4).

50 El proceso de oxidación emplea como agente oxidante peróxido de hidrógeno que se alimenta de forma continua al reactor. Como catalizador homogéneo para garantizar una alta eficacia en la oxidación de compuestos recalcitrantes resulta imprescindible la adición de cobre. En el reactor de oxidación la combinación de peróxido de hidrógeno y Cu (II) forma radicales hidroxilo, agente químico altamente reactivo que oxida la materia orgánica no biodegradable presente en las aguas residuales, que se convierte en CO₂.



60 Finalizada la etapa de oxidación el efluente contiene en disolución el cobre empleado como catalizador. El tratamiento convencional de este efluente sería aplicar una etapa de neutralización-precipitación para eliminar este metal pesado antes del vertido final. Este tratamiento convencional transfiere el cobre de una fase acuosa a un sólido, un lodo que posteriormente es necesario gestionar como residuo tóxico y peligroso.

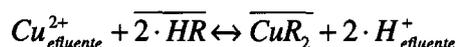
65 La mayor diferencia respecto al tratamiento convencional, de acuerdo a la presente invención, es que el cobre empleado como catalizador es separado, recuperado y concentrado en una fase acuosa a través de un contactor de membrana. La disolución ácida de cobre concentrada obtenida garantiza su eficacia como catalizador de modo que se reutiliza en el proceso de oxidación.

ES 2 293 804 B1

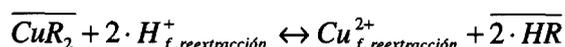
En la etapa de recuperación del catalizador se emplea un contactor de membranas con configuración de fibras huecas. El efluente acuoso procedente del proceso de oxidación se bombea hacia el interior del contactor de soporte microporoso, en cuyo interior se produce el contacto entre la corriente que contiene el cobre en disolución a extraer y una segunda corriente denominada fase emulsión. La fase emulsión se hace circular a través del contactor de membrana en sentido inverso al que circula el efluente.

La fase emulsión está compuesta por la dispersión de un volumen de fase acuosa de reextracción constituida por una disolución de ácido sulfúrico, en un volumen mayor de fase orgánica. La fase orgánica a su vez está compuesta por una disolución en queroseno de agente extractante selectivo para el cobre.

En el interior del módulo se producen de forma simultánea la etapa de extracción y reextracción, transfiriéndose el cobre desde el efluente inicial de donde es extraído hasta la fase de reextracción contenida en la emulsión donde se concentra. La reacción química de extracción que tiene lugar entre los iones cobre y el agente extractante, HR, es la siguiente:



En esta etapa se genera de forma reversible un complejo organometálico entre el cobre y el agente extractante, CuR_2 . Este complejo organometálico contenido en la fase orgánica de la fase emulsión se regenera al contactar el complejo organometálico con los protones presentes en la fase de reextracción también contenida en la fase emulsión y se produce la siguiente reacción química de reextracción:



De esta manera, el agente extractante HR, es continuamente regenerado, manteniéndose su capacidad de extracción.

La fase emulsión no requiere de agente surfactante para mantener la estabilidad de la misma, y tras una etapa de decantación se obtiene una fase de reextracción concentrada con el cobre extraído. Esta disolución ácida de sulfato de cobre se reutiliza en la formulación de catalizador homogéneo empleado en la etapa de oxidación con idéntica eficacia que el catalizador fresco.

Los parámetros fundamentales del proceso son:

- (i) Utilización de cobre en la formulación de catalizador homogéneo en el proceso de oxidación avanzada.
- (ii) Empleo del agente extractante selectivo del cobre, basado en hidroxioximas, en la formulación de la fase emulsión.
- (iii) Control de las presiones de las fases que circulan en el contactor de membranas.
- (iv) Agitación suficientemente vigorosa en el tanque de emulsión que permita la circulación de esta fase a través del contactor sin que en ningún momento la emulsión se rompa.

Descripción de un modo de realización

El ejemplo cuya descripción sigue va a demostrar el interés de la invención. Se aplicó un tratamiento de oxidación avanzada a efluentes industriales, conteniendo materia orgánica caracterizada por el parámetro de carbono orgánico total, con un contenido inicial de carbono orgánico total (COT) de 1380 mg/l, corriente C1. Como agente oxidante se empleó peróxido de hidrógeno al 35% introducido de forma continua en el reactor de oxidación. En la formulación del catalizador se añadió cobre en disolución para dar lugar a una concentración de 400 mg/l en el reactor. Transcurrida la etapa de oxidación, la reducción en el carbono orgánico total en la corriente tratada C5 a la salida del reactor de oxidación fue superior al 99% siempre que se emplee cobre en la formulación del catalizador. En los ensayos en los que sustituyó el cobre por hierro y/o manganeso en concentraciones similares, la reducción alcanzada en el parámetro COT fue como máximo del 60%, lo que demostró la eficacia del catalizador de cobre frente a dichos otros metales.

En el contactor de membrana se introduce la corriente C4 a la que se ha eliminado la materia orgánica y que contiene el cobre empleado como catalizador y se hace circular por el interior de la membrana capilar, en sentido contracorriente al que circula la fase emulsión, corriente C6, que lo hace por la cara externa de la membrana. Se aplica una sobrepresión a la fase acuosa de alimentación con el objeto de evitar la dispersión de la fase emulsión en el efluente. De esta manera el cobre extraído se transfiere a la fase emulsión. Mediante ciclos sucesivos de extracción en los que se emplea la misma fase emulsión, se transfiere el cobre del efluente C4 hasta la fase emulsión C6.

ES 2 293 804 B1

El proceso de separación se realiza por lotes. En cada lote se introduce en el tanque de alimentación (2), un volumen de efluente con una concentración inicial de cobre de 400 mg/l. La alimentación se bombea al contactor de membranas (3) a cuya salida se devuelve al tanque de alimentación (2). La recirculación se mantiene durante el tiempo necesario para que la concentración de cobre sea inferior al límite de vertido estipulado.

5

Como no se emplea agente surfactante, concluidos los ciclos de extracción, la decantación de la fase emulsión permite obtener una fase de reextracción que consiste en una disolución ácida de sulfato de cobre, que se reutiliza en la formulación del catalizador en la etapa de oxidación con idéntica eficacia que el catalizador fresco.

10

En la figura 3 se muestra la evolución de la concentración de cobre en la fase alimentación representado mediante trazo continuo para una serie de ciclos consecutivos de extracción con concentraciones iniciales de catalizador de cobre en el efluente de 400 mg/l, que se reduce a valores inferiores a 1 mg/l. También se muestra mediante trazo discontinuo la evolución de la concentración de cobre en la fase de reextracción, corriente C8, donde se concentra hasta alcanzar un valor de 10.000 mg/l.

15

En la figura 4 se demuestra que el proceso de oxidación empleando el catalizador recuperado (representado por la línea de trazo discontinuo) tiene las mismas características que cuando se emplea cobre procedente de una disolución de sulfato de cobre pentahidratado de calidad industrial (representado por la línea continua), ya que en ambos casos la evolución de la concentración de fenol, en unidades adimensionales referidas a la concentración inicial, con el tiempo de reacción es muy similar.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Proceso integrado de oxidación avanzada con recuperación y reutilización del catalizador homogéneo de cobre, **caracterizado** por una etapa de oxidación avanzada, y por una etapa de recuperación-concentración del cobre empleado como catalizador, en el que se utilizan membranas microporosas, que genera un efluente tratado sin materia orgánica y sin metales.

10 2. Proceso integrado de oxidación avanzada con recuperación y reutilización del catalizador homogéneo de cobre, según la reivindicación 1, **caracterizado** por la utilización de membranas microporosas en la etapa de extracción y concentración.

15 3. Proceso integrado de oxidación avanzada con recuperación y reutilización del catalizador homogéneo de cobre, según las reivindicaciones anteriores **caracterizado** por la utilización de una fase emulsión en la etapa de concentración, formada por un agente extractante selectivo que forma un complejo reversible con el cobre extraído.

20 4. Proceso integrado de oxidación avanzada con recuperación y reutilización del catalizador homogéneo de cobre, según las reivindicaciones anteriores **caracterizado** por la utilización de una fase emulsión en la etapa de concentración, formada por un agente reextractante que regenera el agente extractante y en el que se concentra el cobre separado.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

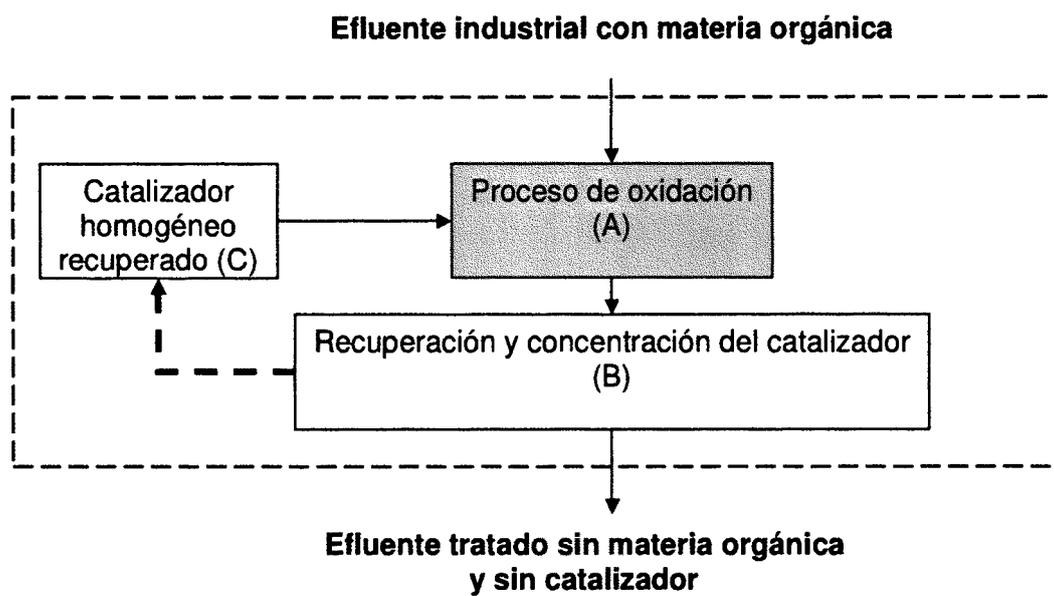


Figura 1.

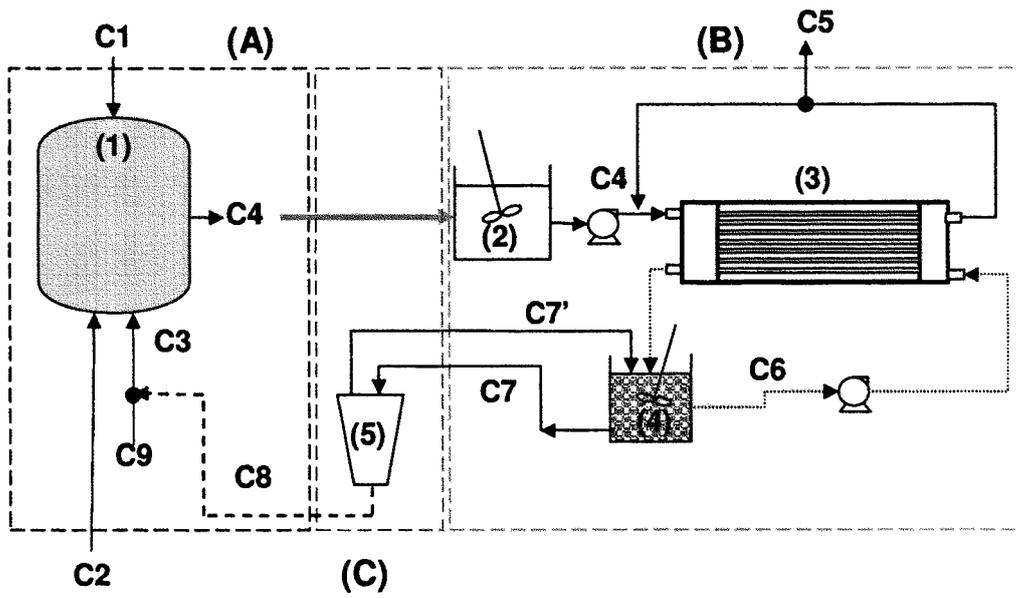


Figura 2.

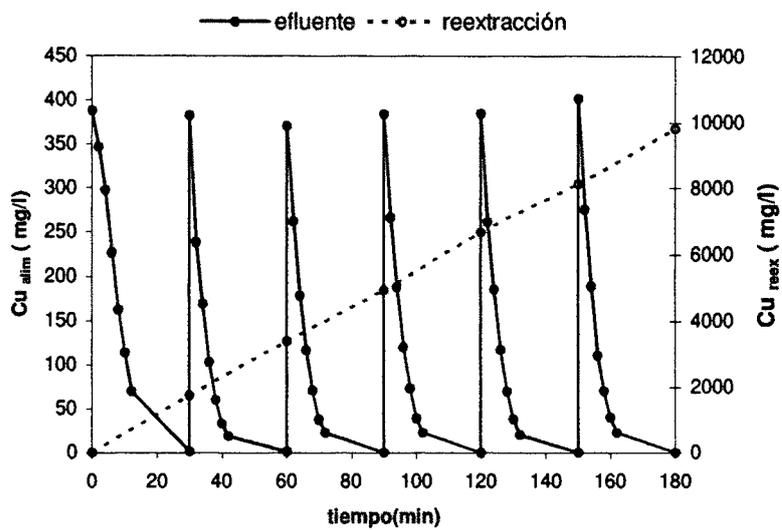


Figura 3.

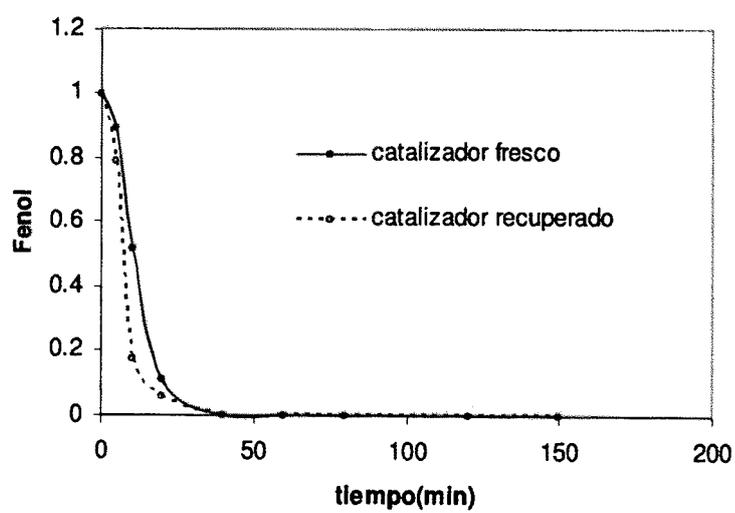


Figura 4.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 293 804

② N° de solicitud: 200502671

③ Fecha de presentación de la solicitud: **26.10.2005**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** **C02F 1/26** (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US 4094780 A (IWAI et al.) 13.06.1978, resumen.	1-4
Y	HU, SHIH-YAO B. y WIENCEK, JOHN M. Emulsion-Liquid-Membrane Extraction of Copper Using a Hollow-Fiber Contactor. AIChE Journal. Marzo 1998, Vol. 44, N° 3, páginas 570-581, ISSN 0001-1541. Todo el documento	1-4
A	RAGHURAMAN, B. y WIENCEK, J. Extraction with Emulsion Liquid Membranes in a Hollow-Fiber Contactor. AIChE Journal. Noviembre 1993, Vol. 39, N° 11, páginas 1885-1889, ISSN 0001-1541. Todo el documento	1-4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe
08.02.2008

Examinador
E. Usero Sánchez

Página
1/1