

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 526**

51 Int. Cl.:

**B01J 19/18** (2006.01)

**B01J 3/00** (2006.01)

**B01J 3/02** (2006.01)

**A62D 3/38** (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2014 PCT/EP2014/051049**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2014 WO2014111581**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2014 E 14700930 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2945734**

54 Título: **Dispositivo y procedimiento de oxidación hidrotermal para el tratamiento de una materia en un medio supercrítico**

30 Prioridad:

**18.01.2013 FR 1350427**

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

**19.06.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RUIZ, JEAN CHRISTOPHE;  
TURC, HUBERT-ALEXANDRE y  
CHARTON, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 617 526 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**

Dispositivo y procedimiento de oxidación hidrotermal para el tratamiento de una materia en un medio supercrítico

5 La presente invención se refiere a un dispositivo de oxidación hidrotermal para el tratamiento de una materia en un medio supercrítico. Se refiere igualmente a un procedimiento de tratamiento de una materia por oxidación hidrotermal.

10 Más precisamente, la presente invención se refiere a un dispositivo y a un procedimiento de tratamiento en continuo de una materia por oxidación hidrotermal, comprendiendo dicho dispositivo:

- 15 - un cuerpo principal provisto en un primero de sus extremos de una brida de interfaz fría, de medios de estanqueidad entre el cuerpo principal y la brida, estando el cuerpo principal, la brida y los medios de estanqueidad realizados con materiales que resisten a las presiones y a las temperaturas de los medios supercríticos,
- un tubo interno colocado en el interior del cuerpo principal para formar una zona anular a lo largo del cuerpo principal, comprendiendo el tubo interno un primer extremo frío y un segundo extremo caliente, estando el primer extremo del tubo interno fijado de manera estanca a la brida de interfaz fría, delimitando el tubo interno una zona interior de reacción,
- 20 - un medio de agitación colocado en la zona interior de reacción del tubo interno y accionado por medio de un árbol giratorio,
- un medio de refrigeración para enfriar la materia tratada que se encuentra en la zona interior de reacción del tubo interno antes de su evacuación del dispositivo de oxidación por una salida de materia tratada,
- 25 - una entrada para una mezcla agua y oxidante situada en el lado del primer extremo frío del cuerpo principal, recorriendo la mezcla agua y oxidante la zona anular del primer extremo frío al segundo extremo caliente del tubo interno antes de penetrar en la zona interior de reacción del tubo interno,
- una salida de los efluentes situada al nivel del primer extremo frío del cuerpo principal,
- una entrada de materia que hay que tratar, situada en un segundo extremo caliente del cuerpo principal, desembocando esta entrada en el tubo interno en su segundo extremo.

30 Ya se conoce (documento WO 02/30836) un dispositivo de oxidación hidrotermal de este tipo. Este documento se refiere a un procedimiento y a una autoclave para la oxidación en agua supercrítica de materia orgánica. Esta autoclave continua con envoltura doble agitada se ha usado frecuentemente para diversas aplicaciones OHT en laboratorio. Desechos orgánicos de diversos orígenes se han destruido con éxito sin ocasionar problemas de atasco o de corrosión. Sin embargo, en el caso de desechos con alto poder calorífico inferior (PCI) el control de la temperatura de reacción se basa en parte en la dilución del medio de reacción con el procedimiento, que impacta el volumen de efluentes acuosos generado. Por otra parte, en el caso de desechos con bajo PCI, los rendimientos de destrucción son elevados, próximos a un 99 %, pero inferiores a los observados para los desechos con alto PCI (rendimiento de destrucción de un 99,9 %) La relativa debilidad de los rendimientos de destrucción observados para los desechos con bajo PCI procede a la vez de la ausencia de efectos térmicos significativos relacionados con la reacción y con un precalentamiento insuficiente.

45 El documento 1 FR 2891161 A1 describe un reactor y un procedimiento para el tratamiento en agua bajo presión de una materia en un medio de reacción fluido, que comprende un cuerpo que delimita una zona de reacción, una entrada de la materia que hay que tratar en la zona de reacción, un punto de introducción de un oxidante en la zona de reacción, al menos una salida de la materia tratada fuera de la zona de reacción, siguiendo la materia que hay que tratar un recorrido definido en la zona de reacción entre su entrada y su salida, caracterizado por que el punto de introducción del oxidante en la zona de reacción está situado aguas abajo de la entrada de la materia y está espaciado de esta última en una cierta distancia para definir una zona de anoxia comprendida entre la entrada de la materia que hay que tratar y el punto de introducción del oxidante, zona en la que el medio fluido está en anoxia.

50 El documento DE 10120581 A1 describe un procedimiento y un dispositivo de conversión de un material orgánico por oxidación en agua supercrítica.

55 La presente invención tiene por objeto proporcionar un dispositivo y un procedimiento que permitan el control térmico de la oxidación hidrotermal de materias orgánicas. Según una variante ventajosa, este dispositivo permite además la gestión de manera mecánica de los sólidos inducidos por la reacción de OHT.

60 Según la principal característica de la invención, el dispositivo de oxidación según la reivindicación 1 incluye una entrada para un efluente diluido, situada en la brida de interfaz fría y unida a un serpentín de precalentamiento dispuesto a lo largo de la pared interna del cuerpo principal y que se extiende de su primer extremo frío a su segundo extremo caliente, desembocando el serpentín de precalentamiento en la zona de reacción del tubo interno al nivel de este segundo extremo caliente.

65 Según una característica preferida, el dispositivo de oxidación hidrotermal de la invención incluye un intercambiador de calor que forma un radiador de bucle caliente dispuesto en la zona anular y en una zona periférica situada en el

lado del segundo extremo caliente del tubo interno, sacando el radiador de bucle caliente calor de la reacción de oxidación hidrotermal que se produce en el segundo extremo de la zona interna del tubo interno.

5 Preferentemente, el dispositivo de oxidación hidrotermal incluye una antecámara de reacción, situada en el lado del segundo extremo caliente del tubo interno, estando la antecámara de reacción formada por una pared interna y por una pared externa que obtura el tubo interno, estando un paso de comunicación para la mezcla de agua y de oxidante formado en cada una de las paredes interna y externa.

10 Preferentemente también, el dispositivo de oxidación hidrotermal incluye un medio de calentamiento eléctrico dispuesto en el cuerpo principal y que desemboca en el espacio anular en la proximidad de la antecámara de reacción, estando este medio de calentamiento protegido por esta disposición de las agresiones químicas inducidas por el desecho o la reacción de oxidación hidrotermal.

15 Ventajosamente, el dispositivo de oxidación hidrotermal de la invención incluye un intercambiador de calor que forma un radiador de bucle frío que permite bajar la temperatura del medio fluido después de la reacción y antes de su salida del reactor para garantizar las condiciones de aguante de los órganos de estanqueidad del cuerpo principal en las bridas y para solubilizar al máximo las especies minerales que han precipitado.

20 Ventajosamente también, el dispositivo de oxidación hidrotermal de la invención incluye un módulo de gestión de los sólidos, presentándose este módulo en forma de una cubierta que obtura un orificio pasante formado en la brida, estando unos medios de estanqueidad fríos previstos entre el módulo de gestión de los sólidos y la brida. Preferentemente, el módulo de tratamiento de los sólidos se arrastra en rotación mediante un arrastre magnético. El módulo de tratamiento de los sólidos presenta, en sección axial, una forma circular. Se ajusta con un juego  $e_{\text{máx}}$  en un diámetro correspondiente del módulo de gestión de los sólidos, permitiendo el móvil de tratamiento de los sólidos un tratamiento mecánico de los sólidos presentes en el efluente enfriado procedente de la reacción hidrotermal y permitiendo adaptar el tamaño de estos sólidos a una granulometría elegida para no obstruir las tuberías y los equipos situados aguas abajo del módulo de gestión de los sólidos.

30 Por otra parte, la presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento en continuo de una materia por oxidación hidrotermal según la reivindicación 8.

Este procedimiento comprende las etapas siguientes:

- 35 a) introducción en un reactor de un fluido que comprende agua y un oxidante bajo una presión superior a 22,1 MPa en una zona anular formada entre una pared interna de un cuerpo principal de reactor y un tubo interno al cuerpo principal, en un primer extremo frío del cuerpo principal;
- b) calentamiento del fluido agua/oxidante en la zona anular a una temperatura superior a 374 °C;
- 40 c) introducción del fluido agua/oxidante bajo presión y calentado obtenido en la etapa b) en el tubo interno del reactor al nivel de un segundo extremo caliente del cuerpo principal y una introducción simultánea de la materia que hay que tratar en el tubo interno al nivel del segundo extremo caliente del cuerpo principal;
- d) mezcla del fluido agua/oxidante bajo presión calentado y de la materia que hay que tratar en una primera parte del tubo interno para oxidar la materia que hay que tratar y enfriamiento de la mezcla fluido/materia oxidada obtenida de este modo en una segunda parte del tubo interno;
- 45 e) evacuación de la mezcla fluido/materia oxidada del reactor en un primer extremo frío del cuerpo principal.

50 Según la invención, este procedimiento incluye además una etapa de introducción de un efluente diluido en un serpentín de precalentamiento, encontrándose la entrada del serpentín al nivel del primer extremo frío del cuerpo principal, estando el serpentín enrollado a lo largo de la pared interna del cuerpo principal y desembocando en la primera parte del tubo interno.

Según la invención, el centro del procedimiento de oxidación hidrotermal continuo está destinado a asegurar las funciones siguientes:

- 55 - inyección de desechos que pueden contener una alta o una baja proporción de agua (alto potencial calorífico inferior) en presencia de un oxidante mezclado o no con agua,
- precalentamiento de los fluidos antes de la reacción de OHT por recuperación de la energía liberada por la combustión del desecho orgánico,
- 60 - mezcla en continuo de los reactivos (desechos orgánicos, agua, oxidante) y establecimiento de una reacción de combustión en continuo bajo agitación, estando la reacción de OHT confinada a distancia de las paredes de la autoclave bajo presión por la interposición de una pared de un material elegido por su resistencia a la agresión inducida por la reacción de combustión (corrosión, abrasión), así como la implementación de una zona que asegura el confinamiento dinámico de la reacción de OHT en la zona de reacción.

El procedimiento de oxidación hidrotermal está destinado igualmente a asegurar las funciones siguientes:

65

- recuperación del exceso de potencia térmica liberado por la reacción OHT hacia un circuito externo que garantiza la homogeneización de la temperatura en la zona de reacción y limita la temperatura a la que está expuesto el equipo bajo presión,
- inyección de una potencia de sobrecalentamiento en la proximidad inmediata de la zona de reacción sin exposición del equipo de calentamiento a las agresiones procedentes de la reacción OHT y que permite el calentamiento rápido y el arranque de la reacción de OHT a partir del equipo frío, así como el sobrecalentamiento de los fluidos agua/oxidante antes de la mezcla e iniciación de la reacción OHT en caso de que las condiciones de funcionamiento establecidas no permitan alcanzar la ignición espontánea de la reacción OHT de manera estable, en el caso de disolventes de bajo PCI,
- enfriamiento en continuo de los productos de la reacción de combustión con uso complementario de un circuito externo,
- gestión de los productos de reacción en los sólidos presentes en los efluentes enfriados por calibración mecánica y eventualmente por resolubilización en frío.

Según una característica preferida, el procedimiento incluye una etapa adicional según la que se enfría una zona de reacción situada en el interior del tubo interno al nivel de un segundo extremo de este tubo interno por medio de un intercambiador de calor que forma un radiador de bucle caliente dispuesto contra el tubo interno.

Preferentemente, se calienta el fluido agua/oxidante en el espacio anular comprendido entre la pared interna del cuerpo principal y la pared externa del tubo interno por medio de una o de varias resistencias eléctricas situadas en la proximidad inmediata de la zona de reacción, del radiador de bucle caliente y del calor producido por la reacción hidrotermal.

Ventajosamente, se extrae calor del tubo interno en la proximidad de su primer extremo por medio de un intercambiador de calor que forma un radiador de bucle frío, permitiendo este intercambiador bajar la temperatura del medio fluido después de la reacción hidrotermal y antes de su salida del reactor.

Según una característica preferida, se tratan mecánicamente los sólidos presentes en el efluente enfriado triturándolos entre una pared interna de un módulo de gestión de los sólidos unido a una brida del reactor y una pared externa de un móvil de tratamiento de los sólidos para obtener una granulometría elegida suficientemente fina para no obstruir las tuberías y los equipos situados aguas abajo del módulo de gestión de los sólidos.

El procedimiento de la invención permite igualmente un mantenimiento fácil de los equipos internos del cuerpo principal del reactor por mediación de una brida de la autoclave mantenida fría en condición de funcionamiento. La temperatura de funcionamiento de esta brida permite el uso de medios de estanqueidad sencillos y robustos, por ejemplo, unas juntas de Viton®.

Otras características y ventajas de la presente invención aparecerán a la lectura de la descripción de a continuación de un ejemplo de realización dado a título ilustrativo con referencia a las figuras adjuntas. En estas figuras:

- la figura 1 es una vista general en sección longitudinal de un dispositivo de oxidación hidrotermal de acuerdo con la presente invención;
- la figura 2 es una vista en sección de detalle de un módulo de gestión de los sólidos que forma parte de un dispositivo de oxidación hidrotermal de acuerdo con la presente invención.

Se ha representado en la figura 1 una vista general en sección de un dispositivo de oxidación hidrotermal de acuerdo con la presente invención. Este dispositivo incluye un cuerpo principal 2 que incluye un primer extremo frío 2a y un segundo extremo caliente 2b. El cuerpo principal es ciego en su segundo extremo 2b. En su primer extremo 2a incluye una brida 4. La brida 4 está unida al primer extremo 2a del cuerpo principal 2. Unos medios de estanqueidad 6 están previstos entre la brida 4 y el cuerpo principal 2. El cuerpo principal 2 y la brida 4 están realizados con materiales que resisten a las presiones y a las temperaturas de los medios supercríticos. La temperatura de funcionamiento de la brida 4 permite el uso de medios de estanqueidad sencillos y robustos (Viton®). El cuerpo 2 está calorifugado en su superficie exterior (no representado). Está colocado preferentemente de manera horizontal.

Un tubo interno 8 está colocado en el interior del cuerpo principal 2. El tubo interno 8 delimita una zona anular 10 a lo largo del cuerpo principal 2. El tubo interno 8 incluye un primer extremo frío 8a y un segundo extremo caliente 8b. El primer extremo 8a del tubo interno 8 está fijado de manera estanca a la brida 4. El tubo interno 8 delimita una zona interior 12. El tubo interno 8 está realizado con un material adaptado para su resistencia química a las agresiones inducidas por la reacción OHT. Puede estar provisto, en función del espacio disponible y de los intercambios térmicos requeridos, de aletas soldadas o de deflectores en su superficie externa en todo o parte de su longitud (no representados). Estas aletas y/o deflectores participan en la mejora de la transferencia térmica jugando con la hidrodinámica de flujo en la zona anular, así como en el aumento de la superficie de intercambio térmico entre el medio de reacción y el espacio anular 10 mediante la creación de una superficie de intercambio secundario.

## ES 2 617 526 T3

Un medio de agitación está colocado en la zona interior 12 del tubo interno 8. Este medio de agitación se acciona por medio de un árbol giratorio 14. La zona interior del tubo interno 8 define una zona de reacción.

5 En el extremo ciego (segundo extremo caliente 2b) del cuerpo principal 2 está montado un tubo de inyección 16. El tubo de inyección 16 constituye un punto de inyección de efluente que permite la introducción, a través del tubo de inyección 16, de materias orgánicas en la zona de reacción 12. Un intercambiador de calor 18 que incluye una entrada 20 y una salida 22 está situado en la periferia del tubo interno 8. Un fluido caloportador circula en el interior del intercambiador 18. El fluido caloportador se proporciona y se trata por un circuito externo unido a la entrada 20 y a la salida 22 del fluido caloportador. El intercambiador 18 está situado en la periferia inmediata del tubo interno 8. 10 Tiene como función evacuar las calorías de la zona de reacción 12. El intercambiador 18 está protegido de las agresiones de la reacción OHT por el tubo interno 8. La inserción de este intercambiador en el cuerpo principal 2 implica la resistencia de las paredes a una fuerza mecánica en compresión impuesta por la presión operatoria. El intercambiador 18 está realizado preferentemente con un material buen conductor del calor.

15 En su segundo extremo 2b, el cuerpo principal está provisto de un medio de calentamiento eléctrico. Este medio de calentamiento está constituido por uno o varios cartuchos de calentamiento 24 que atraviesan la pared de fondo del cuerpo principal 2 y que están sumergidos en la mezcla agua/oxidante. El medio de calentamiento 24 está situado en la zona anular 10 comprendida entre el tubo interno 8 y la pared interior del cuerpo principal 2. Los medios de calentamiento 24 están situados en la proximidad inmediata de la zona de reacción 12 para sobrecalentar la mezcla 20 agua/oxidante de modo que se alcancen unas condiciones de temperatura favorables para la ignición de la reacción OHT en el tubo interno 12.

25 En su primer extremo 2a, el cuerpo principal 2 incluye la brida de interfaz fría 4. Esta brida está provista de un punto de inyección de efluente 26 diluido en una alta proporción de agua. El punto de inyección 26 está constituido por un canal radial perforado en la brida de interfaz fría 4 y por un canal axial y unido a un intercambiador en espiral 28 yuxtapuesto a la pared interna del cuerpo principal 2. El intercambiador 28 desemboca en cabeza del tubo interno 8 (referencia 30). La brida de interfaz 4 está provista igualmente de un punto de inyección de mezcla agua/oxidante 32 que alimenta la zona anular 10.

30 El tubo interno 8 está alimentado por el serpentín de precalentamiento 28 que contiene el efluente diluido procedente de la inyección 26.

35 Por otra parte, el tubo interno 8 incluye una antecámara de reacción situada en el lado del segundo extremo caliente 8b del tubo interno 8. La antecámara de reacción está formada por una pared interna 34 y por una pared externa 36 que obtura el segundo extremo 8b del tubo interno. Un paso 38 para la mezcla de agua y de oxidante está formado en cada una de las paredes internas 34 y externas 36.

40 El tubo interno 8, y más precisamente el volumen de reacción 12, está alimentado por la mezcla agua/oxidante tras haber recorrido la zona anular 10 hasta la comunicación con la antecámara de reacción 35. El tubo interno 8 está alimentado también por la inyección de desechos con alto poder calorífico inferior (PCI) inyectado a través del tubo de inyección 16 que desemboca directamente en el volumen de reacción 12.

45 En el lado del primer extremo del tubo interno 8, se encuentra también un intercambiador frío 40 situado en la periferia del tubo interno 8. Un fluido caloportador circula en el intercambiador 40. Este fluido caloportador se proporciona y se trata por un circuito exterior unido a las líneas de entrada 42 y de salida (no representadas) del fluido caloportador. El intercambiador frío 40 está protegido de las agresiones de la reacción OHT por el tubo interno 8. La inserción de este intercambiador en el cuerpo principal implica la resistencia de las paredes a una fuerza mecánica en compresión impuesta por la presión operatoria. El intercambiador está realizado preferentemente con un material buen conductor del calor. 50

55 En un modo preferido de realización de la invención, el extremo 8a del tubo interno incluye un intercambiador frío adicional situado aguas abajo del intercambiador frío 40 y que llega a completar este último. Este intercambiador frío adicional está instalado en el interior del tubo interno 8 justo aguas arriba de la brida fría 4. Un fluido caloportador circula en el intercambiador adicional. El fluido caloportador se proporciona y se trata por un circuito externo unido a la entrada y a la salida del intercambiador. Este intercambiador frío adicional, aunque se encuentre en contacto con el medio de reacción 12, está protegido del riesgo de corrosión por la bajada de temperatura realizada por el primer intercambiador 40. La inserción de este intercambiador en la autoclave implica la resistencia de las paredes a una fuerza mecánica en compresión impuesta por la presión operatoria.

60 Según una variante de realización, este intercambiador frío puede insertarse en la brida de interfaz fría 4.

65 El medio de agitación permite el removido del fluido en la zona de reacción 12 desde el punto de inyección de los efluentes con alto poder calorífico inferior 16 y la antecámara de reacción 35 hasta la vertical de la brida de interfaz fría 4. Un módulo de tratamiento de los sólidos 44 está fijado en la brida fría 4. El módulo de tratamiento de los sólidos 44 incluye un móvil de tratamiento de los sólidos 46 dimensionado para constituir con la pared del módulo 44 un paso de espesor máximo  $e_{m\acute{a}x}$  (véase figura 2). El móvil de tratamiento de los sólidos 46 se arrastra en rotación

mediante un arrastre magnético 48. Presenta, en sección axial, una forma circular y se ajusta con un juego  $e_{\text{máx}}$  en un diámetro correspondiente del módulo de gestión de los sólidos. El móvil de tratamiento de los sólidos 46 permite un tratamiento de los sólidos presentes en el efluente enfriado procedente de la reacción hidrotermal. Permite adaptar el tamaño de estos sólidos a una granulometría suficientemente baja para no obstruir las tuberías y los equipos situados aguas abajo del módulo de gestión de los sólidos 44.

La invención permite realizar entre el extremo 2a del cuerpo principal 2 y la brida 4 por una parte, y entre la brida 4 y el módulo de gestión de los sólidos 44, una estanqueidad sencilla y eficaz correspondiente a una presión operatoria en un fluido y materiales mantenidos fríos por medio de los intercambiadores fríos 40 y del intercambiador adicional, eventualmente. Esta estanqueidad puede realizarse con juntas sencillas y robustas (juntas 6 entre el extremo 2a del cuerpo principal y la brida fría 4 y 50 entre la brida fría 4 y el módulo de gestión de los sólidos 44). La invención permite definir igualmente una geometría que permite una inspección del estado de los equipos internos al cuerpo principal 2 y un mantenimiento fácil por desmontaje del módulo de gestión de los sólidos 44 para acceder al eje 14 del medio de agitación y a los móviles de agitación (no representados) y de tratamiento de los sólidos 46. El desmontaje de la brida 4 permite acceder a la pared externa del tubo interno 8, a los intercambiadores de calor caliente 18 y frío 40, así como al serpentín de precalentamiento 28 y a la pared interna del cuerpo principal 2.

Se explica a continuación el funcionamiento en régimen permanente del dispositivo de oxidación hidrotermal representado en las figuras 1 y 2. Este funcionamiento se describe en régimen permanente según las condiciones siguientes:

- reactor a la presión operatoria,
- alimentación (flujo estable) de materia orgánica en continuo. En función de las necesidades se usan las entradas 26 y/o 16,
- alimentación en continuo (flujo estable) de agua y de oxidante,
- equilibrio térmico que resulta de la liberación de calor de la reacción de OHT, de los intercambios térmicos (intercambiadores caliente y frío 18, 40) y de las temperaturas de los fluidos de alimentación.

Los móviles de agitación de los medios de agitación 14 y de tratamiento de los sólidos 46 giran de manera continua a una velocidad impuesta por el motor exterior 48 a través de un arrastre magnético. La mezcla situada en el volumen de reacción se mantiene de este modo agitada respetando al máximo un flujo pistón por fase, equivalente a una sucesión de reactores continuos perfectamente agitados.

Las condiciones hidrotermales en agua supercrítica permiten el arranque de la reacción de combustión OHT desde la mezcla entre el desecho procedente de la entrada del efluente diluido 26 y/o del tubo de inyección 16 con el agua y el oxidante procedentes de la entrada 32. La reacción de combustión, una vez iniciada, libera una potencia térmica transmitida en el fluido del volumen de reacción 12. La transferencia de calor a la pared del tubo interno 8 está facilitada por la turbulencia producida por el medio de agitación 14. Este flujo de calor se transmite a continuación al fluido en el que el tubo interno 12 está bañado, es decir la mezcla agua/oxidante que circula en la zona anular 10 a contracorriente del sentido del fluido en el volumen de reacción 12. La pared del tubo interno 8 constituye de este modo un intercambiador de calor a contracorriente y la mezcla agua/oxidante se calienta por la potencia liberada por la reacción OHT.

En la vertical de la zona de reacción, el intercambiador caliente 18 que forma un bucle caliente está recorrido por un fluido caloportador. En ausencia de circulación del fluido caloportador, el régimen térmico establecido, debido a la cinética rápida de la reacción OHT, conduce en un primer paso a una alta elevación de temperatura en el volumen de reacción 12 y en un segundo paso a una disminución de la temperatura a medida que se establece el intercambio a contracorriente con la mezcla agua/oxidante. Este perfil de temperatura puede conducir a alcanzar valores altos de temperaturas tales que los materiales del tubo interno 8, incluso la pared del cuerpo principal 2 se deterioren o bien conduzcan a fenómenos de pirólisis con una producción de grafito no deseada en los efluentes. Este perfil de temperatura puede conducir igualmente a disminuir rápidamente la extensión del volumen de reacción, y por tanto el desarrollo eficaz de la reacción OHT.

La circulación del fluido caloportador en el intercambiador 18, a través de la circulación de la mezcla agua/oxidante en la zona anular 10 tiene como consecuencias extraer potencia en la vertical de la cabeza del tubo interno 8 (zona 8b), restituir potencia en la vertical de la zona de reacción 12 aguas abajo del inicio de la reacción OHT, limitar la transferencia de calor entre el tubo interno 8 y el cuerpo principal 2 interponiendo una superficie con una temperatura impuesta, extraer potencia producida por la reacción OHT y no restituida a los fluidos precalentados fuera del cuerpo principal 2.

Esta circulación permite controlar la temperatura de los equipos y del volumen de reacción con el fin de pilotar la cinética de reacción limitando la formación de pirólisis en el tubo de inyección por ejemplo o bien extendiendo la zona de temperatura operatoria con el fin de usar al máximo el volumen bajo presión (aumento del tiempo de estancia). Esta circulación permite mantener igualmente los equipos y los materiales que les constituyen en un rango de temperatura aceptable ofreciendo un grado de libertad con respecto al pilotaje de la instalación. Por ejemplo, ello permite desacoplar la zona del cuerpo principal 2 en cuestión con respecto al caudal de alimentación de agua, de

oxidante y de desechos, en los intercambios de calor entre los fluidos precalentados en la zona anular 10 y en el serpentín de precalentamiento 28, y con respecto igualmente a la potencia de la reacción de combustión OHT.

5 La temperatura y el caudal de la circulación del fluido caloportador en el intercambiador caliente 18 pueden estar regidos por la temperatura máxima aceptada al nivel de la pared interna del cuerpo principal 2 y de la pared externa del tubo interno 8 tomada en la zona anular 10 en la vertical de la zona donde se produce una liberación de potencia. La temperatura y el caudal de circulación del fluido caloportador pueden estar regidos igualmente por la temperatura mínima situada al nivel de la pared externa del tubo interno 8 y en la vertical de la zona de transición de temperatura entre la zona caliente y la zona fría del cuerpo principal 2.

10 La eficacia de esta regulación está controlada igualmente por la turbulencia y la superficie de intercambio disponible en la zona anular 10.

15 El intercambio térmico que acaba de describirse puede conducir a imponer a la mezcla agua/oxidante que circula en la zona anular 10 por una parte y al desecho diluido que circula en el serpentín de precalentamiento 28 por otra parte, que se mantengan a una temperatura relativamente alejada de la temperatura de ignición de la reacción de OHT. Esta limitación de la temperatura puede imponerse con el fin de controlar la transferencia térmica con el intercambiador caliente 18, controlar la cinética de reacción durante la mezcla de los reactivos en cabeza del volumen de reacción en el tubo interno 8, y limitar el calentamiento en el volumen de reacción.

20 En este caso, la mezcla de reacción, incluso en presencia de un desecho con alto PCI inyectado en el tubo de inyección 16, no induce una ignición eficaz de la reacción de OHT. Para permitir sobrecalentar la mezcla de modo que se alcancen las condiciones de temperatura favorables para la ignición de la reacción de OHT, una resistencia eléctrica 24 que está sumergida en la mezcla agua/oxidante está introducida en la zona anular 10 en la proximidad inmediata de la introducción de la mezcla en la zona de reacción 12.

25 La potencia inyectada por la resistencia eléctrica 24 puede estar regida, por ejemplo, pero de manera no limitativa, por la temperatura de la mezcla agua/oxidante tomada al nivel de la antecámara de reacción 35 en cabeza (8b) del tubo interno 8. Cabe destacar que la o las resistencias eléctricas 24 pueden usarse durante la fase de arranque del procedimiento para llegar a una ignición rápida de la reacción de OHT.

30 Aguas abajo de la zona donde tiene lugar la reacción de OHT, el intercambiador frío 40, que forma el bucle frío, está recorrido por un fluido caloportador. En ausencia de circulación de este fluido caloportador, el enfriamiento de los efluentes se sitúa en el límite de las capacidades de intercambio con la circulación a contracorriente de los reactivos fríos entrantes que son la mezcla agua/oxidante procedente de la entrada 32 y el desecho procedente de la entrada 26. Este perfil de temperaturas puede conducir a alcanzar un nivel de temperatura demasiado grande en salida del cuerpo principal 2 para garantizar el aguante de los órganos de estanqueidad 6 y 50 del cuerpo principal en la brida 4 y del módulo de gestión de los sólidos 44 en la brida 4. En concreto, se preconizará limitar la temperatura de estos órganos de estanqueidad a unos valores medios inferiores a 150 °C y en cresta inferiores a 250 °C. Este perfil de temperatura puede conducir igualmente a alcanzar un nivel de temperatura demasiado grande para garantizar el aguante de los materiales aguas abajo de la zona de reacción, que está construida con un material que resiste a las especies químicas liberadas durante la liberación de OHT a unas temperaturas superiores a las condiciones medidas y a las condiciones moderadas requeridas en salida de cuerpo principal. En concreto, algunos ácidos minerales liberados por la reacción de OHT que contienen heteroátomos (cloro, azufre, fósforo) podrían corroer las superficies del cuerpo principal y de las tuberías aguas abajo a una temperatura superior a una centena de grados.

35 La circulación del fluido caloportador en el intercambiador frío 40 tiene como consecuencia extraer muy eficazmente el calor residual no extraído por la circulación a contracorriente de los reactivos fríos que son la mezcla agua/oxidante procedente de la entrada 32 y el desecho diluido procedente de la entrada 26. Esta circulación permite disminuir la temperatura de los efluentes antes de alcanzar la brida fría 4. La temperatura y el caudal de esta circulación pueden estar regidos, por tanto, por ejemplo, pero de manera no limitativa, por la temperatura de los efluentes tomada por un termopar sumergido en el fluido en la vertical de la brida de interfaz fría 4. La eficacia de esta regulación está controlada igualmente por la turbulencia del medio de reacción por la agitación de los medios de agitación 14 y la superficie de intercambio disponible en la zona anular 10.

40 Se describirá ahora el módulo de gestión de los sólidos 44.

45 Unos elementos minerales procedentes del desecho inicial pueden estar presentes en forma soluble en la fase acuosa en contacto con el desecho, en forma insoluble en suspensión en el desecho o la fase acuosa, o incluso en forma orgánica en el desecho y liberarse en forma de sales o de sales de ácido durante la reacción de OHT. Los materiales expuestos a la reacción de OHT igualmente pueden, en función de las condiciones operatorios y de la composición de los desechos (presencia de heteroátomos), corroerse y liberar en el fluido del procedimiento unos elementos minerales constitutivos. Las condiciones hidrotermales buscadas durante el tratamiento de los compuestos orgánicos permiten obtener una reacción OHT muy rápida y extremadamente eficaz cuyo rendimiento es superior a un 99,9 %. Estas condiciones conducen, sin embargo, debido a la gran disminución de la constante dieléctrica del agua, a precipitar los elementos minerales contenidos en el desecho y/o en el agua.

5 La presencia de sólidos en el efluente aguas abajo de la autoclave plantea dificultades de gestión. En efecto, la presión del procedimiento está regulada por la purga en continuo de los efluentes. La presencia de sólidos de tamaños indefinidos en el efluente en salida de la autoclave puede conducir a la obstrucción de las tuberías con el tiempo, en particular en caso de restricciones de diámetro. Puede conducir igualmente a la degradación de las válvulas de regulación de presión aguas abajo de la autoclave por acumulación, rayas y abrasión de las restricciones que aseguran la función de regulación. De manera clásica, los órganos de regulación de presión están protegidos por la interposición de un filtro con umbral de corte adaptado a las recomendaciones del fabricante. El inconveniente de esta estrategia es que induce la gestión de un flujo secundario de partículas (durante una desobstrucción automática, por ejemplo) a partir de una fuente bajo alta presión que plantea en algunas aplicaciones serias dificultades de implementación.

10 Aguas abajo de la brida de interfaz fría 4 está implantado un módulo de gestión de los sólidos 44. Este módulo está montado en el eje de los medios de agitación 14 y se pone en rotación por el motor magnético 48. El móvil de tratamiento de los sólidos 46 permite, debido a su rotación, realizar una acción mecánica sobre los sólidos en suspensión en el fluido procedente del volumen de reacción y enfriado. Mediante esta acción mecánica (abrasión, cizallamiento) se puede facilitar la solubilización de algunos minerales. El módulo asegura principalmente la puesta en calibre de las partículas antes de su salida. La calibración está asegurada por el juego de rotación entre el móvil de tratamiento de los sólidos 46 y la superficie de la pared interna del módulo de gestión de los sólidos 44. El juego mecánico  $e_{m\acute{a}x}$  (véase figura 2) puede adaptarse en caso necesario, y en concreto a las fuerzas de los equipos colocados aguas abajo del reactor.



**REIVINDICACIONES**

1. Dispositivo de oxidación hidrotermal para el tratamiento de una materia en un medio supercrítico, que comprende:

- 5 - un cuerpo principal (2) provisto en un primero (2a) de sus extremos de una brida de interfaz fría (4), de medios de estanqueidad (6) entre el cuerpo principal y la brida, estando el cuerpo principal, la brida y los medios de estanqueidad realizados con materiales que resisten a las presiones y a las temperaturas de los medios supercríticos;
- 10 - un tubo interno (8) colocado en el interior del cuerpo principal (2) para formar una zona anular (10) a lo largo del cuerpo principal, comprendiendo el tubo interno un primer extremo frío (8a) y un segundo extremo caliente (8b), estando el primer extremo del tubo interno fijado de manera estanca a la brida de interfaz fría (4), delimitando el tubo interno (8) una zona interior de reacción (12);
- un medio de agitación (14) colocado en la zona interior de reacción (12) del tubo interno (8) y accionado por medio de un árbol giratorio;
- 15 - un medio de refrigeración (18) para enfriar la materia tratada que se encuentra en la zona interior de reacción (12) del tubo interno (8) antes de su evacuación del dispositivo de oxidación por una salida de materia tratada;
- una entrada (32) para una mezcla agua y oxidante situada en el lado del primer extremo frío (2a) del cuerpo principal, recorriendo la mezcla agua y oxidante la zona anular (10) del primer extremo frío (8a) al segundo extremo caliente (8b) del tubo interno (8), antes de penetrar en la zona interior de reacción (12) del tubo interno (8);
- 20 - una salida de los efluentes situada al nivel del primer extremo frío (2a) del cuerpo principal (2);
- una entrada (16) de materia que hay que tratar, situada en un segundo extremo caliente (2b) del cuerpo principal (2), desembocando esta entrada en el tubo interno (8), en su segundo extremo (8b);

25 **caracterizado por que** el dispositivo de oxidación incluye además una entrada (26) para un efluente diluido, situada en la brida de interfaz fría (4) y unida a un serpentín de precalentamiento (28) dispuesto a lo largo de la pared interna del cuerpo principal (2) y que se extiende de su primer extremo frío (2a) a su segundo extremo caliente (2b), desembocando (30) el serpentín de precalentamiento (28) en la zona de reacción del tubo interno (8) al nivel de su segundo extremo caliente (8b).

30 2. Dispositivo de oxidación hidrotermal según la reivindicación 1, **caracterizado por que** incluye un intercambiador de calor (18) que forma un radiador de bucle caliente dispuesto en la zona anular (10) y en una zona periférica situada en el lado del segundo extremo caliente (8b) del tubo interno (8), sacando el radiador de bucle caliente (18) calor de la reacción de oxidación hidrotermal que se produce en el segundo extremo de la zona interna (12) del tubo interno (8).

35 3. Dispositivo de oxidación hidrotermal según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** incluye una antecámara de reacción (35), situada en el lado del segundo extremo caliente (8b) del tubo interno (8), estando la antecámara de reacción (35) formada por una pared interna (34) y por una pared externa (36) que obtura el tubo interno (8), estando un paso de comunicación (38) para la mezcla de agua y de oxidante formado en cada una de las paredes interna y externa.

40 4. Dispositivo de oxidación hidrotermal según la reivindicación 3, **caracterizado por que** incluye un medio de calentamiento eléctrico (24) dispuesto en el cuerpo principal (2) y que desemboca en el espacio anular (10), en la proximidad de la antecámara de reacción (35), estando este medio de calentamiento protegido por esta disposición de las agresiones químicas inducidas por el desecho o la reacción de oxidación hidrotermal.

45 5. Dispositivo de oxidación hidrotermal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** incluye un intercambiador de calor (40) que forma un radiador de bucle frío que permite bajar la temperatura del medio fluido después de la reacción para garantizar las condiciones de aguante de los órganos de estanqueidad (6, 50) del cuerpo principal en las bridas y para solubilizar al máximo las especies minerales que han precipitado.

50 6. Dispositivo de oxidación hidrotermal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** incluye un módulo de gestión de los sólidos (44), presentándose este módulo en forma de una cubierta que obtura un orificio pasante formado en la brida, estando unos medios de estanqueidad fríos (50) previstos entre el módulo de gestión de los sólidos (44) y la brida (4).

55 7. Dispositivo de oxidación hidrotermal según la reivindicación 6, **caracterizado por que** incluye un móvil de tratamiento de los sólidos (46) arrastrado en rotación mediante un arrastre magnético (48), presentando el móvil de tratamiento de los sólidos (46), en sección axial, una forma circular y ajustándose con un juego  $e_{m\acute{a}x}$  en un diámetro correspondiente del módulo de gestión de los sólidos (44), permitiendo el móvil de tratamiento de los sólidos un tratamiento mecánico de los sólidos presentes en el efluente enfriado procedente de la reacción hidrotermal y permitiendo adaptar el tamaño de estos sólidos a una granulometría elegida para no obstruir las tuberías y los equipos situados aguas abajo del módulo de gestión de los sólidos (44).

65

8. Procedimiento de tratamiento en continuo de una materia por oxidación hidrotermal, que comprende las etapas siguientes:

- 5 a) introducción en un reactor de un fluido que comprende agua y un oxidante bajo una presión superior a 22,1 MPa en una zona anular (10) formada entre una pared interna de un cuerpo principal de reactor (2) y un tubo (8) interno al cuerpo principal, en un primer extremo frío del cuerpo principal (2a);
- b) calentamiento del fluido agua/oxidante en la zona anular (10) a una temperatura superior a 374 °C;
- 10 c) introducción del fluido agua/oxidante bajo presión y calentado obtenido en la etapa b) en el tubo interno (8) del reactor al nivel de un segundo extremo caliente (2b) del cuerpo principal, y una introducción simultánea (16) de la materia que hay que tratar en el tubo interno (8) al nivel del segundo extremo caliente (2b) del cuerpo principal;
- d) mezcla del fluido agua/oxidante bajo presión calentado y de la materia que hay que tratar en una primera parte del tubo interno (8) para oxidar la materia que hay que tratar y enfriamiento de la mezcla fluido/materia oxidada obtenida de este modo en una segunda parte del tubo interno (8);
- 15 e) evacuación de la mezcla fluido/materia oxidada del reactor en un primer extremo frío del cuerpo principal;

**caracterizado por que** incluye además una etapa de introducción de un efluente diluido en un serpentín de precalentamiento (28), encontrándose la entrada (26) del serpentín (28) al nivel del primer extremo frío (2a) del cuerpo principal (2), estando el serpentín enrollado a lo largo de la pared interna del cuerpo principal (2) y desembocando (30) en la primera parte del tubo interno (8).

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por que** incluye una etapa adicional según la que se enfría una zona de reacción (12) situada en el interior del tubo interno (8) al nivel de un segundo extremo caliente (8b) de este tubo interno (8) por medio de un intercambiador de calor (18) que forma un radiador de bucle caliente dispuesto contra el tubo interno (8).

10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, **caracterizado por que** se calienta el fluido agua/oxidante en el espacio anular (12) comprendido entre la pared interna del cuerpo principal y la pared externa del tubo interno por medio:

- 30 a) de una o de varias resistencias eléctricas (24) situadas al nivel de la antecámara de reacción;
- b) del radiador de bucle caliente;
- c) del calor producido por la reacción hidrotermal.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado por que** se extrae calor del tubo interno (8) en la proximidad de su primer extremo frío por medio de un intercambiador de calor (40) que forma un radiador de bucle frío, permitiendo este intercambiador bajar la temperatura del medio fluido después de la reacción hidrotermal y antes de su salida del reactor.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado por que** se tratan mecánicamente los sólidos presentes en el efluente enfriado triturándolos entre una pared interna de un módulo de gestión de los sólidos (44) unido a una brida (4) del reactor y una pared externa de un móvil de tratamiento de los sólidos (46) para obtener una granulometría elegida suficientemente fina para no obstruir las tuberías y los equipos situados aguas abajo del módulo de gestión de los sólidos (44).

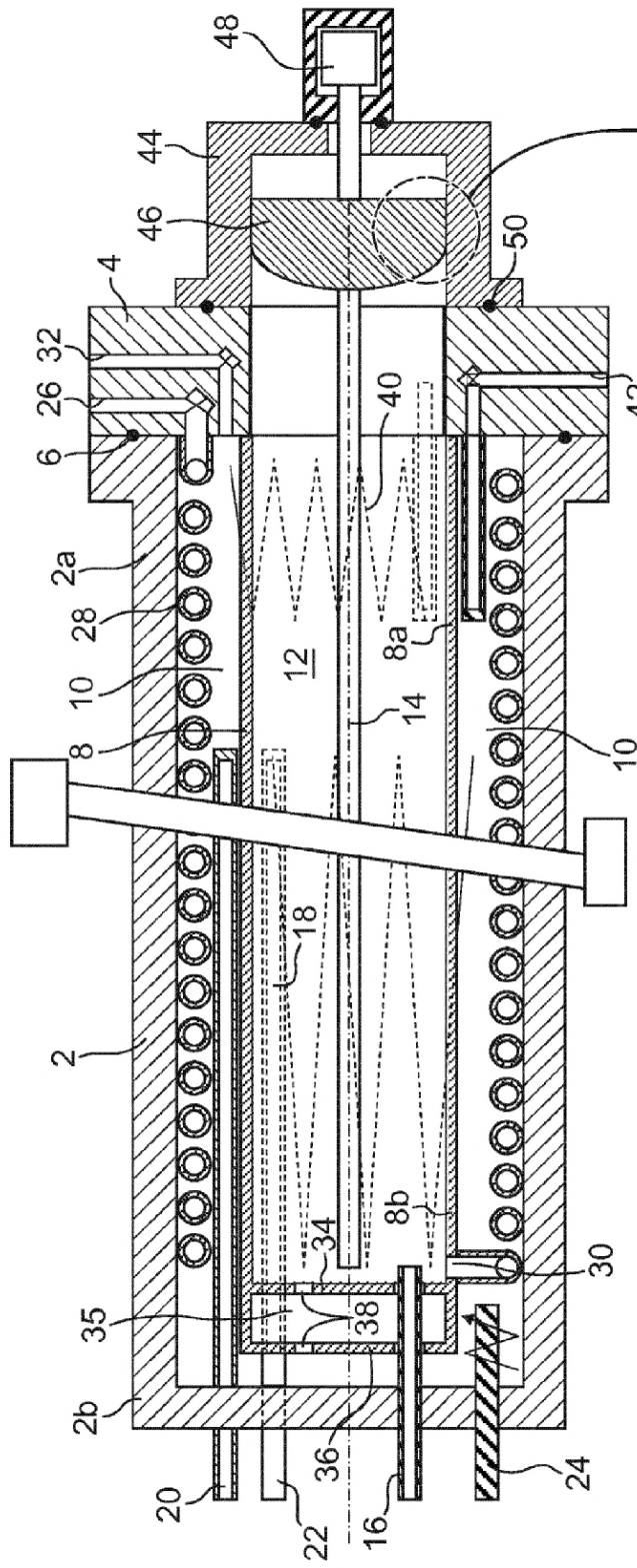


FIG. 1

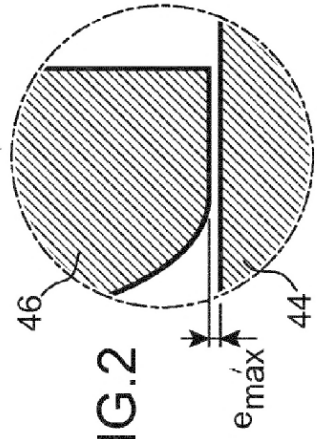


FIG. 2