

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 191**

51 Int. Cl.:

B01J 3/00 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

C02F 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2018** **E 18201735 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024** **EP 3476468**

54 Título: **Dispositivo para la gasificación en ambiente supercrítico de un efluente acuoso**

30 Prioridad:

25.10.2017 FR 1760070

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

24.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROUBAUD, ANNE;
CASTELLI, PIERRE;
ROUSSELY, JULIEN y
TEXIER, JONATHAN**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 979 191 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispositivo para la gasificación en ambiente supercrítico de un efluente acuoso

5 Campo técnico y estado de la técnica anterior

La presente invención se refiere a un dispositivo para la gasificación en un medio acuoso supercrítico de un efluente acuoso que contiene una materia orgánica y una materia mineral, así como a un proceso de gasificación que utiliza dicho dispositivo.

10

En los contextos actuales de desarrollo sostenible, la valorización de la materia orgánica procedente de residuos industriales y/o biorrecursos con fines energéticos se ha convertido en un tema importante. Es especialmente importante poder reciclar los residuos orgánicos de la industria agrícola, agroalimentaria o incluso papelera, como los licores negros resultantes de la preparación de la pasta de papel o el lodo de las estaciones de procesamiento. También es interesante valorizar la biomasa, como por ejemplo las algas (microalgas o macroalgas).

15

Esta materia orgánica a recuperar suele ser muy húmedo y clásicamente se recicla mediante procesos hidrotermales. El proceso consiste en convertir la materia orgánica en gas combustible o aceites combustibles o líquidos recuperables. En este tipo de proceso, el agua juega un papel tanto como medio de reacción como reactivo.

20

En particular, el proceso de gasificación (transformación de materia orgánica en gas) aprovecha las propiedades particulares del agua en condiciones supercríticas (temperatura superior a 374 °C y presión superior a 22,1 MPa). Cuando nos colocamos en tales condiciones, la constante dieléctrica del agua disminuye significativamente, lo que permite solubilizar la materia orgánica. La reacción de hidrólisis con agua conduce a la formación de gases que comprenden combustibles energéticos (N₂, O₂, CO₂, CO, H₂, CH₄...) y otros hidrocarburos ligeros, solubles en agua. Este proceso presenta una cinética de reacción rápida en un medio homogéneo.

25

30

Sin embargo, en estas condiciones, las especies minerales (inorgánicas), presentes en el efluente a tratar, se precipitarán en forma de sales. Las sales formadas deben evacuarse del reactor para evitar obstrucciones del medio de reacción.

35

Por ejemplo, el documento EP-A-1903091 describe un proceso para gasificar biomasa en agua supercrítica. Por un lado, el agua, desprovista de sales inorgánicas, se lleva a una presión superior a 22,1 MPa y se calienta a una temperatura superior a 600 °C y, por otro lado, la biomasa, que contiene la materia inorgánica disuelta, se lleva a una temperatura presión superior a 22,1 MPa y se calienta a una temperatura más moderada para evitar la precipitación de sales inorgánicas. Luego la biomasa se mezcla con agua y se inyecta en un reactor donde el agua es supercrítica para llevar a cabo la gasificación. Las sales inorgánicas precipitan, y caen por gravedad a la parte inferior del reactor, donde el agua también es supercrítica, y donde son evacuadas del reactor en forma sólida a través de un conducto de evacuación o un separador.

40

Sin embargo, esta precipitación no deseada plantea a menudo problemas de evacuación de sales porque las sales, en forma sólida, pueden bloquear la entrada y/o la salida del reactor.

45

En el documento JP-A-2000084576, la parte superior del reactor de gasificación incluye un raspador para eliminar las sales inorgánicas que se adhieren a la pared y dejarlas caer en la parte inferior del reactor que incluye un agente precipitante. Todo el reactor está a alta temperatura y las sales se recogen en la parte inferior del reactor gracias al agente precipitante que ayuda a bajar el punto de fusión de la sal inorgánica. El reactor incluye un sistema de evacuación de sales fundidas. Sin embargo, es necesario añadir una nueva especie química que sólo se aplica a un único compuesto y debe adaptarse para cada efluente a tratar. La presencia de este agente precipitante puede requerir una etapa adicional de separación y/o reciclaje de los compuestos en el efluente aguas abajo del reactor.

50

55

Otra solución, descrita en el documento WO-A-2011/154226, consiste en separar las sales inorgánicas del efluente a tratar aguas arriba del reactor de gasificación. Esta separación requiere el uso de filtros que deben ser cambiados y/o limpiados periódicamente, lo que incrementa los costes de realización del proceso y añade un paso de mantenimiento. El documento CN105617936 D1 divulga un dispositivo y un proceso para la gasificación en medio supercrítico de un efluente acuoso en forma de lodo que contiene materia orgánica y materia mineral, en un reactor que comprende una parte superior formada por tuberías concéntricas de reacción, provista de una entrada del efluente acuoso, y una parte inferior provista de una salida para una mezcla de agua/gas, estando provista la zona inferior de la parte inferior de una salida de líquido, medios de enfriamiento para enfriar la zona inferior del reactor a una temperatura subcrítica, medios de regulación de presión para poner el reactor a una presión superior o igual a 22,1 MPa también están presentes.

60

65

Divulgación de la invención

Es, por tanto, un objetivo de la presente invención proponer un dispositivo para gasificar un efluente acuoso, en medio supercrítico, evitando los problemas de acumulación y/o bloqueo del medio de reacción por sales inorgánicas y, al mismo tiempo, permitiendo separar fácilmente las sales inorgánicas de otros compuestos en el efluente acuoso con fines de recuperación, sin necesidad de utilizar filtros aguas arriba del reactor y/o añadir una especie química para precipitar las sales inorgánicas.

Este objetivo se consigue mediante un dispositivo utilizable para la gasificación en medio supercrítico de un efluente acuoso que contiene una materia orgánica y una materia mineral, comprendiendo el dispositivo:

- un reactor que comprende un cuerpo principal configurado para llenarse con agua,
- medios de regulación de presión para poner el cuerpo principal del reactor a una presión superior o igual a 22,1 MPa,
- medios de calentamiento configurados para calentar una parte superior del reactor a una temperatura que oscila entre 400 °C y 800 °C, para tener el agua en estado supercrítico,
- una entrada del efluente acuoso que conduce a la parte superior del reactor, para transformar la materia orgánica del efluente acuoso en gas,
- medios de enfriamiento, dispuestos alrededor del cuerpo principal del reactor, configurados para enfriar una parte inferior del reactor, siendo enfriada la parte inferior del reactor según un gradiente térmico que va desde una primera temperatura inferior o igual a la de la parte superior del reactor y superior o igual a 374 °C para tener agua en estado supercrítico a una segunda temperatura inferior a 374 °C, para tener agua en estado líquido y solubilizar la materia mineral,
- una salida de una mezcla de agua/gas, situada al nivel de la parte inferior del reactor a una temperatura inferior o igual a la de la parte superior del reactor y superior o igual a 374 °C para tener agua en estado supercrítico,
- una salida de líquido, situada al nivel de la parte inferior del reactor, enfriada a una temperatura inferior a 374 °C para evacuar del reactor una salmuera que contiene la materia mineral solubilizado y agua en estado líquido,

siendo la parte superior y la parte inferior del reactor tubulares y dispuestas coaxialmente.

Por salida de la mezcla agua/gas se entiende aquí una salida que permite recuperar el gas mezclado con agua en condiciones supercríticas.

Por agua en condiciones supercríticas, agua en estado supercrítico o agua supercrítica, nos referimos a agua a una temperatura superior a 374 °C y a una presión superior a 22,1 MPa.

Por salida de líquido se entiende aquí una salida que permite recuperar la parte líquida que contiene las sales inorgánicas disueltas (salmuera). El líquido se encuentra en condiciones subcríticas.

Por condiciones subcríticas nos referimos al agua en condiciones tales que se encuentra en estado líquido. Por gas nos referimos a un gas o una mezcla de gases.

La invención se diferencia fundamentalmente del estado de la técnica por la presencia de una zona fría en la parte inferior. La materia inorgánica precipita, en forma de sales, en la zona superior del reactor y cae por gravedad a la parte inferior más fría del reactor, donde se resolubiliza y por donde puede ser evacuado. En el dispositivo de la invención, no es necesario filtrar la materia inorgánica aguas arriba del reactor ni añadir un agente precipitante para precipitar las sales. Las sales se recuperan en forma de una mezcla líquida de fácil evacuación y fácilmente recuperable.

Ventajosamente, el dispositivo comprende medios de guiado que van desde la unión entre la parte superior y la parte inferior hasta la zona central de la parte inferior, de modo que el gas y la materia mineral llegan a la parte inferior del reactor al nivel de la zona central. La presencia de medios de guiado hasta la zona central permite acercar lo más posible las sales precipitadas a la zona fría, e impide que salgan directamente por la salida de gases, lo que conduce a una mejor separación de las sales de la mezcla gaseosa. Los gases mezclados con el agua supercrítica ascienden a la zona superior de la parte inferior donde son evacuados. Los gases se elevan de forma natural y/o debido al flujo.

Ventajosamente, la salida de la mezcla agua/gas está conectada a un sistema de separación de alta presión.

Ventajosamente, el sistema de separación de alta presión está conectado a un sistema de separación de baja presión.

Ventajosamente, se coloca un intercambiador de calor entre la salida de la mezcla de agua/gas y el sistema de separación de alta presión. El intercambiador de calor permite enfriar la mezcla agua/gas a la salida del reactor,

y permite que el agua supercrítica pase a la fase líquida y que los gases no condensables permanezcan en forma gaseosa.

5 Ventajosamente, el reactor comprende una varilla de inyección para inyectar el efluente acuoso en la parte superior del reactor, pasando la varilla de inyección por la parte inferior del reactor y terminando en la parte superior del reactor. La varilla de inyección permite precalentar el efluente acuoso mediante intercambio de calor con el medio de reacción ya presente, en el reactor.

10 Ventajosamente, el dispositivo no presenta medios de agitación. Las sales precipitan en la parte superior y caen naturalmente por gravedad a la parte inferior del reactor donde se solubilizan. La mezcla de gases es arrastrada por la trayectoria de flujo que va desde la entrada del efluente acuoso hasta la salida de la mezcla de agua/gas.

15 La invención también se refiere a un proceso de recuperación de efluentes, mediante gasificación, utilizando un dispositivo de gasificación como el descrito anteriormente. La realización del proceso de gasificación en medio supercrítico de un efluente acuoso que contiene una materia orgánica y una materia mineral comprende las siguientes etapas sucesivas:

- 20 a) proporcionar un dispositivo tal como se ha definido anteriormente, estando el reactor lleno de agua, a una presión superior o igual a 22,1 MPa, por ejemplo, comprendida entre 22,1 y 40,0 MPa,
- b) calentar la parte superior del reactor, para tener agua en condiciones supercríticas y a una temperatura que oscila entre 400 °C y 800 °C,
- c) enfriar la zona inferior de la parte inferior del reactor, para tener agua líquida a una temperatura inferior a 374 °C,
- 25 d) inyectar el efluente acuoso en la parte superior del reactor, para gasificar la materia orgánica, precipitando la materia mineral en la parte superior del reactor y cayendo por gravedad en la parte inferior del reactor, donde se resolubiliza para formar una salmuera,
- e) recuperar el gas a través de la salida de la mezcla agua/gas.

30 El método tiene las ventajas relacionadas con el dispositivo.

El proceso tiene una eficiencia de conversión de la materia orgánica cercana al 90 %. El proceso da como resultado, a la salida, un efluente acuoso con un contenido reducido de sal y que contiene una mezcla de gases combustibles recuperables como CO y H₂ y/o CH₄. La reducción del contenido de sal puede alcanzar hasta el 35 90 % en peso.

Ventajosamente, el proceso incluye un paso adicional en el que la salmuera se evacua a través de la salida del líquido. Luego, la salmuera se puede reciclar y recuperar.

40 Ventajosamente, durante la etapa b), la parte superior se calienta a una temperatura que oscila entre 500 °C y 700 °C, y preferiblemente entre 600 °C y 700 °C. Una temperatura superior a 600 °C promueve la formación de hidrógeno y mejora el rendimiento de la gasificación.

45 Ventajosamente, durante la etapa b), la zona inferior de la parte inferior se enfría a una temperatura inferior a 350 °C, y preferiblemente inferior a 250 °C, por ejemplo, a una temperatura de 20 °C a 250 °C.

Ventajosamente, el reactor comprende un catalizador. De este modo se mejora el rendimiento de la gasificación o se modifica la composición del gas.

50 Ventajosamente, se inyecta un oxidante, tal como aire u oxígeno, en la parte superior del reactor para realizar una reacción de oxidación hidrotermal al menos parcial de la materia orgánica en el efluente acuoso. Al ser esta reacción exotérmica, se reducirá el suministro de energía externa, necesario para calentar la zona de reacción. Por oxidante se entiende un gas o un líquido capaz de oxidar la materia orgánica que se puede añadir al reactor además del efluente acuoso y del agua necesaria para el proceso de gasificación. El oxidante puede 55 inyectarse, por ejemplo, en forma de oxígeno gaseoso o líquido, de peróxido de hidrógeno. El oxidante introducido puede inyectarse en cantidad subestequiométrica para oxidar sólo una parte de la materia orgánica. También se puede inyectar en condiciones estequiométricas para oxidar toda la materia orgánica.

60 Según una variante, la gasificación se realiza sin catalizador, sin oxidante y sin agente precipitante. El proceso es más sencillo de implementar, menos costoso en términos de reactivos, equipos y/o mantenimiento.

Ventajosamente, la salida de la mezcla agua/gas está conectada a un sistema de separación, para separar el agua del gas, y el agua se recupera en la salida del sistema de separación para ser reinyectada en el reactor mezclada con el efluente acuoso. El agua que sale del reactor se recicla así, lo que limita el coste de los 65 reactivos y el tratamiento de los efluentes que salen del proceso.

Ventajosamente, la salida de la mezcla agua/gas está conectada a un intercambiador de calor y el calor recuperado del intercambiador de calor se usa para calentar el efluente acuoso hasta una temperatura máxima de 350 °C y preferiblemente a una temperatura máxima de 250 °C. El efluente acuoso se precalienta así aguas arriba del reactor.

5

Ventajosamente, el efluente acuoso comprende de un 75 % a un 95 % en peso de agua, de un 5 % a un 25 % en peso de materia orgánica y hasta 30 g/l de materia mineral.

10

Ventajosamente, la viscosidad del efluente acuoso oscila entre 1 y 1000 mPa.s y/o la densidad del efluente oscila entre 0,8 y 1,5 g/cm³, y preferiblemente de 0,8 a 1,3 g/cm³. Dichas viscosidades y/o densidades se adaptan para permitir el bombeo del efluente acuoso.

Ventajosamente, el efluente acuoso es un lodo de las depuradoras, un licor negro, una solución que comprende algas, vinazas o un residuo de la industria alimentaria como el lactosuero. Estos biorrecursos o biorresiduos son húmedos y particularmente adecuados para el proceso de gasificación de agua supercrítica.

15

Breve descripción de las figuras

La presente invención se comprenderá mejor basándose en la descripción que sigue y en los dibujos adjuntos, en los que:

20

- la figura 1 es una representación esquemática de una vista, en sección y de perfil de un dispositivo para gasificar un efluente acuoso en medio supercrítico, según una primera realización particular de la invención,
- la figura 2 es una representación esquemática de una vista, en sección y de perfil, de un dispositivo para gasificar un efluente acuoso en medio supercrítico, según una segunda realización particular de la invención.

25

Las diferentes partes representadas en la figura no están necesariamente en una escala uniforme, para hacer las figuras más legibles.

30

Presentación detallada de realizaciones particulares

Nos referimos a las figuras 1 y 2 que representan un dispositivo de gasificación, también denominado instalación de gasificación que comprende, en estos ejemplos de realización:

35

- un reactor de gasificación 100, conectado a una línea de inyección de reactivos (línea 1, denominada L1), a una línea de extracción del agua y los gases formados (línea 2, denominada L2) y a una línea de recuperación de sales disueltas (línea 3, denominada L3)

- tanques de almacenamiento de reactivos: un tanque de almacenamiento para la materia a tratar 200, y un tanque de almacenamiento de agua 210,

40

- un medio para regular el caudal 220, por ejemplo, en forma de un sistema de inyección a presión 220 conectado, por un lado, aguas arriba a los tanques de reactivo 200 y 210, y, por otro lado, al reactor 100 a través de una línea de inyección L1,

- un medio para regular la presión, por ejemplo, mediante la acción de una válvula de regulación, o un descargador, o cualquier otro medio de descarga en la línea de salida de gas L2,

45

- medios de regulación de temperatura: medios de regulación para calentar el reactor 112 y medios de regulación para enfriar el reactor 123.

Reactor:

50

El reactor 100 comprende un cuerpo principal que comprende una pared lateral 101, preferiblemente de forma tubular, y dos extremos (un fondo 103 y una parte alta 102).

El reactor comprende una parte superior 110 denominada caliente y una parte inferior 120 denominada fría.

55

La parte superior 110 está provista de una entrada de efluente acuoso 111, conectada a la línea de inyección L1. La parte superior 110 del reactor 100 forma la zona de gasificación. Durante la reacción de gasificación, el agua en esta parte 110 está en condiciones supercríticas ($T > 374$ °C y $P > 22,1$ MPa) para transformar la materia orgánica en gas. Tales condiciones de temperatura también conducen a la precipitación de materia inorgánica presente en el efluente acuoso.

60

Ventajosamente, el proceso se lleva a cabo sin catalizador, lo que mejora los costes y facilita el mantenimiento del reactor, particularmente debido a la desorción de las sales del catalizador.

65

La parte inferior 120 del reactor 100 forma la zona de solubilización de la materia inorgánica y la zona de recuperación de gas. La parte inferior se enfría mediante los medios de enfriamiento 123.

La parte inferior 120 comprende una zona superior, una zona central y una zona inferior.

La zona superior de la parte inferior 120 está en contacto con la parte superior 110 del reactor 100 y está provista de una salida de mezcla de agua/gas 121, conectada la vía de extracción de agua y gas formados L2.

La zona superior está a una temperatura inferior o igual a la de la parte superior 110. Esta está a una temperatura de al menos 374 °C para poder recuperar una mezcla homogénea de agua/gas.

La zona central es una zona de transición con un fuerte gradiente de temperatura, su temperatura es inferior a la de la zona superior y superior a la de la zona inferior. La temperatura de la zona central está, por ejemplo, en una temperatura que varía de 250 °C a 500 °C, tal como de 350 °C a 374 °C.

La zona inferior está a una temperatura inferior a 374 °C para solubilizar la materia inorgánica. Preferiblemente esta está a una temperatura inferior a 350 °C, e incluso con mayor preferencia a una temperatura inferior a 250 °C.

La zona inferior está provista de una salida de líquido 122, conectada a la vía de recuperación de sales disueltas L3 aguas abajo del reactor de gasificación 100.

Los medios de guía 124 están ventajosamente colocados al nivel de la unión entre la parte superior 110 y la parte inferior 120. Los medios de guía 124 se extienden hasta la zona central de la parte inferior 120, de manera que el gas y la materia mineral en forma de precipitado llegan a la parte inferior 120 del reactor al nivel de la zona central.

La parte superior 110 y la parte inferior 120 son preferiblemente tubulares y están dispuestas coaxialmente. Estas pueden tener el mismo diámetro o diferentes diámetros. Preferiblemente, el diámetro de la parte superior 110 es inferior al diámetro de la parte inferior 120. Según una realización particularmente ventajosa, mostrada en la Figura 1, el tubo de la parte superior 110 penetra en el tubo de la parte inferior 120. Esta extensión forma los medios de guía 124.

El cuerpo principal del reactor 100 está hecho de un material capaz de soportar tensiones térmicas (temperatura en el reactor que puede llegar hasta 800 °C, o incluso más), tensiones mecánicas (presión que puede llegar hasta 40,0 MPa, o incluso más) y químicos (especies gaseosas y sales minerales). Por ejemplo, este está fabricado en acero inoxidable.

Es posible utilizar una protección de tipo revestimiento o una capa de pasivación, por ejemplo, para mejorar la resistencia a la corrosión.

El reactor 100 puede incluir bridas (no mostradas) para el mantenimiento, así como una o más derivaciones 150, 151, 152 que permiten formar entradas/salidas de reactivos/productos y/o insertar instrumentos para controlar la temperatura y/o la presión dentro del reactor 100.

El reactor tiene preferentemente una forma longitudinal.

Se trata de un reactor vertical para que las sales que precipitan en la parte superior caliente 110 puedan descender naturalmente por gravedad a la parte inferior más fría 120 y resolubilizarse.

El reactor 100 tiene una altura de hasta unos pocos metros, por ejemplo 2 m. La altura y el diámetro del reactor 100 dependen de varios parámetros, en particular el caudal y el tiempo de residencia del efluente a tratar, así como de las limitaciones mecánicas y térmicas.

La parte superior 110 del reactor 100 que forma la zona de reacción puede tener un volumen útil de unos pocos litros, por ejemplo 2 L. El diámetro interno del reactor 100 es, por ejemplo, de unos pocos centímetros, por ejemplo, del orden de 5 cm. La parte inferior 120 del reactor 100 puede tener un volumen útil de alrededor de 500 ml. Por ejemplo, con caudales respectivos que oscilan entre 10 kg/h y 0,5 kg/h, los tiempos de residencia en el reactor oscilan entre 1 minuto y 20 minutos. Estos elementos dimensionales se dan a título indicativo, y no limitativo, para un dispositivo experimental a escala de un pequeño piloto.

El reactor 100 puede incluir medios de agitación, tales como un eje giratorio con elementos giratorios.

Ventajosamente, el reactor 100 no tiene medios de agitación. El tamaño y flujo del efluente acuoso dentro del reactor son suficientes para obtener una buena homogeneización del medio y las sales precipitadas caen por gravedad hacia el fondo 103 del reactor 100.

Calentamiento de la parte superior del reactor:

La parte superior 110 está provista de medios de calentamiento 112 que cubren al menos parcialmente, y posiblemente completamente, la pared lateral 101 al nivel de la parte superior 110 del reactor 100.

5 La parte superior 110 del reactor 100 se calienta preferiblemente antes de la inyección del efluente acuoso a tratar, para transformar el agua en agua supercrítica. Preferiblemente, el calentamiento se lleva a cabo para tener agua a una temperatura superior a 374 °C, por ejemplo, de 400 °C a 800 °C, preferiblemente de 500 °C a 700 °C e incluso con mayor preferencia de 600 °C a 700 °C.

10 Preferiblemente, la temperatura en la parte superior 110 no varía más de 10 °C.

15 La parte superior 110 del reactor 100 puede calentarse mediante medios de calentamiento externos 112, colocados alrededor del cuerpo principal. Este puede ser una carcasa calefactora. Los medios calefactores 112 son, por ejemplo, collarines calefactores cerámicos. Según una variante, la pared 101 del reactor 100 puede formar una doble envoltura, en la que circula un fluido caliente. Según otra variante, el calentamiento puede ser interno al reactor, por ejemplo, mediante varillas calefactoras.

La velocidad media de aumento de temperatura es, por ejemplo, 5 °C/min.

20 Según una variante, el calentamiento se realiza mediante oxidación parcial de la materia orgánica en el interior del reactor. Se puede inyectar un flujo de aire o un flujo de oxígeno en la parte superior 110 del reactor 100. Al ser exotérmica la reacción de oxidación hidrotermal, se forma calor in situ en el reactor 100.

Enfriamiento de la parte inferior del reactor:

25 El agua en la zona inferior de la parte inferior 120 debe estar en estado líquido y a una temperatura inferior a 374 °C para solubilizar las sales. Preferiblemente, la temperatura en la zona inferior de la parte inferior 120 oscila entre 100 °C y 250 °C, preferiblemente entre 150 °C y 250 °C.

30 El agua supercrítica en la zona superior de la parte inferior 120 se puede enfriar a una temperatura inferior a la temperatura de la parte superior 110 pero superior a 374 °C.

El equilibrio térmico se obtiene en la zona central de la parte inferior 120, alrededor de la temperatura crítica de 374 °C.

35 Los medios de enfriamiento 123 pueden colocarse alrededor del cuerpo principal del reactor 100, al nivel de la parte inferior 120. Según una variante, la parte inferior 120 del reactor 100 puede enfriarse, por ejemplo, mediante circulación de un fluido frío en una doble envoltura al nivel de la parte inferior 120. La regulación del caudal y/o de la temperatura del fluido refrigerante permitirá, por ejemplo, ajustar la temperatura de la parte inferior 120.

40 Los medios de enfriamiento 123 cubren al menos parcialmente, y posiblemente completamente, la pared lateral 101 al nivel de la parte inferior 120 del reactor 100.

Presurizar el reactor:

45 El flujo se genera ventajosamente gracias a un sistema de inyección 220 (bomba de alta presión), conectado a un tanque de agua 210.

50 La presión en el reactor 100 se regula en la línea de salida L2, mediante el elemento 501 presente en la salida de gas no condensable. La presión se puede regular, por ejemplo, con un sistema tipo desviador o válvula de ajuste 501.

55 El agua inyectada para poner el reactor en condiciones de presión y temperatura es preferentemente agua desmineralizada.

El agua se almacena a temperatura ambiente y presión atmosférica. El tanque 210 tiene, por ejemplo, un volumen que oscila entre 10 l y 100 l, por ejemplo 30 l.

60 El efluente a tratar se transfiere al tanque 200 tan pronto como se alcanzan las condiciones operativas de flujo, presión y temperaturas con el agua del tanque 210.

65 Mientras no se inyecte la materia orgánica a tratar no se producen gases. Durante esta fase, la regulación de la presión se puede llevar a cabo en la línea de salida de líquido L2 mediante la válvula de ajuste 502. Cuando se inyecta la materia orgánica a tratar, la válvula 502 permite regular el nivel de la interfaz líquida del separador de alta presión 300.

Cuando se presuriza el reactor, para llevar a cabo la reacción de gasificación, todo el recinto del reactor (parte superior y parte inferior) se encuentra a la misma presión. La presión en el reactor es superior a 22,1 MPa, por ejemplo, de 22,1 MPa a 40 MPa, preferiblemente de 22,1 MPa a 30,0 MPa, e incluso con mayor preferencia de 25,0 MPa a 30,0 MPa.

5

La presión se mantiene durante toda la reacción y hasta que se enfríe.

El caudal se ajusta para permitir un tiempo de residencia suficiente en la zona de reacción.

10

Efluente acuoso:

La mezcla a tratar es un efluente acuoso que contiene, por ejemplo, de 75 % a 95 % en peso de agua.

15

El efluente acuoso comprende al menos un 5 % en peso de materia orgánica. Este puede contener hasta un 25 % en peso de materia orgánica. La materia orgánica puede presentarse en forma de partículas en suspensión. Ventajosamente, las partículas sólidas orgánicas tienen una dimensión mayor con un tamaño máximo de 200 μm .

20

El efluente contiene materia mineral (materia inorgánica). El material mineral puede estar en forma de sales disueltas. Las sales inorgánicas son, por ejemplo, cloruro de sodio, fosfatos o nitratos. El efluente también puede contener soda. La concentración de soda es preferentemente inferior al 5 % en peso. La concentración de sales inorgánicas es preferentemente inferior al 30 % en peso, y aún con mayor preferencia inferior al 3 % en peso.

25

La viscosidad del efluente oscila preferentemente entre 1 y 1000 mPa.s. La densidad del efluente oscila preferentemente entre 0,8 y 1,5 g/cm³, y preferiblemente de 0,8 a 1,3 g/cm³. Si el efluente acuoso suministrado es demasiado viscoso y/o tiene una densidad demasiado alta, se puede diluir.

30

La velocidad de sedimentación de la materia orgánica en el efluente acuoso es ventajosamente inferior a 1 cm/s.

El pH de la solución es ventajosamente inferior a 12.

35

El efluente acuoso puede proceder de biomasa, que tiene un alto nivel de humedad, proceder del tratamiento de lodos (depuradora de aguas residuales, por ejemplo) o ser un residuo acuoso de la industria agrícola o agroalimentaria. A título enunciativo y no limitativo, podrán ser lodos de depuradoras, licores negros, microalgas en solución, una fase acuosa de licuefacción hidrotermal, vinazas, aceite oleaginoso, un efluente resultante de un proceso de metanización, residuos de la industria alimentaria como el lactosuero.

40

El efluente acuoso se almacena en un tanque de almacenamiento 200, aguas arriba del reactor 100. La materia a tratar puede contener partículas sólidas, el tanque 200 está ventajosamente equipado con un agitador que permite mantener la homogeneidad de la solución. Este tanque 200 está a temperatura ambiente (20-25 °C) y presión atmosférica (aproximadamente 0,1 MPa).

45

El tanque 200 tiene, por ejemplo, un volumen que oscila entre 10 l y 100 l, por ejemplo 30 l.

El material del tanque 200 será elegido por los expertos en la técnica de manera que resista la corrosión del aire, del agua y de la materia a tratar.

50

Inyección del efluente acuoso:

El efluente acuoso se inyecta bajo presión en la parte superior 110 del reactor 100 (Figuras 1 y 2). El efluente acuoso se inyecta en el reactor a una presión idéntica a la del interior del reactor.

55

El efluente acuoso se puede inyectar a temperatura ambiente. Opcionalmente, el efluente acuoso se puede precalentar a temperaturas inferiores o iguales a 250 °C.

Según una realización no representada, la inyección puede realizarse en la parte superior 102 del reactor mediante una línea de inyección conectada a la derivación 152.

60

Según una realización particular, mostrada en la Figura 1, el efluente acuoso se inyecta en el reactor 100 mediante una varilla de inyección (también denominada tubo de inyección o tubo de inmersión). La varilla de inyección forma la entrada 111 de efluente acuoso. El efluente a tratar llega a través del tubo de la varilla de inyección 111 al fondo del reactor, sube a lo largo del tubo y sale por la parte superior del tubo, en la zona de reacción 110 del reactor 100, donde el agua es supercrítica.

65

La varilla de inyección 111 es preferentemente cilíndrica y está centrada axialmente en el reactor. El diámetro de la varilla de inyección 111 es inferior al diámetro del cuerpo principal del reactor 100. Su diámetro puede ser del orden de unos pocos milímetros, o de unos pocos centímetros, dependiendo del tamaño del reactor y/o del caudal deseado.

La varilla de inyección 111 está fabricada de un material resistente a las tensiones químicas (materia a tratar) y térmicas (debe permanecer rígida con la temperatura).

Según otra realización particular, representada en la figura 2, el efluente a tratar se inyecta directamente por la parte superior del reactor desde la línea de inyección, sin subir por un tubo de inyección. La entrada de efluente acuoso 111 está situada en la pared de la parte superior 110 del reactor 100, por ejemplo, en la pared lateral 101.

El caudal se puede regular automáticamente, por ejemplo, controlado mediante un caudalímetro, entre 0,5 y 10 kg/h.

Cuando la materia orgánica se inyecta en la parte superior 110 del reactor 100, la materia orgánica se gasifica y produce una mezcla compuesta principalmente por CO_2 y CH_4 y/o H_2 .

La fracción mineral del efluente precipita en la zona caliente 110, que se encuentra en condiciones supercríticas, y es transportada por gravedad y/o por el flujo hacia la zona inferior de la parte inferior 120 del reactor 100. La parte inferior 120 del reactor está a la misma presión que la parte superior 110 pero está a una temperatura inferior a la temperatura crítica del agua. En la zona inferior fría de la parte inferior del reactor 120, las sales quedarán atrapadas y resolubilizadas.

Recuperación de gases:

Los gases formados durante la gasificación de la materia orgánica se evacuan al nivel de la zona superior de la parte inferior 120 del reactor 100 a través de la salida 121 de la mezcla de agua/gas. Esta zona es adyacente a la parte superior y está a una temperatura superior a la temperatura crítica (superior a 374°C) pero que puede ser inferior a la temperatura de la parte superior del reactor 100. Los gases se evacuan en forma de una mezcla supercrítica de agua/gas.

Según una realización particular no mostrada, la línea de salida L2 comprende un intercambiador de calor para enfriar la mezcla gaseosa antes del separador 300. La mezcla gaseosa así enfriada permite obtener una fase líquida compuesta esencialmente de agua condensada y de una fase gaseosa no condensable.

Los gases no condensables formados pueden ser H_2 , CH_4 , CO_2 , CO e hidrocarburos como C_2H_6 , C_2H_4 , o incluso C_3H_8 .

La mezcla agua/gas que sale del reactor puede contener un bajo contenido de sales minerales. Este contenido es significativamente inferior al contenido de sales minerales en la entrada del reactor. La reducción del contenido de sal puede alcanzar hasta el 90 % en peso. Preferentemente este es al menos un 80 % en peso. La fase acuosa a la salida queda así limpia (al menos en un 80 %) de su fracción mineral.

Se pueden usar uno o más separadores 300, 310 para separar los gases salientes. Por ejemplo, el CO_2 se puede separar de otros gases recuperables. Por ejemplo, se pueden usar dos separadores diferentes 300, 310. El dispositivo puede incluir dos separadores en serie, un separador de alta presión 300 y un separador de baja presión 310 preferentemente para CO_2 .

El separador de alta presión 300 está a la misma presión que el reactor 100 pero está a temperatura ambiente (típicamente alrededor de $20-25^\circ\text{C}$). Por ejemplo, los gases H_2 o CH_4 se separan y evacuan del sistema a través de la parte superior del separador 300 a través del elemento 501. La fase líquida que comprende CO_2 y el agua se expande y se envía al separador de baja presión 310 a través del elemento 502. El separador de baja presión 310 está, por ejemplo, regulado a 0,5 MPa. En este separador, el CO_2 se vuelve gaseoso y se separa del agua. El agua se evacua desde el fondo del separador 310 y el CO_2 sale por la parte superior del separador 310.

Evacuación de la materia mineral:

La materia mineral se evacua en forma de salmuera (mezcla de agua + sales disueltas) a un tanque de recuperación 400 a través de la salida de líquido 122.

La evacuación se realiza en la zona inferior de la parte inferior 120, por ejemplo, a través de una derivación colocada en la pared del reactor o en el fondo del reactor.

El sistema de extracción puede incluir un elemento para enfriar la salmuera (hasta 40 °C como máximo) y luego expandirla a presión atmosférica.

5 Se puede colocar una válvula 503, aguas abajo del sistema de expansión, para drenar el líquido que luego se recoge en un tanque dedicado 400.

El vaciado se puede realizar de forma continua o a intervalos regulares durante el funcionamiento continuo del proceso o después de una campaña de tratamiento.

10 La parte inferior 120 del reactor 100 está dimensionada para contener la carga mineral acumulada entre dos intervalos de purga de sal. El tamaño de la parte inferior 120 del reactor 100 será dimensionado por los expertos en la técnica de manera que las sales estén a una concentración tal que sean solubles en agua, es decir a una concentración inferior a su límite de solubilidad en agua, para una temperatura igual a la de la parte inferior 120 del reactor 100.

15 El dispositivo de gasificación también puede incluir un soporte catalítico (níquel o rutenio, por ejemplo) para aumentar los rendimientos de conversión.

20 El dispositivo de gasificación también puede incluir equipos e instrumentos para regular automáticamente la presión del reactor hasta 40,0 MPa o más, y para asegurar la despresurización del flujo saliente, para una presión aguas abajo que oscila, por ejemplo, entre 0,1 y 0,5 MPa absoluta.

El dispositivo también puede incluir dispositivos de seguridad, como por ejemplo válvulas.

25 El dispositivo también puede incluir como equipo de regulación válvulas de ajuste 501 o descargadores para asegurar la regulación de la presión dentro del reactor.

El dispositivo también puede incluir válvulas de cierre (con referencias 500 a 506) para abrir/cerrar las líneas de reactivo o producto.

30 Se puede utilizar un chasis, no mostrado, para soportar el conjunto.

A continuación, describiremos, con más detalle, una realización particular del proceso de gasificación en medio supercrítico de un efluente acuoso que contiene una materia orgánica y una materia mineral. El proceso incluye los siguientes pasos:

- suministrar un reactor de reacción 100 como se definió anteriormente,
- llenar el tanque de almacenamiento de la materia a tratar 200 con el efluente a tratar,
- llenar el tanque de agua 210, preferiblemente con agua desmineralizada,
- 40 - aumentar la presión del reactor 100 con agua, gracias a los sistemas de bombeo aguas arriba del reactor y regulación de presión aguas abajo,
- calentar la parte superior 110 del reactor 100, para tener agua a una temperatura superior a 374 °C, por ejemplo, en el intervalo de 400 °C a 800 °C,
- enfriar la parte inferior 120 del reactor 100, para tener agua líquida en la zona inferior a una temperatura inferior a 374 °C,
- 45 - lograr las condiciones de funcionamiento (flujo, presión y temperatura),
- cerrar la línea conectada al tanque de agua,
- abrir la línea conectada al tanque de almacenamiento 200 que contiene el efluente a tratar, para inyectarlo en el reactor 100 y realizar la reacción de gasificación (los gases formados durante la reacción de gasificación en la parte superior, se mezclan con el agua supercrítica para formar sólo una fase homogénea;
- 50 las sales presentes en el efluente se vuelven insolubles, precipitan y caen por gravedad hacia el fondo del reactor, en la parte inferior enfriada 120, lo que conduce a la resolubilización de las sales en la zona inferior de la parte inferior 120 del reactor 100),
- evacuar los gases formados en mezcla en el agua supercrítica a través de la línea 2, después del enfriamiento, en forma de solución (mezcla de gas y agua) hacia la zona de separación,
- 55 - extraer la salmuera a través de la salida de líquido al tanque de recuperación 400.

El tiempo de residencia en el reactor 100 se mantiene ventajosamente hasta el estado estacionario. El estado estacionario se puede determinar mediante análisis en tiempo real de los gases formados.

60 Ejemplos ilustrativos y no limitativos de una realización:

Los primeros resultados se obtuvieron con una mezcla compuesta por etanol (10 % en peso) y carbonatos de sodio (22 g/l de sodio) para simular la composición de un efluente a tratar. El caudal es de 5 kg/h y la presión dentro del reactor 100 es de 28 MPa. La composición en volumen de la mezcla de gases a la salida es la

siguiente: 50 % de H₂, 25 % de CH₄ y 25 % de CO₂. La reacción general es: $C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CO_2 + CH_4 + H_2$.

5 El rendimiento gaseoso de materia orgánica es del 83 %. Este es próximo al 100 % para un caudal de 3 kg/h de etanol al 10 % en peso (es decir, un caudal de 300 g/h de etanol puro).

Los resultados obtenidos muestran la viabilidad del proceso de gasificación sin observar acumulación alguna de sales inorgánicas en la línea de salida del reactor L2.

10 En el siguiente ejemplo se recuperó licor negro, un residuo de la industria papelera. El licor negro contiene 18,5 % de materia seca (lignina de abeto, hemicelulosa), 26 g/l de sodio. El caudal es de 1,4 a 3,5 kg/h.

15 La temperatura de la parte superior 110 del reactor 100 está entre 500 °C y 600 °C. La presión dentro del reactor es de 25,6 MPa.

La composición en volumen de la mezcla de gases que sale del reactor es: 40±5 % de H₂, 30±2 % de CH₄ y 25±5 % de CO₂.

20 El proceso de gasificación permitió transformar el 89 % de la materia orgánica en gas, evitando los problemas de bloqueo del reactor por sales inorgánicas.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para la gasificación en medio supercrítico de un efluente acuoso que contiene una materia orgánica y una materia mineral, el dispositivo que comprende:
 - un reactor (100) que comprende un cuerpo principal configurado para llenarse con agua,
 - medios de regulación de presión para poner el cuerpo principal del reactor (100) a una presión superior o igual a 22,1 MPa,
 - medios de calentamiento (112) configurados para calentar una parte superior (110) del reactor (100) a una temperatura que oscila entre 400 °C y 800 °C, para tener agua en estado supercrítico,
 - una entrada para el efluente acuoso que conduce a la parte superior (110) del reactor (100), para transformar la materia orgánica del efluente acuoso en gas,
 - medios de enfriamiento (123), dispuestos alrededor del cuerpo principal del reactor (100), configurados para enfriar una parte inferior (120) del reactor (100), enfriándose la parte inferior (120) del reactor según un gradiente térmico que oscila entre una primera temperatura inferior o igual a la de la parte superior (110) del reactor (100) y superior o igual a 374 °C para tener agua en estado supercrítico a una segunda temperatura inferior a 374 °C, para tener agua en estado líquido y solubilizar la materia mineral,
 - una salida de una mezcla de agua/gas (121), situada al nivel de la parte inferior (120) del reactor (100) a una temperatura inferior o igual a la de la parte superior (110) del reactor y superior o igual a 374 °C para tener agua en estado supercrítico,
 - una salida de líquido (122), situada al nivel de la parte inferior (120) del reactor (100), enfriada a una temperatura inferior a 374 °C para evacuar del reactor (100) una salmuera que contiene la materia mineral solubilizada y agua en estado líquido,
 siendo la parte superior (110) y la parte inferior (120) del reactor (100) tubulares y dispuestas coaxialmente.
2. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque la parte inferior (120) comprende una zona inferior y una zona superior, separadas por una zona central, y porque el dispositivo comprende medios de guía (124) entre la parte superior (110) y la parte inferior (120) del reactor (100), de manera que el gas y la materia mineral lleguen a la parte inferior (120) del reactor (100) al nivel de la zona central, configurada para estar a una temperatura que oscila de 250 °C a 500 °C.
3. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la salida de la mezcla de agua/gas (121) está conectada a un sistema de separación de alta presión (300), estando conectado preferiblemente el sistema de separación de alta presión (300) a un sistema de separación de baja presión (310).
4. Dispositivo según la reivindicación 3, caracterizado porque entre la salida de la mezcla agua/gas (121) y el sistema de separación de alta presión (300) está dispuesto un intercambiador de calor.
5. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactor (100) comprende una varilla de inyección (111) que atraviesa la parte inferior (120) del reactor (100) y conduce a la parte superior (110) del reactor (100) para inyectar el efluente acuoso en la parte superior (110) del reactor (100).
6. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque está desprovisto de medios de agitación.
7. Proceso de gasificación en medio supercrítico de un efluente acuoso que contiene una materia orgánica y una materia mineral, el proceso que comprende los siguientes pasos sucesivos:
 - a) suministrar un dispositivo tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, estando el reactor (100) lleno de agua, a una presión superior o igual a 22,1 MPa,
 - b) calentar la parte superior (110) del reactor (100), a una temperatura que oscila entre 400 °C y 800 °C, para tener agua supercrítica y,
 - c) enfriar la parte inferior (120) del reactor (100), para tener, en la parte inferior (120) del reactor (100), un gradiente térmico que va desde una primera temperatura inferior o igual a la de la parte superior (110) del reactor (100) y superior o igual a 374 °C para tener agua en estado supercrítico a una segunda temperatura inferior a 374 °C, para tener agua en estado líquido y solubilizar la materia mineral, al nivel de la salida del líquido (122),
 - d) inyectar el efluente acuoso en la parte superior (110) del reactor (100), para gasificar la materia orgánica, precipitando la materia mineral en la parte superior (110) del reactor (100) y cayendo por gravedad en la parte inferior (120) del reactor (100), donde se resolubiliza para formar una salmuera,
 - e) recuperar gas a través de la salida de la mezcla agua/gas (121).

8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque el método comprende un paso adicional en el que se evacua la salmuera a través de la salida de líquido (122).
- 5 9. Método según una de las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque durante la etapa b), la parte superior (110) se calienta a una temperatura que oscila entre 500 °C y 700 °C, y preferiblemente entre 600 °C y 700 °C.
- 10 10. Método según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque durante la etapa b), la parte inferior (120) del reactor se enfría al nivel de la salida de líquido (122) a una temperatura inferior a 350 °C, y preferiblemente inferior a 250 °C, por ejemplo, a una temperatura de 20 °C a 250°C.
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque el reactor (100) comprende un catalizador.
- 15 12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado porque se inyecta un oxidante, tal como aire u oxígeno, en la parte superior (110) del reactor (100) para realizar una reacción de oxidación hidrotermal al menos parcial de la materia orgánica en el efluente acuoso.
- 20 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque la gasificación se realiza sin catalizador, sin oxidante y sin agente precipitante.
14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, caracterizado porque la salida de la mezcla agua/gas (121) está conectada a un sistema de separación, para separar el agua del gas, y porque el agua se recupera en la salida del sistema de separación para ser reinyectada en el reactor mezclada con el efluente acuoso.
- 25 15. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14, caracterizado porque la salida de la mezcla agua/gas (121) está conectada a un intercambiador de calor y porque el calor recuperado del intercambiador de calor se utiliza para calentar el efluente acuoso a una temperatura máxima de 350 °C y preferiblemente a una temperatura máxima de 250 °C.
- 30 16. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15, caracterizado porque el efluente acuoso comprende del 75 % al 95% en peso de agua, del 5 % al 25 % en peso de materia orgánica y hasta 30 g/l de materia mineral.
- 35 17. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 16, caracterizado porque la viscosidad del efluente acuoso oscila entre 1 y 1000 mPa.s y/o la densidad del efluente oscila entre 0,8 y 1,5 g/cm³ y preferiblemente de 0,8 a 1,3 g/cm³.
- 40 18. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 17, caracterizado porque el efluente acuoso es un lodo de depuradoras, un licor negro, una solución que comprende algas, vinazas o un residuo de la industria alimentaria como el lactosuero.

FIGURA 1

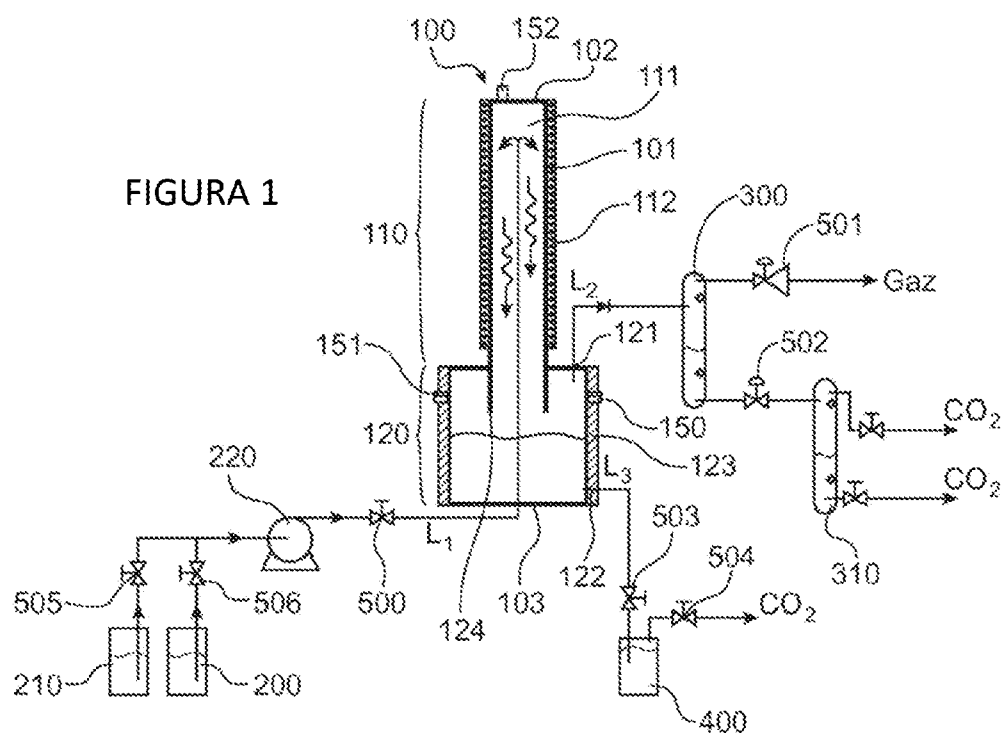


FIGURA 2

