

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 234**

51 Int. Cl.:

C02F 1/04 (2006.01)
B01J 3/00 (2006.01)
C02F 11/08 (2006.01)
B01D 3/02 (2006.01)
B01D 3/04 (2006.01)
B01D 1/00 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2017 PCT/DK2017/050164**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.11.2017 WO17198275**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2017 E 17727099 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020 EP 3458419**

54 Título: **Reactor de oxidación en agua supercrítica y proceso**

30 Prioridad:

19.05.2016 EP 16170331
06.01.2017 DK 201770006

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.04.2021

73 Titular/es:

AQUARDEN TECHNOLOGIES APS (100.0%)
Industrivej 17
3320 Skævinge, DK

72 Inventor/es:

CAI, ZHUOYAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 820 234 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

Reactor de oxidación en agua supercrítica y proceso

Campo de la invención

5 La presente invención está relacionada con un reactor de oxidación en agua supercrítica adaptado para contener dentro del reactor un fluido acuoso por debajo y por encima de su estado supercrítico, dicho fluido comprende material orgánico y/o inorgánico y un método para controlar este tipo de reactor.

Antecedentes de la invención

10 Tratamiento en agua supercrítica tal como gasificación en agua supercrítica (SCWG) u oxidación en agua supercrítica (SCWO) son procesos de tratamiento en los que el fluido a tratar debe ser calentado a temperaturas de reacción muy altas. El fluido también se presuriza por encima de 220 bar. El agua alcanza su estado supercrítico a una temperatura de alrededor de 374 °C y una presión de alrededor de 221 atm. El proceso SCWO es un proceso de oxidación térmica eficiente útil para tratar un amplio abanico de soluciones acuosas que contienen materiales residuales orgánicos y materiales residuales inorgánicos. Estos pueden incluir salmuera, aguas residuales industriales, material orgánico peligroso o lodo de plantas de tratamiento de agua que contiene contaminantes no biodegradables.

15 El agua supercrítica tiene varias propiedades únicas, que la hacen atractiva para tratar compuestos orgánicos peligrosos. En general, temperaturas más altas llevan a tasas más altas de las reacciones. El agua supercrítica también tiene propiedades únicas de difusividad y en particular solubilidad. Los compuestos orgánicos en gran medida insolubles en agua en condiciones ambientales son sumamente solubles en agua supercrítica. Es más los compuestos orgánicos y los oxidantes se mezclan homogéneamente en la fase supercrítica, permitiendo de ese modo una oxidación eficiente de los compuestos/material. Posteriormente, el destilado resultante, es decir, el líquido purificado, se puede descargar de manera convencional.

20 Por el contrario, sustancias inorgánicas se pueden separar y retirar para su eliminación. Las sustancias inorgánicas tales como la sal y metales pesados son drásticamente menos solubles en agua supercrítica en comparación con el agua en condiciones ambientales. Debido a esta baja solubilidad, sustancias inorgánicas sólidas tales como sales se precipitan en el proceso SCWO para formar un concentrado salino o un residuo. Típicamente, las sales y sólidos son retirados en el proceso como el denominado residuo, salmuera o concentrado. Esto presenta un desafío para hacer funcionar un reactor SCWO, puesto que estas sustancias inorgánicas pueden llevar rápidamente a ensuciamiento, taponamiento, obstrucción y/o erosión del equipamiento especialmente si la precipitación está descontrolada y el precipitado permanece dentro del reactor. Un sistema eficiente de separación de residuos para recuperar las sales en la salida de concentrado del reactor SCWO es esencial para un proceso global eficiente.

25 La oxidación en un proceso SCWO es exotérmica por lo que se genera calor. Desde un punto de vista termodinámico, la cantidad de calor generado a menudo/a veces es suficiente para calentar el fluido de alimentación y mantener las temperaturas de funcionamiento. Sin embargo como el proceso SCWO es complejo en el sentido de que el fluido entra, p. ej., al reactor con, p. ej., una temperatura de 20 °C y una presión del orden de 250 bar, y el calor de la oxidación es generado en una etapa de proceso alcanzada después de que el fluido se lleva a su estado supercrítico, el calor a usar en la fase subcrítica se tiene que extraer del fluido supercrítico y redistribuirse al fluido a baja temperatura (fluido subcrítico) si se va a usar como fuente de calor para calentar el fluido subcrítico. Si bien este tipo de redistribución de energía se puede ver, en un primer vistazo, como "tarea fácil", un intento por redistribuir el calor a una etapa de proceso anterior (aguas arriba) claramente revela el comportamiento verdadero no lineal del sistema debido a cambio de las propiedades del fluido en condiciones críticas. Además, como el cambio de fase a la fase supercrítica es un "cambio de fase verdadero" en el sentido de que ocurre a temperatura constante (como la evaporación), además hay una inestabilidad inherente "construida" en el proceso SCWO.

30 P. ej., si se redistribuye demasiado calor, el fluido se volverá supercrítico brevemente después de su introducción al reactor proporcionando casi nada de zona subcrítica en el reactor, sin dejar espacio para recuperar residuo. Además, si se extrae demasiado calor de la fase supercrítica, puede surgir el riesgo de ahogar la oxidación por lo que se detiene la producción de energía. Por otro lado, si se redistribuye demasiado poco calor el fluido puede no alcanzar su estado supercrítico por lo que se perturba el proceso.

35 Este problema es mejorado por un deseo de extraer la sal precipitada (como residuo) cuya precipitación ocurre en una zona en la que el fluido pasa de subcrítico a supercrítico. A esta zona se le puede hacer referencia como "espejo salino" ya que la sal precipitada como flujo de sal hacia esta zona desde el estado subcrítico tiene dificultado su paso desde la zona debido a una solubilidad mucho más pequeña en el fluido supercrítico. Cabe señalar además que el "espejo salino" en general tiene una extensión vertical, constituyendo de ese modo una zona de una altura dada en un reactor. Como la posición vertical del espejo salino, en un reactor, está directamente vinculada a el calentamiento o el enfriamiento del fluido, la característica del propio fluido y posiblemente un agente de oxidación añadido a el fluido, una posición fija para extraer sal precipitada, p. ej., como salmuera puede trabajar bajo un conjunto de condiciones pero puede no ser apropiada para otro conjunto de condiciones de funcionamiento ya que la posición del espejo salino puede haber cambiado.

El documento EP576467 describe un método para destilación supercrítica de líquido. El líquido a tratar es alimentado a un reactor que comprende una zona de calentamiento para calentar el líquido y transferirlo a una zona de separación suprayacente. La zona de separación tiene una salida de vapor por encima de la zona de separación y una salida de residuo líquido colocada en la zona de calentamiento donde se alcanza temperatura supercrítica. La salida de residuo alimenta fluido a través de un primer intercambiador de calor dispuesto en la zona de calentamiento antes de que el fluido deje el reactor. La salida de vapor se coloca en la parte superior de la zona de separación para extraer el destilado tratado y alimentar el destilado retirado a través de un segundo intercambiador de calor dispuesto en la zona de calentamiento. Además, se suministra calor a la zona de separación desde una fuente de calor externa, p. ej., al calentar el destilado tras ser retirado y antes de ser alimentado a través del segundo intercambiador de calor. Así, la zona de calentamiento comprende dos intercambiadores de calor (tales como dos intercambiadores de calor de flujo cruzado) de manera que la fase líquida en la zona de calentamiento es calentada por el residuo y el destilado. Sales que precipitan en condiciones casi críticas son retiradas por las salidas de residuo.

Si bien el intento por aplicar calor a la zona de separación para alcanzar altas temperaturas de oxidación/gasificación sugerido en el documento EP576467 puede ser una solución trabajable, en muchos casos simplemente subirá la temperatura de la salida de residuo por encima de la temperatura crítica, especialmente si se libera una alta cantidad de energía desde la oxidación del contenido orgánico en la alimentación. Cuando la temperatura de la salida de residuo está por encima de la temperatura crítica, la precipitación tendrá lugar por debajo de la salida de residuo y se precipita por lo tanto no será extraído del reactor. Esto provocará que se precipite material inorgánico y se pegue a las superficies internas del reactor por debajo de la salida de residuo. Como resultado, la salida de residuo retiene únicamente fluido supercrítico con bajo contenido de sal, y es incapaz de extraer el residuo subcrítico sumamente concentrado por debajo de ella, provocando finalmente taponamiento del reactor ya que el residuo subcrítico se satura alrededor de la superficie del primer intercambiador de calor. La configuración de reactor según el documento EP576467 puede ser vista como que trabaja óptima con una composición específica de fluido por lo que la versatilidad la configuración de reactor mostrado está sujeta a mejoras.

En el documento de Xu, D. H. et al. "A novel concept reactor design for preventing salt deposition in supercritical water" (Chem. Eng. Research and Design. Parte A, Institución de Ingenieros Químicos, XX. Vol. 88, n.º 11, 1 de noviembre 2010, páginas 1515-1522) se describe un reactor de tanque de flujo inverso. El reactor descrito se divide en una zona supercrítica por encima y subcrítica por debajo. Sal precipitada en la condición supercrítica cae entrando a la zona subcrítica (formada al bombear agua de templado) y se vuelven a disolver. Fluido limpio tras retirar las sales, fluye hacia la salida superior del reactor por las diferencias de densidad y resistencia al flujo. Si bien este reactor puede ser visto como que puede retirar sales de un fluido, la inversión del sentido de flujo del fluido supercrítico así como el enfriamiento del fluido para volverse subcrítico en una región inferior del reactor puede dificultar el control fuera de un régimen definido por composiciones específicas de fluido y cantidades del mismo por lo que la configuración de reactor está sujeta a mejoras.

El documento WO 2007/051469 ilustra un aparato para destilación de un líquido purificable cerca o por encima de su punto crítico, en donde el líquido purificable contiene un sólido disuelto. El aparato comprende un envase de separación para separar el líquido hasta una fase de vapor en un super residuo separado por una superficie de líquido dentro de dicho envase de separación, medios de intercambio de calor para transmitir calor desde la fase de vapor y residuo líquido y desde la fase de vapor y el residuo líquido al líquido purificable, medios para bombear el líquido purificable hasta dichos medios de intercambio de calor y para alimentar el líquido purificable entrando al envase de separación para separar el líquido purificable hasta la fase de vapor y el residuo líquido separado por la superficie de líquido, el envase de separación tiene una entrada de líquido, una salida de vapor y una salida de residuo. Se disponen medios de calentamiento en posiciones verticales diferentes fuera del envase por encima de la salida de residuo.

El calentamiento del fluido por debajo de la salida de residuo se consigue por el fluido presente en la salida de residuo intercambio de calor con el fluido entrante mediante el uso de intercambiadores de calor dispuestos internamente. De ese modo el aparato se configura para aumentar o disminuir de manera directa controlable - mediante el uso de medios de calentamiento - la temperatura por encima de la salida de residuo, mientras que por debajo de la salida de residuo, la temperatura es controlada por la diferencia de temperatura entre el fluido que deja el aparato, el fluido que entra al aparato y la conductividad de calor en el intercambiadores de calor. Así, no hay disponibles medios para controlar directamente la temperatura por debajo de la salida de residuo, por lo que puede ser difícil asegurar que el espejo salino se ubique por encima de la salida de residuo para otro fluido distinto al fluido que tiene una composición específica.

Por tanto, un reactor y un método mejorados para controlar un reactor serían ventajosos, y en particular sería ventajoso un reactor más eficiente, versátil en cuanto a tratar fluido con diferentes composiciones y/o fiable y un método.

Objeto de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar una alternativa a la técnica anterior.

En particular, se puede ver como objeto adicional de la presente invención proporcionar un reactor y un método para controlar un reactor que resuelva los problemas mencionados anteriormente de la técnica anterior.

Compendio de la invención

Así, el objeto descrito anteriormente y varios otros objetos se pretenden obtener en un primer aspecto de la invención al proporcionar un reactor de oxidación en agua supercrítica adaptado para contener dentro del reactor un fluido acuoso por debajo y por encima de su estado supercrítico, dicho fluido comprende material orgánico y/o inorgánico.
 5 Estar adaptado para contener el fluido típicamente quiere decir que el reactor se hace de un material y una forma que le permiten aguantar la exposición mecánica y química durante el funcionamiento.

El reactor preferiblemente comprende

- 10 - un cuerpo de reactor en forma de un elemento tubular alargado dispuesto, durante el uso, con su extensión longitudinal paralela o sustancialmente paralela a la gravedad, estando el cuerpo de reactor cerrado en sus extremos superior e inferior, definiendo de ese modo una cavidad dentro del cuerpo de reactor;
- una conexión de salida de residuo que tiene una entrada dispuesta en una primera altura vertical dentro de la cavidad y que tiene una salida dispuesta fuera del cuerpo de reactor, preferiblemente dicha conexión de salida de residuo se extiende desde su entrada hacia abajo hacia el extremo inferior del reactor;
- 15 - una conexión de salida de destilado que tiene una entrada dispuesta en una segunda altura vertical dentro de la cavidad que es más alta que la primera altura vertical y que tiene una salida dispuesta fuera del cuerpo de reactor, preferiblemente dicha conexión de salida de destilado se extiende desde su entrada hacia abajo hacia el extremo inferior del reactor;
- 20 - una conexión de entrada de fluido acuoso dispuesta en el extremo inferior, tal como en el fondo, del cuerpo de reactor para introducir a la cavidad el fluido acuoso que va a ser llevado hasta y por encima de su estado supercrítico,
- una pluralidad de elementos térmicos controlables individualmente dispuestos por debajo de la primera altura vertical en el cuerpo de reactor y/o dentro de la cavidad y que están adaptados para proporcionar un flujo de calor controlable individualmente entrando/saliendo de la cavidad para imponer un perfil de temperatura vertical en el fluido dentro de la cavidad,
- 25 - una pluralidad de sensores de temperatura dispuestos para medir una temperatura de fluido, o una temperatura del cuerpo de reactor, en una pluralidad de posiciones verticales diferentes, que incluye una posición por encima y una posición por debajo de la primera altura vertical y/o un sensor de concentración salina dispuesto para medir la concentración salina en el fluido que fluye a través de la conexión de salida de residuo.

30 Según la invención, la salida de residuo se dispone típicamente por encima de la pluralidad de elementos térmicos controlables individualmente dispuestos por debajo de la primera altura vertical puesto que el intercambio de calor de la corrientes dentro del reactor típicamente puede ser insuficiente para mantener el punto crítico en o por encima de la salida de residuo.

35 Sin elementos térmicos, las enormes cantidades de energía liberada de la oxidación de los compuestos orgánicos en la región supercrítica podría forzar el punto crítico/espejo salino bastante por debajo de la salida de residuo. Por tanto, es importante mejorar el control de la posición del espejo salino, al tener elementos térmicos por debajo de la salida de residuo, p. ej., para retirar energía por debajo de la salida de residuo, como en este ejemplo en el que la energía de oxidación fuerza la posición vertical del espejo salino por debajo de la salida de residuo. De otro modo la única fuente de enfriamiento puede ser los fluidos de alimentación entrantes, que en muchos casos proporcionan insuficiente enfriamiento, a pesar de la eficiencia de cualquier intercambiador de calor.

40 Cabe señalar que "por encima" y "por debajo" también puede incluir la posición "en", p. ej., en el caso de la posición de la primera altura vertical. Además, "en el cuerpo de reactor" preferiblemente se refiere a una posición internamente en la pared del reactor.

45 Por "individualmente controlable" se quiere decir preferiblemente que el flujo de calor proporcionado por uno de los elementos térmicos se puede establecer independiente de otro elemento térmico.

Fluido acuoso como se emplea en esta memoria se usa entre otras cosas en sentido de una mezcla fluida de oxidante (típicamente gas, p. ej., aire enriquecido) y alimentación acuosa, un fluido que comprende material orgánico y/o inorgánico, tal como agua residual, agua residual industrial o algo semejante.

50 Así, con la presencia de sensores de temperatura en la primera altura vertical (esto es por encima, en y por debajo de la primera altura vertical) y/o un sensor de concentración salina dispuesto para medir la concentración salina en el fluido que fluye a través de la conexión de salida de residuo, se puede determinar o al menos estimar la posición vertical del espejo salino. Esto en combinación en particular con los elementos térmicos dispuestos por debajo de la primera altura vertical proporciona el efecto de controlar el proceso dentro del reactor al controlar el flujo de calor que entra/sale del reactor por debajo del espejo salino. Es más, la conductividad térmica del líquido subcrítico es

- significativamente más alta que la del fluido supercrítico. Así, al controlar el flujo de calor que entra/sale del reactor por debajo del espejo salino, donde el transferencia de calor es sustancialmente más alta debido a presencia de líquido subcrítico, se obtiene un control eficiente de los procesos. Cabe señalar además que los elementos térmicos por encima de la primera altura pueden estar inactivos durante periodos de funcionamiento más largos - si se usa - ya que, en la realización preferida, la cantidad sustantiva de calor a añadir al reactor se añade por debajo de la primera altura vertical. Este es especialmente el caso cuando se libera sustancial energía de las reacciones de oxidación por encima de la primera altura.
- 5
- En algunas realizaciones de la invención, se puede añadir sal al líquido en el reactor, cuya adición de sal puede tener un efecto beneficioso en la precipitación de sal dentro del reactor.
- 10
- En realizaciones preferidas del reactor de oxidación en agua supercrítica, al menos el elemento(s) térmico(s) dispuesto(s) por debajo de la primera altura vertical (h_1) se puede configurar para proporcionar suficiente calor para suministrar fuel o enfriar el proceso
- Preferiblemente, el elemento(s) térmico(s) se puede(n) configurar y/o usar para enfriar únicamente en y/o por debajo de la primera altura vertical (h_1)
- 15
- En realizaciones preferidas del reactor de oxidación en agua supercrítica, el reactor puede comprender preferiblemente además una pluralidad de elementos térmicos controlables individualmente dispuestos por encima de la primera altura vertical (h_1).
- Preferiblemente, el uno o más de la pluralidad de elementos térmicos se pueden disponer verticalmente uno al lado de otro, preferiblemente con una distancia vertical entre cada elemento, en la pared o en el cuerpo de reactor, tal como dentro de la pared del reactor.
- 20
- Preferiblemente, uno o más de la pluralidad de elementos térmicos se pueden disponer verticalmente uno al lado de otro, preferiblemente con una distancia vertical entre cada elemento, dentro de la cavidad.
- Preferiblemente, varios de los elementos térmicos se pueden adaptar para proporcionar un flujo de calor que entra a la cavidad y los restantes elementos térmicos se pueden adaptar para proporcionar un flujo de calor que sale de la cavidad.
- 25
- Preferiblemente, cada elemento térmico puede circundar totalmente el cuerpo de reactor a lo largo de un perímetro horizontal del cuerpo de reactor.
- Preferiblemente, uno o más, tal como todos, de los elementos térmicos pueden ser elementos de calentamiento eléctricos y/o elementos de enfriamiento eléctricos y/o pueden ser elementos Peltier y/o pueden ser intercambiadores de calor tubulares configurados para recibir un fluido de calentamiento/enfriamiento.
- 30
- En realizaciones preferidas de un reactor de oxidación en agua supercrítica, el reactor puede comprender además un catalizador típicamente dispuesto por encima de la primera altura vertical, siendo dicho catalizador seleccionado del grupo catalizadores que mejoran el proceso(s) de oxidación en el reactor. Preferiblemente, el catalizador se puede disponer delante y/o por debajo de la entrada de la conexión de salida de destilado.
- 35
- En realizaciones preferidas de un reactor de oxidación en agua supercrítica, el reactor puede comprender además un filtro de sal para filtrar sal, si la hay, del fluido que deja el reactor a través de la conexión de salida de destilado. Preferiblemente, el filtro de sal se puede disponer delante y/o por debajo de la entrada de la conexión de salida de destilado.
- 40
- Preferiblemente, el filtro de sal puede comprender un catalizador dispuesto en el filtro de sal para proporcionar contacto con el fluido que deja el reactor a través de la conexión de salida de destilado.
- Preferiblemente, el filtro de sal puede ser en forma o comprender una pantalla, un ciclón, un filtro de lecho móvil o catalizadores que mejoran procesos de oxidación para acelerar los procesos de oxidación que tiene lugar en el reactor.
- En realizaciones preferidas del reactor de oxidación en agua supercrítica, el reactor puede comprender además una conexión de entrada de fluido de oxidación dispuesta en el extremo inferior del cuerpo de reactor para introducir en la cavidad un oxidante.
- 45
- En realizaciones preferidas del reactor de oxidación en agua supercrítica, la entrada de la conexión de salida de residuo se puede disponer verticalmente movable dentro de la cavidad.
- En realizaciones preferidas del reactor de oxidación en agua supercrítica, la conexión de salida de residuo se puede configurar para proporcionar un camino de flujo de una distancia que es más larga que la primera altura para mejorar el intercambio de calor entre el fluido que fluye internamente en la conexión de salida de residuo y el fluido que rodea la conexión de salida de residuo, dicha conexión de salida de residuo está preferiblemente espiralada a lo largo de al menos una parte de la conexión de salida de residuo.
- 50

5 En realizaciones preferidas de un reactor de oxidación en agua supercrítica, la conexión de salida de destilado se puede configurar para proporcionar un camino de flujo de una distancia que es más larga que la segunda altura para mejorar el intercambio de calor entre el fluido que fluye internamente en la conexión de salida de destilado y el fluido que rodea la conexión de salida de destilado, estando dicha conexión de salida de destilado preferiblemente espiralada a lo largo de al menos una parte de la conexión de salida de destilado.

10 En realizaciones preferidas de un reactor de oxidación en agua supercrítica, el reactor puede comprender además un revestimiento interior que forma una cavidad interior que está abierta en un extremo superior del mismo y que comprende la conexión de entrada de fluido acuoso en el extremo inferior de la cavidad interior, dicho revestimiento interior se puede proveer preferiblemente de dimensiones que proporcionan una distancia horizontal (Δ_1) entre una superficie interior del cuerpo de reactor y una superficie exterior del revestimiento interior definiendo de ese modo un espacio entremedio y el reactor que comprende además una conexión de salida de destilado adicional en comunicación de fluidos con dicho espacio definido.

15 Preferiblemente, el revestimiento interior se puede proveer de dimensiones que proporcionan una distancia vertical (Δ_2) entre la parte inferior del cuerpo de reactor y una parte inferior del revestimiento interior, definiendo de ese modo un espacio entremedio, estando dicho espacio en comunicación de fluidos con la conexión de salida de destilado adicional.

Preferiblemente, la conexión de salida de residuo se puede disponer dentro del revestimiento interior.

20 Preferiblemente, la conexión de salida de destilado se puede disponer dentro del revestimiento interior. Preferiblemente, la conexión de salida de destilado puede comprender una sección espiralada que circunda al menos una sección de la conexión de salida de residuo.

Preferiblemente, el revestimiento interior tiene un borde superior, dicho borde superior se pueden disponer en o por debajo de la misma altura vertical (h_2) que la entrada de conexión de salida de destilado.

Preferiblemente, en el extremo superior del revestimiento interior se puede disponer un filtro de sal y/o un catalizador.

25 En realizaciones preferidas del reactor de oxidación en agua supercrítica el cuerpo de reactor que comprende un revestimiento de reactor que forma al menos una parte del cuerpo de reactor que está en contacto con el fluido dentro del reactor de oxidación en agua supercrítica y preferiblemente se puede hacer de un material que resistente a corrosión química.

30 En un segundo aspecto, la invención está relacionada con un proceso para tratar un fluido acuoso que comprende material orgánico y/o inorgánico, tal como agua residual, el proceso comprende alimentar el fluido a un reactor según el primer aspecto de la invención y controlar el flujo de calor a través del cuerpo de reactor mediante el uso de los elementos térmicos para obtener un perfil de temperatura de referencia vertical en el reactor.

En realizaciones preferidas del proceso de oxidación en agua supercrítica, el control del flujo de calor a través del cuerpo de reactor puede incluir:

- 35 - determinar las temperaturas mediante el uso de los sensores de temperatura;
- comparar las temperaturas determinadas con el perfil de temperatura de referencia, y
- at cada posición en la que se ubica un elemento térmico
 - 40 - aumentar el contenido de calor en fluido en el reactor en la ubicación específica, si la temperatura determinada es menor que la temperatura de referencia en la posición específica, o
 - disminuir el contenido de calor en el fluido en el reactor en la ubicación específica, si la temperatura determinada es mayor que la temperatura de referencia en la posición específica y/o
 - ajustar el flujo de compuestos orgánicos entrando al reactor.

Aspectos y realizaciones adicionales de la invención se presentan también a continuación así como en las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de las figuras

45 La presente invención y en particular realizaciones preferidas de la misma ahora se describirán en mayor detalles con referencia a las figuras adjuntas. Las figuras muestran maneras de implementar la presente invención y no se deben interpretar como que son limitativas a otras posibles realizaciones que se encuentran dentro del alcance del conjunto de reivindicaciones adjuntas.

50 la Figura 1 ilustra esquemáticamente en una vista en sección transversal un reactor según una primera realización de la invención,

la Figura 2 ilustra esquemáticamente en una vista en sección transversal un reactor según una segunda realización de la invención en la que el reactor comprende además un catalizador (y/o filtro mecánico para atrapar sal inorgánica),

la Figura 3 es una ilustración esquemática de un método de control según una realización preferida de la invención,

5 la Figura 4 ilustra esquemáticamente en una vista en sección transversal un reactor según una realización adicional de la invención,

la Figura 5 ilustra esquemáticamente en una vista en sección transversal un reactor según una realización adicional de la invención,

la Figura 6 ilustra esquemáticamente en una vista en sección transversal un reactor según una realización adicional de la invención,

10 la Figura 7 ilustra esquemáticamente en una vista en sección transversal una realización adicional, en donde un filtro de sal y/o un catalizador se disponen en el extremo superior del revestimiento interior mostrado en la figura 6.

Descripción detallada de una realización

15 Se hace referencia a la figura 1 que ilustra esquemáticamente un reactor de oxidación en agua supercrítica 1 según una realización preferida. El reactor 1 se ilustra como vista en sección transversal y el reactor es típicamente en forma de elemento tubular alargado, tal como un cilindro, que se extiende en dirección vertical, durante el uso. El reactor se adapta para contener dentro del reactor 1 un fluido acuoso por debajo y por encima de su estado supercrítico. Así, como el estado supercrítico del fluido es acompañado por presión y temperatura relativamente altas, el reactor 1 se adapta mediante una selección adecuada de material y grosor del material de modo que el reactor pueda aguantar la presión y la temperatura.

20 El fluido típicamente comprende material orgánico y/o inorgánico y, como se describe en esta memoria, el reactor 1 es para proporcionar un tratamiento en agua supercrítica y/o gasificación en agua supercrítica del fluido típicamente de una manera en la que, p. ej., sal(es) se precipitan cuando el fluido entra a una fase supercrítica. Cabe señalar que durante el funcionamiento, típicamente habrá un flujo de fluido desde la fase subcrítica a la fase supercrítica como se describirá con detalles adicionales a continuación.

25 Por consiguiente, el reactor 1 de la figura 1 comprende un cuerpo de reactor 2 en forma de elemento tubular alargado dispuesto, durante el uso, con su extensión longitudinal paralela o sustancialmente paralela a la gravedad, estando el cuerpo de reactor 2 cerrado en sus extremos superior e inferior, definiendo de ese modo una cavidad 3 dentro del cuerpo de reactor 2.

30 El reactor 1 tiene una conexión de salida de residuo 4 que tiene una entrada 5 dispuesta en una primera altura vertical h_1 dentro de la cavidad 3 y que tiene una salida 6 dispuesta fuera del cuerpo de reactor 2. El reactor 1 también tiene una conexión de salida de destilado 7 que tiene una entrada 8 dispuesta en una segunda altura vertical h_2 dentro de la cavidad 3 que es más alta que la primera altura vertical h_1 y que tiene una salida 9 dispuesta fuera del cuerpo de reactor 2. Cabe señalar que los términos "entrada" y "salida" se refieren a la dirección preferida de flujo a través de las conexiones del reactor durante el uso.

35 Como se ilustra en la figura 1 (y en las figuras 2-6) la conexión de salida de residuo 4 se extiende desde su entrada 5 hacia abajo hacia el extremo inferior del reactor. De manera similar, la conexión de salida de destilado 7 se extiende desde su entrada 8 hacia abajo hacia el extremo inferior del reactor. Esto proporciona un flujo en el que alimentación entra al reactor 1 en el extremo inferior del reactor 1 (a través de la entrada de fluido acuoso 10) y fluye hacia arriba hacia el extremo superior del reactor 1. Se produce residuo por debajo (y en el espejo salino) que fluye hacia abajo a través de la conexión de salida de residuo 4. Hay presente destilado por encima del espejo salino y fluye hacia abajo a través de la conexión de salida de destilado 7.

40 Además, el líquido a tratar debe ser alimentado al reactor y para esto se dispone una conexión de entrada de fluido acuoso 10 en el extremo inferior, tal como en la parte inferior del cuerpo de reactor para introducir a la cavidad 3 el fluido acuoso para ser llevado hasta y por encima de su estado supercrítico. En la realización mostrada, la conexión de entrada 10 se muestra en el lado de reactor, sin embargo, la conexión de entrada 10 también se puede disponer en la parte inferior del reactor 1.

45 Como se ha presentado en lo anterior, una intención de la invención es poder controlar la temperatura en al menos una parte de la extensión vertical del reactor, típicamente en una región por encima y por debajo de la entrada 5 de la conexión de salida de residuo 4, y a fin de hacer esto el reactor 1 comprende una pluralidad de elementos térmicos controlables individualmente 11 dispuestos por debajo de la primera altura vertical h_1 . En la figura 1, se disponen elementos térmicos 11 a lo largo de la longitud completa del reactor, que se considera dentro del alcance de la presente invención.

En ciertas realizaciones preferidas, los elementos térmicos 11 se disponen únicamente por debajo de la primera altura vertical y se usan para calentar y/o enfriar el fluido por debajo de la primera altura vertical. Así, en tales realizaciones,

al menos el elemento(s) térmico(s) 11 dispuesto(s) por debajo de la primera altura vertical h_1 se configura(n) para proporcionar suficiente calor para suministrar fuel o enfriar el proceso. Por suministrar fuel o calentar el proceso se quiere decir preferiblemente que no es necesario intercambio de calor adicional a fin de mantener el proceso en marcha.

- 5 En todavía realizaciones adicionales, el elemento(s) térmico(s) 11 se configura(n) y/o se usa(n) para enfriar únicamente en y/o por debajo de la primera altura vertical h_1 .

10 Como se ha presentado en las figuras, el reactor 1 puede comprender además una pluralidad de elementos térmicos controlables individualmente (11) dispuestos por encima de la primera altura vertical h_1 . Los elementos térmicos 11 se pueden configurar para proporcionar un flujo de calor entrando y/o saliendo del reactor como se presenta más adelante.

15 Los elementos térmicos 11 son típicamente de un tipo que permite tanto la adición de calor al reactor como la extracción de calor del reactor. Si bien los elementos térmicos 11 se pueden disponer en una ubicación diferente del reactor 1, tal como en el cuerpo de reactor 2 y/o dentro de la cavidad 3, generalmente se prefiere proporcionar tales elementos 11 en la pared exterior del cuerpo de reactor. Esto tiene entre otras cosas la ventaja de que se disponen lejos del ambiente hostil dentro de la cavidad 3 y es fácilmente accesible para, p. ej., dar servicio. El elemento térmico 11 se configura para proporcionar un flujo de calor controlable individualmente entrando/saliendo de la cavidad 3 para imponer un perfil de temperatura vertical en el fluido dentro de la cavidad 3.

20 Si bien el elemento térmico 11 puede añadir calor o extraer calor del fluido dentro de la cavidad 3 individualmente, la cantidad de calor extraído o se basa añadido típicamente en medición de la temperatura del fluido dentro de la cavidad 3, típicamente independientemente entre sí.

25 Las mediciones de temperatura se llevan a cabo mediante el uso de una pluralidad de sensores de temperatura 14 dispuestos para medir una temperatura de fluido en una altura dada del reactor. Los sensores de temperatura 14 típicamente se deben disponer al menos para medir la temperatura en una región por encima y por debajo de la entrada 5 de la conexión de salida de residuo 4. En muchos casos, es más práctico disponer los sensores de temperatura 14 en el exterior del cuerpo de reactor 2 (como se ilustra en la figura 1) y en tales casos, las temperaturas medidas pueden desviarse ligeramente de la temperatura del fluido dentro del reactor 1 debido a un gradiente de temperatura a través de la pared del cuerpo de reactor. Sin embargo, se ha encontrado que esta diferencia puede ser ya sea ignorada o encontrada mediante el uso de, p. ej., la conductividad de calor de la pared de reactor que a menudo se conoce bien. Así, como se ilustra en la figura 1, se prefiere determinar la temperatura del cuerpo de reactor 2, en una pluralidad de posiciones verticales diferentes, incluida una posición por encima y una posición por debajo de la primera altura vertical h_1 . Aunque se ilustran sensores de temperatura 14 en las figuras en esta memoria a aplicar a lo largo de la altura completa del reactor 1, puede ser suficiente tener únicamente sensores de temperatura 14 en una región por encima y por debajo de la primera altura h_1 . Uno o más sensores de temperatura 14 también se pueden disponer en la parte superior del reactor 1

30 Que la temperatura se determina por encima y por debajo de la primera altura vertical h_1 se obtiene de la intención de controlar la posición del espejo salino denominado para que esté por encima de la entrada de la conexión de salida de residuo 5. Como se describirá adicionalmente, p. ej., con respecto a la figura 3, la posición del espejo salino es reconocible en un perfil de temperatura vertical como parte del perfil en el que:

$$\frac{dT}{dh} < 0$$

donde 0 es un número pequeño, T es la temperatura y h es la altura desde la parte inferior

40 O dicho en otra manera, el cambio en la temperatura con la altura es menor que cambios en la temperatura por encima y por debajo del espejo salino. El espejo salino también ocurrirá típicamente cerca de la temperatura crítica del agua 374 °C.

45 Cabe señalar que aunque el fluido se mueve alrededor dentro de la cavidad 3 del reactor, la temperatura del fluido se considera que es igual a lo largo de cada sección transversal horizontal a través de la cavidad 3. Que esto se puede considerar como aproximación se puede ver, p. ej., en la figura 3 donde el espejo salino tiene una extensión vertical de un tamaño sustantivo, que define una zona en la que el fluido va desde fase subcrítica a supercrítica, que se debe al movimiento del fluido dentro de la zona de la cavidad de reactor 3.

50 Como alternativa o en combinación con los sensores de temperatura 14, el reactor 1 puede comprender un sensor de concentración salina 15 dispuesto para medir la concentración salina en el fluido que fluye a través de la conexión de salida de residuo 4. Este sensor de concentración salina 15 puede ser usado para determinar si el espejo salino está por encima o por debajo de la entrada 5 de la conexión de salida de residuo 4 ya que si el espejo salino está por encima de la entrada 5, se precipitará sal por encima de la entrada 5 y encontrará su camino al sensor de concentración salina 15, mientras que si el espejo salino se ubica por debajo de la entrada 5, se precipitará sal por debajo de la entrada 5 y al menos menores cantidades de sal o nada de sal encontrarán su camino al sensor de concentración salina 15. Como un movimiento hacia arriba o hacia abajo de un espejo salino se puede efectuar al cambiar el

contenido de calor en el fluido (p. ej. al considerar cambio en el contenido de calor específico como $\Delta Q=C*\Delta T$, donde específico se refiere a "por unidad de masa") por debajo o por encima del espejo salino, esto se puede usar como mecanismo de control al aumentar el calor en el fluido por debajo de la entrada 5 mediante el uso de los elementos térmicos 11.

- 5 Cabe señalar que generalmente se prefiere que al menos el elemento(s) térmico(s) 11 dispuesto(s) por debajo de la primera altura vertical h_1 se configura(n) para proporcionar suficiente calor para suministrar fuel al proceso.

10 En la realización preferida mostrada en la figura 1, el uno o más de la pluralidad de elementos térmicos 11 se disponen verticalmente uno al lado de otro preferiblemente con una distancia vertical entre cada elemento 11, en la pared. Los elementos térmicos 11 también se pueden disponer en el cuerpo de reactor 2. Como alternativa, o en combinación con lo anterior, el uno o más de la pluralidad de elementos térmicos 11 se disponen verticalmente uno al lado de otro, preferiblemente con una distancia vertical entre cada elemento 11, dentro de la cavidad 3. El número de elementos térmicos 11 usado se basa a menudo en requisitos en cuanto a qué grados intenta un control; para esto, si la intención es un alto grado de control, se usa un número de elementos 11 relativamente más alto con menos espacio entremedio que si la intención es un menor grado de control.

- 15 La temperatura del fluido dentro del reactor es determinada, en general, mediante cuatro contribuciones, es decir:

- calor producido por reacción(es) en el fluido
- calor usado por la reacción(es) en el fluido
- calor extraído del fluido al exterior, y
- calor añadido al fluido desde el exterior.

20 Como todas estas maneras, en total cuatro, la temperatura del fluido puede ser alterada, preferiblemente existe la necesidad de que ambos proporcionen un flujo de calor que entra a la cavidad y proporcionar un flujo de calor que sale de la cavidad para controlar la temperatura dentro de la cavidad 3. A fin de lograr esto, el reactor 1 mostrado en la figura 1 puede tener varios de los elementos térmicos 11 que se adaptan para proporcionar un flujo de calor que entra a la cavidad 3 y los restantes elementos térmicos 11 se adaptan para proporcionar un flujo de calor que sale de la cavidad 3. Cabe señalar que dependiendo del tipo de elementos térmicos 11, se puede usar un elemento térmico 25 11 que puede proporcionar selectivamente tanto un flujo de calor que entra como un flujo de calor que sale de la cavidad. Los elementos térmicos 11 usados son típicamente idénticos de un punto de vista de modo funcionamiento (flujo de calor entrante o saliente) pero pueden diferir entre sí desde un punto de vista de capacidad (vatios por elemento).

30 A menudo se prefiere tener una temperatura tan constante como sea posible a lo largo de secciones transversales horizontales del reactor y en tales casos, cada elemento térmico 11 preferiblemente circunda totalmente el cuerpo de reactor 2 a lo largo de un perímetro horizontal del cuerpo de reactor 2. Esto significa que a lo largo de un perímetro horizontal del cuerpo de reactor 2, preferiblemente no habrá áreas abiertas no cubiertas por el elemento térmico 11. De manera similar, si los elementos térmicos 11 se disponen en el cuerpo de reactor y/o dentro del reactor, los 35 elementos térmicos también circundan a lo largo de un perímetro horizontal del cuerpo de reactor 2. Sin embargo, también se pueden aplicar elementos térmicos 11 para cubrir una sección horizontal y vertical del reactor únicamente.

Uno o más, tal como todos, de los elementos térmicos 11 se pueden seleccionar de:

- elementos de calentamiento eléctricos,
- elementos de enfriamiento eléctricos,
- 40 - Elementos Peltier
- intercambiadores de calor tubulares configurados para recibir un fluido de calentamiento/enfriamiento.

Se ha encontrado en conexión con la presente invención que un material catalítico presente en la región supercrítica puede tener un efecto ventajoso para procesar agua con contaminantes. Así, un reactor según la presente invención puede comprender preferiblemente además un catalizador 13 dispuesto por encima de la primera altura vertical, siendo 45 dicho catalizador seleccionado de catalizadores que mejoran procesos de oxidación para acelerar los procesos de oxidación que tienen lugar en el reactor.

50 En la realización mostrada en la figura 2, el catalizador 13 se dispone delante y/o por debajo de la entrada 8 de la conexión de salida de destilado 7 de una manera de modo que fluido que deja el reactor a través de entrada 8 entre en contacto con el catalizador 13. El catalizador es típicamente un catalizador heterogéneo, p. ej., en forma de pellets o una estructura porosa que proporciona un camino de flujo pasado el catalizador hacia la entrada 8. Como alternativa, o en combinación con la misma, el catalizador puede ser aplicado a superficies de una estructura de flujo, p. ej., un filtro (como se describe más adelante).

Aunque la invención intenta proporcionar un destilado libre de sal, en el destilado puede haber presente algo de sal. Otras sales pueden unirse a materia orgánica y liberarse en la parte superior del reactor tras la oxidación. Tales sales pueden necesitar ser filtradas a fin de evitar la obstrucción de la conexión de salida de destilado 7.

5 En otras situaciones, el espejo salino está temporalmente por encima de la entrada 8 de la conexión de salida de destilado 7 dando como resultado que se precipita sal por encima de la entrada 8. Para impedir que entre sal a la conexión de salida de destilado 7, en la entrada 8 de la conexión de salida de destilado 7 se puede disponer un filtro de sal 16. Así, un reactor puede comprender preferiblemente además un filtro de sal 16 para filtrar sal, si la hay, del fluido que deja el reactor a través de la conexión de salida de destilado 7. Como se ilustra en la figura 2, el filtro de sal 16 se puede disponer delante y/o por debajo de la entrada 8 de la conexión de salida de destilado 7.

10 Como el filtro de sal 16 proporciona un camino de flujo que entra a la conexión de salida de destilado 7, el filtro de sal puede comprender ventajosamente un catalizador dispuesto en el filtro 16 para proporcionar contacto con el fluido que deja el reactor 1 a través de la conexión de salida de destilado 7, por ejemplo, la superficie(s) del filtro 16 puede ser recubierta al menos parcialmente o hacerse al menos parcialmente de un material catalítico.

15 El filtro de sal puede ser, por ejemplo, en forma o comprender una pantalla, un ciclón, un filtro de lecho móvil, un filtro de placa o combinaciones de los mismos.

Los filtros 16 pueden ser limpiados de sales al reducir la temperatura en el reactor en la región del filtro de sal a condición subcrítica para disolver las sales en el fluido, o el filtro de sal puede ser limpiado mecánicamente, p. ej., por raspado, agitación o algo semejante o por enjuague hacia atrás de la filtro.

20 Algo del proceso que es adecuado puede ser llevado a cabo por la presente invención puede requerir una adición de oxígeno (u otros fluidos) y para esto el reactor 1 puede comprender además una conexión de entrada de fluido de oxidación 12, preferiblemente dispuesta en el extremo inferior del cuerpo de reactor para introducir en la cavidad 3 un oxidante (véase, p. ej., la figura 1 y 2). Si otros fluidos distintos al oxígeno se van a alimentar al reactor, la conexión de entrada de fluido de oxidación 12 puede servir para esta finalidad. El oxidante puede ser un gas de un líquido que comprende o consiste esencialmente en oxígeno. Cabe señalar que debido a la elevada presión dentro del reactor, puede ser necesario bombear el oxidante a la cavidad 3, dicho bombeo y/o entrada de alimentación puede tener como resultado o no un cambio de fase del oxidante.

30 La conexión de entrada de fluido acuoso 10 y la conexión de entrada de fluido de oxidación 12 en lugar de ser mostradas en las figuras como dos entradas separadas pueden ser proporcionadas como única entrada y los dos fluidos (fluido de alimentación y de oxidación u otros fluidos) se pueden mezclar fuera del reactor 1; esto se puede conseguir, p. ej., mediante una tubería en T en la que los dos fluidos se alimentan y se mezclan y alimentan desde la tubería en T al reactor 1.

35 Además se ha encontrado que aunque la posición del espejo salino puede ser alterada mediante el uso del elemento térmico 11, puede ser beneficioso poder mover la posición de la entrada 5 de la conexión de salida de residuo. Para esto, el reactor puede ser equipado con la entrada 5 de la conexión de salida de residuo 4 dispuesta verticalmente móvil dentro de la cavidad 3. Esto se pueden proporcionar, p. ej., por la conexión de salida de residuo 5 que tiene una parte telescópica dentro de la cavidad 3 y/o con la conexión de salida 5 dispuesta de manera deslizante en dirección vertical en el reactor 1.

40 Se hace referencia a la figura 3 que introduce entre otras cosas un perfil de temperatura de referencia y un perfil de temperatura medida. Tales perfiles de temperatura representan respectivamente un perfil de temperatura de referencia o el perfil de temperatura real del fluido dentro del reactor como función de la altura (donde altura cero es la parte inferior del reactor 1). La temperatura de referencia se puede ver como perfil de temperatura intentado durante el uso del reactor y se usa en una comparación con temperatura medida real para determinar sobre medidas de control a tomar si existen desviaciones entre las temperaturas medidas y de referencia. Diferencias entre temperaturas de referencia y temperaturas medidas se usan para decidir si la temperatura tiene que ser aumentada o bajada en una altura dada a fin de lograr una coincidencia entre perfil de temperatura de referencia y perfil de temperatura medida. Se puede introducir un umbral en el sentido de que una diferencia debe estar por encima de cierto umbral antes de imponer cambios, p. ej., a fin de evitar inestabilidades en la control. Como se describe antes, el flujo de calor es controlado por los elementos térmicos 11 y las temperaturas son determinadas por los sensores de temperatura 14.

50 Por consiguiente, en un proceso para tratar un fluido acuoso que comprende material orgánico y/o inorgánico, tal como agua residual o agua residual industrial en general, el proceso comprende alimentar el fluido en un reactor como se describe en esta memoria, y controlar el flujo de calor a través del cuerpo de reactor 2 mediante el uso de los elementos térmicos (11) para obtener un perfil de temperatura de referencia horizontal en el reactor (1).

El control del flujo de calor a través del cuerpo de reactor típicamente incluye:

- determinar las temperaturas mediante el uso de los sensores de temperatura 14;
- 55 - comparar las temperaturas determinadas con el perfil de temperatura de referencia, y

- at cada posición en la que se ubica un elemento térmico 11
 - aumentar el contenido de calor en fluido en el reactor en la ubicación específica, si la temperatura determinada es menor que la temperatura de referencia en la posición específica, o
 - disminuir el contenido de calor en el fluido en el reactor en la ubicación específica, si la temperatura determinada es mayor que la temperatura de referencia en la posición específica y/o
 - ajustar el flujo de compuestos orgánicos entrando al reactor.

El ajuste del flujo de compuestos orgánicos que entran al reactor típicamente se refiere a que se ajusta la cantidad de material orgánico que se introduce al reactor por unidad de tiempo. Como el proceso que tiene lugar en el reactor es principalmente exotérmico un "fuel" es el material orgánico, un cambio en la cantidad de carburante disponible tendrá una influencia en la temperatura dentro del reactor.

El contenido de calor específico (por unidad de masa) puede ser aproximado $\Delta Q=C(T-T_0)$ donde Q es el contenido de calor, C es la capacidad calorífica específica, T es la temperatura y T_0 es un punto cero, p. ej., 0 Kelvin.

Como se ilustra en la figura 3, figura superior derecha, el perfil de temperatura medida se muestra junto con el perfil de temperatura de referencia y se identifican discrepancias puesto que:

- 15 las temperaturas de referencia son más altas que las temperaturas medidas por debajo del espejo salino, y
- las temperaturas medidas son más altas que las temperaturas de referencia por encima del espejo salino.

El estado de funcionamiento real del reactor se indica como "suministrando calor" y "extrayendo calor" respectivamente por encima y por debajo del punto en el que los dos perfiles de temperatura se cruzan entre sí.

La parte inferior de la figura 3 ilustra dos situaciones de control diferentes. A la derecha en la figura 3, se muestra una situación como se ilustra en las figuras superiores derechas de la figura 3. Como se ilustra, el control implica enfriar el fluido por encima del cruce de los dos perfiles de temperatura y calentar por debajo de ese punto. Para implementar estas medidas, puede ser necesario tener en cuenta si el proceso que tiene lugar dentro del reactor en una posición dada es exotérmico o no y cuando tiene lugar un proceso exotérmico, como, p. ej., calentamiento de un proceso exotérmico se puede conseguir al bajar la extracción de calor del fluido. En la parte inferior de la figura 3 a la izquierda, se muestra la situación opuesta junto con las medidas a tomar según realizaciones preferidas de la invención.

En algunas situaciones, puede ser práctico aplicar cambios basados en el resultado de uno o más cambios anteriores de flujo de calor impuestos. Esto, por ejemplo, podría ser implementado la considerar la derivada en el tiempo de la diferencia entre temperatura de referencia y medida y si los cambios crecen en el tiempo, entonces los cambios aplicados en el flujo de calor son inadecuados y deben ser cambiados por cambio opuesto, p. ej., si

$$\frac{\Delta T_{t+\Delta t} - \Delta T_t}{\Delta t} > 0$$

30 y, $H_{t+\Delta t} - H_t > 0$ entonces $H_{2\Delta t} < H_t$

donde

$$\Delta T = T^R - T^M$$

T es la temperatura, el superíndice R se refiere al perfil de temperatura de referencia, M se refiere al perfil de temperatura medida, H es el flujo de calor y t es el tiempo.

35 Se hace referencia a la figura 4 que ilustra esquemáticamente en una vista en sección transversal un reactor según una realización adicional de la invención. En comparación con la realización, a la conexión de salida de residuo 4 se le dado una forma para aumentar la transferencia de calor entre el fluido que fluye internamente en la conexión de salida de residuo y el fluido que fluye fuera de la conexión de salida de residuo 4. En la realización mostrada en la figura 4, el aumento de transferencia de calor se ha proporcionado al dar forma a la conexión de salida de residuo 4 como espira que proporciona una superficie relativamente más grande para transferir calor a través así como proporcionar un patrón de flujo que proporciona un coeficiente de transferencia más alto (h).

45 Aunque no se describe, la conexión de salida de destilado también puede - o como alternativa a aumentar el transferencia de calor de la conexión de salida de residuo - ser formada para aumentar la transferencia de calor, p. ej., al dar forma a la conexión de salida de destilado como espira de manera similar a la espira ilustrada de la conexión de salida de residuo. Así, el reactor de la figura 4 reside entre otras cosas en que la conexión de salida de residuo 4 se configura para proporcionar un camino de flujo de una distancia que es más larga que la primera altura, para mejorar el intercambio de calor entre el fluido que fluye internamente en la conexión de salida de residuo y el fluido que rodea la conexión de salida de residuo, que se proporciona en una realización preferida por la conexión de salida de residuo

4 que es espiralada a lo largo de al menos una parte de la conexión de salida de residuo.

Además, la conexión de salida de destilado 7 se puede configurar además o como alternativa para proporcionar un camino de flujo de una distancia que es más larga que la segunda altura, para mejorar el intercambio de calor entre el fluido que fluye internamente en la conexión de salida de destilado y el fluido que rodea la conexión de salida de destilado, que se puede proporcionar por la conexión de salida de destilado 7 que es espiralada a lo largo de al menos una parte de la conexión de salida de destilado. Esto se ilustra en la figura 5 que ilustra una realización en la que tanto la conexión de salida residual 4 así como la conexión de salida de destilado son espiraladas. Cabe señalar que las regiones espiraladas pueden diferir de lo que se describe en las figuras 4 y 5.

Se hace referencia a la figura 6 que ilustra esquemáticamente y en vista en sección transversal una realización adicional de un reactor de oxidación en agua supercrítica 1 (reactor SCWO 1). En la ilustración representada en la figura 6, los elementos térmicos 11 así como los sensores de temperatura 14 (no ilustrados) se disponen como se describe, p. ej., en relación a las figuras 1, 2, 4 y 5.

En la realización mostrada en la figura 6, el reactor SCWO 1 comprende un revestimiento interior 18 que forma una cavidad interior 20 que está abierta en el extremo superior y que comprende la conexión de entrada de fluido acuoso 10 en el extremo inferior de la cavidad interior. Como se ilustra la conexión de entrada de fluido acuoso 10 se extiende desde la fuera del reactor SCWO 1 y al interior de la cavidad interior 20.

El revestimiento interior 18 se hace de un material impermeable a fluido tal como metal, y como se ilustra el revestimiento interior 18 se provee de dimensiones que proporcionan una distancia horizontal Δ_1 entre la superficie interior del cuerpo de reactor 2 y la superficie exterior del revestimiento interior 18 que define un espacio entremedio así como distancia vertical Δ_2 entre la parte inferior del cuerpo de reactor 2 y la parte inferior del revestimiento interior 18 que define un espacio entremedio. Como será evidente a partir de la siguiente divulgación, estas distancias proporcionan pasajes de flujo dentro del reactor SCWO 1. Cabe señalar que la distancia vertical Δ_2 puede ser cero, que significa que el revestimiento interior 18 se extiende hacia la parte inferior, y topa con esta, del cuerpo de reactor 2, o la parte inferior del revestimiento interior 18 se constituye por la superficie inferior interior del cuerpo de reactor 2; en caso posterior, se puede preferir proporcionar un fluido de sellado entre la línea interior 2 y la superficie inferior interior del cuerpo de reactor 2. Cuando la distancia vertical Δ_2 es cero, el destilado saliente fluirá alrededor de la holgura tubular entre los revestimientos 18 y 19 (pared de cuerpo de reactor si no se proporciona línea 19) y comunicará con la salida de destilado adicional 17.

En la figura 6, también se ilustra un revestimiento de reactor 19. Este revestimiento de reactor 19 forma al menos una parte del cuerpo de reactor 2 del reactor SCWO que está en contacto con el fluido dentro del reactor y se hace preferiblemente de un material que es resistente a corrosión química.

La posición del punto crítico (posición de espejo salino) por encima de la que el fluido es supercrítico y por debajo de la que el fluido es subcrítico también se ilustra en la figura 6.

La conexión de salida de residuo 4 se dispone dentro del revestimiento interior 18 y la entrada 5 de la conexión de salida de residuo 5 se dispone en una altura vertical h_1 que está por debajo de la posición del punto crítico durante funcionamiento normal.

La conexión de salida de destilado 7 también se dispone dentro del revestimiento interior 18 aunque con su entrada 8 de la conexión de salida de residuo 7 dispuesta en la altura vertical h_2 , esto es por encima de la posición del punto crítico durante funcionamiento normal. En la realización mostrada en la figura 6, la conexión de salida de destilado 7 comprende una sección espiralada que circunda la conexión de salida de residuo 4 y que actúa como intercambiador de calor que calienta el fluido acuoso que entra a la cavidad interior 20 formada por el revestimiento interior 18. En la parte inferior del reactor SCWO 1, la sección espiralada de la conexión de salida de destilado procede adentro de una sección recta que se extiende al exterior del reactor SCWO 1 y que forma la salida 9 de la conexión de salida de destilado 7.

Como también se ilustra en la figura 6, el borde superior 21 del revestimiento interior 18 se dispone en la misma altura vertical h_2 que la entrada 8 de la conexión de salida de destilado 7, aunque la altura en la que el borde superior 21 puede estar desviado, típicamente hacia abajo a una posición por encima la posición en la que el fluido está crítico. Esto es, el borde superior 21 se posiciona para estar en zona supercrítica.

Durante el funcionamiento normal, el líquido acuoso es alimentado al reactor 1 a través de la conexión de entrada de fluido acuoso 10 y entra de ese modo a la cavidad interior 20 formada por el revestimiento interior 18. El fluido acuoso es calentado (o enfriado) por los elementos térmicos 11 y/o por el fluido que fluye hacia abajo dentro de la conexión de salida de destilado 7. Como se describe en la presente memoria, el fluido acuoso es calentado de modo que el fluido se vuelve crítico en una posición vertical por encima de h_1 y por debajo de h_2 de ese modo produce un residuo que fluye entrando a la conexión de salida de residuo 4. El destilado (producido por el fluido se vuelve supercrítico) se mueve hacia arriba en la región supercrítica. El destilado tiene dos caminos de flujo saliendo del reactor SCWO 1 es decir a través de la conexión de salida de destilado 7, y a través del espacio definido entre el revestimiento interior 18 y el revestimiento de pared 19 (proporcionada por la distancia Δ_1) así como el espacio por debajo del revestimiento

interior 18 y la parte inferior del reactor (proporcionado por la distancia Δ_2) formando un camino de flujo hacia una salida de destilado adicional 17.

5 Cabe señalar que el fluido que fluye en el espacio entre el revestimiento interior 18 y el revestimiento de pared 19 también intercambiará calor con el fluido dentro del revestimiento interior 18, y el tasa de intercambio de calor puede ser controlada, p. ej., al controlar el flujo másico en dicho espacio. Además, puesto que el flujo en el espacio entre el revestimiento interior 18 y la línea de pared 19 es sumamente controlable (p. ej. al regular el flujo que sale de la salida de destilado adicional 17 por un mecanismo de válvula), este flujo puede ser controlado según necesidades y/o aplicaciones específicas.

10 Al equipar el reactor SCWO 1 con un revestimiento interior 18, el fluido que contacta en la pared de reactor, p. ej., el revestimiento de pared 19, puede ser restringido a destilado que es menos corrosivo que el residuo. Esto tiene la ventaja de que el cuerpo de reactor 2 se puede hacer con la intención de aguantar la presión dentro del reactor, y el revestimiento interior 18 se puede diseñar para aguantar la corrosión (u otros procesos de degradación de material). Además, el revestimiento interior 18 puede ser sustituido sin necesidad de sustituir partes del cuerpo de reactor 2, por lo que el revestimiento interior 18 se puede hacer como inserto sustituible. Además, en caso de que el espejo salino se ubique por debajo de la entrada 5 de la conexión de salida de residuo 4, la sal que es liberada se mantendrá dentro de la cavidad interior, no contactando de ese modo en la pared del cuerpo de reactor 2.

15 Puesto que el revestimiento interior 18 introduce un espacio entre el revestimiento interior 18 y la pared del cuerpo de reactor, puede ser necesario bombear agua pura adentro del espacio por motivos de enjuague, dicho enjuague típicamente se realizará con un flujo que va desde la parte inferior hacia la parte superior del reactor SCWO 1. En tales casos, la salida de destilado adicional 17 se puede usar como entrada para el líquido de enjuague, y/o en el reactor 1 se puede disponer una entrada separada dedicada para introducir el líquido de enjuague.

20 Como se describe en conexión con la figura 2, la realización mostrada en la figura 6 también pueden comprender un filtro de sal 16, que se puede disponer delante y/o por debajo de la entrada 8 de la conexión de salida de destilado 7. El filtro de sal 13 puede ser, por ejemplo, en forma o comprender un pantalla, un ciclón, un filtro de lecho móvil, un filtro de placa o combinaciones de los mismos.

25 Como también se ilustra en conexión con la figura 2, un catalizador 13 se puede disponer delante y/o por debajo de la entrada 8 de la conexión de salida de destilado 7 en la realización de la figura 6 de una manera de modo que fluido que deja el reactor a través de entrada 8 entre en contacto con el catalizador 13. El catalizador es típicamente un catalizador heterogéneo, p. ej., en forma de pelets o una estructura porosa que proporciona un camino de flujo pasado el catalizador hacia la entrada 8. Como alternativa, o en combinación con la misma, el catalizador puede ser aplicado a superficies de una estructura de flujo, p. ej., un filtro. El catalizador se selecciona del grupo catalizadores que mejoran el proceso(s) de oxidación en el reactor.

30 En una realización adicional, el filtro de sal 16 y/o el catalizador 13 se pueden disponer en el extremo superior del revestimiento interior 18. Esto se ilustra esquemáticamente en la figura 7 en la que se representa una sección superior del revestimiento interior 18. Como se ilustra en la figura 7 el borde superior 21 se forma en tales realizaciones preferiblemente por un borde superior del filtro de sal 13 y/o catalizador 16. Se puede preferir desviar el borde superior 21 hacia abajo relativamente a la entrada 8 de la conexión de salida de destilado 7 una distancia Δ_3 cuya distancia se selecciona preferiblemente de modo que el borde superior 21 se ubica en la zona supercrítica.

35 Adicionalmente, la realización mostrada en la figura 6 también puede comprender una conexión de entrada de fluido de oxidación 12 (no ilustrada) dispuesta como se ilustra, p. ej., en conexión con la figura 2. También se puede disponer un sensor de concentración salina 15 para medir la concentración salina en el residuo (como se describe en esta memoria).

40 Además, en las realizaciones descritas en esta memoria, típicamente se describe únicamente una única conexión de salida (7, 4), sin embargo, se pueden disponer varias de tales conexiones de salida, típicamente en paralelo, en el reactor SCWO.

45 Ejemplo

El siguiente ejemplo ilustra el tratamiento de lixiviado de vertedero por un reactor de la presente invención. Antes del tratamiento, el lixiviado fue pretratado con un filtro mecánico y un intercambiador iónico, y luego se concentró usando osmosis inversa (OI). La composición del lixiviado concentrado resultante se muestra en la Tabla 1.

50 El lixiviado concentrado de la unidad de OI fue presurizado a 250 bar y alimentado al reactor simultáneamente con aire presurizado, donde los compuestos orgánicos y amonio se oxidaron mientras las sales inorgánicas y metales pesados se separaron como residuo concentrado de sal (concentrado). El reactor comprende un intercambiador de calor que consiste en un tubo espiralado helicoidalmente en la región inferior de la reacción zona, un tubo lineal en la zona intermedia, un tubo espiralado helicoidalmente en la zona superior y un tubo lineal en la zona superior. Los tiempos de retención de reactor fueron de aproximadamente 30-60 segundos.

55 Las composiciones del destilado y el concentrado también se muestran en la Tabla 1. El valor COD del destilado

ES 2 820 234 T3

saliente se redujo un 99,8 %, mientras que el contenido de amonio se redujo un 99,999 % comparado con el lixiviado concentrado entrante.

5 Casi todas las sales inorgánicas en el lixiviado se concentraron y extrajeron del reactor. Dependiendo de la composición del lixiviado de entrada, este concentrado se puede mezclar hasta a la corriente de producto final o se destruye en una planta de tratamiento de basura.

El contenido de amonio-N en el concentrado, si es necesario, se puede reducir aún más de 120 mg/L a 30 mg/L al añadir productos químicos al proceso.

Tabla 1

	Lixiviado concentrado de la OI	Destilado, SCWO	Concentrado, SCWO
Volumen (L)	200	180	20
COD (mg/L)	5600	9	260
TOC (mg/L)	1300	3	n.d.
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	1900	0	120
pH	8	6	7
°dH	1	<1	6,5
Conductividad (mS/cm)	40	0,4	~250

Lista de símbolos de referencia usados:

- 1 reactor de oxidación en agua supercrítica
- 2 un cuerpo de reactor
- 3 cavidad 3 dentro del cuerpo de reactor 2
- 4 conexión de salida de residuo 4
- 5 entrada de la conexión de salida de residuo 4
- 6 salida de la conexión de salida de residuo
- 7 conexión de salida de destilado
- 8 entrada de la conexión de salida de destilado
- 9 salida de la conexión de salida de destilado
- 10 conexión de entrada de fluido acuoso
- 11 elemento térmico
- 12 conexión de entrada de fluido de oxidación
- 13 catalizador (y/o elemento de filtro)
- 14 sensor de temperatura
- 15 sensor de concentración salina
- 16 filtro de sal
- 17 salida de destilado adicional
- 18 revestimiento interior
- 19 revestimiento de reactor
- 20 cavidad interior
- 21 borde superior

5 Aunque la presente invención se ha descrito en conexión con las realizaciones especificadas, no se debe interpretar como que de ninguna manera está limitada a los ejemplos presentados. El alcance de la presente invención es presentado por el conjunto de reivindicaciones adjuntas. En el contexto de las reivindicaciones, los términos "que comprende" o "comprende" no excluyen otros posibles elementos o etapas. También, la mención de referencias tales como "un" o "una" etc. no se debe interpretar como que excluye una pluralidad. El uso de señales de referencia en las reivindicaciones con respecto a elementos indicados en las figuras tampoco se interpretará como limitativo del alcance de la invención. Es más, rasgos individuales mencionados en diferentes reivindicaciones, se pueden combinar posiblemente ventajosamente, y la mención de estos rasgos en diferentes reivindicaciones no excluye que sea posible y ventajosa una combinación de rasgos.

10

REIVINDICACIONES

1. Un reactor de oxidación en agua supercrítica (1) adaptado para contener dentro del reactor (1) un fluido acuoso por debajo y por encima de su estado supercrítico, dicho fluido comprende material orgánico y/o inorgánico, en donde el reactor (1) comprende
- 5 - un cuerpo de reactor (2) en forma de elemento tubular alargado dispuesto, durante el uso, con su extensión longitudinal paralela o sustancialmente paralela a la gravedad, estando el cuerpo de reactor (2) cerrado en sus extremos superior e inferior, definiendo de ese modo una cavidad (3) dentro del cuerpo de reactor (2);
- 10 - una conexión de salida de residuo (4) que tiene una entrada (5) dispuesta en una primera altura vertical (h_1) dentro de la cavidad (3) y que tiene una salida (6) dispuesta fuera del cuerpo de reactor (2), dicha conexión de salida de residuo (4) se extiende desde su entrada (5) hacia abajo hacia el extremo inferior del reactor;
- una conexión de salida de destilado (7) que tiene una entrada (8) dispuesta en una segunda altura vertical (h_2) dentro de la cavidad (3) que es más alta que la primera altura vertical (h_1) y que tiene una salida (9) dispuesta fuera del cuerpo de reactor (2), dicha conexión de salida de destilado (7) se extiende desde su entrada (8) hacia abajo hacia el extremo inferior del reactor;
- 15 - una conexión de entrada de fluido acuoso (10) dispuesta en el extremo inferior del cuerpo de reactor para introducir a la cavidad (3) el fluido acuoso que va a ser llevado hasta y por encima de su estado supercrítico,
- una pluralidad de elementos térmicos controlables individualmente (11) dispuestos por debajo de la primera altura vertical (h_1) en el cuerpo de reactor (2) y/o dentro de la cavidad (3) y que están adaptados para proporcionar un flujo de calor controlable individualmente entrando/saliendo de la cavidad (3) para imponer un perfil de temperatura vertical en el fluido dentro de la cavidad (3),
- 20 - una pluralidad de sensores de temperatura (14) dispuestos para medir una temperatura de fluido, o una temperatura del cuerpo de reactor, en una pluralidad de posiciones verticales diferentes, que incluye una posición por encima y una posición por debajo de la primera altura vertical (h_1) y/o un sensor de concentración salina (15) dispuesto para medir la concentración salina en el fluido que fluye a través de la conexión de salida de residuo (4).
- 25
2. Un reactor de oxidación en agua supercrítica según la reivindicación 1, en donde al menos el elemento(s) térmico(s) (11) dispuesto(s) por debajo de la primera altura vertical (h_1) se configura(n) para proporcionar suficiente calor para suministrar fuel o enfriar el proceso
3. Un reactor de oxidación en agua supercrítica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, el reactor comprende además una pluralidad de elementos térmicos controlables individualmente (11) dispuestos por encima de la primera altura vertical (h_1).
- 30
4. Un reactor de oxidación en agua supercrítica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde varios de los elementos térmicos (11) se adaptan para proporcionar un flujo de calor que entra a la cavidad (3) y los restantes elementos térmicos (11) se adaptan para proporcionar un flujo de calor que sale de la cavidad (3).
- 35
5. Un reactor de oxidación en agua supercrítica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el reactor comprende además un catalizador (13) dispuesto por encima de la primera altura vertical, siendo seleccionado dicho catalizador del grupo de catalizadores que mejoran el proceso(s) de oxidación en el reactor.
6. Un reactor de oxidación en agua supercrítica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el reactor comprende además un filtro de sal (16) para filtrar sal, si la hay, del fluido que deja el reactor a través de la conexión de salida de destilado (7).
- 40
7. Un reactor de oxidación en agua supercrítica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una conexión de entrada de fluido de oxidación (12) dispuesta en el extremo inferior del cuerpo de reactor para introducir en la cavidad (3) un oxidante.
8. Un reactor de oxidación en agua supercrítica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la entrada (5) de la conexión de salida de residuo (4) se dispone verticalmente movable dentro de la cavidad (3).
- 45
9. Un reactor de oxidación en agua supercrítica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la conexión de salida de residuo (4) se configura para proporcionar un camino de flujo de una distancia que es más larga que la primera altura para mejorar el intercambio de calor entre el fluido que fluye internamente en la conexión de salida de residuo y el fluido que rodea la conexión de salida de residuo, estando dicha conexión de salida de residuo (4) preferiblemente espiralada a lo largo de al menos una parte de la conexión de salida de residuo.
- 50
10. Un reactor de oxidación en agua supercrítica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la conexión de salida de destilado (7) se configura para proporcionar un camino de flujo de una distancia que es más

larga que la segunda altura para mejorar el intercambio de calor entre el fluido que fluye internamente en la conexión de salida de destilado y el fluido que rodea la conexión de salida de destilado, estando dicha conexión de salida de destilado (7) preferiblemente espiralada a lo largo de al menos una parte de la conexión de salida de destilado.

5 11. Un reactor de oxidación en agua supercrítica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un revestimiento interior (18) que forma una cavidad interior (20) que está abierta en un extremo superior del mismo y que comprende la conexión de entrada de fluido acuoso (10) en el extremo inferior de la cavidad interior (20), dicho revestimiento interior (18) se provee de dimensiones que proporcionan una distancia horizontal (Δ_1) entre una superficie interior del cuerpo de reactor (2) y una superficie exterior del revestimiento interior (18) definiendo de ese modo un espacio entremedio y el reactor que comprende además una conexión de salida de destilado (17) adicional en comunicación de fluidos con dicho espacio definido.

12. Un reactor de oxidación en agua supercrítica según la reivindicación 11, en donde dicho revestimiento interior (18) se provee de dimensiones que proporcionan una distancia vertical (Δ_2) entre la parte inferior del cuerpo de reactor (2) y una parte inferior del revestimiento interior (18) definiendo de ese modo un espacio entremedio, estando dicho espacio en comunicación de fluidos con la conexión de salida de destilado (17) adicional.

15 13. Un reactor de oxidación en agua supercrítica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el cuerpo de reactor comprende un revestimiento de reactor (19) que forma al menos una parte del cuerpo de reactor (2) que está en contacto con el fluido dentro del reactor de oxidación en agua supercrítica y se hace de un material que es resistente a corrosión química.

20 14. Un proceso de oxidación en agua supercrítica para tratar un fluido acuoso que comprende material orgánico y/o inorgánico, tal como agua residual o agua residual industrial en general, el proceso comprende alimentar el fluido a un reactor según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y controlar el flujo de calor a través del cuerpo de reactor mediante el uso de los elementos térmicos (11) para obtener un perfil de temperatura de referencia vertical en el reactor (1).

25 15. Un proceso de oxidación en agua supercrítica según la reivindicación 14, en donde el control del flujo de calor a través del cuerpo de reactor incluye:

- determinar las temperaturas mediante el uso de los sensores de temperatura (14);
- comparar las temperaturas determinadas con el perfil de temperatura de referencia, y
- en cada posición en la que se ubica un elemento térmico (11)
 - 30 - aumentar el contenido de calor en fluido en el reactor en la ubicación específica, si la temperatura determinada es menor que la temperatura de referencia en la posición específica, o
 - disminuir el contenido de calor en el fluido en el reactor en la ubicación específica, si la temperatura determinada es mayor que la temperatura de referencia en la posición específica y/o
 - ajustar el flujo de compuestos orgánicos entrando al reactor.

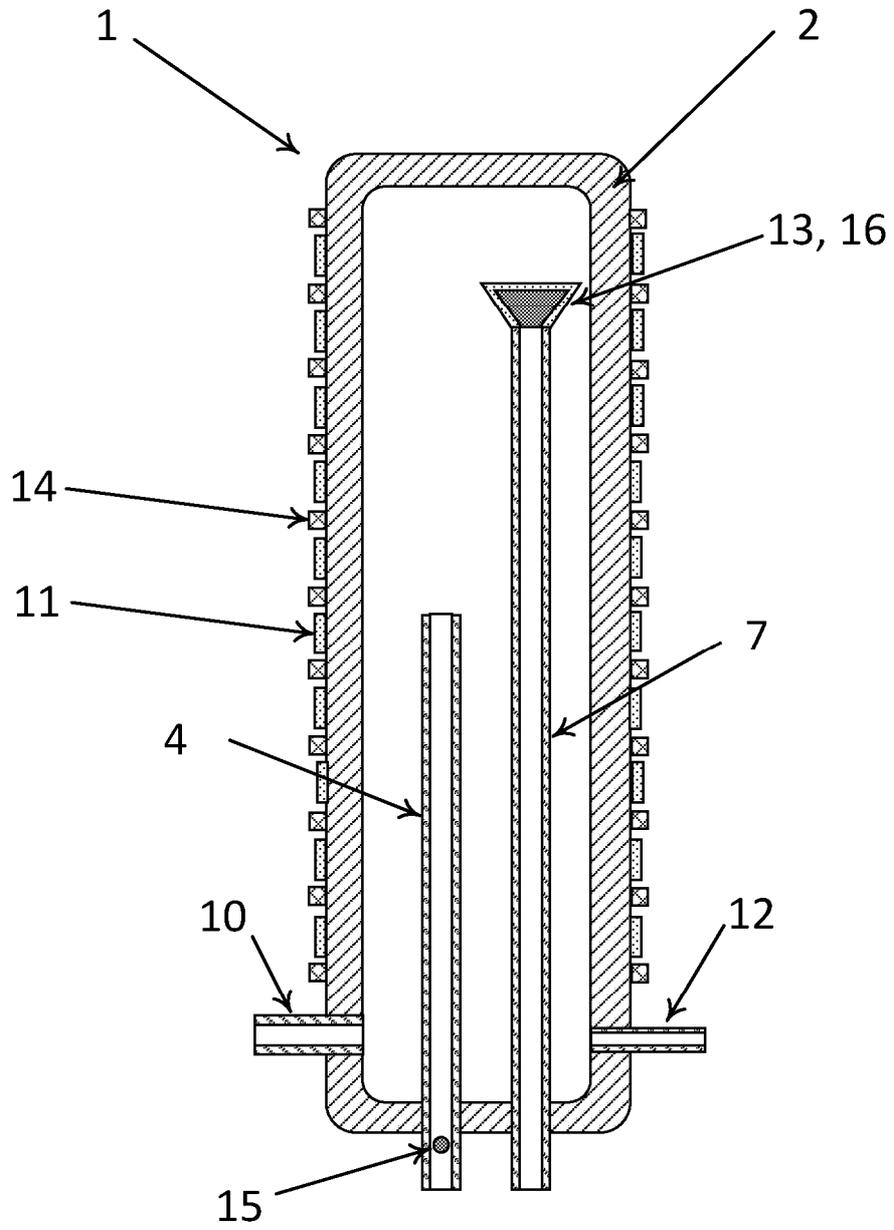


Fig. 2

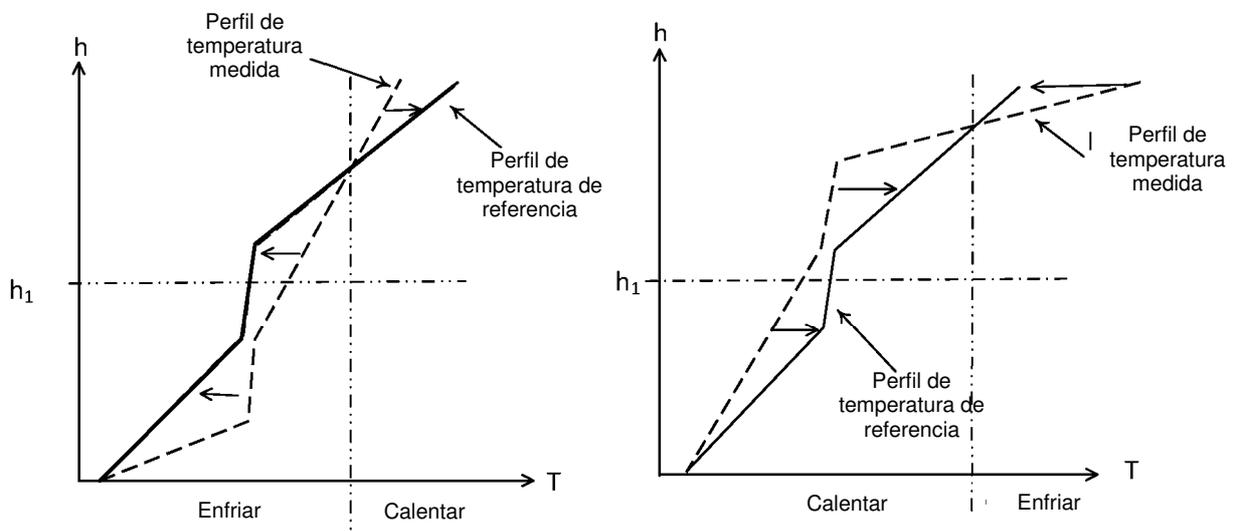
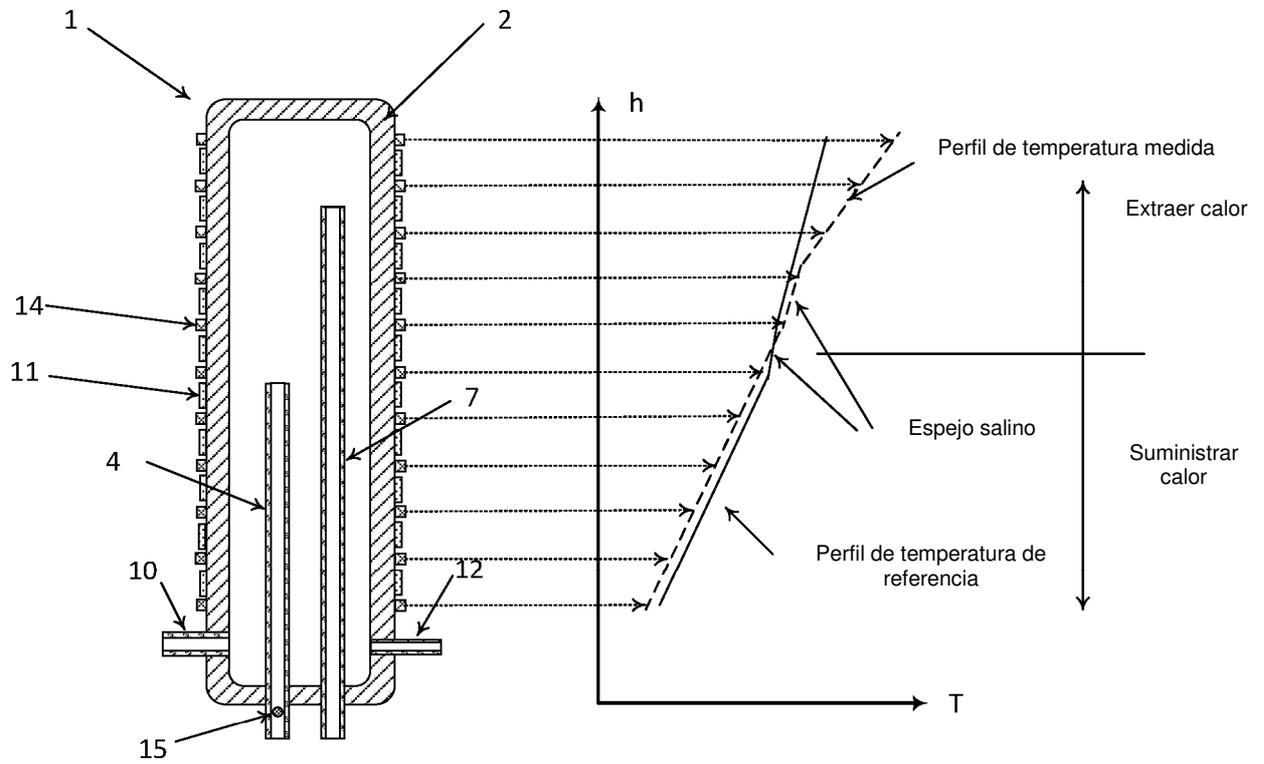


Fig. 3

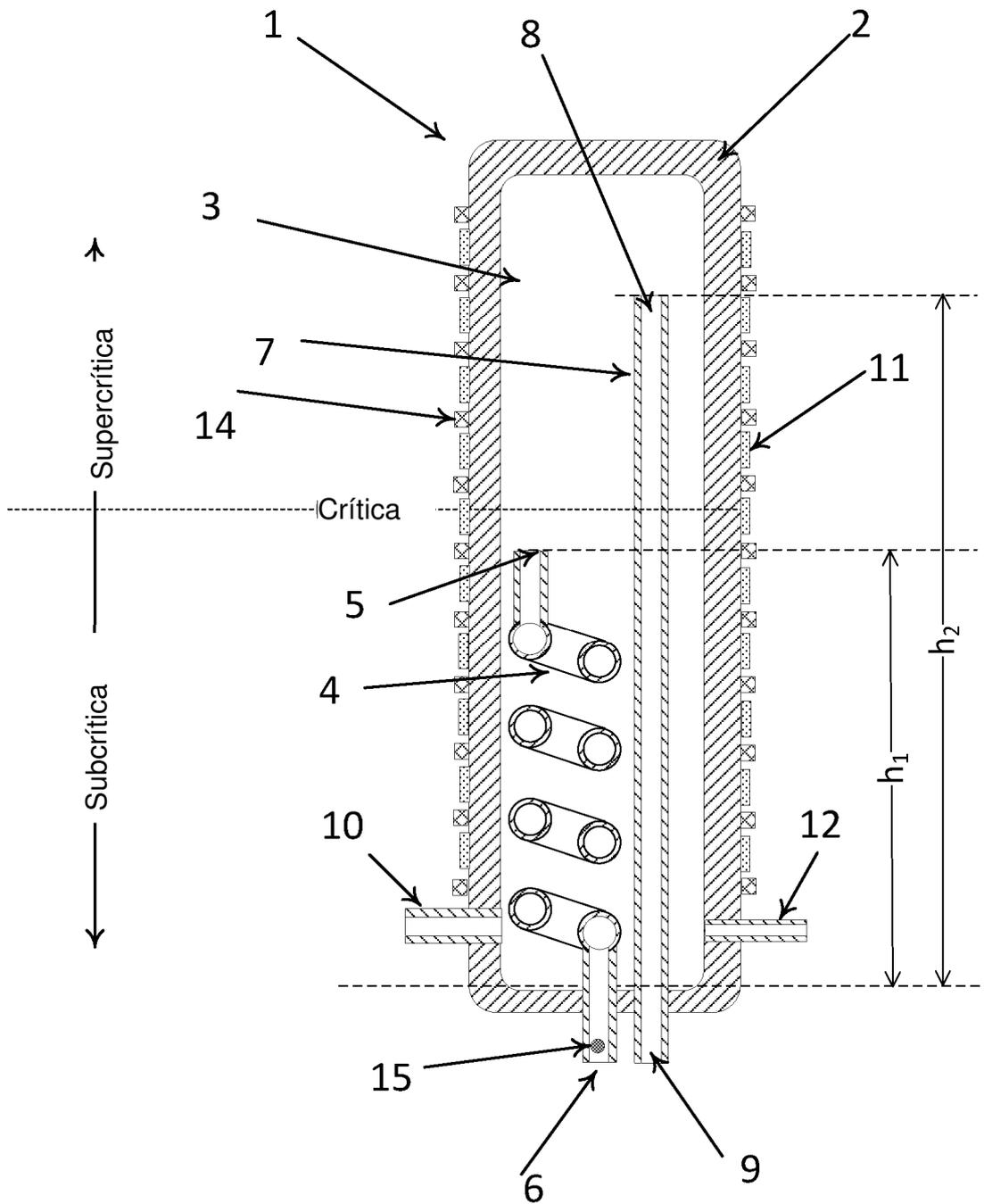


Fig. 4

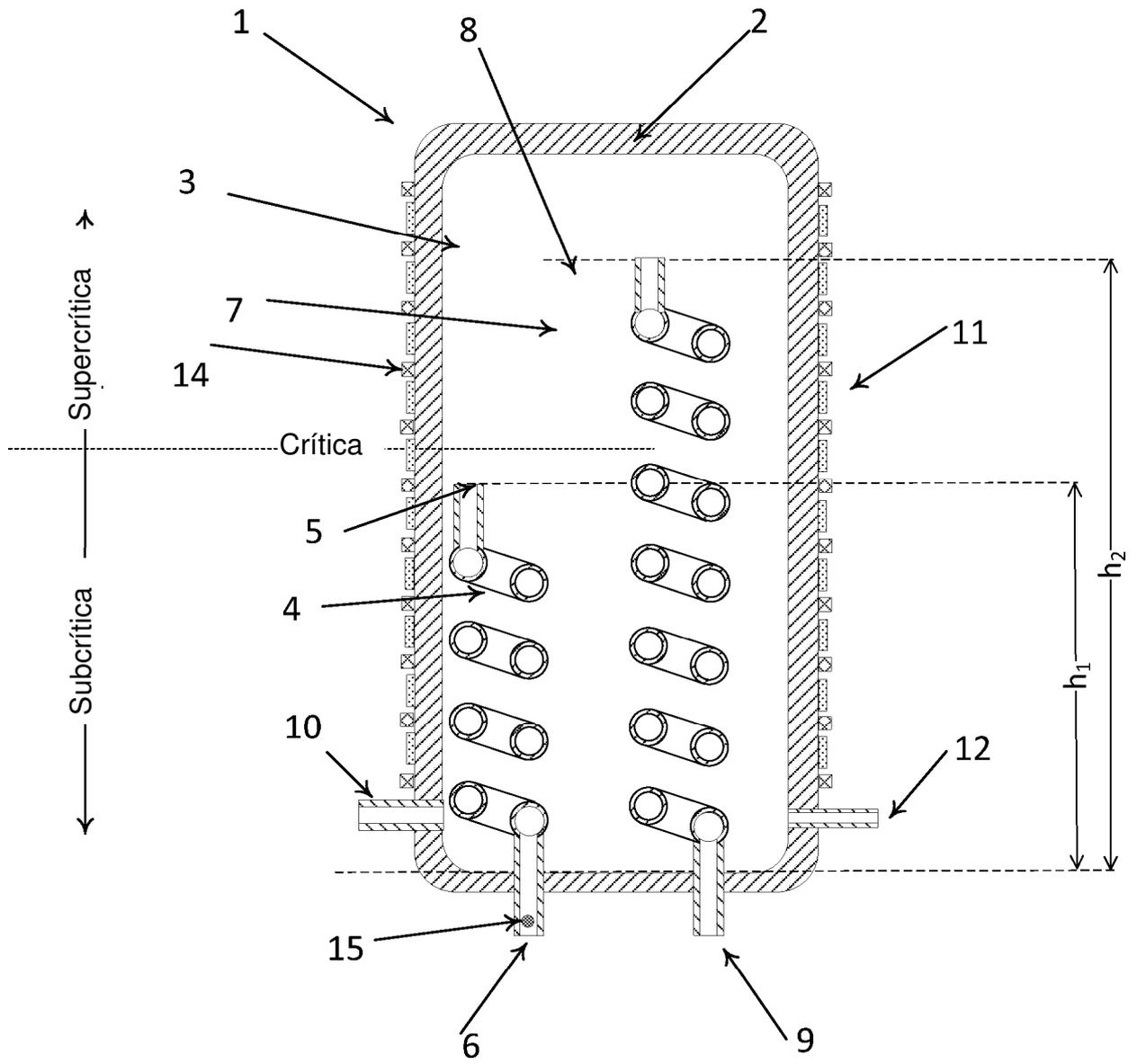


Fig. 5

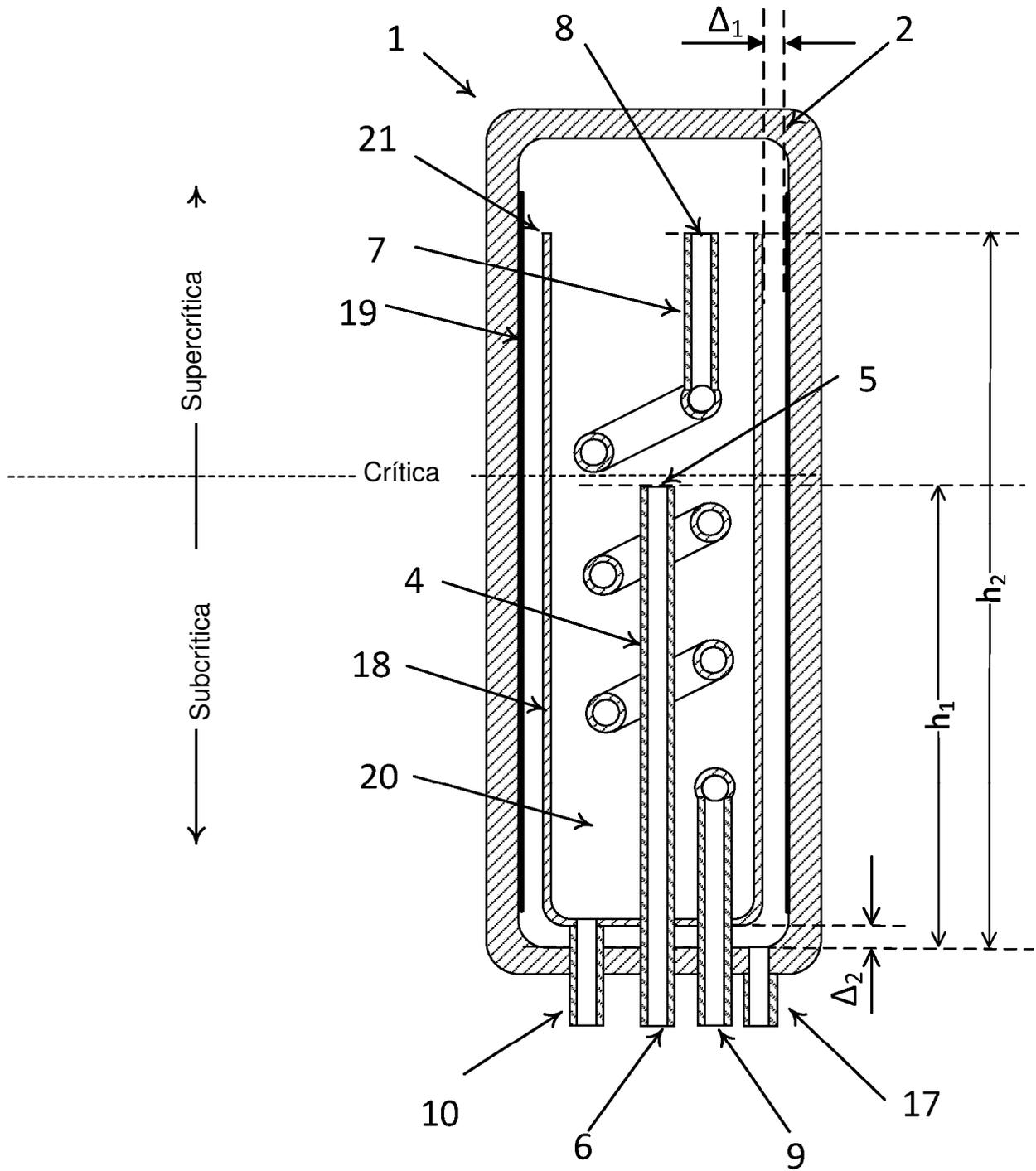


Fig. 6

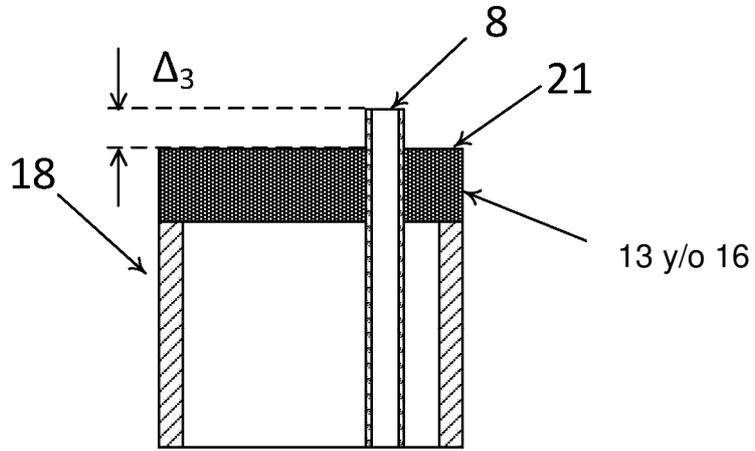


Fig. 7