

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
2 de Diciembre de 2004 (02.12.2004)

PCT

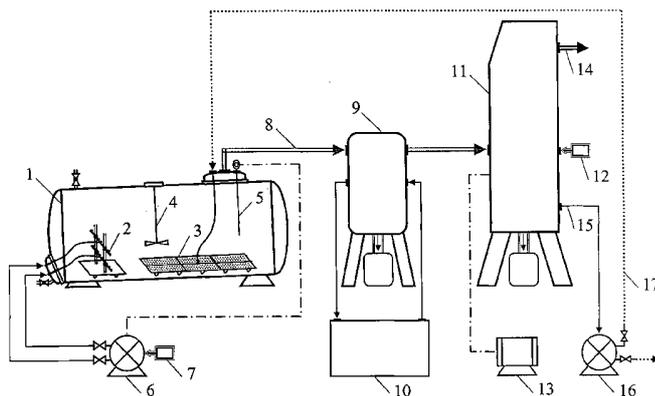
(10) Número de Publicación Internacional  
WO 2004/103513 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>7</sup>: **B01D 5/00** (74) Mandatario: CAÑADELL ISERN, Roberto; Travesera de Gracia, 30 - 1º C, E-08021 Barcelona (ES).
- (21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES2004/000095 (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Fecha de presentación internacional: 1 de Marzo de 2004 (01.03.2004)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad: P200301196 22 de Mayo de 2003 (22.05.2003) ES
- (71) Solicitante e
- (72) Inventor: FONTECHA CUETOS, Evaristo [ES/ES]; C/Julian Romea, 8-10, sobreático 2ª, E-08006 Barcelona (ES).
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR THE IN SITU DISTILLATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOC) BY MEANS OF WATER VAPOUR INJECTION AND HOT NITROGEN STRIPPING, COMPRISING TREATMENT OF THE EMISSION GASES BY CONDENSATION AND CRYOCONDENSATION

(54) Título: PROCEDIMIENTO DE DESTILACIÓN "IN SITU" DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV's) MEDIANTE INYECCIÓN DE VAPOR DE AGUA Y STRIPPING CON NITRÓGENO CALIENTE, CON TRATAMIENTO DE LOS GASES DE EMISIÓN POR CONDENSACIÓN Y CRIOCONDENSACIÓN



(57) Abstract: The invention relates to a method for the *in situ* distillation of volatile organic compounds (VOCs) by means of water vapour injection and hot nitrogen stripping, comprising treatment of the emission gases by condensation and cryocondensation. The inventive method comprises the following operations consisting in: loading the treatment tank or stripper; programming the distillation and cryocondensation temperatures; injecting water vapour and stripping with hot nitrogen; conveying the emission gases from the stripper to the condensation system; controlling the emissions, and recovering the pollutant VOCs by means of condensation and cryocondensation. According to the invention, the distillation process is terminated upon verification of the absence of VOCs in the condensates from the cryocondenser. The invention can be used for: treatment of VOC-contaminated water and sludge, recycling of solvents and other contaminated VOCs, and treatment of containers housing VOC-contaminated substances.

[Continúa en la página siguiente]

WO 2004/103513 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,  
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección  
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al  
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.*

**Publicada:**

— *con informe de búsqueda internacional*

---

**(57) Resumen:** El procedimiento objeto de la patente comprende las operaciones siguientes: Carga de la vasija de tratamiento o stripper; Programación de las temperaturas de destilación y criocondensación; Inyección de vapor de agua y stripping con nitrógeno caliente; Conducción de los gases de emisión del stripper al sistema de condensación; Control de emisiones y recuperación de los COV's contaminantes por condensación y criocondensación; Finalizando la destilación cuando se verifique la ausencia de COV's en los condensados del criocondensador. El procedimiento objeto de la patente presenta las aplicaciones siguientes: Tratamiento de aguas y lodos contaminados por COV's. Reciclado de disolventes y otros COV's contaminados. Tratamiento de recipientes con sustancias contaminadas por COV's.

## DESCRIPCIÓN

**Procedimiento de destilación “in situ” de compuestos orgánicos volátiles (COV’s) mediante inyección de vapor de agua y stripping con nitrógeno caliente, con tratamiento de los gases de emisión por condensación y crioccondensación.**

## OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención describe un procedimiento de destilación que presenta las aplicaciones siguientes:

- Tratamiento de aguas y lodos contaminados por COV’s.
- Reciclado de disolventes y otros COV’s contaminados.
- Tratamiento de recipientes con sustancias contaminadas por COV’s.

El procedimiento comprende operaciones concernientes a Seguridad y Medio Ambiente (inertización de recipientes y circuitos con nitrógeno, control de emisiones por crioccondensación, recuperación y confinamiento de los COV’s contaminantes, etc.), que lo hacen especialmente apto para tratar aquellos COV’s que presenten un alto riesgo de explosividad o que sean potencialmente causantes de efectos irreversibles en las personas y el medio ambiente.

Una ventaja inherente a este procedimiento de destilación “in situ”, reside en que los COV’s contaminantes son recuperados como materia prima y no han de ser gestionados como residuos peligrosos.

## ESTADO DE LA TÉCNICA

La alternativa al presente procedimiento para el tratamiento de sustancias con contenido en COV’s, se encuentra en las plantas de incineración y en las plantas de

destilación. Las plantas de tratamiento biológico y los procedimientos de estabilización, no son factibles para el tratamiento de sustancias que contengan cantidades apreciables de COV's.

Una aportación fundamental del procedimiento resulta de su aplicación a COV's no admitidos en plantas incineradoras (alta concentración en halógenos, azufre, etc.) y tampoco admitidos en plantas de destilación (temperaturas de autoignición en bombas de vacío, temperaturas criogénicas de condensación, etc.). Un ejemplo de COV con dichas características es el sulfuro de carbono.

El procedimiento objeto de la patente permite reciclar sulfuro de carbono contaminado e igualmente permite la destilación de aguas y lodos contaminados de sulfuro de carbono, en todos los casos de forma totalmente segura y con recuperación de un sulfuro de carbono de total pureza.

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN**

El procedimiento objeto de esta patente de invención precisa para su aplicación de los elementos siguientes: una vasija de tratamiento o stripper; una fuente de calentamiento con su unidad electrónica de regulación; un condensador con su sistema de refrigeración; un criocondensador de COV's con su tanque de nitrógeno líquido; y un colector con calentador de nitrógeno.

La vasija de tratamiento o stripper ha de disponer de los siguientes componentes: difusores de vapor de agua y nitrógeno; una sonda de temperatura; un agitador; una válvula de seguridad; y tubuladuras diversas para las líneas de gases de emisión, vapor de agua, nitrógeno y drenaje del stripper.

El procedimiento objeto de la presente patente de invención comprende las operaciones siguientes:

- Llenado de la vasija de tratamiento o stripper con la carga de COV's a destilar.
- Programación de la temperatura de destilación en la unidad electrónica de regulación de vapor. La temperatura de destilación vendrá determinada por la temperatura de ebullición de los COV's y la potencia frigorífica del sistema de condensación. La potencia frigorífica instalada ha de ser suficiente para contrarrestar los calores específicos y latentes de la corriente de gases generados en el stripper (nitrógeno, vapor de agua y COV's).
- Programación en el panel de control del criocondensador de los parámetros de temperatura del circuito de criocondensación, en función de la temperatura de fusión y límites de emisión de los COV's.
- Inyección de vapor, stripping con nitrógeno caliente y agitación de la carga en el stripper. El caudal de nitrógeno de stripping ha de estar limitado, ya que al ser incondensable, es enfriado a temperaturas criogénicas a su paso por el criocondensador y consume parte de la potencia frigorífica instalada.
- Conducción de los gases de emisión del stripper al condensador, con condensación de vapor de agua y en menor medida de COV's.
- Conducción de los gases no condensados al criocondensador, con condensación de los COV's contaminantes.
- Disposición en un colector del nitrógeno gasificado en el criocondensador para su calentamiento y posterior inyección al stripper.

- Finaliza la destilación cuando se verifique la ausencia de disolvente en los condensados del criocondensador. En la fase final de destilación, al producirse una menor vaporización de COV's y por tanto demanda de potencia frigorífica, se puede incrementar la temperatura de destilación.

El stripping con nitrógeno caliente aporta cualidades al procedimiento en los aspectos siguientes:

1. Reduce la temperatura de ebullición de los COV's. De acuerdo con la Ley de Dalton la tensión total del vapor será la suma de las tensiones parciales, por lo que los COV's se comportan como en una destilación a presión reducida.
2. Inertiza la corriente de gases, evitando así la formación de atmósferas inflamables o explosivas.
3. Actúa como agente portador de los COV's desde la vasija de tratamiento hasta el criocondensador, haciendo innecesario el uso de extractores.
4. Actúa como coadyuvante o incluso como sustituto del agitador de la carga durante la destilación.
5. Actúa como fuente localizada de calor mejorando la eficiencia del stripping.

### **DESCRIPCION DE LA FIGURA ADJUNTA**

Para facilitar la explicación se acompaña la descripción de una figura en la que se representa, a título de ejemplo ilustrativo y no limitativo, la disposición del equipamiento para un ejemplo de tratamiento de una carga con COV's contaminantes.

Los elementos designados con números en la **figura 1** corresponden a las partes que se indican a continuación:

La vasija de tratamiento o stripper -1- dispone de difusores de vapor de agua -2- una red difusora de nitrógeno -3- un agitador -4- y una sonda de temperatura -5-. La sonda de temperatura envía la señal a una unidad electrónica -6- que regula el vapor aportado por la fuente de vapor -7-. Los gases de emisión -8- son conducidos a un condensador -9- conectado a un refrigerador de agua glicolada -10-. Los gases no condensados pasan a un crioc condensador de COV's -11- alimentado por una fuente de nitrógeno líquido -12-. Se introducen los parámetros de temperatura en el panel de control del crioc condensador -13- en función de los límites de emisión de COV's en los gases tratados -14-. La línea de nitrógeno gas a su salida del crioc condensador -15- va conectada a un colector con calentador de nitrógeno -16- para reutilización del nitrógeno como fuente de stripping -17-.

### **MODO PREFERENTE DE REALIZACION DE LA INVENCION**

Un caso representativo de aplicación del procedimiento se presenta en el tratamiento de aguas y lodos contaminados por disolvente. Los disolventes a destilar han de tener una temperatura de ebullición o punto azeotrópico con el agua inferior a 100 °C y una temperatura de fusión inferior a -20°C.

A la vista de la **figura 1** y de acuerdo con la descripción del procedimiento, la secuencia operacional es la siguiente:

- Instalación de equipos y carga del stripper con las aguas y lodos contaminados de disolvente.
- Programación de la temperatura de destilación en la unidad electrónica de regulación de vapor, en concordancia con la potencia frigorífica disponible.

- Programación en el panel de control del criocondensador de los parámetros de temperatura del circuito de criocondensación, en función de la temperatura de fusión y límites de emisión del disolvente.
- Inyección de vapor, stripping con nitrógeno caliente y agitación de la carga en el stripper. La inyección de vapor puede ser sustituida por otro sistema de calentamiento (resistencias eléctricas, intercambiadores de calor, etc.).
- Conducción de los gases de emisión del stripper al condensador, con condensación de vapor de agua y en menor medida de vapor de disolvente. El condensador, conectado a un refrigerador de agua glicolada, previene la formación de tapones de hielo en el criocondensador y permite reducir el consumo de nitrógeno líquido.
- Conducción de los gases no condensados al criocondensador, con condensación del vapor de disolvente. El criocondensador dispone de un sistema de calentamiento “defrosting” que sirve para eliminar los tapones de hielo, por lo que en ocasiones se puede prescindir del condensador y su refrigerador de agua glicolada.
- Disposición del nitrógeno de salida del criocondensador en un colector para su calentamiento y posterior inyección al stripper. El colector dispone de una válvula de descarga, que permite liberar a la atmósfera u otra instalación el nitrógeno no demandado por el stripper.
- Finaliza la destilación cuando se verifique la ausencia de disolvente en los condensados del criocondensador. En la fase final de destilación, al producirse una menor vaporización de disolvente y por tanto demanda de potencia frigorífica, se puede incrementar la temperatura de destilación.

## REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de destilación “in situ” de compuestos orgánicos volátiles (COV’s) mediante inyección de vapor de agua y stripping con nitrógeno caliente, con tratamiento de los gases de emisión por condensación y cricondensación, **caracterizado** por comprender las operaciones siguientes:

- Carga de la vasija de tratamiento o stripper con los COV’s a destilar;
- Programación de la temperatura de destilación en la unidad electrónica de regulación de vapor de agua;
- Programación en el panel de control del cricondensador de los parámetros de temperatura del circuito de cricondensación;
- Inyección de vapor, stripping con nitrógeno caliente y agitación de la carga;
- Conducción de los gases de emisión del stripper al condensador, con condensación de vapor de agua y en menor medida de COV’s;
- Conducción de los gases no condensados al cricondensador, con condensación de los COV’s contaminantes;
- Disposición del nitrógeno de salida del cricondensador en un colector para su calentamiento y posterior inyección al stripper;

Manteniéndose la secuencia de destilación hasta que la ausencia de COV’s en los condensados del cricondensador determine la finalización del tratamiento.

2.- Procedimiento de tratamiento “in situ” de recipientes con sustancias contaminadas por COV’s, según la reivindicación 1, **caracterizado** por comprender las operaciones siguientes:

- Adaptación del propio recipiente a tratar como stripper;

- Tratamiento del recipiente y destilación de los COV's contaminantes, según la secuencia de operaciones descrita en la reivindicación 1.

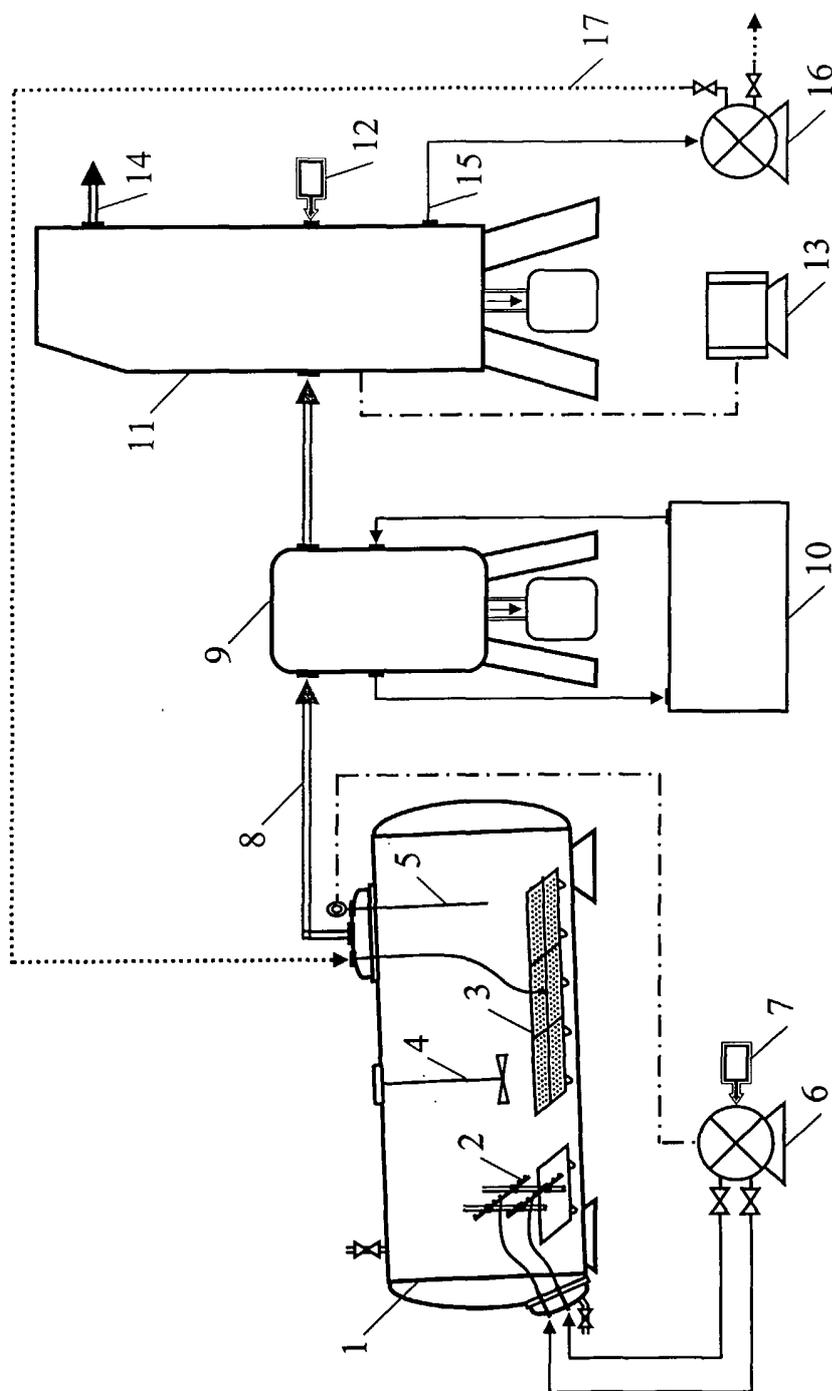


FIG. 1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/ ES 2004/000095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**IPC<sup>7</sup> B01D 5/00**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**IPC<sup>7</sup> B01D**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ES 2010082 A (CHEMICALS WASTE MANAGEMENT) 16.10.1989 columns 6, 7, 8, 13, 14 and 17	1-2
Y	EP 1167905 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC.) 2.01.2002; abstract; column 1, lines 26-28; column 2, lines 18-25; claims	1-2

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search <b>30 April 2004 (30/04/04)</b>	Date of mailing of the international search report <b>25 May 2004 (25/05/04)</b>
--	---

Name and mailing address of the ISA/ <b>S.P.T.O.</b> C/Panamá 1, 28071 Madrid. España.	Authorized officer M. Ojanguren Fernández
Facsimile No. N° de fax 34 91 3495304	Telephone No. + 34 91 3495474

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 2004/000095

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 2010082 A	16.10.1989	EP 0324566 A EP 19890300150 US 4864942 A JP 1310781 A US 4977839 A CA 1337481 C	19.07.1989 09.01.1989 12.09.1989 14.12.1989 18.12.1990 31.10.1995
----- EP 1167905 A -----	----- 02.01.2002 -----	----- EP 20010305262 US 2002000096 A US 6490883 B -----	----- 18.06.2001 03.01.2002 10.12.2002 -----

# INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº  
PCT/ES 2004/000095

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP<sup>7</sup> B01D 5/00

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

CIP<sup>7</sup> B01D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, CAS

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
Y	ES 2010082 A (CHEMICALS WASTE MANAGEMENT) 16.10.1989 columnas 6,7,8,13,14 y 17	1-2
Y	EP 1167905 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC.) 2.01.2002; resumen; columna 1, lin.26-28; columna 2, lin.18-25; reivindicaciones	1-2

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
30 Abril 2004 (30.04.2004)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional  
25 MAY 2004 25.05.2004

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional  
O.E.P.M.

Funcionario autorizado  
M. Ojanguren Fernández

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.  
Nº de fax 34 91 3495304

Nº de teléfono + 34 91 3495474

**INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL**

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2004/000095

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
ES 2010082 A	16.10.1989	EP 0324566 A EP 19890300150 US 4864942 A JP 1310781 A US 4977839 A CA 1337481 C	19.07.1989 09.01.1989 12.09.1989 14.12.1989 18.12.1990 31.10.1995
-----	-----	-----	-----
EP 1167905 A	02.01.2002	EP 20010305262 US 2002000096 A US 6490883 B	18.06.2001 03.01.2002 10.12.2002
-----	-----	-----	-----