(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 605 597**

(21) Número de solicitud: 201500670

(51) Int. CI.:

B01J 3/00 (2006.01)
F01K 7/32 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN B2

(22) Fecha de presentación:

14.09.2015

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

15.03.2017

Fecha de concesión:

05.07.2017

(45) Fecha de publicación de la concesión:

12.07.2017

(73) Titular/es:

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
C/ Ancha, 16
11001 Cádiz (Cádiz) ES

(72) Inventor/es:

PORTELA MIGUÉLEZ, Juan Ramón;
SÁNCHEZ ONETO, Jezabel;
MARTÍNEZ DE LA OSSA FERNÁNDEZ, Enrique José y
BENJUMEA TRIGUEROS, José Manuel

(54) Título: **Aparato y procedimiento para la generación de una corriente de agua supercrítica de uso energético.**

(57) Resumen:

Aparato para la generación de una corriente de agua supercrítica de uso energético.

La invención se encuadra en el sector técnico de generación de energía a partir de procesos de tratamiento de residuos acuosos industriales con elevada concentración de materia orgánica. Permite generar un fluido de uso energético en turbinas, a la vez que se refrigera un reactor OASC en el que se trate un residuo con elevada concentración.

En la invención, el reactor y la carcasa forman un dispositivo similar a un intercambiador de tubos concéntricos, en el que el fluido calefactor es independiente del fluido refrigerante. El tubo interno es el propio reactor OASC, donde ocurre la oxidación de los residuos y se genera calor debido a las reacciones fuertemente exotérmicas, actuando como fluido calefactor, mientras que por el espacio anular entre el tubo interior y el exterior circula agua desionizada a alta presión actuando como fluido refrigerante.

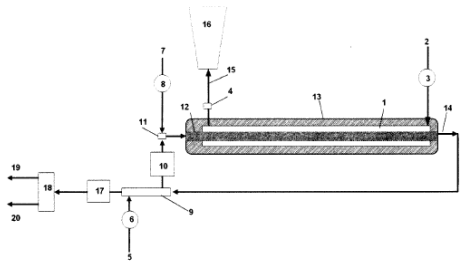

Fig. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP 11/1986.

ES 2 605 597 B2

DESCRIPCIÓN

Aparato y procedimiento para la generación de una corriente de agua supercrítica de uso energético.

Sector de la Técnica

La presente invención se encuadra en el sector técnico de generación de energía a partir de procesos de tratamiento de residuos acuosos industriales con elevada concentración de materia orgánica, más concretamente en el relativo a tratamiento por oxidación supercrítica y la generación de agua supercrítica para su uso energético, tanto en turbinas para generar electricidad como en sistemas de intercambio de calor.

Antecedentes de la invención

El proceso de oxidación en agua supercrítica (OASC) es capaz de llevar a cabo en pocos segundos la oxidación completa de la materia orgánica presente en un residuo acuoso. Este proceso se lleva a cabo en condiciones de presión y temperatura superiores al punto crítico del agua pura (221 bar y 374ºC), consiguiendo así que los compuestos orgánicos y el oxígeno sean completamente solubles en agua y se forme una fase homogénea de reacción donde se alcanzan elevadas velocidades de oxidación y se generan productos inocuos, principalmente CO_2 y H_2O, sin la formación de NO_x, SO_x o CO.

Las reacciones de oxidación que tienen lugar durante el proceso OASC son fuertemente exotérmicas, por lo que si el residuo tiene alta concentración de materia orgánica el proceso libera suficiente cantidad de calor como para incrementar la temperatura del medio de reacción, mejorando la velocidad y eficacia del proceso cuando se alcanzan temperaturas de 500-580ºC en el reactor. Además, de esta forma el efluente del proceso tiene energía suficiente para permitir el precalentamiento de las corrientes de alimentación al reactor, haciendo posible un proceso que opere de forma autotérmica y además puede ser excedente en energía, lo que hace viable su aprovechamiento energético en otras unidades ajenas al proceso OASC. No obstante, si la concentración del residuo que se alimenta al proceso es muy elevada (>10% en peso), la temperatura en el reactor puede aumentar en exceso, no siendo adecuado que se superen los 600ºC que marcan los límites de seguridad que garantizan la integridad estructural de los materiales normalmente utilizados en reactores OASC (Hastelloy 276, lnconel 625, etc).

El control de la liberación de energía a lo largo del reactor como consecuencia del avance de las reacciones de oxidación es un factor importante en el proceso OASC, por lo que algunas patentes han propuesto aparatos y métodos para poder controlar la temperatura a lo largo del reactor y disminuir o aumentar la cantidad de calor liberada por reacción.

La publicación US2003/189012 A1 propone la adición de oxígeno en diversos puntos del reactor, de modo que se consigue una mejor distribución del oxidante y una mejor distribución de temperaturas a lo largo del reactor, comenzando a menos de 250ºC a la entrada del mismo y aumentando progresivamente a medida que la reacción exotérmica tiene lugar con las sucesivas adiciones de oxígeno, hasta llegar a temperaturas no superiores a 530ºC.

En la patente europea EP1834928 B1, se recoge que es posible llevar a cabo la oxidación de residuos industriales de alta concentración (incluso residuos insolubles en

agua) para los cuales la tecnología de oxidación hidrotérmica convencional no es aplicable. Para ello, además de la línea de alimentación de los sistemas convencionales, se añade una línea de alimentación adicional mediante la cual se bombea a alta presión el residuo concentrado (incluso exento de agua). En este sistema es muy fácil controlar la carga orgánica alimentada al reactor, de modo que en caso de exceso de temperatura en el sistema, la reducción del caudal (o detención si es preciso) de la corriente de alimentación concentrada reduciría rápidamente la concentración del residuo en el reactor y reduciría la cantidad de calor generada por reacción, permitiendo el rápido restablecimiento de condiciones seguras, sin ser necesaria la parada total de la planta. Esta invención no dispone de sistema de refrigeración alguno, pero permite el tratamiento de residuos de alta concentración mediante su mezcla con una corriente de menor concentración, consiguiendo así el ajuste de la concentración óptima para el proceso.

Varias patentes han propuesto configuraciones de unidades de reacción OASC en las que se aprovecha el calor que se genera en el reactor, haciendo que intercambie parte de su calor con la corriente de alimentación del mismo, consiguiendo así precalentar la corriente de entrada y favorecer la autosuficiencia energética del proceso.

La patente KR249496BB1 describe un proceso que combina la oxidación supercrítica con la oxidación catalítica. La alimentación se precalienta por transferencia de calor con la zona inferior del reactor de tal manera que en esta zona al disminuir la temperatura se produce una redisolución de las sales inorgánicas. En el reactor se introduce tanto la alimentación como el oxidante en condiciones supercríticas y reaccionan según van descendiendo por gravedad.

La publicación WO2006052207A1 se basa en añadir inicialmente una parte del oxígeno para después añadir agua o una corriente de alimentación con menor temperatura, de forma que disminuya la temperatura en el reactor. A continuación se añade más oxígeno para que continúe la reacción pero controlando la temperatura con nuevas inyecciones de agua fría para no dañar el reactor, evitando además que se produzcan reacciones no deseadas.

La publicación WO0230836A1 describe un sistema con dos tubos concéntricos y consiste en un método para oxidar residuos en agua supercrítica. La mezcla de agua y oxidante se introduce en la zona anular del reactor donde se calienta. A continuación, esta mezcla alcanza el tubo interior, donde simultáneamente se introduce el residuo acuoso para conseguir que ambas corrientes se homogenicen a lo largo del primer tramo del reactor, gracias a un agitador horizontal. Se producen entonces las reacciones de oxidación y en un segundo tramo del tubo interno se produce el enfriamiento de la mezcla reaccionante.

En la patente norteamericana 6,030,587 se propone una configuración para un reactor que opera en régimen discontinuo o por lotes. Se introduce el residuo y el oxidante en el interior del reactor, se cierra el sistema y se lleva a cabo su calentamiento. A medida que la temperatura aumenta, la reacción va teniendo lugar. Si la temperatura aumenta demasiado, el sistema cuenta con un encamisado exterior para eliminar el exceso de calor en las paredes del mismo.

En la patente ES2108627A1 el reactor cuenta con una carcasa que es refrigerada interiormente por la alimentación previa a su mezcla con el oxidante. De esta forma, la alimentación del interior del reactor llega a un intercambiador de calor interno ubicado dentro del propio reactor aumentando su temperatura, para a continuación alcanzar la

cámara de reacción donde se encuentra con el oxidante que entra directamente desde una línea exterior y que permite el comienzo de la reacción. De esta manera, al encontrarse la cámara de reacción a la misma presión que el exterior, los espesores requeridos son menores, disminuyendo los costes del reactor. Asimismo, sólo la cámara de reacción se encuentra sometida al ambiente oxidante. La salida de la cámara de reacción es la que alimenta el intercambiador que calienta la alimentación inicial.

Ninguna de las invenciones anteriormente descritas permiten obtener de manera continua un fluido con la suficiente temperatura ni con la calidad necesaria para ser susceptible de ser aprovechado energéticamente en turbinas de generación de electricidad. El efluente del proceso OASC no es agua pura, pudiendo contener productos de oxidación incompleta, ácidos, sales y óxidos, algunos de ellos en fase sólida, por lo que a pesar de encontrarse a alta presión y temperatura no es viable su utilización directa en turbinas para la producción de energía, ya que erosionaría los álabes de la turbina en poco tiempo. En la actualidad no existen turbinas comerciales que puedan trabajar con el efluente del proceso OASC como fluido de trabajo. Por tanto, desde el punto de vista energético, el efluente del proceso OASC solamente podría utilizarse directamente para la generación de vapor de media presión o de agua sanitaria, siempre a través de un circuito terciario de intercambio de calor. Además, si el calor del efluente del proceso se usa parcialmente para precalentar la alimentación, se reduce radicalmente la posibilidad de recuperación energética posterior.

Por otro lado, en todas las patentes anteriormente descritas en las que existe una carcasa de refrigeración, el fluido refrigerante es la propia alimentación del proceso OASC, por lo que circula con el mismo caudal que el efluente del proceso, de modo que la capacidad de refrigeración está limitada por dicho caudal, no siendo posible reducir suficientemente la temperatura del reactor si la concentración del residuo es muy elevada y se genera un exceso de calor en el reactor. Además, en las invenciones anteriores cualquier modificación del caudal de la corriente de refrigeración afectaría al caudal de entrada en el reactor, estando muy restringido el rango de caudales con los que se puede operar y siendo complicado un control térmico óptimo y versátil del proceso. Por tanto, las anteriores invenciones no permiten el tratamiento de alimentaciones al reactor de residuos con concentraciones muy elevadas (en ningún caso superiores al 10% en peso) y no permiten variar el caudal de refrigeración sin afectar al caudal de alimentación del proceso OASC.

En la presente invención, el caudal de alimentación del proceso OASC no se ve afectado por el caudal impuesto para refrigeración. De este modo, el caudal de refrigeración puede llegar a ser muy superior al caudal de alimentación al reactor, de forma que puede obtenerse un elevado caudal de fluido de uso energético y la cantidad de calor retirado del reactor no está limitado. Del modo contrario, en el caso de que la temperatura del reactor disminuya excesivamente (por ejemplo por reducirse la concentración de la alimentación), es posible disminuir o incluso detener el caudal de refrigeración, permitiendo un rápido restablecimiento de la operación del reactor a la temperatura deseada. Además, la mayor parte calor generado en el proceso será transmitido a una corriente de agua desionizada independiente de la corriente de alimentación al proceso, y con una pureza y una temperatura (>450ºC) que la hacen idónea para su utilización en turbinas para la generación de energía eléctrica. Dicha corriente de agua refrigerante será alimentada a temperatura ambiente, pero a presión superior a la presión crítica del agua (220 bar), de modo que durante su calentamiento su temperatura aumente hasta temperaturas mayores de 500ºC. De esta forma, el agua de refrigeración solamente

cambia de estado líquido a estado supercrítico, sin que ocurra en ningún momento cambio a estado gaseoso, y atraviesa el rango de temperaturas anterior y posterior a la temperatura crítica (374ºC) donde su capacidad calorífica tiene valores muy elevados, ofreciendo prestaciones óptimas como fluido refrigerante, pues permite la retirada de grandes cantidades de calor sin modificar excesivamente su temperatura. Dicha agua desionizada, una vez que alcanza su máxima temperatura en el dispositivo, al encontrarse en condiciones supercríticas, puede ser descargada directamente en turbinas similares a las utilizadas en las centrales supercríticas (SC) y ultra supercríticas (USC). A diferencia de las turbinas donde el vapor de agua activa una turbina y tienen una eficacia del 32%, cuando se usa agua a temperaturas y presiones por encima de su punto crítico del agua, al no existir diferencia entre agua gaseosa y agua líquida, la eficacia es mayor (por encima del 45%).

Descripción de la invención

La invención se basa en un sistema de tratamiento de residuos mediante oxidación en agua supercrítica en el que la unidad de reacción consiste en reactor tubular continuo provisto de una carcasa externa a lo largo de todo el reactor. El reactor y la carcasa forman conjuntamente un dispositivo similar a un intercambiador de tubos concéntricos, en el que el tubo interno es el propio reactor OASC, donde ocurre la oxidación de los residuos con su consiguiente generación de calor debido a las reacciones fuertemente exotérmicas, actuando por tanto como fluido calefactor, mientras que por el espacio anular entre el tubo interior y el exterior circula agua desionizada que actuará como fluido refrigerante. De esta forma, gracias a la circulación de un fluido refrigerante por el exterior, en el reactor es posible llevar a cabo la oxidación de residuos muy concentrados. cuyo tratamiento en reactores OASC convencionales darían lugar a temperaturas superiores a 900ºC que serían inviables por ser peligrosas para la integridad de los materiales de construcción, mientras que en la invención propuesta, a pesar de que se libera gran cantidad de energía en el reactor, en sus paredes no se superan temperaturas de 580ºC, mientras que el circuito de refrigeración la temperatura del agua desionizada puede elevarse a temperaturas mayores de 450ºC. Para optimizar el intercambio de calor en el sistema, el fluido calefactor y el fluido refrigerante circularán en contracorriente. Puesto que ambos fluidos son independientes. es posible modificar sus caudales en amplio rango para mejorar el control, la estabilidad y la eficacia energética del proceso. Con el objeto de evitar las pérdidas de calor al exterior, la carcasa externa del sistema está calorifugada en su superficie externa.

Para alcanzar condiciones de operación adecuadas, estables y seguras en el sistema, se puede realizar un arranque progresivo, de forma que se comience alimentando el reactor tubular con corrientes de residuo acuoso a concentración baja (en torno al 2% de materia orgánica) y el oxígeno correspondiente para formar una mezcla con temperatura de 400ºC y presión de 240 bar, en las proporciones adecuadas para que se pueda llevar a cabo la oxidación completa de la materia orgánica. Posteriormente, se incrementa progresivamente la concentración del residuo acuoso, y cuando se alcancen 550ºC en el reactor, se acciona la circulación del agua desionizada por el interior de la carcasa de refrigeración y se aumenta su caudal progresivamente hasta que disminuya la temperatura del efluente de oxidación en 50ºC. En ese momento, puede volverse a aumentar la concentración del residuo y el caudal de refrigerante, hasta que la temperatura de salida del agua desionizada de refrigeración alcance la temperatura adecuada (>450ºC).

La corriente de agua desionizada a alta temperatura está destinada a su aprovechamiento de forma directa en una turbina de generación de energía eléctrica. El efluente de salida del reactor aún tendrá temperatura entre 300 y 400ºC, por lo que será utilizado en un economizador para iniciar el precalentamiento de la alimentación de residuo. En el caso en el que el uso del economizador no sea suficiente para mantener el proceso de forma autosuficiente desde el punto de vista energético, es decir, si el calor cedido por el efluente del reactor en el economizador no es suficiente para incrementar la temperatura de la alimentación hasta 380-400ºC, el sistema dispondrá de un sistema externo de pre-calentamiento adicional para elevar la temperatura de la alimentación hasta el valor deseado de entrada al reactor. Para mejorar la sostenibilidad del proceso, este sistema externo de pre-calentamiento consistirá en un concentrador de energía solar. No obstante, podrían usarse otros dispositivos como resistencias eléctricas, calderas, etc. En la figura 1 se muestra un esquema simplificado de la invención.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1.-Representa un esquema de un sistema de oxidación supercrítica de residuos acuosos de alta concentración, con una carcasa externa para la generación de una corriente de agua desionizada supercrítica, según la presente invención. A continuación se enumeran cada uno de los elementos que conforman el sistema:

1. Carcasa de refrigeración del reactor

2. Agua desionizada

3. Bomba de alta presión para agua desionizada

4. Reguladora de presión del circuito de refrigeración

5. Residuo (Corriente acuosa)

6. Bomba alta presión para residuo

7. Oxígeno

8. Bomba de alta presión para oxigeno

9. Economizador (intercambiador de calor)

10. Sistema externo de pre-calentamiento

11. Mezclador

12. Reactor tubular

13. Aislamiento térmico

14. Efluente oxidado

15. Agua desionizada supercrítica

16. Turbina

17. Dispositivo despresurizador y enfriador

18. Separador gas-líquido

19. Corriente gaseosa

20. Residuo depurado

Descripción de un ejemplo de realización de la invención

Seguidamente se realiza una descripción del modo de funcionamiento de la invención, haciendo referencia a la numeración adoptada en la figura 1.

Inicialmente, se hace circular a través de la carcasa (1) agua desionizada (2) mediante la bomba de agua desionizada (3). Progresivamente se cierra la válvula reguladora de presión (4) hasta que se alcance una presión mayor de 220 bar, para mantener el agua por encima de su presión crítica. En ese momento, se detiene el funcionamiento de la bomba de agua desionizada (3), manteniendo todo el espacio anular a presión supercrítica. A continuación se comienza la impulsión a alta presión de la alimentación líquida (residuo acuoso al 2% de materia orgánica) (5) mediante la bomba de alimentación (6) y de la corriente gaseosa de oxidante (7) mediante la bomba de oxidante (8), en ambos casos a presión de 240 bar. La corriente (5) se precalienta en primer lugar mediante un economizador (9) y posteriormente con un sistema externo de precalentamiento (concentrador solar) (10) hasta alcanzar una temperatura de 400ºC. Las corrientes (5 y 7) deben alimentarse en la proporción adecuada para que, al ponerse en contacto en el mezclador (11), exista suficiente cantidad de oxidante para oxidar toda la materia orgánica que se alimenta al reactor tubular (12). Al entrar en contacto la materia orgánica y el oxidante formando un medio homogéneo en condiciones supercríticas, las reacciones exotérmicas de oxidación comenzarán a tener lugar a gran velocidad, generando calor e incrementando la temperatura a lo largo del reactor (12), hasta temperaturas de 550ºC a la salida del mismo. En este momento, se activa la bomba de agua desionizada (3) a pequeños caudales, de forma que comience a retirar una cantidad moderada de calor del reactor, haciendo disminuir su temperatura en 50ºC, es decir, hasta 500ºC a su salida. Seguidamente, se puede ir incrementando la concentración del residuo alimentado (5), de forma que a medida que su oxidación eleva en 50ºC la temperatura del efluente del reactor, se incrementa el caudal de la bomba de agua desionizada (3) para que vuelva a hacer disminuir dicha temperatura hasta 500ºC a la salida del reactor. Se ajusta el caudal y la concentración de la corriente de residuo (5) hasta que la temperatura de la corriente generada de agua desionizada supercrítica (15) se mantenga a temperaturas >450ºC, normalmente en el rango de 500-550ºC, enviándose a la turbina (16) para la producción de energía.

Para aprovechar la energía residual contenida en el efluente de salida del reactor (14), dicha corriente alimenta a un intercambiador de calor de tubos concéntricos usado como economizador (9), que permite precalentar la corriente acuosa (5) que alimenta la planta. En estos intercambiadores, por el tubo interior circula el efluente del reactor caliente (14) y por el espacio anular entre el tubo interior y el exterior circulan en contracorriente el fluido a calentar (5).

Una vez aprovechado el calor del efluente del proceso, el enfriador (17) reduce la temperatura de la corriente hasta temperatura ambiente. Tras abandonar el enfriador (17), el efluente es despresurizado hasta presión ambiente para luego ser introducido en el separador gas-líquido (18), separando la corriente gaseosa a baja presión y temperatura (19) y una corriente líquida depurada a baja presión y temperatura (20).

La planta dispone de sensores de temperatura, presión, caudal de líquido y de oxígeno y distintos sensores de nivel para los tanques de agua y residuo. Finalmente, mediante los elementos de control necesarios y un autómata, todas las señales están registradas y monitorizadas a un PC, permitiendo el control adecuado de la operación a través de la interfaz del proceso. De esta forma, se establecen las condiciones de operación necesarias para tratar la máxima concentración de residuo (entre el 10 y el 40% en peso) con el máximo rendimiento de oxidación (>99,99%) y el caudal y la temperatura final del agua desionizada generada (15) sean máximos y permitan el grado de refrigeración necesario para operar en condiciones de seguridad, sin sobrepasar en ningún caso una temperatura de 580ºC en el interior del reactor tubular (12).

El aparato también permite su uso para favorecer y acelerar la etapa de arranque del proceso OASC. Es decir, la existencia de una carcasa que envuelve al reactor puede ser utilizada para calentar el reactor durante el inicio de la operación (arranque) de una planta OASC. En dicha etapa, la circulación de agua caliente por la carcasa externa ayudaría a alcanzar con mayor velocidad la temperatura de operación necesaria para que las reacciones de oxidación inicien el proceso. En este caso, inicialmente, se hace circular a través de la carcasa (1) agua desionizada a temperatura de 450ºC (2) mediante la bomba de agua desionizada (3). Progresivamente se cierra la válvula reguladora de presión (4) hasta que se alcance una presión de 220 bar, para mantener el agua circulando a alta temperatura y por encima de su presión crítica. A continuación se comienza la impulsión a alta presión de la alimentación líquida (residuo acuoso) (5) mediante la bomba de alimentación (6) y de la corriente gaseosa de oxidante (7) mediante la bomba de oxidante (8). Ambas corrientes aumentarán su temperatura a mayor velocidad y reaccionarán más al encontrarse inicialmente con un reactor calorifugado por la corriente externa de agua desionizada caliente. Una vez que el proceso OASC arranque, se va disminuyendo progresivamente la temperatura del agua desionizada que se alimenta por la carcasa, hasta hacer circular agua desionizada fría, de modo que progresivamente vaya retirando cada vez más calor del reactor y sea posible alcanzar condiciones estables con los perfiles de temperatura deseados, tanto para en el interior del reactor como para el agua desionizada de la carcasa.

REIVINDICACIONES

1. Aparato para generación de una corriente de agua desionizada supercrítica para su uso energético, que comprende:

a) Un sistema de refrigeración del reactor tubular compuesto por una carcasa de refrigeración externa del reactor (1), una corriente de agua desionizada (2), una bomba de alta presión (3) para impulsar el agua desionizada (2) a través de la carcasa (1) y una válvula reguladora de presión (4).

b) Una línea de alimentación de residuo, que consta de una corriente de residuo acuoso (5) y una bomba de alta presión (6) para dicho residuo.

c) Una línea de alimentación de oxidante, que consta de una corriente de oxígeno (7) y una bomba de alta presión (8) para oxígeno.

d) Un economizador (9) para pre-calentar la alimentación líquida mediante la cesión de energía del efluente (14) del reactor tubular (12).

e) Un mezclador (11) de la corriente de alimentación líquida (5) con la corriente de oxidante (7).

f) Reactor tubular (12), rodeado externamente y de forma concéntrica, de la carcasa de refrigeración (1), estando todo el sistema reactor con carcasa se encuentra rodeado de aislante térmico (13) para minimizar las pérdidas de energía con el exterior.

g) Sistema de generación de energía eléctrica, que consta de una corriente de agua desionizada supercrítica (15) y una turbina (16).

h) Un sistema de acondicionamiento del efluente final para su vertido, dotado de enfriador y dispositivo despresurizador (17) y separador de fases gaseosa y líquida (18), y dos líneas de salida que contendrán la corriente gaseosa a baja presión y temperatura (19) y el residuo depurado a baja presión y temperatura (20).

2. Aparato para la generación de una corriente de agua desionizada supercrítica para su uso energético, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el calentamiento de dicha corriente se lleva a cabo en una carcasa externa que envuelve de forma concéntrica a un reactor tubular de oxidación en agua supercrítica, en el que se lleva a cabo el tratamiento de un residuo acuoso orgánico.

3. Aparato para la generación de una corriente de agua desionizada supercrítica, según reivindicación 2, **caracterizado** porque dicha corriente presenta elevado caudal y alcanza temperaturas mayores de 500ºC, utilizando el calor generado en el reactor tubular de oxidación en agua supercrítica, en el que se lleva a cabo el tratamiento de un residuo orgánico de alta concentración.

4. Aparato para la generación de una corriente de agua desionizada supercrítica, según reivindicación 2, utilizando el calor generado en un reactor tubular de oxidación en agua supercrítica, permitiendo el tratamiento de un residuo orgánico a concentración muy superior a la que podría ser tratado en los sistemas OASC convencionales sin refrigeración del reactor.

5. Aparato para la generación de una corriente de agua desionizada supercrítica, según reivindicación 2, **caracterizado** porque la corriente de refrigeración que circula por la carcasa no es la propia alimentación del proceso que genera el calor (proceso OASC), lo que permite optimizar las condiciones de presión, temperatura y caudal de cara a la estabilidad del proceso y la generación de energía.

6. Aparato para la generación de una corriente de agua desionizada supercrítica, según reivindicación 2, **caracterizado** porque la corriente de refrigeración que circula por la carcasa no es la propia alimentación del proceso que genera el calor, permitiendo el tratamiento de un residuo orgánico de concentración muy superior a la que podría ser tratado en los sistemas OASC en los que la refrigeración del reactor se realiza con la propia corriente de alimentación del proceso.

7. Aparato para la generación de una corriente de agua desionizada supercrítica, según reivindicación 2, que se **caracteriza** porque la corriente de refrigeración es completamente independiente de la corriente de residuo, de forma que la temperatura de entrada de la alimentación al reactor, su temperatura de salida y su caudal pueden variarse en el rango que sea necesario para mantener el proceso en condiciones seguras y óptimas de cara a la depuración del residuo y/o a la generación de energía.

8. Aparato para la generación de una corriente de agua desionizada supercrítica, según reivindicación 1, **caracterizado** porque haciendo circular por la carcasa agua caliente a 400ºC, se puede hacer que el reactor se encuentre a alta temperatura cuando se inicie la circulación del residuo y el oxidante, favoreciendo y acelerando la etapa de arranque del proceso OASC.

9. Aparato para la generación de una corriente de agua desionizada supercrítica, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el economizador es un intercambiador de calor de tubos concéntricos, en el que por el tubo interior circula el efluente caliente, y por el espacio anular entre el tubo interior y el exterior circula en contracorriente el fluido a calentar.

10. Aparato para la generación de una corriente de agua desionizada supercrítica, según reivindicación 1 y 9, **caracterizado** porque además de generar energía en la turbina, el proceso OASC puede trabajar de forma autosuficiente gracias al economizador que aprovecha la energía del efluente oxidado (con temperaturas de hasta 500ºC) para precalentar la alimentación de residuo hasta la temperatura necesaria para su tratamiento (380-400ºC).

11. Aparato para la generación de una corriente de agua desionizada supercrítica, según reivindicación 10, en el caso de que sea necesario un aporte extra de energía, se utiliza un sistema calefactor basado en un concentrador solar, de forma que el proceso sea sostenible, funcione con energía renovable y no requiera del uso de fuel o resistencias eléctricas.

12. Procedimiento para la generación de una corriente de agua desionizada supercrítica para su uso energético en una turbina, **caracterizado** porque consta de las siguientes etapas:

a) Poner en circulación por la carcasa de refrigeración (1) agua desionizada (2) a temperatura ambiente hasta alcanzar una presión mayor de 220 bar.

b) Alimentar al reactor tubular (12) las corrientes de residuo acuoso (5) (al 2 % de materia orgánica) y oxígeno (7) para formar una mezcla con temperatura de 400 °C y presión de 240 bar, en las proporciones adecuadas para que se pueda llevar a cabo la oxidación completa de la materia orgánica.

c) Incrementar progresivamente la concentración del residuo acuoso (5) hasta que la temperatura en algún punto del reactor tubular (12) sea de 550ºC.

d) Accionar la circulación del agua desionizada (2) por el interior de la carcasa de refrigeración (1) y aumentar su caudal progresivamente hasta que disminuya la temperatura del efluente de oxidación en 50ºC.

e) Repetir las etapas e y d hasta que la temperatura de salida del agua desionizada de refrigeración (15) alcance la temperatura adecuada (>450ºC) con un caudal suficiente para la producción de energía en la turbina.

13. Procedimiento para generación de una corriente de agua desionizada supercrítica, según reivindicación 12, caracterizado por la existencia de una línea de refrigeración (2, 3, 4) y una línea de alimentación de residuo (5, 6, 9, 10) independientes permite total versatilidad en los caudales, presiones y temperaturas en cada uno de ellos para optimizar condiciones estables de operación que maximicen la depuración del residuo y la generación de energía.

14. Procedimiento para generación de una corriente de agua desionizada supercrítica, según reivindicación 12, **caracterizado** porque haciendo circular agua caliente a 400ºC por la carcasa durante el inicio de operación de una planta OASC se consigue que el reactor se encuentre a alta temperatura cuando se inicie la circulación del residuo y el oxidante, favoreciendo y acelerando la etapa de arranque del proceso OASC.

15. Procedimiento para generación de una corriente de agua desionizada supercrítica, según reivindicación 12, **caracterizado** porque el economizador (9) permite precalentar la corriente de alimentación de residuo (5) gracias a la energía que porta el efluente oxidado (14).

16. Procedimiento para generación de una corriente de agua desionizada supercrítica, según reivindicación 15, **caracterizado** porque cuando sea necesario un aporte extra de energía, se puede utilizar un sistema calefactor externo (10) basado en un concentrador solar, de forma que el proceso funcione con energía renovable.

17. Uso del aparato y procedimiento para la generación de una corriente de agua desionizada, según reivindicaciones anteriores, para el tratamiento por oxidación supercrítica y la generación de agua supercrítica para su uso energético, tanto en turbinas para generar electricidad como en sistemas de intercambio de calor.

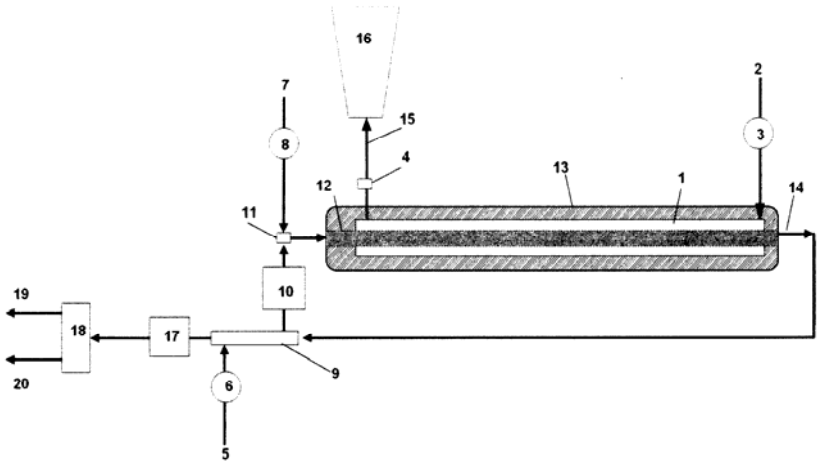

Fig. 1

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201500670

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 14.09.2015

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) **Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
A	WO 2008118348 A2 (CHROMALOX INC et al.) 02/10/2008, Página 1, líneas 15-24; fig. 1	1-17
A	LAVRIC, E. D., et al. "Delocalized organic pollutant destruction through a self-sustaining supercritical Water oxidation process". Energy conversion and Management, 2005, vol. 46, no 9, p. 1345-1364; fig. 2; punto 4.1	1-17
A	COCERO, M. J., et al. "Supercritical water oxidation Process under energetically self-sufficient operation". The Journal of supercritical fluids, 2002, vol. 24, no 1, p. 37-46; fig. 7; punto 3.2	1-17
A	US 6051145 A (GRIFFITH JAMES WALTON et al.) 18/04/2000, columna 4, líneas 7-19; columna 8, línea 52 a columna 9, línea 23; fig.2	1-17

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 nº:

Fecha de realización del informe	**Examinador**	**Página**
07.10.2016	I. González Balseyro	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J3/00 (2006.01)
F01K7/32 (2006.01)
C02F1/72 (2006.01)

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

C02F, B01J, F01K

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.10.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-17	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-17	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2008118348 A2 (CHROMALOX INC et al.)	02.10.2008
D02	LAVRIC, E. D., et al. "Delocalized organic pollutant destruction through a self-sustaining supercritical Water oxidation process". Energy conversion and Management, 2005, vol. 46, no 9, p. 1345-1364; fig. 2; punto 4.1	01.06.2005
D03	COCERO, M. J., et al. "Supercritical water oxidation Process under energetically self-sufficient operation". The Journal of supercritical fluids, 2002, vol. 24, no 1, p. 37-46; fig. 7; punto 3.2	01.09.2002
D04	US 6051145 A (GRIFFITH JAMES WALTON et al.)	18.04.2000

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El documento D01 divulga un proceso y una instalación para la generación de electricidad usando el calor generado en una reacción de oxidación en agua supercrítica. En este proceso el calor de la reacción de oxidación es utilizado para generar vapor de agua que alimenta a una turbina. Dicho vapor no se encuentra en condiciones supercríticas. (Ver página 1, líneas 15-24; fig. 1).

El documento D02 divulga un proceso de oxidación en agua supercrítica donde la corriente de salida del reactor de oxidación se divide en dos corrientes, una de ellas se utiliza para precalentar la alimentación y otra alimenta a una turbina para generar electricidad. La corriente que alimenta a la turbina no es, por lo tanto, independiente de la alimentación al reactor y puede llevar contaminantes que dañen a la turbina. (Ver fig. 2; punto 4.1).

El documento D03 divulga un proceso de oxidación en agua supercrítica donde el efluente del reactor se divide en dos corrientes la primera de las cuales se utiliza para precalentar la alimentación al reactor y la segunda se expande en una turbina para generar electricidad suficiente para alimentar a los motores de la unidad de manera que la planta sea autosuficiente energéticamente. (Ver fig. 7; punto 3.2).

El documento D04 divulga un proceso de oxidación en agua supercrítica donde el efluente del reactor de oxidación se utiliza para precalentar la alimentación al mismo. Posteriormente el efluente se separa en dos fases, una fase limpia y otra con impurezas, la fase limpia se somete a depresurización obteniéndose vapor que se utiliza en una turbina para generar electricidad. (Ver columna 4, líneas 7-19; columna 8, línea 52 a columna 9, línea 23; fig.2).

Ninguno de los documentos D01-D04 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un aparato ni un procedimiento para la generación de una corriente supercrítica con las etapas y equipos que recogen las reivindicaciones 1 y 12 de la solicitud, donde se aprovecha el calor de reacción de un proceso de oxidación en agua supercrítica permitiendo un buen control del proceso de oxidación mediante la variación del caudal de refrigeración (agua en condiciones supercríticas) incluso cuando se tratan residuos muy concentrados que liberan gran cantidad de energía durante su oxidación y permitiendo a su vez el aprovechamiento energético de dicha corriente en una turbina.

Por lo tanto, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 12-17 relativa al procedimiento y en las reivindicaciones 1-11 relativa al sistema, cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.