

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 955 658**

51 Int. Cl.:

C02F 11/10 (2006.01)

C10J 3/18 (2006.01)

C02F 11/12 (2009.01)

C02F 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2019 PCT/NO2019/050154**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2020 WO20017979**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2019 E 19755449 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 3823934**

54 Título: **Pirólisis y gasificación asistida por microondas**

30 Prioridad:

20.07.2018 NO 20181008

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

05.12.2023

73 Titular/es:

**PROTOTECH AS (100.0%)
Fantoftvegen 38, P.O. Box 6034, Postterminalen
5892 Bergen, NO**

72 Inventor/es:

**VIK, ARILD y
ILEA, CRINA SILVIA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 955 658 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

Pirólisis y gasificación asistida por microondas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método y un sistema para convertir un lodo acuoso que contiene sal.

10 **Antecedentes de la invención.**

10 La industria de la acuicultura está en continuo crecimiento con enormes beneficios económicos. Actualmente, los peces se pueden criar hasta la captura en diferentes tipos de granjas de jaulas, por ejemplo, jaulas abiertas colocadas directamente en el agua o "cultivo en alta mar" cuando las jaulas se colocan directamente en el agua de mar. Otra alternativa son los sistemas acuícolas de recirculación (RAS, por sus siglas en inglés) que comprenden una serie de tanques de cultivo y donde el agua se controla y se hace recircular de forma continua. Por lo tanto, las piscifactorías pueden estar ubicadas en diferentes áreas en tierra o en el mar, en ocasiones con conexiones aisladas y fuera de la red.

20 La industria de la piscicultura también se enfrenta a diferentes desafíos, tales como la interacción peces escapados/genética, contaminación y vertidos, enfermedades y parásitos, uso de las áreas costeras, alimentación/recursos de alimentación. Por lo tanto, últimamente, se han desarrollado diferentes conceptos de granjas de jaulas cerradas con muchos beneficios positivos, tales como evitar que los peces se escapen, evitar los problemas de piojos de los peces, menos medicamentos y antibióticos, pero además que el lodo de pescado ya no llegará al fondo del mar. Cerrar las jaulas de las piscifactorías representa una buena medida ambiental, pero también traerá nuevos desafíos que deben resolverse, por ejemplo, enormes cantidades de lodos que se recogerán del fondo de las piscifactorías cerradas, se bombearán y se transportarán por tierra. Este lodo posee un tremendo potencial para generar energía pero también es una valiosa fuente de nitrógeno (N), fósforo (P), metales pesados (Cd, Pb, Hg, Ni, Zn, Cu, Cr), sal (ClNa), y otros minerales que hasta el momento no se han explotado/recuperado. Otro desafío para una piscifactoría de jaulas cerradas es que deben proporcionarse grandes cantidades de oxígeno a los peces con el fin de mantener la salud y el bienestar de los peces. Esto tiene un coste significativo en caso de que el oxígeno se adquiera de diferentes productores comerciales.

35 Por ejemplo, si la industria de la piscicultura lograra recoger y reutilizar todo el lodo de 1 millón de toneladas de salmón/año para producir bio-gas, entonces podrían producirse 70-190 millones de m³ metano, equivalentes a 0,7-2 TWh de energía. Como comparación, de acuerdo con las estadísticas de Noruega, en 2009, el área de Bergen con una población de 252.051 habitantes, utilizó en total 2,0334 TWh de energía. De acuerdo con la Dirección de Pesca, en marzo de 2018, la producción total de pescado en Noruega fue de 728.531 toneladas, de las cuales 103.788 toneladas se encuentran en el área de Hordaland. De acuerdo con Milostatus, 780 toneladas de pescado generarán tantos desechos en forma de lodo como 11.780 habitantes. Por lo tanto, la producción de pescado total en Noruega puede generar desechos en forma de lodo como 13-14 millones de habitantes (aproximadamente 3 veces la población de Noruega); pero, si se recoge y se reutiliza, puede generar hasta 6,7 millones de Nm³ de metano o 65 GWh/año. La industria de la acuicultura tiene como objetivo aumentar su producción por un factor de 5, hasta 2050, conduciendo a una producción potencial de metano de 580 millones de Nm³ o 5,7 TWh/año.

45 Las diferentes soluciones para la manipulación del lodo que se han propuesto hasta ahora tienen como objetivo filtrar, deshidratar y/o secar el lodo hasta un 95-98 % de sólidos totales. Posteriormente, los gránulos secos se suministran a una planta de recuperación de desechos (por ejemplo, en Dinamarca, Suecia) para producir bio-gas o a diferentes líneas de producción para ser utilizados como "combustible verde", por ejemplo, de cemento. Una fábrica de cemento tiene una capacidad para quemar hasta 12.000 toneladas de lodo seco (Fiskeslam som brensel - Tom Berntsen, HeidelbergCement <http://tekset.no/wp-content/uploads/2017/02/14-Berntsen.pdf>). De todos modos, estas soluciones vienen con un coste de transporte significativo y consecuencias ambientales. Además, al incinerar y/o quemar los gránulos de lodo seco, se desperdician todos los componentes valiosos aún presentes.

55 Otra tecnología de recuperación de desechos utilizada a gran escala para producir bio-gas y fertilizantes es la digestión anaeróbica. El número de plantas de recuperación de digestores anaeróbicos sigue aumentando, ya que usan principalmente desechos mixtos de aguas residuales, madera, plantas, etc. En lo que respecta al lodo de pescado, la tecnología de digestión anaeróbica podría usarse solamente para el lodo generados por las piscifactorías en tierra, el denominado lodo de peces de agua dulce. Los desafíos en este caso son que en una planta de digestores anaeróbicos la producción de bio-gas es bastante lenta (se requieren hasta 20-30 días para producir el bio-gas), las plantas son bastante caras y requieren una gran área de terreno alrededor de las unidades necesarias, por ejemplo, digestores, depósitos, colectores. Por lo tanto, se requieren nuevas tecnologías para la manipulación de este gran volumen de desechos generados.

65 Cuando se trata del lodo generado por una piscifactoría marina o RAS, que usa una mezcla de agua dulce con agua de mar, hay sal presente en el lodo. Esta sal destruye los medios/bacterias dentro de la unidad de digestión anaeróbica. Por lo tanto, para este tipo específico de lodo, la tecnología de digestión anaerobia solamente puede usarse si el lodo

se desaliniza (mediante el uso de grandes cantidades de agua dulce), se deshidrata y/o se seca (mediante el uso de grandes cantidades de energía). Dependiendo de los fabricantes de digestores, el nivel de sal debe reducirse al 1 % (ENSPAR Biogas, www.enspar.de) y al 25 % (Schmack Biogas, www.schmack-biogas.com).

5 Divulgación del estado de la técnica.

El documento US6398921 describe un proceso para gasificar materia orgánica sólida a partir de lodo de aguas residuales que implica la deshidratación del lodo hasta un contenido de sólidos de al menos el 35 % en peso usando una combinación de centrifugación, intercambio de calor por microondas y separación por prensa de tornillo. Después, los sólidos desnaturalizados se pirolizan al menos parcialmente haciéndolos pasar a través de un tornillo sinfín inclinado y calentado. Después, los sólidos, los alquitranes y los gases de la pirólisis se gasifican mediante la exposición a un campo de microondas de alta intensidad. El método no puede usarse si el lodo contiene sal. "Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production" de Chungen Yin describe métodos para producir "biocombustibles líquidos" (resumen general) a partir de materia prima usando pirólisis. El documento GB2287471 se refiere a métodos para desechar acuoso mediante deshidratación y después hacer pasar el lodo a un reactor con una fuente de plasma, donde se convierte en gas y un lodo. Menendez J A *et al.*: "Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (MWDPG) of sewage sludge: Vitrification of the solid residue", El documento XP027671839, describe un proceso de tratamiento de lodos residuales que comprende someter una muestra del material a altas temperaturas en un horno de cavidad microondas de modo único.

Objetos de la presente invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método y un sistema que pueda tratar lodos que contienen sal. El método y el sistema de la invención se realizan en un proceso compacto y rápido, en donde la composición de los productos puede controlarse mediante la temperatura de reacción y la cinética de reacción mediante el control de la intensidad de microondas. El método y el sistema también pueden usarse para el tratamiento de lodo que tienen poca o ninguna cantidad de sal.

Sumario de la invención

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un método para convertir de forma continua un lodo acuoso que contiene sal en gases y un residuo sólido, en donde el método comprende;

- el lodo acuoso que contiene sal se deshidrata hasta un contenido de agua del 20-60 % (peso/peso); y, después de eso;
- el lodo deshidratado se calienta a una temperatura de 500 °C a 1000 °C mediante radiación de microondas, en donde la radiación de microondas genera calor y vapor,
- pirolizar parcial o totalmente el lodo deshidratado para producir productos de pirólisis, en donde los productos de pirólisis, entre otros, son CO (g), CH₄(g) y H₂ (g), CHO (aceite) y C(s)
- gasificar los productos de pirólisis, en donde, entre otras cosas, el C (s) y el CHO (aceite) se gasifican a CO(g) y H₂(g), en donde la pirólisis y la gasificación potenciadas por microondas tienen lugar simultáneamente en un reactor.

En una realización preferida, el lodo deshidratado se expone anóxicamente a una temperatura en el intervalo de 500 °C a 700 °C.

En una realización preferida, el lodo deshidratado se expone anóxicamente a una temperatura en el intervalo de 500 °C a 600 °C.

En una realización preferida, el lodo deshidratado se expone anóxicamente a una temperatura en el intervalo de 600 °C a 700 °C.

En una realización preferida, la exposición anóxica en la reacción se obtiene añadiendo un gas inerte al reactor.

En una realización preferida, se mantiene una temperatura de reacción de 500 °C a 700 °C sin refrigeración externa del reactor.

En una realización preferida, se mantiene una temperatura de reacción de 500 °C a 600 °C sin refrigeración externa del reactor.

En una realización preferida, se mantiene una temperatura de reacción de 600 °C a 700 °C sin refrigeración externa del reactor.

En una realización preferida, los productos de pirólisis, entre otros C (s), H₂ (g) y CHO (aceite) se gasifican totalmente a CO(g) y H₂(g).

ES 2 955 658 T3

- En una realización preferida, la radiación de microondas genera el vapor para la reacción de gasificación calentando el agua en el lodo acuoso que contiene sal.
- 5 En una realización preferida, se usa un absorbente de radiación de microondas (catalizador) para absorber la radiación de microondas.
- En una realización preferida, el absorbente de radiación de microondas se produce durante la pirólisis del lodo.
- 10 En una realización preferida, el absorbente de radiación de microondas es el carbono producido durante la pirólisis del lodo.
- En una realización preferida, el lodo acuoso que contiene sal se deshidrata hasta un contenido de agua del 30-40 % (peso/peso).
- 15 En una realización preferida, las etapas del método se realizan en un reactor de una sola etapa.
- En realizaciones preferidas, el lodo deshidratado que contiene sal se alimenta de forma continua al reactor (100), y en donde se aplica al lodo una radiación de microondas que tiene una densidad de campo de 0,5 - 5 kW/l, más preferentemente 0,8-2 kW/l y, mucho más preferentemente aproximadamente 1 kW/l, y en donde el lodo deshidratado se expone anóxicamente a una temperatura en el intervalo de 500 °C a 600 °C, con el fin de pirolizar y gasificar parcial o totalmente el lodo a gases y residuo de carbón.
- 20 En una realización preferida, los gases y el residuo de carbón se separan y se recogen.
- 25 En una realización preferida, el lodo acuoso que contiene sal se añade al reactor, y el gas y el residuo de carbón se recogen del reactor de forma continua.
- En una realización preferida, la gasificación se realiza en ausencia de oxígeno.
- 30 En una realización preferida, el lodo acuoso que contiene sal es de una piscifactoría.
- En una realización preferida, el lodo acuoso que contiene sal es de una piscifactoría RAS.
- 35 En una realización preferida, el lodo acuoso que contiene sal es de una piscifactoría marina.
- En una realización preferida, el lodo acuoso que contiene sal contiene sal en una concentración de 10-100 g/kg, más preferentemente 15-50 g/kg y, más preferentemente, 20-40 g/kg y, mucho más preferentemente, 30-40 g/kg.
- 40 En una realización preferida, el lodo acuoso que contiene sal contiene sal en una concentración de 31 g/kg, a 38 g/kg.
- En una realización preferida, el lodo acuoso que contiene sal contiene Na⁺ en una concentración de 10-200 g/kg, más preferentemente 20-100 g/kg y, más preferentemente, 30-60 g/kg.
- 45 En una realización preferida, el lodo acuoso que contiene sal contiene Cl⁻ en una concentración de 50-300 mg/g, más preferentemente 75-200 mg/g y, más preferentemente, 90-150 mg/g.
- En una realización preferida, el lodo deshidratado se calienta a 500 °C a 600 °C mediante radiación de microondas.
- 50 En una realización preferida, la temperatura de calentamiento del lodo deshidratado se regula a una temperatura más baja con el fin de potenciar la fracción de metano en la mezcla de gases producida.
- En una realización preferida, el reactor aumenta la temperatura a través del reactor, con el fin de producir gas de baja presión de vapor de sal a temperaturas bajas y el resto a mayor temperatura, a volumen de gas bajo, para obtener una conversión completa.
- 55 En una realización preferida, el vapor en la primera parte del reactor puede pasar por alto la zona de pirólisis y dirigirse a la zona de gasificación con el fin de controlar los productos de reacción.
- 60 En una realización preferida, el gas producido puede calentarse adicionalmente desde la zona de reacción hasta el absorbente con el fin de evitar la condensación descontrolada.
- Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un sistema para manipular un lodo acuoso que contiene sal que se alimenta de forma continua al sistema, comprendiendo el sistema
- 65 - un reactor (100) que comprende;
- un generador de microondas que genera microondas tiene una intensidad de campo de 0,5 - 5 kW/l, más

preferentemente 0,8-2 kW/l y, mucho más preferentemente, aproximadamente 1 kW/l, y aplica la radiación de microondas al lodo añadido al reactor (100), y

- una zona de pirólisis dentro de la cual el lodo se piroliza anaerómicamente durante su uso, y
- una zona de gasificación dentro de la cual los productos de pirólisis se gasifican durante su uso, y una unidad de secado corriente arriba del reactor.

En una realización preferida, el sistema comprende un separador de gas/sólido.

En una realización preferida, el sistema comprende una unidad de limpieza de gas corriente abajo del reactor capaz de limpiar el gas húmedo recibido del reactor.

En una realización preferida, el sistema comprende una celda de combustible que convierte ese gas producido por el reactor en calor, CO₂ y agua.

En una realización preferida, la celda de combustible es una SOFC (celda de combustible de óxido sólido, por sus siglas en inglés).

En una realización preferida, el calor generado por la celda de combustible se alimenta a la unidad de secado.

Descripción de los diagramas

Se describirán a continuación realizaciones de la presente invención, a modo de ejemplo solamente, con referencia a los siguientes diagramas en donde:

La Figura 1 muestra un diagrama esquemático del concepto de pirólisis y gasificación asistida por microondas (MAP-G, por sus siglas en inglés) de un lodo acuoso.

La Figura 2 muestra los análisis por TG/ATD de una muestra de lodo de...

La Figura 3 muestra los espectros de DRX: gráfico superior - lodo de pescado crudo; gráfico medio - lodo de pescado tratado a 1200 °C; gráfico inferior - lodo de pescado tratado a 1300 °C.

La Figura 4 muestra una prueba de concepto del reactor MAP-G (dos imágenes superiores); tubo de muestra de cuarzo con muestra antes del tratamiento (imagen inferior)

La Figura 5 muestra el DTI de la configuración de ensayo

Figura 6. Muestra de lodo de pescado después de la pirólisis/gasificación por MO y después de retirarla del tubo de cuarzo

La Figura 7 muestra la temperatura medida dentro de la muestra durante el ensayo de pirólisis/gasificación el 16/03/2018

La Figura 8 muestra la producción de gases durante el ensayo de pirólisis/gasificación el 16/03/2018

Descripción de realizaciones preferidas de la invención

Los presentes inventores han demostrado que el lodo que contiene sal puede tratarse y convertirse en residuo de carbón y gases mediante una combinación de pirólisis y gasificación, y en donde las reacciones de pirólisis y gasificación son asistidas con radiación de microondas.

Pirólisis y gasificación asistida por microondas (MAP-G)

El lodo generado por una piscifactoría cerrada por lo general contienen desechos de alimentos para peces, heces, nutrientes, agua y en el caso de una piscifactoría marina, sal. Los desechos generados por los subproductos de los criaderos, por ejemplo, huesos, piel, tripas, pueden reciclarse y no se consideran en el presente documento en el contexto de la presente invención. Sin embargo, también puede tratarse un lodo que contenga restos de pescado y subproductos de pescado mediante el método de acuerdo con la invención.

La pirólisis representa una descomposición termoquímica de diferentes materiales orgánicos a temperaturas elevadas y en ausencia de oxígeno. Durante la pirólisis, los desechos orgánicos se descomponen en gas, alquitrán y un residuo de carbón - reacción 1, véase a continuación. La pirólisis se considera una alternativa a la producción de bio-gas a través de la tecnología de digestores anaeróbicos y proporciona una pirólisis rápida que se produce durante un tiempo de residencia corto.

Los cálculos preliminares de los presentes inventores de una tecnología de pirólisis y gasificación asistida por

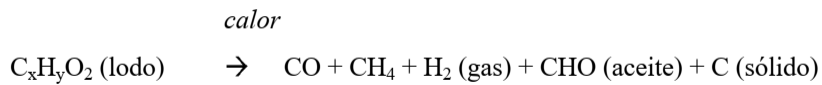
microondas (MAP-G) muestran que este método proporcionará de 2 a 3 veces más energía que la vía alternativa del digestor anaeróbico.

5 La gasificación es un proceso endotérmico, lo que significa que se requiere calor. Los alquitranes (fracciones de gas+aceite) por lo general se recogen y se queman como combustible para producir energía. El calor generado se convierte en electricidad en una turbina o cualquier otro motor térmico.

10 La alternativa propuesta para los alquitranes producidos usa el hidrógeno ya producido (en la reacción de pirólisis) y el vapor para potenciar la producción de bio-gas - reacción 2; mientras que el bio residuo de carbón sólido también se gasificará adicionalmente usando vapor en bio-gas - reacción 3.

Las presentes reacciones durante los procesos de pirólisis y gasificación son las siguientes:

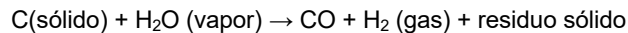
15 Reacción 1 - Reacción de pirólisis



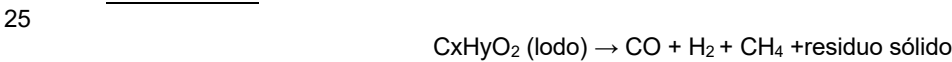
Reacción 2 - Reacción de gasificación



Reacción 3 - Reacción de gasificación



Reacción total



30 Los presentes inventores usarán energía de microondas como fuente de energía para los procesos de pirólisis y gasificación debido al suministro de calor muy rápido. Se necesitan unos segundos para alcanzar los 1000 °C.

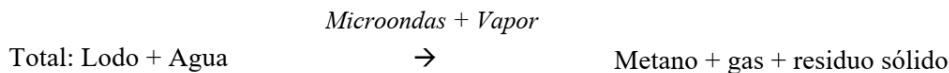
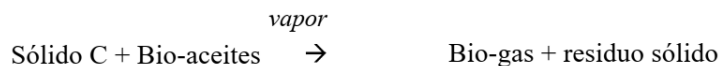
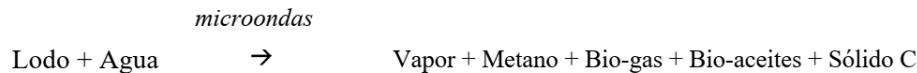
Se conoce el uso de carbono como catalizador para absorber la radiación de microondas. La tecnología hasta ahora es que hay que añadir carbono activo y mezclarlo con el desecho que se va a descomponer térmicamente en la etapa de pirólisis.

35 En el método de acuerdo con la invención, los presentes inventores no añadirán carbono, pero el carbono que se producirá durante la pirólisis comenzará a absorber la radiación de microondas inmediatamente y continuará calentándose a sí mismo y al entorno y, por lo tanto, mantendrá los procesos de gasificación. Por lo tanto, al comienzo del proceso, el agua restante absorberá la radiación de microondas generando vapor e iniciando las reacciones de pirólisis que producen el carbono sólido y el gas a través de reacciones de pirólisis. El carbono sólido producido a través de la pirólisis es altamente reactivo y tomará el control; continuará absorbiendo la radiación de microondas y, por lo tanto, continuará calentándose a sí mismo y a los aceites producidos hasta que se completen todas las reacciones de gasificación (muy rápido). La absorción de la radiación de microondas por el agua y el Carbono ocurrirá de forma simultánea y continua puesto que el reactor se alimentará de forma continua con lodo de pescado: agua nueva que entra en el reactor en todo momento, vapor nuevo, carbono nuevo, aceites nuevos y gas nuevo. Todas estas reacciones y efectos están conectados entre sí y tienen lugar en círculo.

40

45

El mecanismo simplificado es el siguiente:



50 Ventajas: el carbono sólido obtenido a través de pirólisis es muy activo pero solamente durante un período corto. La solución propuesta no implicará ningún transporte adicional del carbono producido. En cambio, se usará

inmediatamente en el mismo reactor, es decir, un reactor de una sola etapa para pirólisis y gasificación.

Las microondas potencian la cinética de reacción, dando como resultado una conversión más rápida a temperaturas más bajas, denominada potenciación de la cinética de reacción asistida por microondas. Esto significa que para una aplicación práctica, compacta y rápida, el proceso puede operar a una temperatura más baja que para el calentamiento térmico puro para la pirólisis.

Si las reacciones se realizan a temperaturas altas, la sal se evaporará en el reactor y se condensará cuando se enfríe el gas de reacción. En un reactor que produce 100 kWh operado a 600 °C, aprox. 1 kg de sal se evaporará en un año. Esta pequeña cantidad de sal puede condensarse fácilmente en un absorbente, adsorbente o cámara de condensación. La sal condensada puede lavarse periódicamente enfriando a temperatura ambiente y lavando abundantemente con agua. Cuando se opera a 700 °C, 800 °C o 900 °C las cantidades de sal serán aprox. 30 kg, 350 kg y 2200 kg, respectivamente. Estas cantidades de sal requerirían costes operativos mayores y equipos más grandes.

El combustible en el gas producido consiste principalmente en metano, hidrógeno y monóxido de carbono. Se forma una fracción mayor de metano a temperaturas más bajas. El metano tiene un contenido volumétrico de energía más alto que el hidrógeno y el monóxido de carbono. El volumen más pequeño significa que se evaporará y transportará menos sal, y se necesitará menos energía y volumen para la compresión y el almacenamiento. Se requiere menos energía para producir metano que hidrógeno y monóxido de carbono, y la eficiencia es mayor cuando se usa en una celda de combustible. Como el uso de la potenciación de la cinética de reacción asistida por microondas permite que las reacciones tengan lugar a velocidades suficientemente altas a temperaturas más bajas, puede obtenerse una composición de gas más atractiva.

El proceso también puede ejecutarse a temperaturas crecientes a través del reactor, de manera que la mayor parte posible del gas se produzca con una baja presión de vapor de sal a temperaturas bajas y el resto a temperaturas más altas, pero volumen de gas bajo, para obtener una conversión completa.

El vapor generado en la primera parte del reactor puede pasar por alto la zona de pirólisis y dirigirse a la zona de gasificación con el fin de controlar los productos de reacción.

El gas puede calentarse adicionalmente desde la zona de reacción hasta el absorbente para evitar una condensación descontrolada.

Metano y gas como combustible para celdas de combustible:

Como se describe en la figura 1, el método de acuerdo con la presente invención proporciona un reactor de una sola etapa para descomponer térmicamente y gasificar de forma continua el lodo de pescado en gas y residuo de carbón mediante el uso de microondas como fuente de calor, denominado tecnología de pirólisis y gasificación asistida por microondas (MAP-G).

De acuerdo con el método de la invención, los sólidos contenidos en el lodo de pescado pueden descomponerse muy rápido (algunos segundos) a través del reactor de gasificación y pirólisis asistida por microondas (MAP-G) (100) de una sola etapa en gas y residuo sólido mientras viajan a lo largo del reactor (100). El diseño del reactor de una sola etapa puede ser vertical y, por lo tanto, la fuerza gravitatoria ayudará con una alimentación constante del reactor MAP-G (100), y por lo tanto, no se necesitará energía adicional para la unidad de alimentación. La invención también anticipa otros diseños de reactores, y la materia prima se puede bombear al reactor (100). La materia prima consistirá preferentemente en pequeños aglomerados de lodos que provienen directamente del separador ciclónico (no se muestra en la figura 1) y se secan en una unidad de secado (120) hasta un contenido de agua del 40-60 % antes de entrar al reactor MAP-G (100).

La energía y el calor necesarios para el secado y el precalentamiento del lodo pueden proporcionarse por cualquier medio. Sin embargo, el calor lo proporciona preferentemente la unidad de celda de combustible de alta temperatura (150). Este calor (preferentemente hasta 750 °C) puede recuperarse y reutilizarse para secar el lodo de pescado y formar vapor simultáneamente. El vapor producido será utilizado para las reacciones de gasificación y, por lo tanto, el vapor junto con el lodo (40-60 % de contenido de agua) entrará al reactor MAP-G (100) donde la pirólisis y la reacción de gasificación del vapor se realizarán simultáneamente para producir más vapor, carbono y gas húmedo. Por lo tanto, el reactor MAP-G (100) de pirólisis secará adicionalmente el lodo (40-60 % de agua) para producir más vapor, mientras que la reacción de pirólisis también tendrá lugar. El flujo de vapor proveniente de la unidad de secado (120) y el vapor producido dentro del reactor MAP-G (100) gasificarán simultáneamente los productos de pirólisis (residuo de carbón y aceites) en gas y residuo sólido. El objetivo es que todo el carbono producido y todos los aceites producidos se gasifiquen en un único reactor (100). Debido a la alimentación continua del reactor (100) el gas producido contendrá trazas de agua, denominado gas húmedo. Este gas húmedo se moverá a la parte de salida del reactor (100) en la parte inferior del reactor (100), debido a un aumento en la presión del gas, y se alimentará a una unidad de limpieza (180) de gases y desde aquí el gas seco y pobre se usará como combustible en el sistema de celdas de combustible (150). En la unidad de limpieza (180), se usarán diferentes absorbentes comerciales para retirar las trazas que están

presentes en el gas y que son perjudiciales para el sistema de la celda de combustible (por ejemplo, agua, Azufre, siloxanos, sal). Al final, a partir del sistema de celda de combustible (150) se producirá agua, corriente de CO₂, electricidad y calor y estos productos pueden capturarse y reutilizarse en otros procesos en el sitio.

- 5 Una de las principales ventajas de usar agua ya presente en el lodo como fuente de vapor para gasificar el residuo de carbón sólido es que el lodo no requerirá una etapa de deshidratación y/o secado como en otras tecnologías disponibles. En las tecnologías de la técnica anterior, se debe eliminar hasta el 95-98 % del agua antes del tratamiento. En cambio, de acuerdo con la presente invención, una retirada de agua de entre el 40 y el 60 % será suficiente. El agua restante proporcionará la cantidad necesaria de vapor para la gasificación de la fracción de residuo de carbono.
- 10 Por lo tanto, se ahorrará energía al no deshidratar y secar el lodo. Y, además, no se requiere ninguna corriente de agua externa adicional.

Al combinar la pirólisis y la gasificación con la ayuda de microondas al final de los procesos, se producirá principalmente bio-gas y pequeñas cantidades de residuos sólidos. El método proporciona la gasificación del residuo de carbón de carbono sólido producido tan rápido y tanto como sea posible, hasta que al final el residuo sólido restante contendrá principalmente fósforo, metales pesados, nitrógeno, sal y muy poca o ninguna cantidad de residuo de carbón. Si estos valiosos nutrientes y componentes se volatilizan y retiran del lodo de pescado dentro del reactor MAP-G, pueden usarse diferentes absorbentes comerciales para separar los nutrientes y componentes retirados del gas de combustión (a diferentes temperaturas).

20 Mediciones termogravimétricas (TG/ATD)

Los análisis por TG/ATD se realizaron tanto en aire como en atmósfera reducida (usando gas argón) en un lodo de pescado crudo/fresco generado por pescado de una unidad RAS. Los ensayos de las muestras de lodo de pescado fresco (véase la figura 5) muestran la evolución de la masa de la muestra mientras se calentaba en aire y atmósfera reducida, hasta 1400 °C utilizando una tasa de calentamiento de 5 °C/min. Los resultados muestran que ambas muestras están perdiendo la mayor parte de su masa debido a la evaporación del agua hasta los 130 °C. Para la muestra tratada en aire (Figura 2 - gráfico superior) el cambio de masa posterior tiene lugar entre 130 y 550 °C correspondiente a la oxidación de los compuestos orgánicos presentes en las muestras. Los dos picos a aproximadamente 300 °C y aproximadamente 460 °C ocurren durante la oxidación, probablemente correspondiente a la oxidación de compuestos orgánicos volátiles y carbono fijo, respectivamente. Después de 550 °C no se notan efectos importantes y la masa restante es principalmente constante. La masa se redujo hasta en un 98 %.

Para la muestra tratada en Argón (Figura 2 - gráfico inferior) el cambio de masa posterior tiene lugar entre 140 y 400 °C correspondiente a la descomposición térmica de los compuestos orgánicos presentes en las muestras. Los dos picos a aproximadamente 300 °C y aproximadamente 460 °C correspondientes a la oxidación de compuestos orgánicos volátiles y carbono fijo no están presentes. Después de 400 °C no se notan efectos importantes y la masa restante disminuye de forma continua debido a la eliminación de los gases de la muestra. La reducción de masa total fue de hasta el 98 %.

40 Análisis por DRX

Una muestra de pescado crudo/fresco de un lodo de pescado de una unidad RAS se investigó usando DRX. Además, se trataron térmicamente muestras similares de lodo de pescado en aire, hasta 1200 °C y 1300 °C, respectivamente (usando 200 °C/h como tasa de calentamiento y 2 h como meseta). Los espectros de DRX se muestran en la figura 3.

Para los espectros de DRX, la muestra de lodo de pescado fresco se secó a 104 °C durante 12 h antes de usarla en la DRX. Los espectros de la muestra de pescado crudo/fresco, véase la figura 3 - arriba, muestra solamente una fase amorfa, no se identificaron fases cristalinas, excepto NaCl (halita) que estaba presente en el lodo del agua de mar.

Los espectros de DRX de las muestras de lodo de pescado tratadas en aire a 1200 y 1300 °C, muestran respectivamente fases cristalinas similares, por ejemplo, merillita, hidroxilapatita, fosfato de hierro, calcio y sodio, forsterita, chopinita de periclasem. Las fases cristalinas que están presentes combinan elementos relevantes y útiles tales como Ca, Mg, Na, Fe, P que debe recuperarse del residuo restante.

55 Análisis elemental

Las muestras utilizadas para la DRX también se usaron para determinar los elementos que están presentes en las muestras. El límite de detección de DRX no puede identificar los niveles muy bajos de todos los elementos presentes en las muestras. El análisis elemental de las muestras se proporciona en la tabla a continuación en mg/kg.

ES 2 955 658 T3

Tabla 1
Análisis elemental de diferentes muestras de lodo de pescado

mg/kg			
	9i	10i	11i
Li	0,96	44,34	63,78
Be	0,02	0,09	0,06
B	45,57	99,51	76,48
Mg	2405,34	7168,15	7301,89
Al	209,37	1564,30	558,79
Si	737,11	382,23	122,39
P	11689,58	29308,96	27730,09
S	7289,20	0,00	0,00
Cl	7288355,64	4985551,10	4849588,29
K	831,11	139,28	56,55
Ca	33797,69	99003,50	96239,38
Sc	0,62	0,76	7,70
Ti	66,63	212,78	240,49
V	17,67	15,50	14,65
Cr	3,30	10,22	7,70
Mn	101,83	394,19	377,85
Fe	553,79	2502,44	1882,78
Co	0,33	1,30	0,94
Ni	4,27	13,10	7,87
Cu	7,39	4,57	2,04
Zn	179,08	311,26	69,05
Ga	0,26	1,41	0,79
Ge	0,20	0,11	0,13
As	28,76	73,49	93,96
Se	0,00	0,00	0,00
Br	121,21	29,00	26,13
Rb	0,72	0,43	0,13
Sr	203,85	636,02	592,22
Y	2,38	6,18	6,19
Zr	0,62	2,15	2,87
Nb	0,25	0,81	0,88
Mo	0,78	17,80	3,45
Ru	0,01	0,01	0,01
Rh	0,04	0,14	0,10
Pd	0,01	0,03	0,03
Ag	0,42	1,14	0,14
Cd	0,14	0,04	0,01
In	0,01	0,01	0,00
Sn	2,44	2,25	1,79
Sb	0,03	0,20	0,13
Te	0,00	0,01	0,00
I	0,44	0,03	0,01
Cs	0,01	0,01	0,00
Ba	7,02	39,85	48,67
La	0,67	19,12	5,23
Ce	0,87	3,15	29,19
Pr	0,12	0,43	0,40
Nd	0,46	1,63	1,45
Sm	0,11	0,38	036
Eu	0,04	0,12	0,12
Gd	0,22	0,69	11,54
Tb	0,04	0,11	0,12
Dy	0,26	0,78	0,77
Ho	0,06	0,16	0,17
Er	0,16	0,46	0,47
Tm	0,02	0,07	0,07
Yb	0,14	0,40	0,52
Lu	0,02	0,06	0,07
Hf	0,01	0,04	0,05
Ta	0,01	0,00	0,00

(continuación)

mg/kg			
	9i	10i	11i
W	0,06	1,19	0,20
Re	0,00	0,00	0,00
Os	0,00	0,00	0,00
Ir	0,00	0,00	0,00
Pt	0,00	0,01	0,01
Au	0,01	0,03	0,01
Hs	0,02	0,01	0,01
Tl	0,00	0,00	0,00
Pb	0,96	1,18	0,65
Bi	0,08	0,08	0,17
Th	0,50	1,71	1,66
U	1,11	1,95	2,82

El análisis elemental mostró que los niveles de Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, As, Br, Sr, Ba, Ce y Gd son dominantes mientras que los otros elementos están presentes en trazas.

5

Prueba de concepto - Configuración de ensayo

La prueba de concepto se realizó en un reactor discontinuo a escala de laboratorio mediante el uso de un horno de microondas comercial. El reactor se diseñó con el fin de potenciar la manipulación y la visibilidad de la muestra, para mejorar las capacidades de análisis de gases. El tubo de muestra fue un tubo de cuarzo, colocado dentro de un tubo de alúmina con un extremo cerrado dentro del volumen del horno. Este tubo de alúmina estaba penetrando la pared trasera del horno de microondas (véase la figura 4 - dos imágenes superiores).

10

El tubo de muestra de cuarzo interior (véase la figura 4 - imagen inferior) se conectó al tubo de alúmina exterior con una brida de acero. Las conexiones entre las bridas y los tubos se hicieron estancas a los gases con la ayuda de juntas tóricas Viton y pasta de silicona. El gas de barrido entraba en el tubo exterior y después era forzado a entrar en el tubo de cuarzo interior a través de la muestra y salir, donde se hizo pasar por una trampa de frío de condensación y por un espectrómetro de masas para el análisis en tiempo real de los gases. Se colocó un termopar de tipo K con unión aislada y cubierta de metal dentro de la muestra al comienzo de un ensayo junto con un tubo de metal delgado para poder inyectar agente de gasificación adicional en la muestra según se desee. Todas las piezas metálicas dentro y alrededor del volumen interior del horno se conectaron eléctricamente a tierra para evitar chispas. Toda la configuración se colocó dentro de una jaula metálica reflectante para evitar la fuga de radiación de microondas.

15

20

La configuración de ensayo (véase la Figura 5) proporciona el control de flujo másico sobre el flujo de gas de barrido, flujo de agente de gasificación (agua/CO₂). La mezcla del gas producido y el gas de barrido (argón) pasa a través de un tubo hacia la ventilación. Un espectrómetro de masas (HPR-20 de Hiden Analytical) muestrea de forma continua el gas del tubo de escape, controlando la composición de gas en tiempo real.

25

La temperatura de la muestra y la temperatura del horno se miden con un termopar de tipo K aislado delgado. Todo el control y la adquisición de datos se realizan en el software LabView a través de los módulos de E/S CompactRio de National Instruments. La salida del magnetrón del horno se controla externamente encendiéndolo y apagándolo (potencia máxima/potencia cero) mediante la lectura de la temperatura de la muestra y un interruptor de relé. La potencia máxima de salida del magnetrón es de 700 W.

30

Procedimiento de ensayo

35

El lodo de pescado procedente de la piscifactoría RAS tiene un contenido de sólidos variable y, por lo tanto, los presentes inventores estuvieron secando el lodo al aire a 104 °C durante 12 horas antes de usarlo en los ensayos. Esto retira toda el agua libre, dejando solamente agua absorbida o unida químicamente dentro de la muestra. Después puede añadirse agua como agente gasificante a la muestra a través del tubo y el controlador de flujo de líquido. Se pesan cinco gramos de lodo seco y se usan en cada ensayo. El lodo se mezcla con 15 gramos de aditivos absorbentes de microondas (ya sea polvo de SiC o trituración de LaCrOs) y se coloca dentro del tubo de cuarzo en el extremo más alejado de la brida (véase la Figura 6). Se insertan el termopar y el tubo de suministro de agua. La muestra se fija en su lugar dentro del tubo de cuarzo mediante dos tapones de lana de roca permeables al gas, que también se pesan. Después, el tubo de muestra se coloca dentro del tubo de alúmina de manera que la muestra está dentro del horno, la conexión de brida está apretada y la entrada de gas de barrido y la salida de gas de producto están conectadas.

40

45

Se usa 1 l/min de gas de barrido durante el ensayo. La temperatura deseada de la muestra se configura en el software y el horno comienza a calentarse hasta alcanzar el punto de ajuste de temperatura deseado. Después, el software enciende y apaga el magnetrón para mantener la temperatura de la muestra medida cerca del punto establecido. Se suministra agua a la muestra a una tasa de 5-10 g por hora. Las presiones parciales de Ar, CH₄, H₂, CO, CO₂ y H₂O

50

son registrados por el espectrómetro de masas cada 30 segundos.

Después de que la muestra se ha enfriado, el tubo de cuarzo se retira de la configuración; la muestra con los tapones de lana de roca se extrae y se pesa. Con frecuencia, hay condensado en las paredes del tubo, este condensado se limpia y se pesa también. Después se calcula un equilibrio de masas aproximado basado en los resultados del pesaje y el análisis de la composición del gas, que se aproxima a partir de las presiones parciales de los gases y el caudal constante del gas de barrido.

Resultados del ensayo

Se han realizado aproximadamente 20 ensayos de pirólisis/gasificación por microondas del lodo de pescado. El calentamiento de las muestras se intentó con SiC y con cerámica triturada de LaCr3 como aditivo absorbente de MO, y sin otros aditivos. Las muestras se calentaron con y sin adición de gasificantes (agua, CO₂). Los datos de un ensayo representativo realizada el 16 de marzo (muestra mezclada con aditivo de SiC, agua añadida como agente gasificante) se presentan en el presente documento como ejemplo.

La duración total del calentamiento fue de 2 horas 12 minutos. Esto es mucho más largo de lo que realmente se necesitaría. La razón era ver claramente, a qué temperatura se producían los gases y poder estimar las cantidades de cada gas producido a partir de los datos del espectrómetro de masas. La muestra se calentó por etapas desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C, como se muestra en la figura 7 a continuación. El control del calentamiento del reactor se basa en encender y apagar el magnetrón, por lo tanto, la temperatura promedio real de la muestra durante las etapas de "temperatura constante" fue de aproximadamente 30 grados por debajo del punto de ajuste: 570 °C en lugar de 600 °C, 670 °C en lugar de 700 °C, etc. (véase la Figura 7 que muestra la temperatura t). La producción de gas correspondiente (datos del espectrómetro de masas) se muestra debajo del perfil de temperatura (véase la figura 8).

Los gráficos anteriores están aproximadamente alineados en el tiempo, por lo que es posible ver que cada etapa trajo algo de producción de gas adicional, pero la mayor cantidad de productos se generaron aproximadamente a 600 °C y después cerca de 1000 °C. Las reacciones iniciales de pirólisis y gasificación parcial comienzan aproximadamente a 140 °C y entre 400 y 600 °C, y después se forman la mayoría de los productos. El calentamiento adicional produce poco hasta una temperatura bastante alta. Es probable que el segundo gran pico a aproximadamente 1000 °C sea el resultado de la reacción entre los aceites producidos y el residuo de carbón y el vapor de agua para producir más productos gaseosos. El análisis de gas produjo los siguientes resultados, véase la tabla 2.

Tabla 2, Composición del gas producido durante el ensayo de pirólisis/gasificación el 16/03/2018

	% de composición en volumen del gas seco producido (durante toda la duración del ensayo)
H ₂	25 %
CH ₄	5 %
CO	26 %
CO ₂	44 %

La fracción combustible de los productos gaseosos se compone principalmente de hidrógeno y monóxido de carbono, mientras que el dióxido de carbono representa el 44 % del total. La muestra utilizada en el ensayo es bastante pequeña y es probable que se haya añadido un exceso de agua, lo que conduce a un aumento de producción de CO₂. Es probable que la composición del gas cambie basándose en el perfil de calentamiento, la duración del calentamiento, la relación de agua a lodo seco y otros parámetros del reactor.

El siguiente equilibrio de masas (véase la Tabla 3. Equilibrio de masas del ensayo del 16/03/2018) se produjo basándose en el pesaje de la muestra.

ENTRADA		SALIDA	
Lodo de pescado seco	5,03	Lodo + SiC + tapones	20
SiC	15,03	Condensado de piroaceite y agua	0,29
Tapones de lana de roca	1,93		
Lodo convertido	1,99		

De los cuales:

Productos líquidos/condensado	0,29
Gas de pirólisis producido	1,7
Residuo de carbón/ceniza	3,04

Tabla 3. Equilibrio de masas del ensayo del 16/03/2018

Tabla 4 - Distribución de los productos (equilibrio de masas)

	Distribución de productos
Productos líquidos/condensado	12 %
Gas producido	54 %
Residuo de carbón/ceniza	34 %

5 Este equilibrio no incluye el agua que se suministró a la muestra, ya que la mayor parte se evaporó y se condensó adicionalmente en el tubo de gas de salida y la trampa fría. Parte de esa agua reaccionó con los productos de pirólisis.

	Entrada, g		Salida, g	Suma a la salida, menos agua y gas de barrido, g
H2 en, g	0	H ₂ que sale	0,06	
CH ₄ que entra	0	CH ₄ que sale	0,08	
CO que entra	0	CO que sale	0,80	
CO ₂ que entra	0	CO ₂ que sale	2,17	
Ar que entra/sale	55,36	Ar que sale	55,47	
H ₂ O que entra	22,66	H ₂ O gaseosa que sale	0,22	
		H ₂ O evaporada de la muestra	2	
Suma	78,02		60,81	3,11

- 10 De acuerdo con este cálculo, se produjo un total de 3,11 g de gas (H₂, CH₄, CO y CO₂). Esta masa incluye el agua que reaccionó con los productos de pirólisis. Suponiendo que la muestra ha perdido 1,7 g (peso inicial menos el residuo menos el condensado/aceite recogido de las paredes del tubo de cuarzo) y se detectaron 3,11 g de gas en la salida, aproximadamente 1,4 g de agua han reaccionado durante el ensayo.
- 15 La tabla 6, a continuación, muestra los resultados para el lodo salado, alimento para peces comercial y 2 muestras después de la pirólisis y gasificación + microondas. El lodo de pescado de la unidad RAS (con sal) se secó a 104 °C durante 12 h antes del ensayo en el reactor de microondas (en este caso se proporcionan como ejemplo 2 ensayos de muestra del 16 de marzo y el 22 de marzo, respectivamente - diferentes condiciones).
- 20 Como se desprende de la tabla 6, el VCA y VCB son aproximadamente 21-23.000 J/g para el alimento y en el lodo se reduce a 11-12.000 J/g. Esto significa que los peces están comiendo la comida y los peces absorben algo de energía durante la digestión. Después de la pirólisis y gasificación con microondas, los valores de energía disminuyen a 1300-1500 J/g para una muestra y 8-900 J/g para la otra. Esto simplemente muestra que con el método y el reactor de acuerdo con la invención, los presentes inventores han conseguido lograr una gasificación y pirólisis completas de la muestra. Esto es extraordinario.

30 De acuerdo con el método de la presente invención, la temperatura de los procesos es preferentemente aproximadamente 600 °C. Si se permite que aumente la temperatura, la sal comenzará a volatilizarse, y esto impondrá problemas al reactor y la eficiencia del método. NaCl tiene un punto de ebullición de 801C pero puede comenzar a vaporizarse por debajo de esta temperatura.

La vaporización de la sal afectará al propio reactor (por ejemplo, problemas de corrosión, agrietamiento de las paredes de acero), pero además los vapores de sal estarán presentes en el gas producido. Por lo tanto, se tendrá que limpiar

el gas para que sea apto para el sistema de celdas de combustible. Sería importante mantener la temperatura lo más baja posible para evitar la vaporización de la sal.

5 La sal se muestra en el análisis por Na y Cl-. El lodo que usaron los presentes inventores es de la unidad de esguines (usando una mezcla de agua dulce y salada). De todos modos, el reactor propuesto funcionará perfectamente bien también con concentraciones más altas de sal en el agua, es decir, sobre residuos procedentes de piscifactorías marinas.

Tabla 6

Datos resultantes	U.M.	Muestra/Datos obtenidos				Método utilizado para los análisis
		Desecho de pescado inicial seco (lodo) CON SAL secado a 100 °C durante 12 h 294i	alimento para peces 295i	Ensayo 10 (16 de marzo de 2018) Lodo de la unidad RAS, secado a 104C durante 12 horas antes del ensayo de microondas 298i	Ensayo 19 299i Lodo de la unidad RAS, secado a 104C durante 12H antes del ensayo de microondas	
Poder calorífico alto (VCA)		12 326	23 120	1511	904	DIN-51900-1: 2000
Poder calorífico bajo (VCB)		11 442	21 568	1373	786	DIN-51900-2: 2003
Sodio (Na)	mg/kg	36 120	4 770	8 360	9 290	SR EN ISO 11885: 2009
Fósforo (P)	mg/kg	34 500	14 400	5 610	8 270	
As	mg/kg	1,60	1,22	0,18	0,28	<u>R ISO 11466: 1999</u> SR EN ISO 17294-2: 2017
Cd	mg/kg	0,52	0,30	0,25	0,26	
Cr	mg/kg	4,77	2,95	15,82	37,82	
Co	mg/kg	0,97	0,45	0,91	3,02	
Cu	mg/kg	7,95	2,93	2,26	7,16	
Mn	mg/kg	142	21,96	78,25	135	
Ni	mg/kg	8,24	4,11	21,29	164	
Pb	mg/kg	1,57	0,75	1,03	1,48	
Zn	mg/kg	267	70,82	33,10	24,84	
Carbono	%	27,4	47,9	26,7	20,2	
Hidrógeno	%	4,41	7,16	0,354	0,252	
Oxígeno	%	22	27,3	7	5,46	ISO 13878: 1998
Azufre (S)	%	SLQ (<0,01)	SLQ (<0,01)	SLQ (<0,01)	SLQ (<0,01)	ISO 15178: 2000
Nitrógeno (N)	%	2,52	7,75	1,42	SLQ (<0,01)	
Fluoruro (F ⁻)	mg/kg	840	710	84,5	4,5	SR EN ISO 10304 - 1: 2009

ES 2 955 658 T3

(continuación)

Datos resultantes	U.M.	Muestra/Datos obtenidos				Método utilizado para los análisis
		Desecho de pescado inicial seco (lodo) CON SAL secado a 100 °C durante 12 h 294i	alimento para peces 295i	Ensayo 10 (16 de marzo de 2018) Lodo de la unidad RAS, secado a 104C durante 12 horas antes del ensayo de microondas 298i	Ensayo 19 299i Lodo de la unidad RAS, secado a 104C durante 12H antes del ensayo de microondas	
Cloruro (Cl ⁻)	mg/kg	99 000	12 110	21 270	13 500	
Nitrito (NO ₂ ⁻)	mg/kg	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	
Nitrato (NO ₃ ⁻)	mg/kg	53,5	54,5	10,6	11,0	
Fosfato (PO ₄ ³⁻)	mg/kg	< 0,5	15 562	10,0	< 0,5	
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	mg/kg	9 865	1 700	1 200	82,5	

SLQ = Bajo el límite de detección del método
Muestra 294i: desecho de pescado CON SAL
Muestra 295i: alimento para peces
Muestra 298i: Ensayo 10 (16 de marzo de 2018 piro/gas - microondas)
Muestra 299i: Ensayo n.º 19 (piro/gas - microondas)

REIVINDICACIONES

1. Un método para convertir de forma continua un lodo acuoso que contiene sal en gases y un residuo sólido, en donde el método comprende;
- 5
- el lodo acuoso que contiene sal se deshidrata hasta un contenido de agua del 20-60 % en peso; y, después de eso:
 - el lodo deshidratado se calienta a una temperatura de 500 °C a 1000 °C mediante radiación de microondas, en donde la radiación de microondas genera calor y vapor, de este modo
- 10
- pirolizar parcial o totalmente el lodo deshidratado para producir productos de pirólisis, en donde los productos de pirólisis, entre otros, son CO (g), CH₄(g) y H₂ (g), CHO (aceite) y C(s) sólido, y
 - gasificar los productos de pirólisis, en donde, entre otras cosas, el C (s) sólido y el CHO (aceite) se gasifican a CO(g) y H₂(g), en donde la pirólisis y la gasificación potenciadas por microondas tienen lugar simultáneamente en un reactor.
- 15
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el lodo deshidratado se expone anóxicamente a una temperatura en el intervalo de 500 °C a 700 °C, preferentemente en el intervalo de 500 °C a 600 °C, preferentemente en el intervalo de 600 °C a 700 °C.
- 20
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde se mantiene una temperatura de reacción de 500 °C a 700 °C sin refrigeración externa del reactor, preferentemente en donde se mantiene una temperatura de reacción de 500 °C a 600 °C sin refrigeración externa del reactor, preferentemente en donde se mantiene una temperatura de reacción de 600 °C a 700 °C sin refrigeración externa del reactor.
- 25
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la radiación de microondas genera el vapor para la reacción de gasificación calentando el agua en el lodo acuoso que contiene sal.
- 30
5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se usa un absorbente de radiación de microondas para absorber la radiación de microondas, preferentemente en donde el absorbente de radiación de microondas se produce durante la pirólisis del lodo, preferentemente en donde el absorbente de radiación de microondas es carbono producido durante la pirólisis del lodo.
- 35
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el lodo deshidratado que contiene sal se alimenta de forma continua al reactor (100), y en donde se aplica al lodo una radiación de microondas que tiene una densidad de campo de 0,5 - 5 kW/litro, más preferentemente 0,8-2 kW/litro y, mucho más preferentemente aproximadamente 1 kW/litro, y en donde el lodo deshidratado se expone anóxicamente a una temperatura en el intervalo de 500 °C a 600 °C.
- 40
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el lodo acuoso que contiene sal es lodo de una piscifactoría marina.
- 45
8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el lodo acuoso que contiene sal contiene sal en una concentración de 10-100 g/kg, más preferentemente 15-50 g/kg y, más preferentemente, 20-40 g/kg y, mucho más preferentemente, 30-40 g/kg.
- 50
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el reactor tiene una temperatura creciente a través del reactor, con el fin de producir gas de baja presión de vapor de sal a temperaturas bajas y el resto a mayor temperatura, a volumen de gas bajo, para obtener una conversión completa.
- 55
10. Un sistema para manipular un lodo acuoso que contiene sal que se alimenta de forma continua al sistema, comprendiendo el sistema
- un reactor (100) que comprende;
 - un generador de microondas que genera microondas que tienen una densidad de campo de 0,5 - 5 kW/l, más preferentemente 0,8-2 kW/l y, mucho más preferentemente, aproximadamente 1 kW/l, y aplica la radiación de microondas al lodo añadido al reactor (100), y
 - una zona de pirólisis dentro de la cual el lodo se piroliza anaeróxicamente durante su uso,
 - una zona de gasificación dentro de la cual los productos de pirólisis se gasifican durante su uso, y
 - una unidad de secado corriente arriba del reactor.
- 60
11. Un sistema de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el sistema comprende una celda de combustible (150) que convierte ese gas producido por el reactor (100) en calor, CO₂ y agua, preferentemente en donde la celda de combustible (150) es una SOFC (150).
- 65
12. Un sistema de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el calor generado por la celda de combustible (150) se alimenta a la unidad de secado (120).

Figura 1

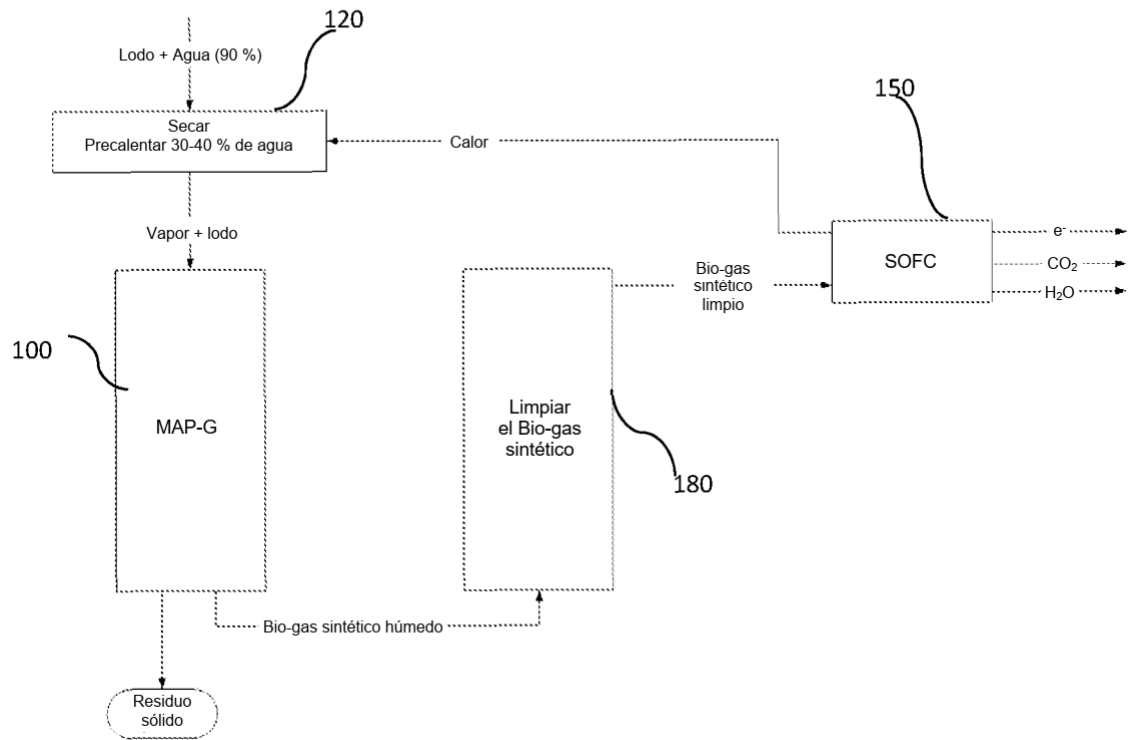


Figura 2

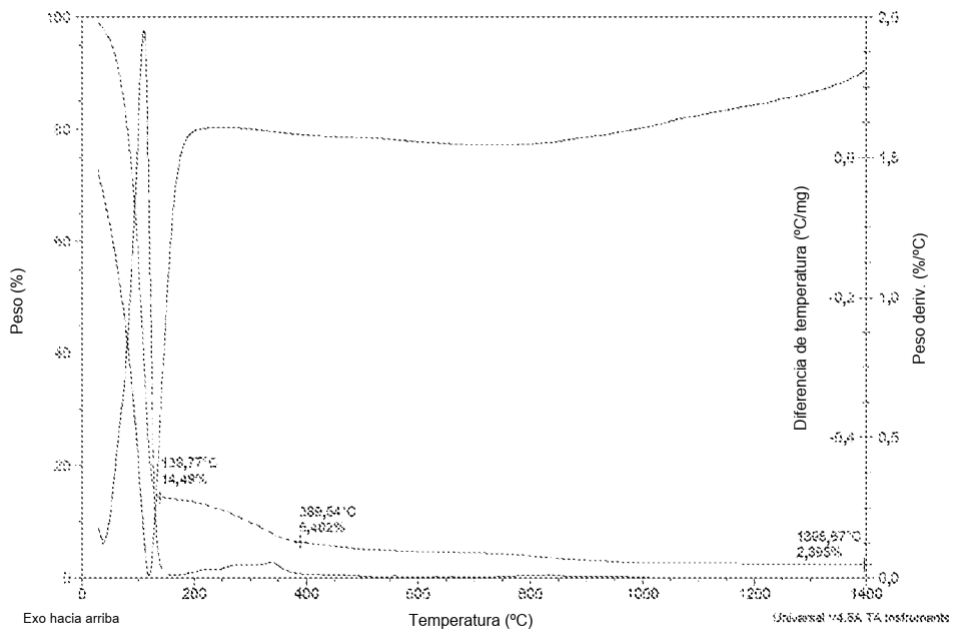
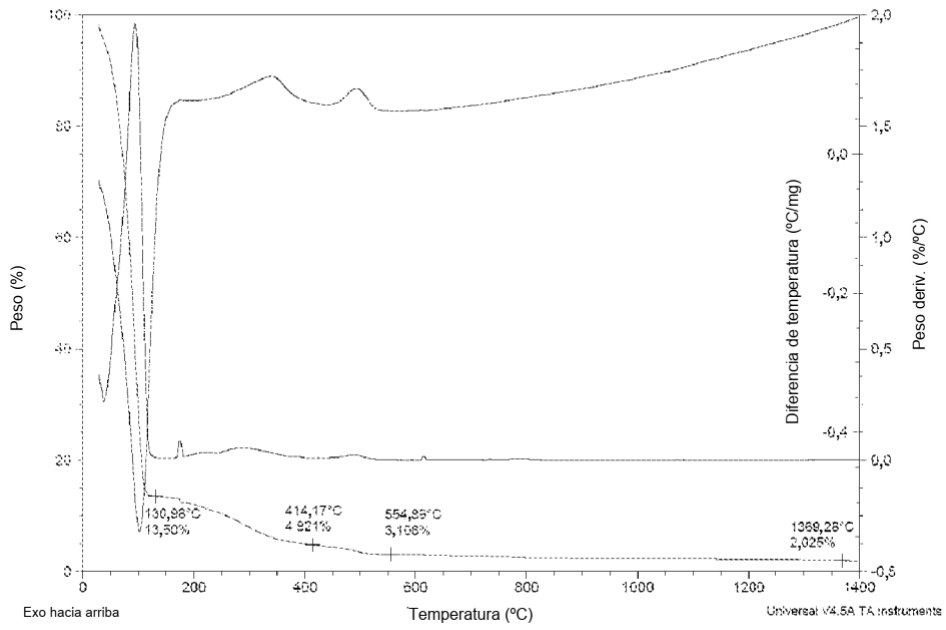


Figura 2. Análisis por TG/ATD – arriba en aire; abajo – en argón

Figura 3

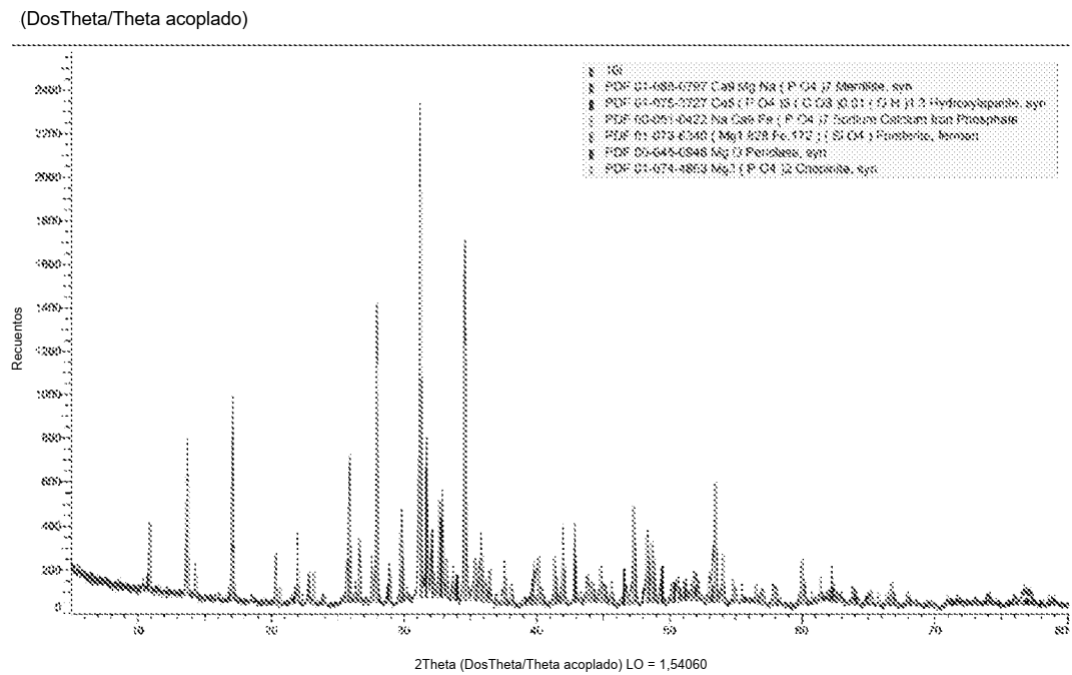
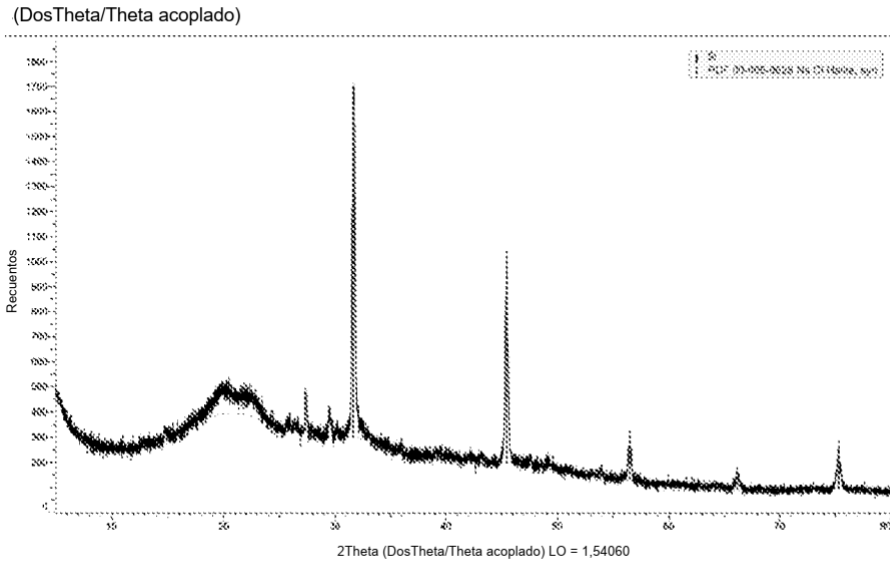


Figura 3 (cont)

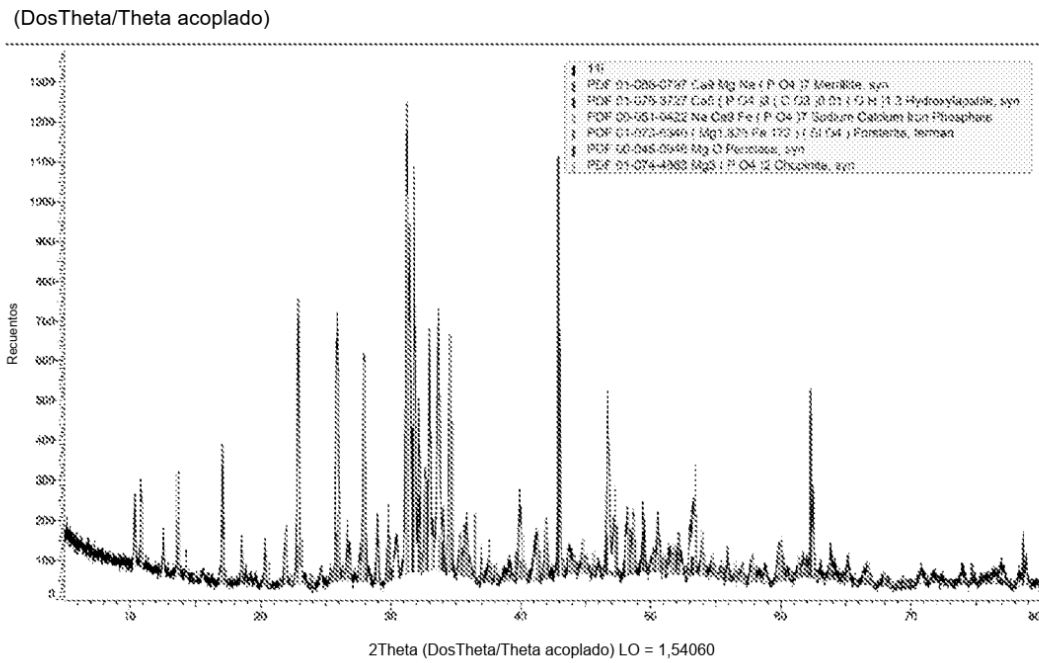


Figura 3. Espectros de DRX: arriba – lodo de pescado crudo; al medio – lodo de pescado tratado a 1200 °C; abajo – lodo de pescado tratado a 1300 °C

Figura 4

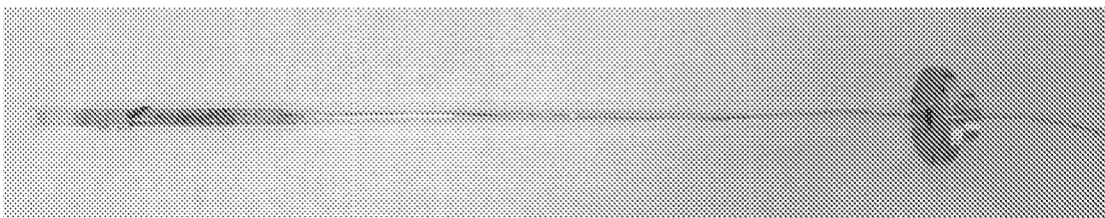
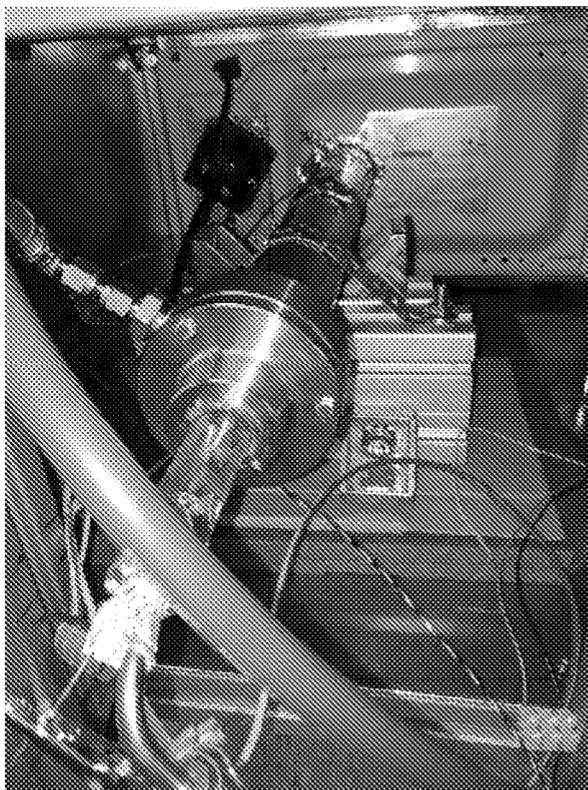
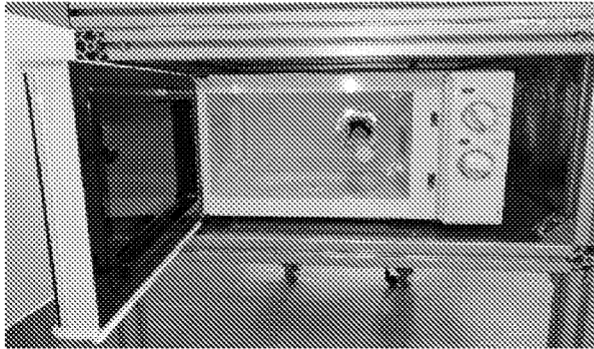


Figura 4 – Prueba de concepto de reactor MAP-G (arriba); tubo de muestra de cuarzo con muestra antes del tratamiento (abajo)

Figura 5

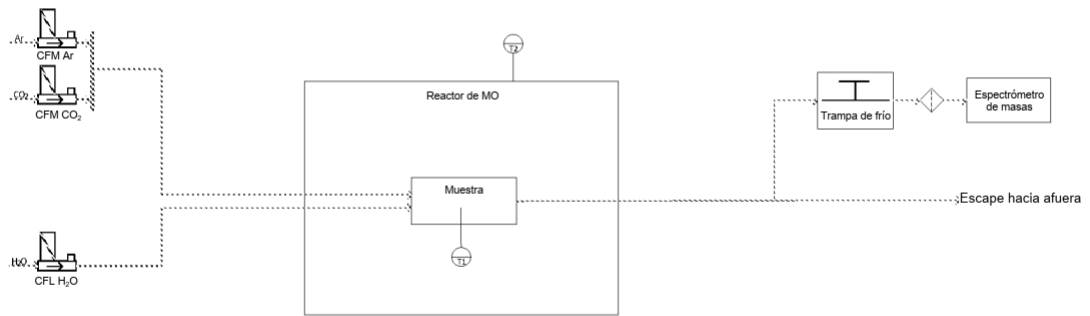


Figura 5. DTI de la configuración de ensayo

Figura 6

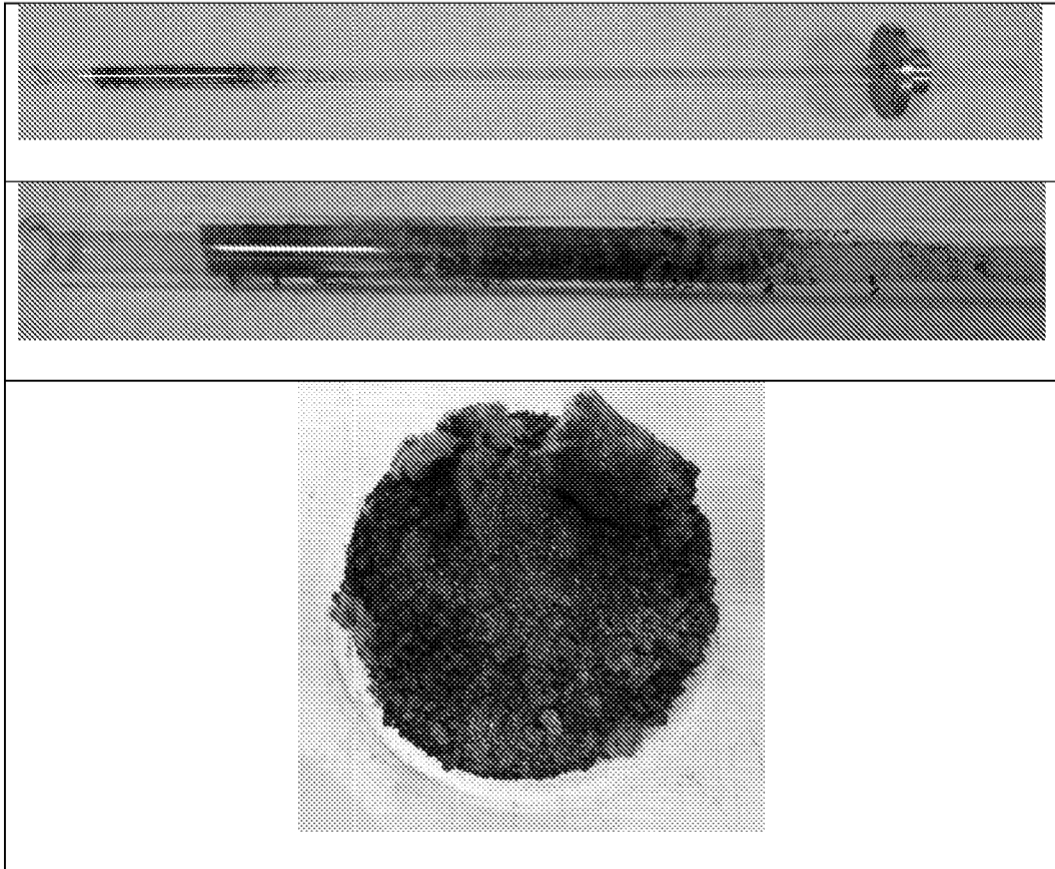


Figura 6. Muestra de lodo de pescado después de la pirólisis/gasificación por MO y después de su retirada del tubo de cuarzo

Figura 7

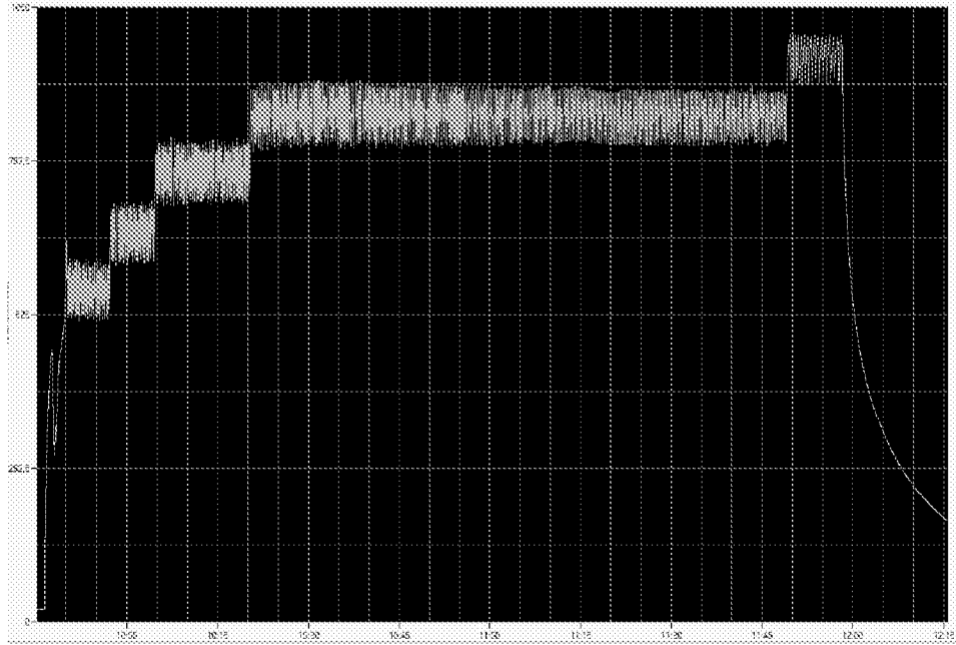
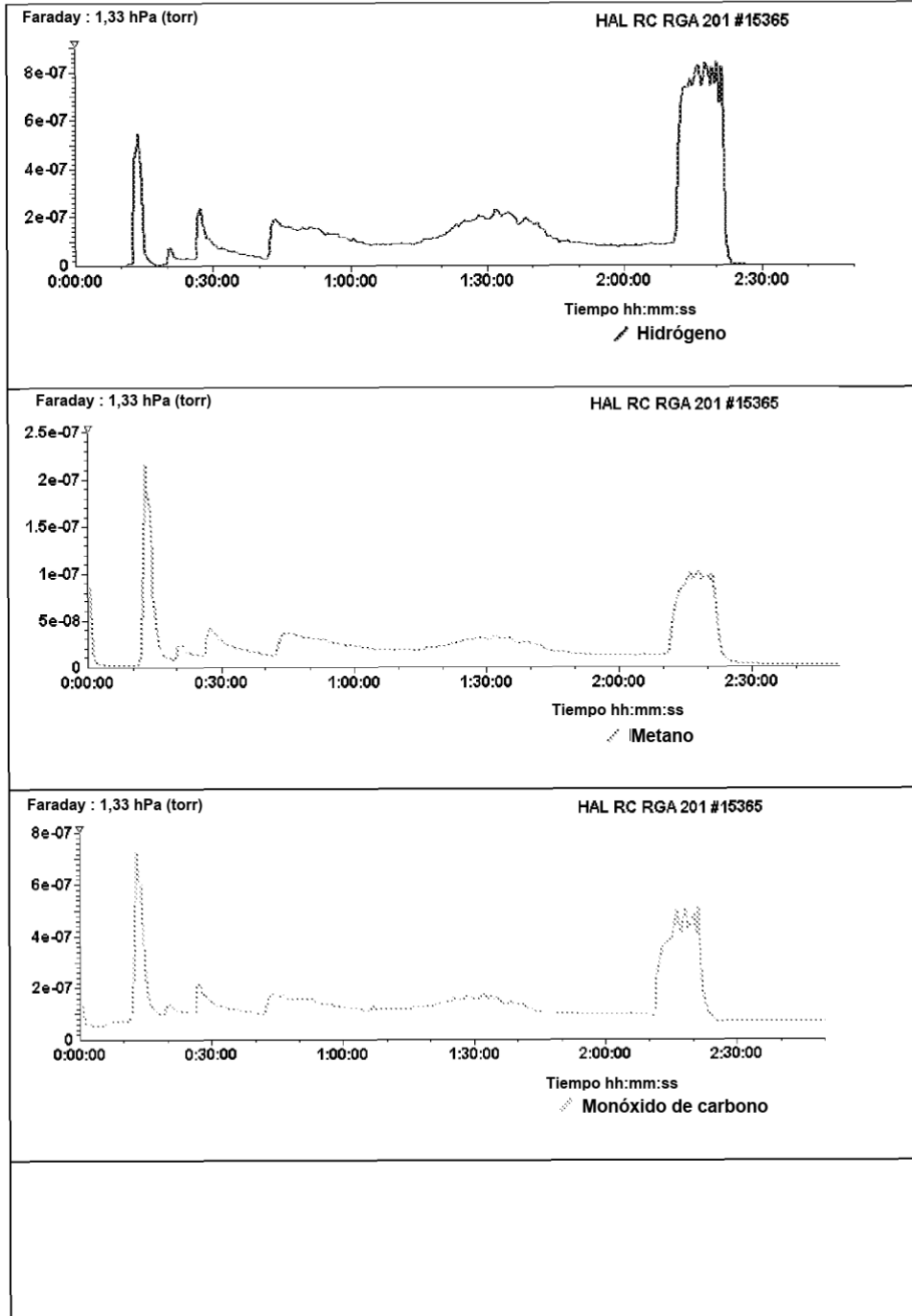
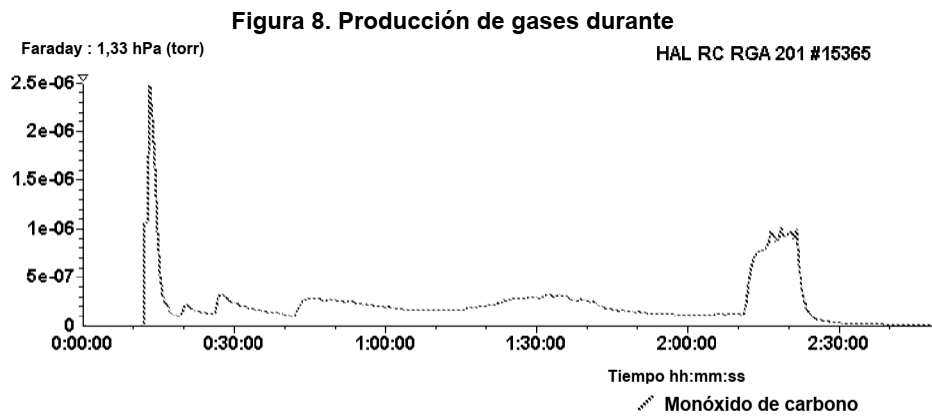


Figura 7. Temperatura medida dentro de la muestra durante el ensayo de pirólisis/gasificación el 16/03/2018

Figura 8





el ensayo de pirólisis/gasificación el 16/03/2018