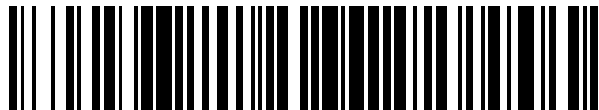


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 942 895**

51 Int. Cl.:

G01N 33/22 (2006.01)

C10K 1/04 (2006.01)

G01N 33/00 (2006.01)

C10J 3/84 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2020 E 20201599 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2023 EP 3809132**

54 Título: **Procedimiento para el análisis *in situ* del alquitrán en un gas**

30 Prioridad:

15.10.2019 FR 1911480

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

07.06.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RAVEL, SERGE

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 942 895 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

Procedimiento para el análisis *in situ* del alquitrán en un gas

Área técnica

5 La presente invención se refiere al campo general del análisis de gases, por ejemplo, de procesos de pirólisis y/o gasificación de biomasa.

La invención se refiere a un procedimiento para evaluar la cantidad de alquitranes en un gas, en particular en un gas de síntesis.

La invención también se refiere a un dispositivo que permite la implementación de este procedimiento.

10 La invención es particularmente interesante ya que permite evaluar rápidamente *in situ* y semicontinualmente la cantidad de alquitrán presente en un gas.

Estado de la técnica anterior

15 La recuperación de biomasa en biocombustibles/biocarburante capaces de reemplazar combustibles/carburantes de origen fósil se ha convertido en un tema importante. La mayoría de los procesos de transformación termoquímica de la biomasa incluyen una etapa de pirólisis y una etapa de gasificación de la biomasa con vapor para obtener un gas de síntesis compuesto esencialmente por monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂), dióxido de carbono (CO₂) y, para procesos autotérmicos de aire, nitrógeno (N₂). A partir de CO y H₂, entonces es posible obtener cadenas de hidrocarburo CH₂ similares a los de los hidrocarburos de origen fósil y producir así un combustible sintético.

20 Sin embargo, en los gases resultantes del proceso de gasificación, durante la etapa de pirólisis que precede a la etapa de gasificación, se forman contaminantes orgánicos y en particular alquitranes (o "tar" en términos anglosajones). Se trata de una denominada fase pesada que comprende moléculas de hidrocarburo condensables, alifáticas o que tienen uno o más anillos aromáticos y que, por ejemplo, pueden alcanzar una masa molar superior a 100 g/mol. En concreto, en los alquitranes encontramos hidrocarburos aromáticos policíclicos (o PAHs) como el naftaleno, el antraceno, etc.

25 Estos contaminantes tienen el defecto de condensarse en los conductos de salida del gasificador en cuanto el gas se encuentra a una temperatura inferior a 250-300°C, lo que conduce a la obstrucción de la línea y reduce los rendimientos.

Los problemas inducidos por este fenómeno dependen de la concentración y composición de estos alquitranes. Dependiendo de las tecnologías y recursos gasificados, se forma a partir de unos pocos mg/Nm³ a unos pocos cientos de g/Nm³ de alquitranes en gases.

30 Por lo tanto, es fundamental conocer la cantidad de alquitrán en el gas de síntesis bruto (syngas) para determinar las medidas a tomar (limpieza, etc.).

35 Actualmente, existen varias técnicas para dosificar alquitranes en gases. El más conocido consiste en tomar una muestra de gas caliente (típicamente a una temperatura de 250 °C) y luego burbujearlo a través de un conjunto de burbujeadores llenos de solvente, cuya temperatura desciende a una temperatura final de -20 °C, temperatura a que los alquitranes se absorben en el disolvente [1]. Sin embargo, esta técnica requiere mucho tiempo de puesta en marcha, ya que, por un lado, el gas debe burbujear durante un tiempo suficiente y, por otro lado, el análisis de la solución se realiza fuera de línea mediante cromatografía de gases con detección por ionización de llama (GC/FID) o espectrometría de masas (MS), que es un método de análisis relativamente largo. Por lo tanto, entre la toma de la muestra de gas y la obtención de los resultados se requieren varias horas. Además, estos métodos utilizan disolventes, lo que requiere un tratamiento especial de los efluentes.

40 Para superar este inconveniente, se ha estudiado otra técnica basada en la adsorción de alquitranes en fases sólidas (SPA) seguida de desorción térmica (TD) [2]. Los límites de detección son satisfactorios. Sin embargo, la etapa de desorción puede ser difícil de controlar y también se utiliza el análisis por cromatografía de gases (GC/FID o MS). Además, esta técnica da buenos resultados para bajas concentraciones (del orden de unos pocos mg/Nm³) pero no es adecuado para altas concentraciones (superiores a unos pocos g/Nm³).

45 Estos métodos de análisis requieren aparatos costosos, personal calificado y los resultados tardan bastante tiempo en obtenerse, lo que hace que el proceso sea difícil de industrializar y costoso.

50 Más recientemente, han surgido los llamados métodos de análisis en línea. Estos métodos incluyen la detección y cuantificación de alquitranes en una celda de medición equipada con diodos emisores de luz que emiten en diferentes longitudes de onda [3], por medición directa por espectrometría de masas de baja energía de ionización (IMR GS) [4], por detección de fotoionización (PID) [5], por análisis de fluorescencia inducida por láser [6], por espectrometría de masas de haz molecular (MBMS) [7], o incluso por espectrometría de tiempo de vuelo (TOFMS) [8].

Téngase en cuenta también los siguientes documentos: M SIMONE ET AL: "Biomass Tar: Assessment of a Sampling Device and a Characterization Methodology", PROCEEDINGS OF THE EUROPEAN BIOMASS CONFERENCE AND EXHIBITION. BIOMASS FOR ENERGY, INDUSTRY AND CLIMATE PROTECTION 19TH CONF., junio 2011 (2011-06), XP055711670, DOI: 10.5071/19thEUBCE2011-VP2.3.21 ISBN: 978-88-89407-55-4 y FR3011556A1.

- 5 Todos estos métodos de análisis dan una composición detallada de los alquitranes. Sin embargo, son bastante complejos de implementar y/o solo pueden usarse para un cierto rango de concentración de alquitrán en el gas.

Divulgación de la invención

10 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de análisis *in situ* que permite obtener rápidamente la cantidad de alquitranes, o al menos un orden de magnitud de la cantidad de alquitranes, presentes en un gas, al mismo tiempo que es simple de implementar.

Para ello, la presente invención propone un procedimiento para evaluar la cantidad de alquitranes en un gas, en particular en un gas de síntesis, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

a) suministro de un dispositivo que comprende:

- 15 - un recinto que comprende una entrada de gas, conectada a una línea de entrada para un gas que contiene alquitrán, una salida de gas y una entrada de dióxido de carbono,
- un dispositivo de medición de CO₂, conectado a la salida de gas,
- un sistema de enfriamiento,
- un sistema de calentamiento,
- un dispositivo de encendido para iniciar la combustión de vapores de alquitrán,

20 b) enfriar el recinto a una temperatura por debajo de -15°C, y preferiblemente por debajo de -20°C, con el sistema de enfriamiento,

c) hacer circular el gas a través del recinto, desde la entrada del gas hasta la salida del gas, condensándose los alquitranes en el recinto, con lo que se obtienen alquitranes condensados, deteniéndose luego la circulación del gas,

25 d) calentar el recinto, a una temperatura superior a 250°C, y preferiblemente superior a 300°C, con el sistema de calentamiento, para vaporizar los alquitranes condensados en el recinto 100, por lo que se forman los vapores de alquitranes,

e) introducir dióxido de carbono en el recinto, mediante la entrada de dióxido de carbono, cebado y combustión de los vapores de alquitrán, por lo que se forman los gases de combustión y luego se detiene la introducción de dióxido de carbono,

30 f) evacuar los gases de combustión a través de la salida de gases al dispositivo de medición y mide la cantidad de CO₂ en los gases de combustión, luego

g) determinar la cantidad de alquitranes condensados y luego quemados a partir de la cantidad de CO₂ medido durante la etapa f).

35 La invención se diferencia fundamentalmente de la técnica anterior por la determinación de la cantidad de alquitranes inicialmente presentes en el gas a partir de la cantidad de dióxido de carbono producido durante la combustión de estos alquitranes. La invención se basa en la condensación de los alquitranes y su capacidad de combustión. Con tal procedimiento, es posible determinar rápidamente *in situ* y semicontinualmente la cantidad de alquitranes presentes en un gas.

Tal procedimiento se puede utilizar para gases:

- 40 - ligeramente cargados con alquitrán (típicamente para concentraciones de masa del orden de 0,1 g/Nm³),
- ligeramente cargados con alquitrán (típicamente para concentraciones de masa del orden de 1 g/Nm³),
- cargados con alquitrán (típicamente para concentraciones de masa del orden de 10 g/Nm³), o
- fuertemente cargados con alquitrán (típicamente para concentraciones de masa del orden de 100 g/Nm³).

Ventajosamente, el recinto comprende un sólido poroso, por ejemplo una espuma metálica para aumentar la superficie de intercambio y/o facilitar el atrapamiento de alquitranes en el recinto.

45 Ventajosamente, entre el recinto y el dispositivo de medición de CO₂ está dispuesta una trampa de burbujeo. Esta trampa permite, por ejemplo, comprobar la presencia de alquitranes a la salida del recinto y eventualmente determinar

si se deben realizar las etapas d) a g). También se puede utilizar para atrapar el agua formada durante la etapa de combustión del alquitrán.

Ventajosamente, el dispositivo comprende además un regulador de caudal másico para controlar el caudal másico de gas que circula por el recinto durante la etapa c).

5 Ventajosamente, el sistema de enfriamiento y/o el sistema de calentamiento están enrollados alrededor del recinto. Por ejemplo, la calefacción la proporciona un calentador eléctrico enrollado alrededor del recinto. El calentamiento eléctrico es rápido y tiene poca inercia. El enfriamiento puede ser proporcionado por un fluido que circula en una tubería también enrollada alrededor del recinto. El enfriamiento por fluido es fácil de implementar utilizando un enfriador externo.

10 Ventajosamente, el recinto comprende una parte central tubular situada entre una parte superior y una parte inferior. La parte superior es preferiblemente cónica, en particular para facilitar la introducción y la homogeneización del gas en el recinto.

Por parte superior, nos referimos a la parte corriente arriba del recinto. Por parte inferior se entiende la parte corriente abajo del recinto. Estos términos se utilizan teniendo en cuenta la dirección del flujo de gas a través del recinto.

15 Ventajosamente, el sistema de enfriamiento se envuelve alrededor de la parte central del recinto para hacer que los alquitranes se condensen en el centro del recinto y así crear un gradiente de temperatura a lo largo de la parte superior para evitar una condensación demasiado rápida de los alquitranes en entrada, que podría obstaculizar el tráfico.

Ventajosamente, el sistema de calentamiento está dispuesto alrededor de la parte central y alrededor de la parte superior del recinto.

20 Según una realización particularmente ventajosa, el sistema de calentamiento comprende una primera parte dispuesta alrededor de la parte superior y una segunda parte dispuesta alrededor de la parte central del recinto. La primera parte y la segunda parte pueden funcionar independientemente una de la otra. Por ejemplo, la primera parte puede operar durante la etapa c) para evitar la condensación de gases en la entrada del recinto. Los gases se condensarán en la parte central del recinto. La segunda parte puede funcionar durante la etapa d).

25 Ventajosamente, a la etapa d) y/o a la etapa e) y/o a la etapa f) le sigue la medida de la presión en el recinto.

La invención también se refiere a un dispositivo que comprende:

- un recinto que comprende una entrada de gas, una salida de gas, una entrada de dióxígeno, un dispositivo de encendido para iniciar la combustión de vapores de alquitrán,

- un dispositivo de medición de CO₂, conectado a la salida de gas, y que permite medir la cantidad de CO₂,

30 - un sistema de enfriamiento, configurado para enfriar el recinto a temperaturas por debajo de -15 °C, y preferiblemente por debajo de -20 °C,

- un sistema de calentamiento, configurado para calentar el recinto a temperaturas por encima de 250°C, y preferiblemente por encima de 300°C.

Otras características y ventajas de la invención se desprenderán de la descripción adicional que sigue.

35 Huelga decir que esta descripción adicional se da únicamente a modo de ilustración del objeto de la invención y en ningún caso debe interpretarse como una limitación de este objeto.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción de los ejemplos de realización facilitada a título meramente informativo y en modo alguno limitativo con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

40 La figura 1 representa esquemáticamente, en sección, un dispositivo para analizar *in situ* semicontinualmente la cantidad de alquitranes presentes en un gas, según una realización particular de la invención,

Las figuras 2A a 2E representan esquemáticamente diferentes etapas del proceso de análisis *in situ* la cantidad de alquitranes presentes en un gas, según una realización particular de la invención; las válvulas con símbolo F son válvulas cerradas y las válvulas con símbolo O son válvulas abiertas.

45 Las diferentes partes que se muestran en las figuras no se muestran necesariamente en una escala uniforme, para que las figuras sean más legibles.

Las diferentes posibilidades (variantes y realizaciones) deben entenderse como no excluyentes entre sí y pueden combinarse entre sí.

Además, en la descripción siguiente, se aplican términos que dependen de la orientación del dispositivo considerando que la estructura está orientada de la manera ilustrada en las figuras.

Discusión detallada de realizaciones particulares

5 A continuación, se describirá más particularmente un procedimiento para determinar la concentración de alquitrán de un gas de síntesis. Sin embargo, la invención puede trasladarse a otros gases o a otras mezclas de gases.

10 Por gas de síntesis se entiende un gas de síntesis crudo resultante, por ejemplo, de un proceso de pirólisis o gasificación de un material carbonoso, y en particular de biomasa. El gas de síntesis contiene principalmente los siguientes gases: CO, CO₂, H₂ y CH₄. El gas de síntesis está polucionado o contaminado por alquitranes resultantes de la combustión incompleta del material carbonoso. Los alquitranes incluyen hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), tales como antraceno, naftaleno y pireno solos o en una mezcla. Pueden contener otros compuestos condensables que dependen de la naturaleza del proceso de conversión termoquímica, en particular de la temperatura de tratamiento.

15 El procedimiento implementa un dispositivo que comprende un recinto 100 (figura 1). El recinto 100 es una cámara de reacción que permite, por un lado, atrapar los alquitranes presentes en el gas de síntesis condensándolos y/o adsorbiéndolos y, por otro lado, vaporizarlos y quemarlos.

El volumen del recinto se puede adaptar en función de la cantidad de alquitranes a atrapar.

20 El recinto 100 incluye una entrada de gas 110, conectada por ejemplo a un reactor de pirólisis o a un reactor de gasificación 200 a través de una llamada línea de muestreo L₁. Una primera válvula V1 está dispuesta al nivel de la entrada de gas 110. Se puede colocar un filtro al nivel de la línea de muestreo para filtrar el gas de síntesis antes de introducirlo en el recinto 100.

El recinto 100 comprende una salida de gas 120 configurada para evacuar el gas de síntesis desprovisto de alquitranes tras la adsorción y/o condensación de este último y/o de los productos gaseosos resultantes de la combustión de los alquitranes hacia una línea de análisis L₂. Una válvula V2 está dispuesta en la salida de gas 120.

25 El recinto 100 también incluye una entrada de dióxígeno 130, conectada a una línea de suministro de dióxígeno L₃. Puede ser dióxígeno puro o una mezcla gaseosa que contenga dióxígeno, tal como el aire. Una tercera válvula V3 está dispuesta entre el recinto 100 y el suministro de dióxígeno. En la línea L₃ también se puede disponer una válvula de estrangulamiento que permite ajustar con precisión el flujo de aire V4.

El recinto 100 también incluye un dispositivo de encendido 140 para suministrar la energía de encendido (o energía de activación) de la combustión de vapores de alquitrán.

30 Este dispositivo 140 se activa después de la introducción de dióxígeno en el recinto.

Por ejemplo, el dispositivo de encendido 140 puede permitir formar un arco eléctrico o una llama. Puede comprender un elemento piezoeléctrico o un filamento fusible.

Cuando la primera válvula V1, la segunda válvula V2 y la tercera válvula V3 están cerradas, el recinto 100 forma un recinto sellado.

35 El recinto 100 comprende, desde la entrada de gas 110 hasta la salida de gas 120: una parte superior 102, una parte central 101 y una parte inferior 103. Preferiblemente, la parte central 101 es tubular. Preferiblemente, la parte superior 101 y, opcionalmente, la parte inferior 103 son cónicas. Una forma cónica facilita la homogeneización de los reactivos dentro del recinto.

40 Preferiblemente, el recinto 100 es metálico. Se elegirá un material resistente a las temperaturas utilizadas durante el proceso, y preferiblemente resistente a numerosos ciclos de enfriamiento/calentamiento.

Preferiblemente, el recinto 100 contiene un sólido poroso que permite aumentar la superficie de intercambio y/o adsorción. Puede ser una espuma de metal. Los materiales absorbentes de alquitrán se pueden colocar en el sólido poroso.

El recinto 100 está equipado con un sistema de enfriamiento 300.

45 El sistema de enfriamiento 300 se puede colocar dentro del recinto 100.

Preferiblemente, el sistema de enfriamiento 300 es externo, es decir, está ubicado fuera del recinto 100. El sistema de enfriamiento 300 está configurado para enfriar el interior del recinto a temperaturas por debajo de -15 ° C y preferiblemente por debajo de -20 ° C para condensar los alquitranes presentes dentro del recinto.

El sistema de enfriamiento 300 comprende, por ejemplo, unos tubos por los que circula un fluido intercambiador de calor que permite refrigerar el interior del recinto. Es posible utilizar una unidad de enfriamiento, disponible en el mercado, equipada con una bomba de circulación.

5 Durante la etapa de calentamiento, el fluido refrigerante se drena ventajosamente al recinto de la unidad de frío para evitar que hierva.

El recinto 100 está equipado con un sistema de calentamiento de 400.

El sistema de calentamiento 400 se puede colocar dentro del recinto.

10 Preferiblemente, el sistema de calentamiento 400 es externo. El sistema de calentamiento 400 está configurado para calentar el interior del recinto 100 a temperaturas superiores a 250°C y preferiblemente superiores a 300°C para vaporizar los alquitranes, condensarlos y luego quemarlos.

El sistema de calentamiento 400 incluye cables eléctricos para calentar el interior del recinto 100. Los cables eléctricos están enrollados alrededor del recinto 100.

El sistema de calentamiento 400 comprende ventajosamente dos partes.

15 Una primera parte se coloca en la pared exterior del recinto 100, al nivel de la parte superior 102 del recinto, es decir, entre la entrada de gas de síntesis y el sistema de enfriamiento 300. Ventajosamente, esta primera pieza permite mantener la parte superior 102 del recinto 100 a una temperatura superior a la de condensación de los alquitranes para evitar que se condensen a la entrada del recinto y obstruyan la entrada 110 del recinto 100. Por ejemplo, durante la etapa c), se puede lograr un gradiente de temperatura en el recinto que oscila entre -20 °C y 250 °C. La temperatura es por ejemplo de 250°C al nivel de la entrada de gas 110 y de -20°C al nivel de la parte central del recinto.

20 La segunda parte del sistema de calentamiento 400 se coloca al nivel del sistema de enfriamiento 300. Permite calentar la parte central 101 del recinto 100 durante la etapa de vaporización y/o combustión de los alquitranes. Esta parte funciona alternativamente con el sistema de enfriamiento.

25 El recinto 100 también está conectado a un analizador 500 de CO₂ para determinar la cantidad de CO₂ a través de una línea de evacuación L₂. El analizador 500 de CO₂ también se puede utilizar para cuantificar la cantidad de CO. El analizador 500 puede basarse en tecnología de infrarrojos no dispersivos (NDIR) comercialmente disponible. Una segunda válvula V2 está dispuesta entre el recinto y el analizador de CO₂.

Preferiblemente, el recinto 100 también está conectado a un regulador de flujo másico 610 (RDM) que permite establecer un caudal estable. Opcionalmente se puede utilizar un contador para dar el valor de la cantidad de gas pasada.

30 Un medidor de gas volumétrico 620 se puede colocar después del analizador 500.

Preferiblemente, a la salida del recinto 100, y ventajosamente, entre el recinto 100 y el analizador 500 de CO₂, se coloca una trampa fría 700, por ejemplo una trampa burbujeadora llena de isopropanol a 0 °C. Está ventajosamente llena de isopropanol para atrapar los vapores residuales.

35 Ventajosamente, el dispositivo comprende además un sensor de presión 630 a la salida del recinto 100 y/o un termómetro 640 que permite medir la temperatura en el interior del recinto 100.

Ahora se describirá más particularmente una realización ventajosa del procedimiento para evaluar la cantidad de alquitranes en un gas de síntesis. El proceso comprende las siguientes etapas sucesivas:

- proporcionar un dispositivo como se describe anteriormente,
- 40 - enfriar el recinto 100 a una temperatura por debajo de -15 °C, y preferiblemente por debajo de -20 °C, con el sistema de enfriamiento 300 (FIG. 2A),
- abrir la primera válvula V1 y la segunda válvula V2, para hacer pasar el gas por el recinto 10), los alquitranes se condensan en el recinto 100, con lo cual se obtienen alquitranes condensados (figura 2B),
- cerrar la primera válvula V1 y la segunda válvula V2,
- 45 - calentar el recinto 100, a una temperatura superior a 250°C, con el sistema de calentamiento 400, de forma que se vaporicen los alquitranes condensados en el recinto 100, con lo que se forman vapores de alquitrán (figura 2C),
- abrir la tercera válvula V3, para introducir dioxígeno en el recinto 100 para quemar los vapores de alquitrán, por lo que se forman los gases de combustión (FIG. 2D),
- cerrar la tercera válvula V3,

- abrir la segunda válvula V2 para evacuar los gases de combustión a través de la salida de gases 120 al dispositivo de medición 500 y medir la cantidad de CO₂ en los gases de combustión (Figura 2E), luego

- determinar la cantidad de alquitrán condensado y luego quemado a partir de la cantidad de CO₂ medido.

5 Durante la primera fase, representada en la figura 2A, el recinto 100 se enfría para atrapar los alquitranes con el sistema de enfriamiento 300. Al menos el interior de la parte central 101 del recinto 100 se encuentra a una temperatura inferior a -15°C, preferiblemente inferior a -20°C, por ejemplo a una temperatura que oscila entre -20°C y -40°C., y preferiblemente de -20°C a -30°C. La temperatura elegida depende de la naturaleza del alquitrán que se va a condensar. La temperatura se mide con el termómetro 640.

10 Simultáneamente, la primera parte del sistema de calentamiento 400 puede calentarse para evitar la condensación de alquitranes en la parte superior 101 del recipiente 100 y más particularmente al nivel de la entrada 110 del recipiente 100.

En esta primera fase, la primera válvula V1, la segunda válvula V2 y la tercera válvula V3 están cerradas.

15 Durante la segunda fase, los alquitranes quedan atrapados dentro del recinto 100 (FIG. 2B). La línea de muestreo L₁ de gas de síntesis se alimenta con gas de síntesis y la primera válvula V1 y la segunda válvula V2 se abren para hacer circular el gas de síntesis a través del recinto 100. Ventajosamente, el caudal es fijo. El gas de síntesis circula a un recinto 100 durante un tiempo determinado. Se mide el volumen de gas que pasa a través del capacitor. Por ejemplo, el gas de síntesis circula a un recinto 100 durante 30 min a 1 l/min. Es posible determinar la cantidad de dióxido de carbono inicialmente presente en el gas de síntesis antes de la etapa de combustión. Esta cantidad se puede tener en cuenta al medir la cantidad de dióxido de carbono en los gases de combustión.

20 Alternativamente, entre la etapa de condensación y la etapa de combustión, es posible realizar una purga del recinto con un gas inerte para que la medida de dióxido de carbono corresponda únicamente a la resultante de los gases de combustión. Por ejemplo, el flujo de nitrógeno se establece a través de las válvulas V3, V4 y V2, regulando el flujo a través del controlador de flujo másico 610 y midiendo CO o CO₂ con el analizador 500 hasta tener una concentración muy baja (menos del 1%). Se evitará prolongar este barrido para no provocar vapores de alquitrán.

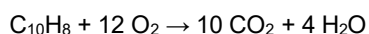
25 Durante una tercera fase, los alquitranes se vaporizan en el recinto 100 (FIG. 2C). La primera válvula V1 y la segunda válvula V2 están cerradas. El sistema de calentamiento 400 se pone en marcha para alcanzar una temperatura por encima de la temperatura de vaporización del alquitrán. Por ejemplo, se elegirá una temperatura superior a 250°C y preferiblemente superior a 300°C. Una temperatura superior a 300°C facilitará la combustión. Preferiblemente, la primera parte del sistema de calentamiento y la segunda parte del sistema de calentamiento están funcionando. Los alquitranes condensados se vaporizan en el volumen del recinto 100.

30 Durante una cuarta fase, representada en la figura 2D, la tercera válvula V3 se abre para realizar la combustión de los alquitranes en el recinto 100.

Por ejemplo, se inyecta dioxígeno hasta que haya una presión de 2 a 3 bares en el recinto 100.

Cuando el recinto se llena con oxidante, se activa el sistema de encendido 140.

35 En contacto con el dioxígeno y gracias a la ignición, los vapores de alquitrán se queman y producen CO₂ y, opcionalmente, CO dependiendo de si la reacción de combustión es completa o incompleta. Por ejemplo, para el naftaleno, la reacción de combustión es la siguiente:



40 De manera ventajosa, durante la etapa de combustión, la presión se controla con el sensor 630 en el recinto 100. Cuando la presión es estable, la tercera válvula V3 se cierra para detener el suministro de dioxígeno.

45 Durante una quinta fase, correspondiente a la fase de medida (FIG. 2E), se mide el CO₂ producido durante la combustión. La segunda válvula V2 está abierta. El gas, o mezcla de gases, resultante de la combustión de los alquitranes se evacua del caudal 100 por la línea L₂ hasta el analizador 500. Se integra la señal de CO₂ obtenido, para calcular la cantidad de carbono que contenían los alquitranes atrapados en el recinto 100. Entonces es posible volver a la cantidad de alquitranes inicialmente presentes en el gas de síntesis.

En los procesos de gasificación, generalmente hay una mayoría de alquitrán. Por ejemplo, si la naftalina (C₁₀H₈) es el alquitrán principal en el gas de síntesis, un mol de naftalina dará 10 moles de CO₂. Por lo tanto, el resultado se reducirá a un "equivalente de naftalina".

50 Como los alquitranes tienen composiciones variadas, el resultado obtenido es por tanto un orden de magnitud de la cantidad de alquitranes inicialmente presentes en el gas de síntesis.

Ventajosamente, para una combustión completa, también se mide e integra la señal de CO.

Ventajosamente, el caudal puede regularse. El caudal se regula, por ejemplo, a 1 L/min.

Durante esta fase, la presión en el tanque vuelve a caer a medida que se evacuan los gases de combustión. El agua producida por la combustión se condensa ventajosamente en el purgador 700.

Una vez que se completa el análisis, se cierra la segunda válvula V2.

- 5 A modo de ilustración y no de limitación, para atrapar alquitranes en un recinto 100 a -20 °C, con un caudal de gas de 0,5 NI/min, un tiempo de residencia en el recinto 100 a -20 °C de 25,4 s, y un tiempo de atrapamiento de 10 min, la siguiente tabla da las concentraciones de CO₂ teórico según las diferentes concentraciones de alquitranes en el gas de síntesis.

Concentración de alquitrán (g/Nm ³)	0,1	1	10
Cantidad de alquitrán atrapado (g)	0,0005	0,01	0,1

- 10 Para la desgasificación a 300°C, un caudal de O₂ de 0,5 NI/min, un tiempo de residencia en el recinto 100 a 300 °C de 11,2 s y un pico de CO₂ repartidas en 10min, la siguiente tabla da las masas teóricas de CO₂ producidas durante la combustión según diferentes concentraciones de CO₂.

CO ₂ producido (g)	0,002	0,034	0,344
Concentración en CO ₂ (ppm)	344	6875	68750

Referencias

- 15 [1] Neeft et al. "Guideline for sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases", Report ECN-C-02-090 -2005.
- [2] Dufour et al. "Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar", Journal of Chromatography, 1164 (1-2) 2007, p240-247.
- 20 [3] "A comparison between on-line and off-line tar analysis methods applied to common reed pyrolysis", Patuzzi et al., Fuel 111 (2013) 689-695.
- [4] Defoort et al. "A promising new on-line method of tar quantification by mass spectrometry during steam gasification of biomass", Biomass and Bioenergy 65 (2014) 64-71.
- [5] Ahmadi et al. "Development of a PID based on-line tar measurement method - proof of concept", Fuel 113 (2013) 113-121.
- 25 [6] Sun et al. "Analysis of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon mixture by laser induced fluorescence laser", Optics and Laser in Engineering 48 (2010) 1231-2137.
- [7] Carpenter et al. "Quantitative measurement of biomass gasifier tars using a Molecular-Beam Mass Spectrometer: Comparison with Traditional Impinger Sampling", Energy & Fuels 21 (2007) 3036 -3043.
- 30 [8] Fendt et al. "On-line process Analysis of biomass Flash pyrolysis gases enabled by soft photoionization mass spectrometry", Energy & Fuels 26 (2012), 701-711.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para evaluar la cantidad de alquitranes en un gas, en particular en un gas de síntesis, que comprende las siguientes etapas sucesivas:
- a) suministro de un dispositivo que comprende:
- 5 - un recinto (100) que comprende una entrada de gas (110), conectada a una línea de entrada para un gas que contiene alquitranes, una salida de gas (120), una entrada de dióxígeno (130), y un dispositivo de encendido (140) para iniciar la combustión de vapores de alquitrán,
- un dispositivo de medición de CO₂ (500), conectado a la salida de gas (120),
- un sistema de enfriamiento (300),
- 10 - un sistema de calentamiento (400),
- b) enfriar el recinto (100) a una temperatura por debajo de -15°C, y preferiblemente por debajo de -20°C, con el sistema de enfriamiento (300),
- c) hacer circular el gas a través del recinto (100), desde la entrada de gas (110) hasta la salida de gas, condensándose los alquitranes en el recinto (100), con lo que se obtienen alquitranes condensados, luego detener la circulación de gas,
- 15 d) calentar el recinto (100), a una temperatura superior a 250°C, y preferiblemente superior a 300°C, con el sistema de calentamiento (400), de manera que vaporiza los alquitranes condensados en el recinto 100, con lo que se forman vapores de alquitrán,
- e) introducir dióxígeno en el recinto (100), mediante la entrada de dióxígeno, cebado y combustión de los vapores de alquitrán, con lo que se forman los gases de combustión, luego deteniendo la introducción de dióxígeno,
- 20 f) evacuar los gases de combustión a través de la salida de gases (120) al dispositivo de medición (500) y medir la cantidad de CO₂ en los gases de combustión, luego
- g) determinar la cantidad de alquitranes condensados y luego quemados a partir de la cantidad de CO₂ medido durante la etapa f).
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el recinto (100) comprende un sólido poroso, por ejemplo una espuma metálica.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se dispone una trampa burbujeadora (700) entre el recinto (100) y el medidor de CO₂ (500).
4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el dispositivo comprende además un regulador de flujo másico (610) para controlar el flujo másico de gas que fluye a través del recinto (100) durante la etapa c).
- 30 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sistema de enfriamiento (300) y/o el sistema de calentamiento (400) están envueltos alrededor del recinto.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el recinto (100) comprende una parte central (101) tubular dispuesta entre una parte superior (102), preferiblemente de forma cónica, y una parte inferior (103).
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque el sistema de enfriamiento (300) se envuelve alrededor de la parte central (101) del recinto (100) para condensar los alquitranes en el centro del recinto (100).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado porque el sistema de calentamiento (400) comprende una primera parte dispuesta alrededor de la parte superior (102) y una segunda parte dispuesta alrededor de la parte central (101) del recinto.
- 40 9. Dispositivo que comprende:
- un recinto (100) que comprende una entrada de gas (110), una salida de gas (120), una entrada de dióxígeno (130),
- un dispositivo de medición de CO₂ (500), conectado a la salida de gas (120), y que permite medir la cantidad de CO₂,
- 45 caracterizado porque el dispositivo comprende además:

ES 2 942 895 T3

- un sistema de enfriamiento (300), configurado para enfriar el recinto hasta temperaturas por debajo de -15°C , y preferiblemente por debajo de -20°C ,
 - un sistema de calentamiento (400), configurado para calentar el recinto hasta temperaturas superiores a 250°C , y preferiblemente superiores a 300°C ,
- 5 y porque el recinto comprende un dispositivo de encendido (140) para iniciar la combustión de vapores de alquitrán.

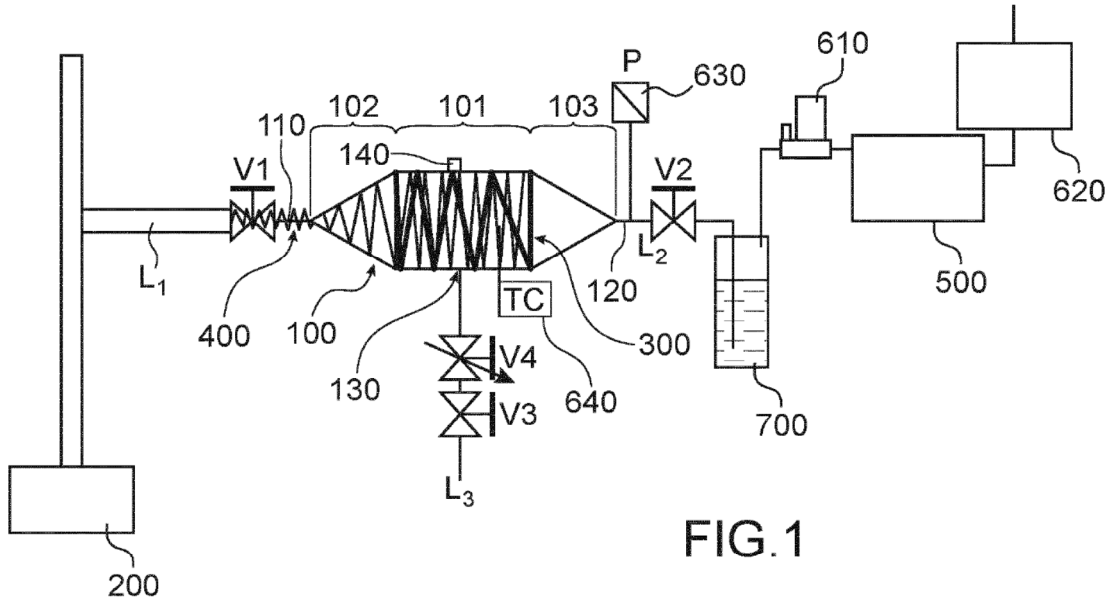


FIG. 1

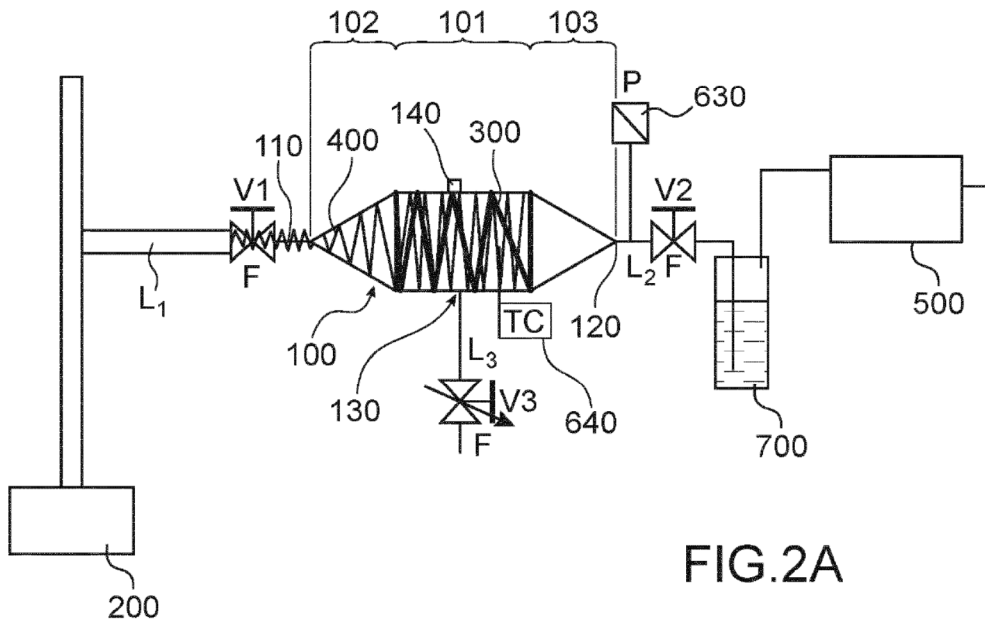


FIG. 2A

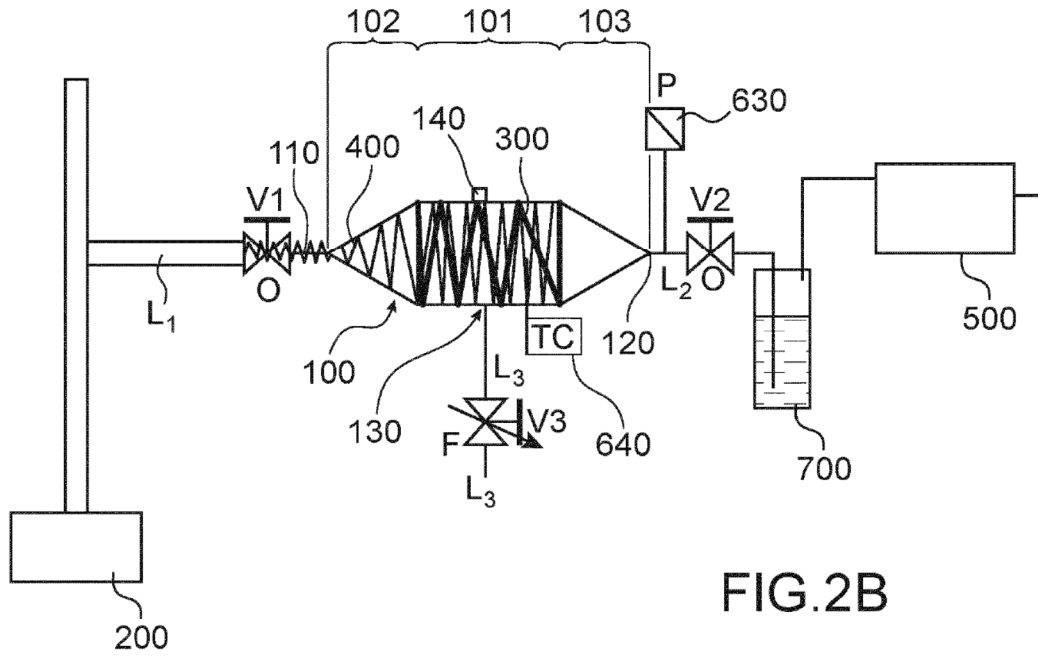


FIG.2B

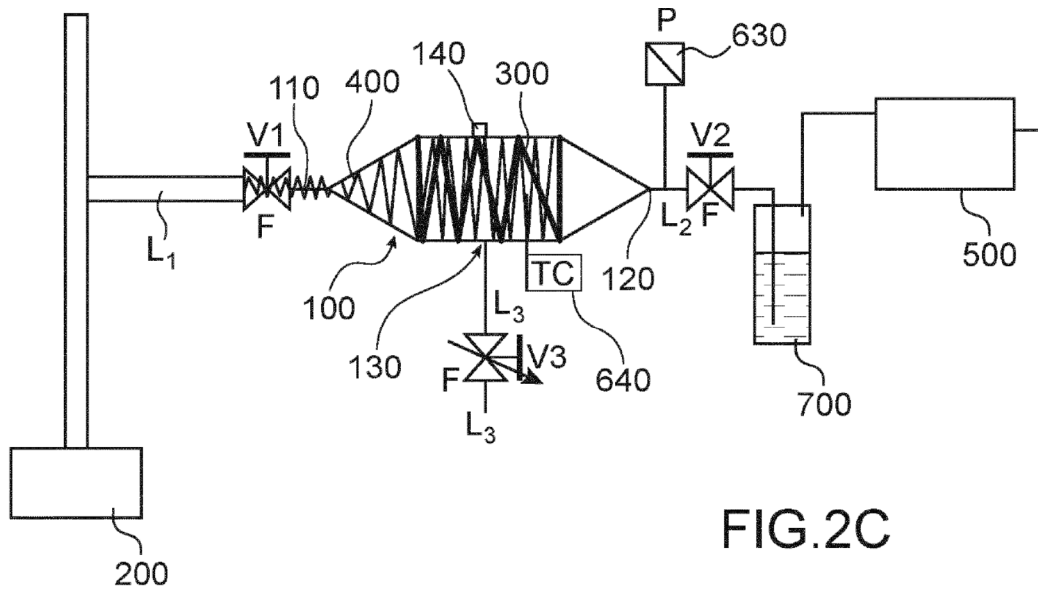


FIG.2C

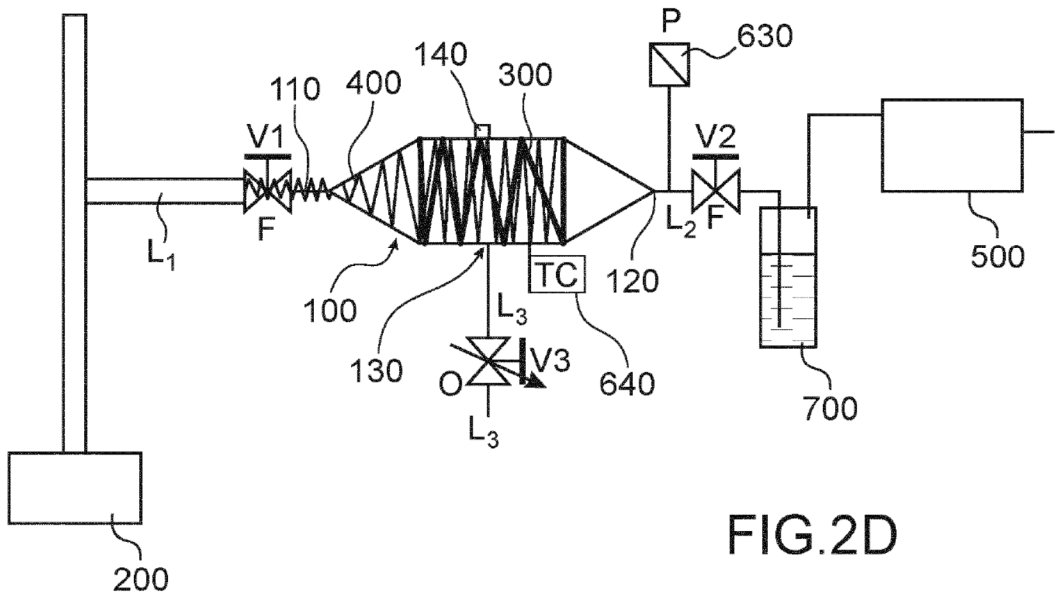


FIG. 2D

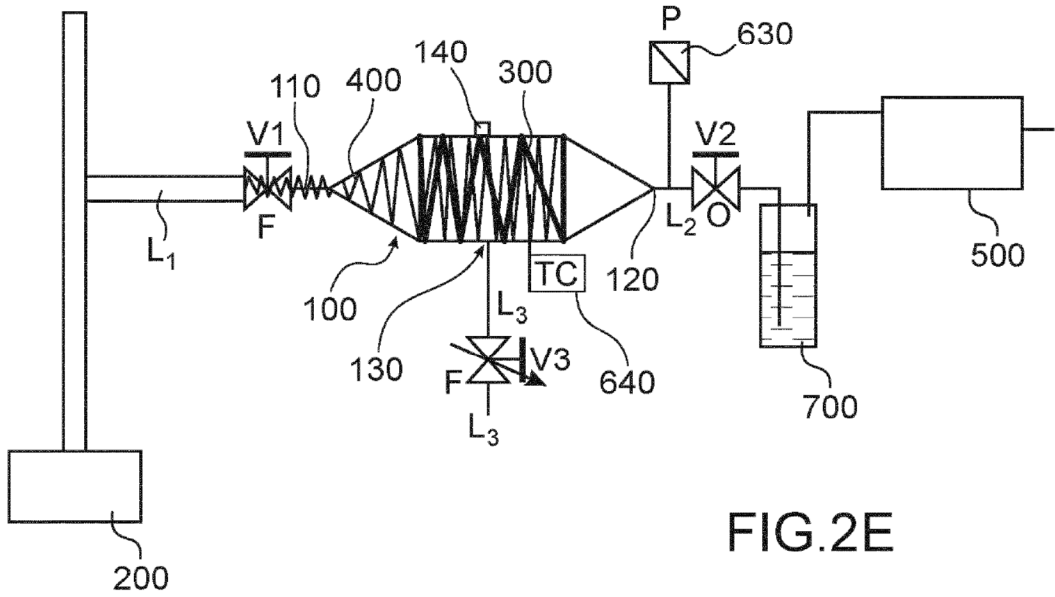


FIG. 2E