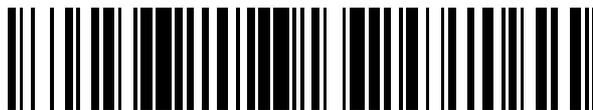


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 713**

21 Número de solicitud: 201600787

51 Int. Cl.:

B01J 3/00 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

23.09.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.03.2018

Fecha de concesión:

21.06.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

28.06.2018

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;
GARCIA JARANA, Belén y
CASADEMUNT LANZAT, Pau**

54 Título: **Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación en agua supercrítica de residuos acuosos orgánicos**

57 Resumen:

Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos.

La invención se encuadra en el sector técnico del tratamiento de residuos orgánicos y en el sector energético de valorización de residuos con elevada concentración de materia orgánica, mediante los procesos de oxidación en agua supercrítica y gasificación en agua supercrítica.

Permite depurar un residuo acuoso con elevada concentración materia orgánica mediante un reactor de oxidación, y parte del calor debido a las reacciones fuertemente exotérmicas, se transmite a través de su pared hacia una carcasa exterior por donde circula otra corriente acuosa de residuos orgánicos a alta presión y se calientan hasta llevar a cabo reacciones endotérmicas de gasificación que generan gases combustibles (principalmente hidrógeno). El reactor y la carcasa forman un dispositivo similar a un intercambiador de calor de tubos concéntricos, en el que el fluido calefactor es independiente del fluido refrigerante.

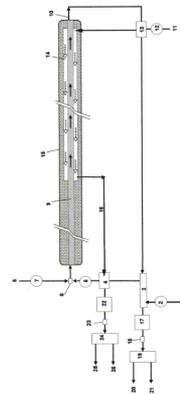


Fig. 1

ES 2 660 713 B2

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

DESCRIPCIÓN

APARATO PARA TRATAMIENTO INTEGRADO DE OXIDACION Y GASIFICACIÓN EN AGUA SUPERCRÍTICA DE RESIDUOS ACUOSOS ORGÁNICOS.

5 **Sector de la Técnica**

La presente invención se encuadra en el sector técnico del tratamiento de residuos orgánicos y en el sector energético de valorización de residuos, en ambos casos mediante los procesos de oxidación en agua supercrítica y gasificación en agua supercrítica.

10

Antecedentes de la invención

Con frecuencia los residuos industriales tienen alta concentración de compuestos orgánicos y/o contienen contaminantes de carácter tóxico que dificultan o impiden su adecuado tratamiento mediante procesos biológicos, por lo que los tratamientos térmicos pueden ser la alternativa más adecuada y efectiva. Entre los tratamientos térmicos, la incineración, pirólisis o gasificación convencional de muchos residuos no es factible si presentan un alto contenido de humedad (residuos acuosos, biomasa húmeda, etc.), pues se requieren grandes cantidades de energía para su secado previo al tratamiento térmico, resultando un proceso poco eficiente para producir energía térmica. No obstante, para los residuos orgánicos acuosos y para la biomasa húmeda, los procesos en agua supercrítica, cuyo medio de reacción es precisamente el agua, pueden resultar muy adecuados y eficientes. Las especiales propiedades que presenta el agua en estado supercrítico han hecho que aumente el interés sobre su estudio como medio de reacción, principalmente para la oxidación y gasificación de compuestos orgánicos. Estos procesos son llamados oxidación en agua supercrítica (OASC) y gasificación en agua supercrítica (GASC), pues se llevan a cabo

en condiciones de presión y temperatura superiores al punto crítico del agua pura (221 bar y 374 °C), donde las reacciones convencionales de oxidación y gasificación es posible llevarlas a cabo de forma extremadamente rápida y completa. Gracias a la solubilidad que presentan los compuestos orgánicos y los gases en el agua supercrítica, es posible obtener una única fase homogénea de reacción, por lo que los procesos de oxidación o gasificación tienen lugar sin limitaciones interfaciales de transferencia de materia, lo que aumenta considerablemente la velocidad efectiva de reacción y permite prescindir de medios mecánicos de agitación, simplificando mucho el diseño del reactor.

En el proceso de oxidación en agua supercrítica (OASC), cualquier compuesto orgánico puede ser completamente oxidado y si el residuo tiene alta concentración de materia orgánica el proceso libera gran cantidad de calor ya que las reacciones de oxidación que tienen lugar durante el proceso OASC son fuertemente exotérmicas. De esta forma, el proceso puede iniciarse a una temperatura de 375 °C, y a medida que las reacciones tienen lugar y desprenden calor, hacen incrementar la temperatura del medio de reacción aumentando la velocidad y eficacia del proceso. 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, e incluso puede ser excedente de energía. De hecho, si la concentración del residuo que se alimenta al proceso es muy elevada (>10% en peso) y no se retira calor externamente, la temperatura en el reactor podría incluso superar los 800°C, lo que excedería los límites de seguridad que garantizan la integridad estructural del material de construcción del propio reactor. No obstante, este exceso de energía en el reactor puede ser aprovechado para calentar cualquier corriente de proceso, generar vapor, etc. En la presente invención se propone utilizar una fracción del calor generado en el proceso OASC para calentar otra corriente acuosa

de residuo que necesite alcanzar alta temperatura para aplicarle otro tratamiento térmico.

Por otro lado, el proceso de gasificación en agua supercrítica (GASC) también es una prometedora tecnología para la gasificación de residuos orgánicos acuosos, principalmente biomasa con un alto contenido en humedad, la cual no es adecuada para ser tratada mediante los métodos térmicos convencionales. En el proceso GASC, el agua no solo aporta sus especiales propiedades como medio de reacción, sino que también actúa como reactivo. La tecnología GASC presenta grandes ventajas frente a procesos convencionales de gasificación para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos. Necesita temperaturas inferiores y las reacciones de polimerización que generan alquitranes están inhibidas. El agua supercrítica tiene gran poder disolvente para los compuestos orgánicos y los biopolímeros, consiguiendo la producción de un gas de interés energético, rico en hidrógeno y metano, con bajo contenido de monóxido de carbono. No obstante, el proceso GASC también presenta inconvenientes importantes desde el punto de vista energético, ya que es necesario precalentar la corriente a tratar a temperaturas que, cuando no se usan catalizadores, pueden superar los 600 °C para que se produzca la adecuada gasificación de los compuestos orgánicos. Además, el proceso GASC es endotérmico, es decir, que absorbe calor durante el desarrollo de las reacciones que tienen lugar, por lo que si no se aporta calor en el reactor, el efluente de salida tendrá menor temperatura que la alimentación de entrada. Este hecho impide el automantenimiento térmico del proceso, ya que aunque el efluente ceda parte de su calor a la alimentación para precalentarla, siempre será necesario un aporte externo de energía para elevar la temperatura de la alimentación hasta la temperatura necesaria para el proceso GASC.

Con el fin de aprovechar las ventajas de los procesos OASC y GASC, reduciendo sus respectivas limitaciones anteriormente descritas, la presente invención propone la integración de los procesos de OASC y GASC, dando

lugar a una combinación muy ventajosa, en la que ambos procesos se complementan desde el punto de vista energético. En la presente invención, se puede llevar a cabo el tratamiento mediante el proceso OASC de corrientes acuosas con elevada concentración de compuestos orgánicos evitando que se alcancen temperaturas excesivas para la seguridad del reactor debido al carácter exotérmico de las reacciones, ya que una gran parte del calor que se libera en el reactor de oxidación supercrítica va a ser retirada por la corriente acuosa de residuo a gasificar. A su vez, el proceso GASC se va a ver muy favorecido desde el punto de vista energético, puesto que el precalentamiento de la corriente a tratar (hasta temperaturas $>500\text{ }^{\circ}\text{C}$) se hace posible gracias al calor que dicha corriente retira del reactor OASC.

A continuación se describen todas aquellas patentes relativas a los procesos OASC y GASC que puedan estar relacionadas con el control de la liberación de energía en el proceso OASC o con la mejora de la eficiencia térmica del proceso GASC, no existiendo hasta la fecha ninguna invención que proponga una combinación integrada de ambos procesos para cubrir ambos objetivos en un mismo aparato.

Varias publicaciones (WO2006052207A1, WO0230836A1) y patentes (KR249496BB1, US6030587, ES2108627A1) 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 reducir la temperatura máxima alcanzada en el reactor y a la vez precalentar la corriente de entrada, de forma que se favorece la autosuficiencia energética del proceso. La solicitud de patente P201500670 propone un sistema para producir agua desionizada supercrítica que pueda ser utilizada directamente en una turbina para la producción de energía eléctrica. El agua desionizada circula por una carcasa que rodea toda la longitud de un reactor tubular OASC, del que retira el exceso de calor para aumentar su temperatura hasta alcanzar condiciones de $500\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión supercrítica.

Varias patentes proponen aparatos y/o procedimientos para reducir el aporte externo de energía necesario para llevar a cabo el proceso GASC, utilizando catalizadores que hagan eficiente el proceso GASC a menores temperaturas (JP2012050924 (A), CN104129757 (A), JP2014189589 (A),
5 JP2014189590 (A)), proponiendo sistemas combinados de gasificación subcrítica y supercrítica para reducir el gasto energético del proceso (CN102443443) o finalmente un número reducido de patentes proponen sistemas combinados de combustión y proceso GASC. Las patentes de este último grupo están más relacionadas con la presente invención y se
10 describen brevemente a continuación:

La patente CN103771549 (B) proporciona un sistema experimental en el que integra un reactor de pared porosa, reactor de pared fría, un reactor tubular y un reactor de combustión hidrotérmica para estudiar la oxidación, gasificación u oxidación parcial en agua supercrítica.

15 La patente CN102874916 (B) describe un sistema y un método de tratamiento de aguas residuales en dos etapas (gasificación y oxidación) en condición de agua supercrítica. La etapa de reacción de gasificación comprende una etapa de precalentamiento de los lodos, donde los lodos a alta temperatura alimentan el reactor de gasificación. El material gasificado
20 es separado mediante un separador en la etapa de oxidación obteniendo un material en fase gas y otra en fase sólida-líquida. El material de la fase sólida-líquida es utilizado como alimentación en el reactor de oxidación. Además, en la patente CN103833190 (A) permite que el material oxidado pase a través del intercambiador de la etapa de gasificación, de manera que
25 el calor liberado por la reacción de oxidación suministre a la reacción de gasificación.

La patente KR20130047472 se refiere a un equipo de combustión-gasificación de carbón usando agua supercrítica para llevar a cabo una reacción con un carbón de bajo grado. El carbón y el agua se mezclan en

una relación específica (8-10% en peso de agua por cada parte en peso de carbón) y se bombean a un reactor tubular para realizar una reacción de combustión, sin aporte de calor adicional. La CN103131478 (A) proporciona un método de gasificación en el que se pone en contacto carbón pulverizado, oxígeno y vapor de agua, para obtener un gas crudo. Posteriormente, dicho gas se enfría con agua para obtener gas purificado y productos líquidos. Un siguiente paso para separar el aceite-agua fase de producto genera aguas residuales de gasificación de carbón. Las aguas residuales de gasificación de carbón obtenido se oxidan completamente mediante un agente oxidante.

5

10 En la patente CN102373097 se propone un método combinado donde se acopla un proceso de gasificación de carbón, un proceso de oxidación del carbono residual y un proceso de generación de potencia en una turbina de vapor.

Ninguna de las invenciones anteriormente descritas permiten integrar de forma acoplada y complementaria los procesos de OASC y GASC, de forma que se aproveche el carácter exotérmico del proceso OASC para elevar la temperatura de la corriente a tratar mediante el proceso GASC, consiguiendo un equilibrio entre la generación de calor del proceso OASC (evitando que la temperatura del reactor sea excesiva) y el consumo de energía que requiere el proceso GASC (consiguiendo aumentar la temperatura de entrada gracias al calor cedido por las reacciones OASC y contrarrestar el carácter endotérmico de las reacciones de gasificación).

15

20

En la presente invención, las corrientes de residuo a oxidar y de residuo a gasificar circulan por circuitos independientes, de modo que es posible establecer una presión de trabajo distinta para cada uno de los dos procesos, y el caudal de alimentación del proceso OASC no se ve afectado por el caudal impuesto para el proceso GASC. De este modo, el caudal del proceso GASC puede llegar a ser inferior, igual o superior al caudal de alimentación al reactor OASC, de forma que la cantidad de calor retirado del reactor OASC no está limitado y es posible controlar su temperatura en los

25

30

rangos adecuados. En el caso de que la temperatura del reactor OASC disminuya excesivamente (por ejemplo por reducirse la concentración de la alimentación), es posible disminuir o incluso detener el caudal de residuo a gasificar, permitiendo un rápido restablecimiento de la operación del reactor OASC a la temperatura deseada. Además, la mayor parte del calor generado en el proceso OASC será transmitido a la corriente de residuo a gasificar, que se calentará a temperaturas >450 °C para su transformación en gases combustibles. Dicha corriente de residuo a gasificar será alimentada con un precalentamiento previo, y a una presión superior a la presión crítica del agua (220 bar), de modo que al retirar calor del reactor OASC su temperatura aumente hasta temperaturas mayores de 450 °C. De esta forma, la corriente acuosa de residuo a gasificar 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 (374 °C) 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.

20 **Descripción de la invención**

La invención se basa en un sistema de tratamiento combinado de oxidación en agua supercrítica (OASC) y gasificación en agua supercrítica (GASC) de residuos acuosos industriales, urbanos o de biomasa húmeda cuyo contenido sea principalmente de carácter orgánico, en forma de agua residual, emulsión o lodo. El proceso OASC se llevará a cabo utilizando una corriente de oxidante, preferentemente oxígeno, pudiendo utilizarse otros como aire enriquecido en oxígeno, aire atmosférico, peróxido de hidrógeno, etc. En la presente invención las unidades de reacción OASC y de reacción GASC están separadas por una pared metálica a través de la cual

intercambian energía calorífica, de forma que se aproveche el carácter exotérmico del proceso OASC para elevar la temperatura de la corriente a tratar mediante el proceso GASC, consiguiendo un equilibrio entre la generación de calor del proceso OASC, evitando que la temperatura del reactor sea excesiva, y el consumo de energía que requiere el proceso GASC, consiguiendo aumentar la temperatura de entrada gracias al calor cedido por las reacciones OASC y contrarrestar el carácter endotérmico de las reacciones de gasificación.

El aparato consiste en un reactor tubular continuo de longitud entre 10 y 500 metros provisto de una carcasa externa, preferentemente de geometría cilíndrica y de longitud algo menor que el reactor OASC, de modo que un primer tramo de longitud entre 1 y 200 m del reactor tubular OASC se puede encontrar únicamente rodeado de aislante térmico, sin estar rodeado por la carcasa, de modo que en esa zona no esté refrigerado y la generación de calor debida a las reacciones exotérmicas provoque un aumento de temperatura del medio de reacción, que a su vez acelere el proceso de oxidación en esta fase inicial. Posteriormente, el segundo tramo del reactor OASC entra en la zona de carcasa/refrigeración donde se controla su temperatura para que nunca supere los valores que para cada material de construcción se consideren óptimos (generalmente temperatura <math><600^{\circ}\text{C}</math>, aunque si los materiales de construcción del reactor lo permiten dicha temperatura podría ser mayor). No obstante, si el residuo que se va a oxidar desprende mucho calor (por estar muy concentrado, por oxidarse con facilidad o por tener un calor de reacción elevado), la carcasa puede construirse cubriendo al reactor OASC en toda su longitud. El volumen del reactor tubular y la carcasa será suficiente para que el tiempo de residencia en el interior del reactor de oxidación sea entre 30 segundos y 5 minutos, y el volumen del reactor de gasificación será suficiente para que el tiempo de residencia respectivamente, sea entre 60 segundos y 30 minutos, de forma que en ambos reactores las reacciones tengan lugar con una extensión

mayor del 90%, preferentemente con rendimiento de oxidación y gasificación superiores al 99%. El diámetro interno del reactor tubular OASC y el diámetro efectivo de la carcasa se diseñan en función del caudal volumétrico de las corrientes de residuo a tratar en las condiciones de operación para cumplir
5 los tiempos de residencia especificados anteriormente. Además, en cada circuito los fluidos circulan a una velocidad lineal > 2 m/s, para generar una turbulencia y una velocidad de arrastre que evite la sedimentación de la posible materia sólida que contengan los residuos o que se puedan formar en las reacciones de cada proceso, reduciendo así los posibles problemas
10 de obturación de las conducciones.

Para favorecer el rendimiento del proceso de gasificación, la pared externa del reactor tubular y la pared interna de la carcasa pueden contener un catalizador adecuado (impregnación de la superficie con metales de Ni, Ru, Au, Pd, etc. o su recubrimiento con una lámina metálica que contenga
15 alguno de dichos elementos) para aumentar la velocidad del proceso, aumentar su rendimiento a menor temperatura o incrementar la selectividad hacia la producción de hidrógeno.

El reactor y la carcasa forman conjuntamente un dispositivo similar a un intercambiador de calor de tubos concéntricos, en el que el tubo interno es el
20 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 una corriente de residuo a gasificar a menor temperatura, por lo que actúa como fluido
25 refrigerante. Las corrientes de residuo a oxidar y de residuo a gasificar son independientes, de modo que es posible establecer unas condiciones de operación (temperatura de entrada, presión de trabajo o un caudal de alimentación) distintas para cada uno de los dos procesos. Al tratarse de un sistema de cuerpos concéntricos separados por una pared, y teniendo lugar
30 procesos a alta presión a ambos lados, el espesor de dicha pared puede

reducirse entre un 20 y un 50% respecto a los reactores OASC convencionales en los que se necesita mayor resistencia mecánica en la pared del reactor, ya que en el interior del reactor existen presiones mayores de 220 bar y en el exterior hay presión atmosférica. Esta reducción de espesor en la pared del reactor OASC reduce los costes materiales del proceso y reduce la resistencia a la transmisión de calor entre los fluidos que circulan a ambos lado de dicha pared.

Gracias a la circulación exterior del fluido a gasificar a menor temperatura, el fluido que circula por el reactor de oxidación cede gran parte del calor que se genera por reacción, evitando que su temperatura aumente excesivamente aunque se esté llevando a cabo la oxidación de residuos muy concentrados, cuyo tratamiento en reactores OASC convencionales sin refrigeración darían lugar a temperaturas superiores a 900 °C, que serían inviables por ser peligrosas para la integridad de los materiales de construcción. En la invención propuesta, a pesar de que se pueda liberar gran cantidad de energía en el reactor, en sus paredes se puede controlar y ajustar la temperatura de operación que se desee, en cualquier temperatura entre 400 y 700 °C, mientras que el circuito de gasificación puede ajustarse el caudal de circulación para que la temperatura de la corriente de residuo pueda elevarse al valor deseado, entre 400 y 700 °C. Para optimizar el intercambio de calor en el sistema, el fluido calefactor y el fluido refrigerante circularán preferentemente en contracorriente, pero también es posible hacerlos circular en corriente directa. Puesto que ambos fluidos son independientes, es posible modificar sus caudales en un amplio rango para mejorar el control, la estabilidad y la eficacia energética de ambos procesos, OASC Y GASC. Con el objeto de evitar las pérdidas de calor al exterior, el reactor tubular de oxidación y la carcasa externa del sistema están calorifugados en su superficie externa mediante una capa de aislamiento térmico.

El efluente de salida del reactor de oxidación aún tendrá temperatura entre 400 y 500 °C, por lo que puede ser utilizado en un primer economizador para

iniciar el precalentamiento de la corriente a gasificar y en un segundo economizador utilizar el calor restante para precalentar la corriente de residuo a oxidar. En el caso en el que el uso de sendos economizadores no sea suficiente para mantener los procesos 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 corriente de residuo a oxidar hasta la temperatura deseada para el inicio del proceso OASC (generalmente cercana a 400°C, pero siendo posible entre 350 y 450°C), el sistema dispondrá de un sistema externo de pre-calentamiento adicional para elevar la temperatura de dicha alimentación hasta el valor deseado de entrada al reactor OASC. Para mejorar la sostenibilidad del proceso, los sistemas externos de pre-calentamiento consistirán en concentradores de energía solar u otro sistema de energía renovable de forma que el proceso sea sostenible y no requiera del uso de fuel o resistencias eléctricas. No obstante, podrían usarse otros dispositivos como resistencias eléctricas, calderas, etc.

Los efluentes del proceso OASC y del proceso GASC todavía pueden tener una temperatura mayor de 150 °C tras ceder parte de su calor para precalentar las corrientes de alimentación. Esta temperatura se reduce a valores menores de 40 °C mediante un enfriador final de la corriente oxidada y un enfriador final de la corriente gasificada. Para incrementar el aprovechamiento energético de la invención, estos enfriadores pueden ser dispositivos de aprovechamiento del calor retirado para producir vapor de baja presión o agua caliente sanitaria, aumentando la eficiencia energética de la invención y reduciendo los costes globales de operación.

En la figura 1 se muestra un esquema simplificado de la invención. Esta descripción no se limita a sistemas en particular, dispositivos y métodos descritos, ya que estos pueden variar. La terminología usada en la descripción tiene solamente el propósito de describir las versiones o realizaciones particulares, y no pretende limitar el alcance.

Breve descripción de los dibujos

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

1. Residuo acuoso a oxidar
2. Bomba alta presión para residuo acuoso a oxidar
3. Economizador 1 para residuo a oxidar (intercambiador de calor)
4. Economizador 2 para residuo a oxidar (intercambiador de calor)
5. Sistema externo de pre-calentamiento
6. Oxidante
7. Sistema de impulsión a alta presión del oxidante
8. Mezclador
9. Reactor tubular OASC
10. Efluente oxidado
11. Residuo acuoso a gasificar
12. Bomba de alta presión para residuo acuoso a gasificar
13. Economizador para residuo a gasificar (intercambiador de calor)
14. Carcasa de gasificación
15. Aislamiento térmico
16. Efluente gasificado
17. Dispositivo enfriador corriente oxidada

18. Dispositivo despresurizador efluente oxidado

19. Separador gas-líquido proceso OASC

20. Corriente gaseosa OASC

21. Corriente líquida depurada OASC

5 22. Dispositivo enfriador corriente gasificada

23. Dispositivo despresurizador efluente gasificado

24. Separador gas-líquido proceso GASC

25. Corriente gaseosa GASC

26. Corriente líquida depurada GASC

10

Descripción de un ejemplo de realización de la invención

Seguidamente se realiza una descripción de un ejemplo del modo de funcionamiento de la invención, haciendo referencia a la numeración adoptada en la figura 1. El modo de funcionamiento no está limitado a lo descrito a continuación, pudiendo ajustarse a las necesidades de control, estabilidad y eficacia del proceso.

Inicialmente, se hace circular la corriente de residuo acuoso a oxidar (1) mediante una bomba de alta presión (2) capaz de superar la presión crítica del agua. La corriente (1) se precalienta mediante un primer economizador (3) y un segundo economizador (4) y posteriormente con un sistema externo de precalentamiento (5) hasta alcanzar una temperatura adecuada para llevar a cabo el proceso OASC de forma adecuada (generalmente a temperaturas de 400 °C, aunque puede ser válido entre 350-450 °C). Los economizadores (3) y (4) comenzarán a aportar calor a la corriente (1) cuando el proceso esté en marcha a alta temperatura, momento en el que

puede llegar a ser factible prescindir del aporte de calor suministrado por (5). A continuación se comienza la impulsión a alta presión de la corriente de oxidante (6) mediante su sistema correspondiente de impulsión a alta presión (7), a la misma presión que alcance la corriente de residuo a oxidar (1). Las corrientes (1 y 6) deben alimentarse en la proporción adecuada para que, al ponerse en contacto en el mezclador (8), exista suficiente cantidad de oxidante para oxidar toda la materia orgánica que se alimenta al reactor tubular (9). Progresivamente se cierra la válvula reguladora de presión (18) hasta que se alcance una presión en torno a 240 bar, siendo posible entre 220 y 1000 bar, para mantener el agua a la presión deseada para el proceso, siempre por encima de su presión crítica.

Al entrar en contacto la materia orgánica y el oxidante forman 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 (9), hasta temperaturas de 400-700 °C (en función del valor óptimo para el proceso y las temperaturas máximas de operación que permitan los materiales del reactor) en el efluente (10) a la salida del mismo. En este momento, se hace circular la corriente de residuo a gasificar (11) activando la bomba de alta presión (12) a pequeños caudales y cerrando progresivamente la válvula reguladora de presión (23) hasta que se alcance una presión en torno a 240 bar, siendo posible entre 220 y 1000 bar, para mantener el agua siempre por encima de su presión crítica. Dicha corriente de residuo a gasificar pasa primero a través de un economizador (13) y luego por la carcasa (14) de forma que comience a retirar calor del reactor OASC (9), haciendo disminuir su temperatura entre 10 y 100°C a su salida, preferentemente en torno a 50 °C. Seguidamente, se puede ir incrementando la concentración del residuo a oxidar alimentado (1), de forma que a medida que se produce su oxidación y vuelve a elevar la temperatura del efluente del reactor (entre 10 y 100 °C), se incrementa el caudal de la bomba (12) del residuo a gasificar (11) para que

se aumente la refrigeración que provoca y vuelva a hacer disminuir la temperatura a la salida del reactor OASC. Se ajusta el caudal y la concentración de la corriente de residuo (1) hasta que la temperatura de la corriente de residuo a gasificar (11) se mantenga en el rango adecuado para su gasificación (generalmente entre 450-750 °C).

El efluente del circuito de oxidación (10) tendrá una elevada temperatura (400-500°C) y su energía es aprovechada en primer lugar en el economizador (13) para precalentar la corriente de residuo a gasificar (11) y posteriormente para precalentar la corriente de residuo a oxidar (1) mediante el economizador (3).

Todo el reactor tubular OASC (9) y la carcasa (14) se encuentran aislados térmicamente de los alrededores mediante un sistema de aislamiento térmico (15) de un material adecuado para temperaturas de hasta 1000°C y con un espesor suficiente para minimizar las pérdidas de calor al exterior. El efluente del circuito de gasificación (16) tendrá una elevada temperatura (> 500°C) y su energía es aprovechada en el economizador (4) para precalentar la corriente de residuo a oxidar (1).

Los economizadores (3), (4) y (13) son intercambiadores de calor, preferentemente de tubos concéntricos en los que por el tubo interior circula el efluente del reactor caliente y por el espacio anular entre el tubo interior y el exterior circulan en contracorriente el fluido a calentar.

Una vez aprovechada una parte del calor del efluente del proceso OASC, el enfriador (17) reduce la temperatura de la corriente oxidada desde 350-150°C hasta temperatura ambiente. Este enfriador (17) puede ser un dispositivo que aproveche el calor retirado para producir vapor de baja presión o agua caliente sanitaria. Tras abandonar el enfriador (17), el efluente es despresurizado hasta presión cercana a la ambiente mediante la válvula (18) para luego ser introducido en el separador gas-líquido (19),

separando la corriente gaseosa a baja presión y temperatura (20) y una corriente líquida depurada a baja presión y temperatura (21).

De forma similar, una vez aprovechado parte del calor del efluente del proceso GASC en su correspondiente economizador (4), el enfriador (22)
5 reduce la temperatura de la corriente gasificada desde 374-200 °C hasta temperatura ambiente. Este enfriador (22) puede ser un dispositivo que aproveche el calor retirado para producir vapor de baja presión o agua caliente sanitaria. Tras abandonar el enfriador (22), el efluente es despresurizado hasta presión cercana a la ambiente mediante la válvula (23)
10 para luego ser introducido en el separador gas-líquido (24), separando la corriente gaseosa rica en gases combustibles (25) y una corriente líquida depurada (26).

La planta dispone de todos los elementos de seguridad necesarios, sensores de temperatura, presión, caudal de líquido y de oxidante y distintos sensores
15 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
20 de residuo con el rendimiento deseado de oxidación y el caudal y el contenido en gases combustibles de la corriente gasificada (15) sean máximos y permitan el grado de refrigeración necesario para operar en condiciones de seguridad, sin sobrepasar en ningún caso la temperatura de seguridad del material del reactor OASC (9) ni de la carcasa que conforma el
25 reactor GASC (14).

REIVINDICACIONES

1. Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos, que comprende:

- 5 a) Un sistema integrado de reactor tubular OASC (9) por el que circula una corriente de residuo a oxidar (1), rodeado por una carcasa externa que actúa como reactor GASC (14) por el que circula una corriente de residuo a gasificar (11), que actúa a su vez como refrigerante del reactor OASC (9)
- 10 b) Una línea de alimentación de residuo a oxidar, que consta de una corriente de residuo acuoso (1) y una bomba de alta presión (2) para dicho residuo.
- c) Una línea de alimentación de oxidante, que consta de una corriente de oxidante (6) y un sistema de impulsión a alta presión (7) para el oxidante.
- 15 d) Un economizador (3) para precalentar la corriente a oxidar mediante la cesión de energía del efluente (10) del reactor tubular OASC (9).
- e) Un economizador (4) para precalentar la corriente a oxidar mediante la cesión de energía del efluente (16) del reactor GASC (14).
- 20 f) Un economizador (13) para precalentar la corriente a gasificar (11) mediante la cesión de energía del efluente (10) del reactor OASC (9).
- g) Un mezclador (8) de la corriente de alimentación de residuo acuoso a oxidar (1) con la corriente de oxidante (6).
- 25 h) Reactor OASC (9), rodeado externamente y de forma concéntrica en parte o la totalidad de su longitud, de la carcasa de refrigeración que a su vez funciona como reactor GASC (14),

estando todo el sistema de reactor OASC (9) y la carcasa GASC (14) rodeado de aislante térmico (15) para minimizar las pérdidas de calor con el exterior.

5 i) Un sistema de acondicionamiento del efluente final del proceso OASC para su vertido, dotado de enfriador (17) y dispositivo despresurizador (18) y separador de fases gaseosa y líquida (19), y dos líneas de salida que contendrán la corriente gaseosa a baja presión y temperatura (20) y el residuo depurado a baja presión y temperatura (21).

10 j) Un sistema de acondicionamiento del efluente final del proceso GASC para vertido de la corriente líquida y aprovechamiento de la fase gas rica en gases combustibles, dotado de enfriador (22), dispositivo despresurizador (23), separador de fases gaseosa y líquida (24), y dos líneas de salida que contendrán la corriente
15 gaseosa a baja presión y temperatura (25) y el residuo depurado a baja presión y temperatura (26).

2. Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación
20 supercrítica de residuos acuosos orgánicos, según reivindicación 1, en el que el reactor OASC y reactor GASC forman conjuntamente un dispositivo similar a un intercambiador de calor de tubos concéntricos, en el que el tubo interno es el reactor OASC, donde ocurre la oxidación de los residuos utilizando una corriente de oxidante, (preferentemente oxígeno, pudiendo utilizarse otros como aire enriquecido en oxígeno, aire atmosférico, peróxido de hidrógeno, etc.)
25 con la consiguiente generación de calor debido a las reacciones fuertemente exotérmicas, actuando por tanto como fluido calefactor, mientras que por la carcasa (esto es, por el espacio anular entre el tubo interior y el tubo exterior exterior) circula una corriente de residuo

a gasificar a menor temperatura, por lo que actúa como fluido refrigerante y tiene lugar su gasificación cuando alcanza la temperatura adecuada para dicho proceso.

- 5 **3.** Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos, según reivindicación 2, caracterizado porque para optimizar el intercambio de calor entre el reactor OASC y la carcasa GASC, el fluido calefactor y el fluido refrigerante circularán preferentemente en contracorriente, pero
- 10 también es posible hacerlos circular en corriente directa.
- 4.** Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos según reivindicación 3, en el que el reactor OASC y el reactor GASC forman un sistema de
- 15 cuerpos concéntricos separados por una pared, a través de la cual tiene lugar transmisión de calor entre el fluido interno (fluido calefactor) y externo (fluido refrigerante) del dispositivo, en el que la pared entre ambos, al estar sometida a alta presión a ambos lados, requiere un
- 20 espesor entre el 20 y el 50 % menor para alcanzar la resistencia mecánica necesaria para soportar las condiciones de operación del proceso.
- 5.** Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos según reivindicación 3, caracterizado porque produce simultáneamente la depuración de una
- 25 corriente de residuo acuoso mediante oxidación en agua supercrítica (generando energía debido a las reacciones exotérmicas de oxidación) y la depuración y valorización energética de otra corriente acuosa de residuo mediante gasificación en agua supercrítica (retirando energía

debido al precalentamiento de dicha corriente y a las reacciones endotérmicas de gasificación) produciendo un gas combustible rico en hidrógeno.

- 5 **6.** Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos, según reivindicación 3, caracterizado porque la carcasa externa puede construirse para que envuelva de forma concéntrica a una fracción o la totalidad de la longitud de un reactor tubular de oxidación en agua supercrítica, de modo que en función del residuo a oxidar (atendiendo a su concentración, reactividad y/o calor de reacción), puede ser conveniente disponer de varios metros de reactor (entre 1 y 200 m) en el que se lleve a cabo el inicio del proceso OASC sin refrigeración externa, de modo que se alcance la temperatura deseada antes de entrar en contacto con la carcasa de refrigeración/gasificación.
- 10
- 15
- 20 **7.** Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos, según reivindicación 3, caracterizado porque el volumen total del reactor tubular será suficiente para que el tiempo de residencia en el interior del reactor de oxidación sea entre 30 segundos y 5 minutos, y el volumen del reactor de gasificación será suficiente para que el tiempo de residencia sea entre 60 segundos y 30 minutos, de forma que en ambos reactores las reacciones tengan lugar con la extensión mayor del 90%, preferentemente con rendimiento de oxidación y gasificación superiores al 99%.
- 25

- 5
10
8. Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos, según reivindicación 3, caracterizado porque el diámetro interno del reactor tubular OASC y el diámetro efectivo de la carcasa se diseñan en función del caudal volumétrico de las corrientes de residuo a tratar en las condiciones de operación, de modo que en cada circuito los fluidos circulen a una velocidad lineal > 2 m/s haciendo que las posibles partículas sólidas que contengan los residuos o que se puedan formar en las reacciones de cada proceso se mantengan en suspensión, reduciendo o evitando su sedimentación y los posibles problemas de obturación de las conducciones.
- 15
20
9. Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos, según reivindicación 3, en el que para favorecer el rendimiento del proceso de gasificación, la pared externa del reactor tubular y la pared interna de la carcasa pueden contener un catalizador adecuado (con metales de Ni, Ru, Au, Pd, etc o combinaciones de ellos, mediante impregnación de la superficie o su recubrimiento con una lámina metálica que contenga alguno de dichos elementos) para aumentar la velocidad del proceso, aumentar su rendimiento a menor temperatura o incrementar la selectividad hacia la producción de hidrógeno.
- 25
10. Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos, según reivindicación 3, caracterizado porque el pre-calentamiento de la corriente a gasificar se lleva en un economizador, y posteriormente, tanto su calentamiento final hasta las condiciones de reacción como su

proceso de gasificación se lleva a cabo en una carcasa externa que envuelve de forma concéntrica a una parte de la longitud o la totalidad de un reactor tubular de oxidación en agua supercrítica, en el que se lleva a cabo el tratamiento de un residuo acuoso orgánico.

5

11. Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos, según reivindicación 3, caracterizado porque la corriente a oxidar y la corriente a gasificar son independientes, de forma que pueden circular cada una en condiciones de operación diferentes (caudal, concentración, presión, temperatura inicial, etc).

10

12. Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos, según reivindicación 3, caracterizado porque la corriente de residuo a gasificar (proceso GASC) que circula por la carcasa no es la propia alimentación del proceso que genera el calor (proceso OASC), lo que permite ajustar y optimizar las condiciones de presión, temperatura y caudal de cara a la estabilidad del proceso OASC y del proceso GASC y la generación de energía.

15

20

- 5
10
- 13.** Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos, según reivindicación 3, en el que la corriente a gasificar puede alimentarse a elevado caudal y alcanzar temperaturas entre 400 y 700 °C, 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, permitiendo aplicar el proceso OASC a residuos con concentración muy superior a la que podría ser tratado en los sistemas OASC convencionales en los que no existe refrigeración del reactor o en los sistemas OASC en los que la refrigeración del reactor se realiza con la propia corriente de alimentación del proceso OASC.
- 15
- 14.** Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos, según reivindicación 3, caracterizado porque consta de tres economizadores de tipo 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.
- 20
25
- 15.** Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos, según reivindicación 3, caracterizado porque el enfriador final de la corriente oxidada y el enfriador final de la corriente gasificada pueden ser dispositivos de aprovechamiento del calor retirado para producir vapor de baja presión o agua caliente sanitaria, aumentando la eficiencia energética de la invención y reduciendo los costes globales de operación.

5
10
16. Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos, según reivindicación 3, caracterizado porque además de generar una corriente de gas combustible mediante el proceso GASC, el proceso OASC puede trabajar de forma autosuficiente gracias al economizador que aprovecha la energía del efluente oxidado (con temperaturas entre 400 y 500°C) para precalentar la alimentación de residuo a oxidar hasta la temperatura necesaria para su tratamiento (350-450°C).

10

15
17. Aparato para tratamiento integrado de oxidación y gasificación supercrítica de residuos acuosos orgánicos,, según reivindicación 3, en el caso de que sea necesario un aporte extra de energía, se utiliza un sistema calefactor basado en un concentrador solar u otro sistema de energía renovable.

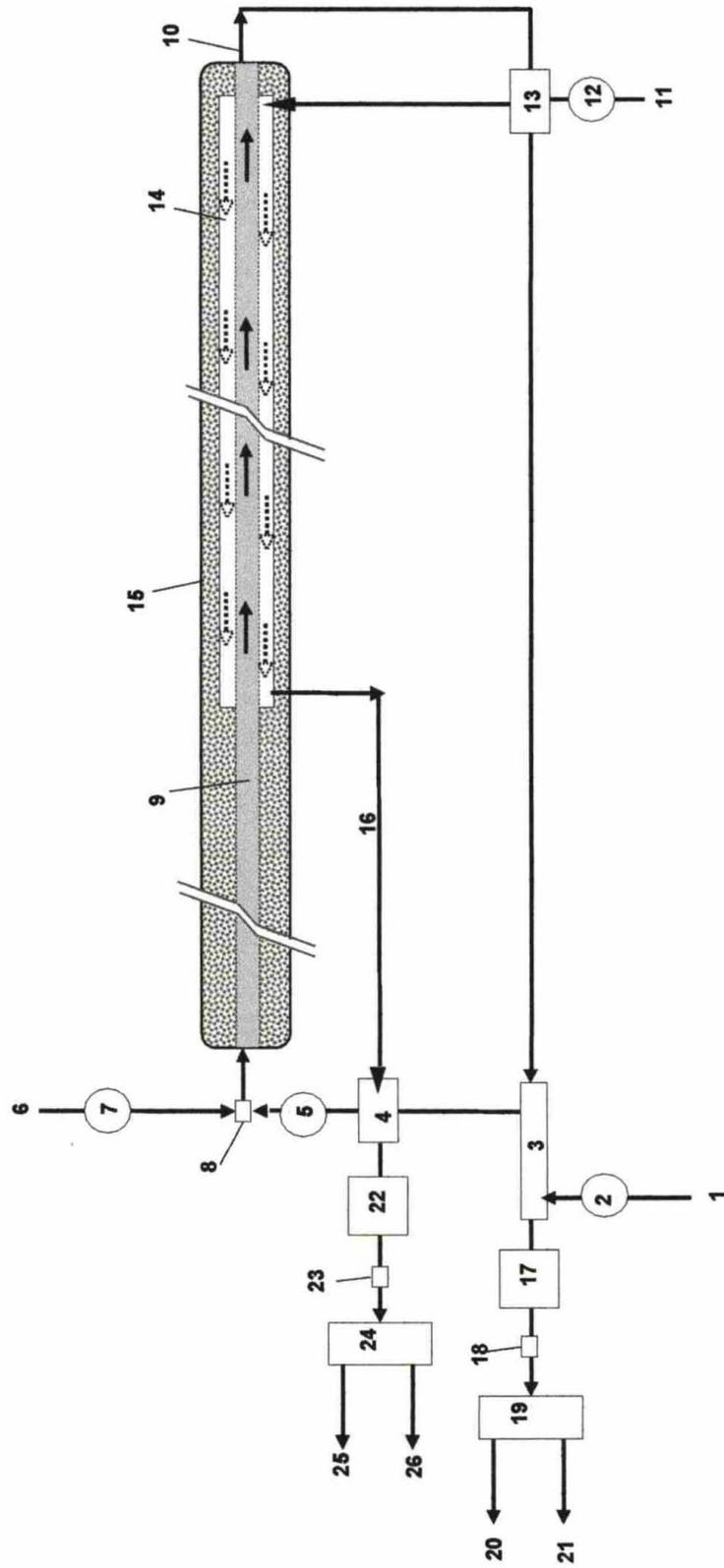


Fig. 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201600787

②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.09.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J3/00** (2006.01)
C02F1/72 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 102874916 A (UNIV XI AN JIAOTONG et al.) 16/01/2013, resumen [en línea], recuperado de [EPODOC/EPO]	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
A	QIAN LILI et al "Treatment of sewage sludge in supercritical water and evaluation of the combined process of supercritical water gasification and oxidation". Bioresource Technology, Vol. 176 (2015) Paginas: 218 - 224 ;ISSN 0960-8524; Resumen y figura 4.	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
15.02.2017

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

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

B01J, C02F

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP, XPI3E, XPMISC, COMPDX

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.02.2017

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	CN 102874916 A (UNIV XI AN JIAOTONG et al.)	16.01.2013
D02	US 6051145 A (GRIFFITH JAMES WALTON et al.)	18.04.2000
D03	QIAN LILI et al "Treatment of sewage sludge in supercritical water and evaluation of the combined process of supercritical water gasification and oxidation". Bioresource Technology, Vol. 176 (2015) Paginas: 218 - 224; ISSN 0960-8524; resumen y figura 4.	01.11.2014

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 una instalación para la gasificación y oxidación de residuos acuosos orgánicos donde la corriente inicialmente se precalienta y se alimenta a un reactor de gasificación en agua supercrítica junto con una corriente de oxígeno. A la salida de este reactor la corriente se alimenta a un separador donde se obtiene una corriente de gas de síntesis y una corriente líquida que se alimenta a un reactor de oxidación en agua supercrítica junto con otra corriente de oxígeno. (Ver resumen EPODOC/EPO).

El documento D02 divulga una instalación de oxidación en agua supercrítica donde el efluente del reactor de oxidación se utiliza para precalentar la alimentación al mismo. (Ver columna 4, líneas 7-19; columna 8, línea 52 a columna 9, línea 23; fig.2).

El documento D03 divulga una instalación para el tratamiento de fangos donde esta corriente se alimenta inicialmente a un reactor de gasificación en agua supercrítica y una de las corrientes obtenidas se alimenta a un reactor de oxidación en agua supercrítica. (Ver resumen y figura 4).

Ninguno de los documentos D01-D03 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un aparato para el tratamiento integrado de oxidación y gasificación de residuos acuosos en agua supercrítica donde la corriente a oxidar circula por la parte central del reactor tubular y la corriente a gasificar circula por la carcasa externa del reactor, de manera que la corriente a oxidar proporciona a la zona de gasificación el calor requerido para que se lleve a cabo la reacción de gasificación y a su vez la corriente a gasificar actúa como refrigerante de la reacción de oxidación, tal y como se recoge en la reivindicación 1 de la solicitud.

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