

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 988**

51 Int. Cl.:

C10J 3/46 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

C01B 3/58 (2006.01)

C10K 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2014** **PCT/ES2014/070302**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014** **WO14188028**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2014** **E 14801705 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018** **EP 3000865**

54 Título: **Procedimiento para convertir la fracción CDR en un gas de síntesis**

30 Prioridad:

21.05.2013 ES 201330729

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2018

73 Titular/es:

URBASER, S.A. (100.0%)
Camino de Hormigueras 171
28031 Madrid, ES

72 Inventor/es:

BILBAO DUÑABEITIA, RAFAEL;
ARAUZO PÉREZ, JESÚS MARÍA;
GUERRERO ÁLVAREZ, MARTA;
GALA BURO, ALBERTO JESÚS;
ARTIGAS AYALA, ALFONSO y
FERNÁNDEZ GIMÉNEZ, EDUARDO

74 Agente/Representante:

GARRIDO PASTOR, José Gabriel

ES 2 668 988 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 convertir la fracción CDR en un gas de síntesis

5 **OBJETO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un gas de síntesis a partir de residuos sólidos urbanos (RSU) y, más particularmente, de su fracción denominada combustible derivado de residuos (CDR).

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El tratamiento global de los RSU incluye las operaciones encaminadas al reciclaje, valorización y eliminación de los materiales contenidos en los residuos, siendo este orden el prioritario según la normativa europea.

15

Así, las plantas de RSU están diseñadas y construidas con el objetivo de lograr el máximo aprovechamiento de los residuos a través de procesos y tecnologías que desarrollen las operaciones mencionadas.

20

Una manera de valorizar los RSU es valorizar su fracción CDR mediante gasificación. La fracción CDR puede suponer hasta un 30% de los materiales que constituyen el rechazo de una planta convencional de gestión de RSU y su poder calorífico es superior a 19000kJ/kg.

25

La gasificación es un proceso termoquímico en el que se convierte una materia prima carbonosa, generalmente sólida, en un gas con un poder calorífico moderado, con el objeto de producir "gas de síntesis", que puede ser utilizado en motores de combustión interna, turbinas o en otros equipos de producción de calor y potencia.

30

El proceso de gasificación de carbón y biomasa está ampliamente establecido, tanto para la producción de gas combustible como para la producción de materias primas valiosas. Sin embargo, la aplicación de esta tecnología para la valorización energética de la fracción CDR no ha sido tan desarrollada. En este contexto, la finalidad de la invención es mejorar y adaptar diferentes aspectos del proceso de gasificación a este tipo de material.

35

La solicitud de patente EP1431373 describe un procedimiento de gasificación en dos etapas, a alta y baja temperatura. En esta solicitud no se describe la forma específica de realizar este procedimiento para el caso de que se alimente con la fracción CDR.

40

La solicitud US2010051875 describe un método para la producción de gas de síntesis por gasificación en un reactor de lecho fluidizado y su posterior acondicionamiento para obtener un gas de síntesis con una relación H_2/CO adecuada para la obtención de determinados productos químicos. La etapa de gasificación se lleva a cabo a una temperatura menor de 750°C y a una presión menor de 10atm. Se considera la posibilidad de someter el gas de síntesis que sale de la etapa de absorción a un proceso de reformado catalítico con el objetivo de transformar los hidrocarburos ligeros.

45

La solicitud US2010/181539 se refiere a la producción de gas de síntesis mediante el uso de tecnología de gasificación indirecta, tal como la gasificación en doble lecho fluidizado. Dicha tecnología requiere el uso de un gasificador de lecho fluidizado y de una cámara de combustión de lecho fluidizado operable para quemar combustible y oxidante.

50

Las solicitudes citadas no describen el procedimiento de la presente invención que ha sido desarrollado para utilizar la fracción CDR como alimentación en el proceso de gasificación, siendo el procedimiento de gasificación en una sola etapa y realizando el proceso de reformado catalítico con el objetivo de reducir los hidrocarburos pesados (alquitranes) en el gas de síntesis, recuperando la energía contenida en los mismos.

55

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

60

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un gas de síntesis a partir de la gasificación de residuos sólidos urbanos (RSU) y, más particularmente, de su fracción denominada combustible derivado de residuos (CDR).

En las plantas convencionales de tratamiento de RSU se llevan a cabo separaciones mecánicas de los materiales, compostaje y/o metanización de la fracción orgánica y finalmente la valorización y/o eliminación del residuo restante. La fracción que no ha podido ser reciclada ni valorizada en la planta constituye el rechazo. Este rechazo, que supone entre el 50% y el 60% de los RSU totales gestionados en una planta convencional, se lleva a vertedero. En ocasiones, el vertedero está alejado de la instalación con lo que los costes de transporte de la etapa de eliminación se elevan considerablemente. Dentro del material que constituye el rechazo existe una fracción con un poder calorífico significativo denominada CDR.

En la presente invención se describe un método para valorizar una fracción de los RSU, en concreto la gasificación de la fracción CDR en un lecho fluidizado y el procedimiento de reformado catalítico con vapor de agua para la eliminación de los alquitranes contenidos en el gas de síntesis generado.

Como ya se ha dicho una de las ventajas del presente procedimiento es el aprovechamiento de la fracción CDR de los RSU que hasta ahora es enviada a vertedero y que puede suponer hasta el 30% de los materiales que constituyen el rechazo de los RSU.

El proceso de gasificación de la fracción CDR se presenta como una alternativa al modelo de gestión actual capaz de ofrecer importantes mejoras desde el punto de vista medioambiental y energético. La integración de una planta de gasificación de la fracción CDR en una planta convencional de tratamiento de RSU llevaría consigo importantes mejoras medioambientales y energéticas, tales como: reducción de la cantidad de residuos enviados a vertedero; incorporación a la cadena de valorización de un material no biodegradable; diversificación energética y reducción de la dependencia exterior del país; adaptación de la tecnología de gasificación a un material poco estudiado (CDR) para la obtención de un gas de síntesis con diversas aplicaciones, entre ellas aprovechamiento energético y síntesis química (metanol, gasolinas, hidrógeno, combustibles de segunda generación, etc.).

En la presente invención se usa como agente gasificante el aire enriquecido con oxígeno, manteniendo las mismas condiciones fluidodinámicas que en el caso de utilizar aire como agente gasificante. Esto ofrece como ventaja el aumento en la capacidad de procesamiento permitiendo una mayor eliminación y aprovechamiento de residuos, así como una mejora notable en la calidad y poder calorífico del gas de síntesis obtenido.

Para la utilización directa del gas de síntesis procedente de la gasificación de fracción CDR en ciclos energéticos eficientes es necesario llevar a cabo su acondicionamiento y limpieza con el objetivo principal de eliminar alquitranes y otras impurezas. Esta utilización directa es compleja en procesos de gasificación de la fracción CDR debido fundamentalmente a la gran heterogeneidad de este residuo y a la presencia de sustancias contaminantes, tales como elementos alcalinos, cloro, azufre, metales pesados y otros compuestos como aditivos, refuerzos o cargas de los materiales plásticos. Además de estas impurezas, el gas de síntesis producido incluye también alquitranes, amoníaco, sulfuro de hidrógeno, partículas sólidas, agua, etc.

La presente invención proporciona un procedimiento mejorado de acondicionamiento del gas de síntesis en caliente, mediante el proceso de reformado catalítico con vapor de agua, para su posterior utilización directa en ciclos energéticos eficientes, abordando uno de los principales problemas que es la presencia de los alquitranes que se generan durante el proceso de gasificación.

Por todo lo anterior, la invención se refiere a un procedimiento para convertir la fracción CDR en un gas de síntesis que comprende las etapas de:

- a) gasificar la fracción CDR en un gasificador de lecho fluidizado burbujeante a presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre 750°C y 850°C, en presencia de un agente gasificante y de fluidización, donde el agente gasificante es aire enriquecido con oxígeno; y
- b) separar las partículas y las cenizas volantes del gas de síntesis generado en la etapa a) e;
- c) introducir el gas tras la separación de las partículas en un reactor donde se produce un reformado catalítico con vapor de agua de los alquitranes y otros hidrocarburos presentes en el gas.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para convertir la fracción CDR en un gas de síntesis que comprende las etapas de:

- a) gasificar la fracción CDR en un gasificador de lecho fluidizado burbujeante a presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre 750°C y 850°C, en presencia de un agente gasificante

y de fluidización y;

b) separar las partículas y cenizas volantes del gas de síntesis generado en la etapa a) e;

c) introducir el gas tras la separación de las partículas en un reactor donde se produce un reformado catalítico con vapor de agua de los alquitranes y otros hidrocarburos presentes en el gas.

5

El término "fracción CDR", como se utiliza en la presente invención, se refiere a la fracción segregada del rechazo de una planta convencional de tratamiento de residuos sólidos urbanos que presenta un poder calorífico significativo (aproximadamente 19000kJ/kg). La fracción CDR está constituida principalmente por residuos plásticos, textil, papel y cartón, materia orgánica e impropios.

10

La alimentación de la fracción CDR al gasificador de lecho fluidizado se realiza preferentemente en forma de pellets. Más preferentemente, el tamaño del diámetro del pellet está comprendido entre 6mm y 15mm y la longitud del pellet está comprendida entre 40mm y 100mm. Preferentemente, el contenido en humedad no debe superar el 5% en peso respecto al peso total de los pellets. El gasificador de lecho fluidizado de la etapa a) es un gasificador de lecho fluidizado burbujeante. Preferentemente, el lecho fluidizado es un lecho de arena de sílice con un diámetro de partícula en el intervalo de 350µm a 1000µm.

15

Con objeto de mantener constante la altura del lecho fluidizado, ya que durante el proceso de gasificación parte del mismo se pierde con el material inerte extraído, la relación entre la cantidad de la fracción CDR y la arena alimentadas al reactor se encuentra entre 4,5 y 5.

20

Preferentemente, las condiciones de gasificación comprenden relaciones de equivalencia en el intervalo de 0,20 a 0,30, siendo la relación de equivalencia la relación entre la cantidad de oxígeno alimentada al gasificador y la cantidad de oxígeno necesaria para la combustión completa del material. La temperatura de gasificación que se alcance en el estado estacionario será la que corresponda a la relación de equivalencia fijada.

25

De conformidad con la presente invención, se plantea la utilización como agente gasificante el aire enriquecido con oxígeno, preferentemente en un porcentaje respecto al total comprendido entre un 27% y un 40%. El uso de aire enriquecido con oxígeno como agente gasificante proporciona una mejora sorprendente del proceso de gasificación de la fracción CDR, que consiste en el aumento de la capacidad de procesamiento de residuos y mejora notable de la calidad y del poder calorífico del gas obtenido, manteniendo las mismas condiciones fluidodinámicas que en el caso de utilizar aire como agente gasificante.

30

35

Preferentemente, el agente gasificante y de fluidización se introduce con una velocidad comprendida entre 6 a 8 veces superior a la velocidad de mínima fluidización del lecho de arena.

40

El gas caliente que sale del reactor de gasificación se somete a un proceso de limpieza y acondicionamiento que comprende las etapas b) y c).

Preferentemente, la separación de las partículas de la etapa b) se realiza en un ciclón.

45

Preferentemente en la etapa c) el reactor de reformado catalítico comprende un lecho constituido por un catalizador metálico y, más particularmente, de níquel, paladio, rutenio, platino o combinaciones de los mismos. Preferentemente, la temperatura en el reactor de reformado catalítico se encuentra entre 750°C y 850°C. Este procedimiento de limpieza del gas, etapa c), es endotérmico.

50

Preferentemente, la etapa c) se lleva a cabo en un reactor multitubular. En el interior de los tubos se coloca el lecho catalítico a través del cual pasa el gas de síntesis y se alimenta una corriente de vapor de agua para evitar la desactivación del catalizador por deposición de coque.

55 **Ejemplo 1**

El presente ejemplo describe la operación de una planta de gasificación de la fracción CDR y reformado catalítico de los alquitranes y otros hidrocarburos presentes en el gas de síntesis procedente del gasificador.

60

Para la puesta en marcha del gasificador se requiere una etapa de precalentamiento del lecho fluidizado hasta una temperatura de 480°C. Alcanzada esta temperatura, se alimenta la fracción CDR en forma de pellets en condiciones de combustión hasta alcanzar una temperatura en el lecho fluidizado de aproximadamente 800°C. En ese momento se cambian las condiciones de operación a las del régimen de

gasificación y se siguen alimentando al gasificador pellets de la fracción CDR.

Durante la operación del gasificador se han realizado pruebas utilizando como agente gasificante aire y aire enriquecido con oxígeno.

La tabla 1 muestra como un aumento de la concentración de oxígeno en el aire enriquecido del 21% al 39% permite procesar prácticamente el doble de materiales (pellets de fracción CDR), lo que implica también un aumento importante de la potencia térmica obtenida. Esto pone de manifiesto la mejora sorprendente que supone la utilización de aire enriquecido para el procesamiento termoquímico de la fracción CDR por gasificación.

Tabla 1 Efecto de la utilización de aire enriquecido con oxígeno en la gasificación de la fracción CDR con una relación de equivalencia de 0,215

Concentración de O ₂ en el aire enriquecido (% vol.)	kg de CDR aire enriquecido/ kg de CDR aire	PCI gas (Poder calorífico inferior)(kJ/m ³ N)	kWt* aire enriquecido/kWt* aire
21	1	5472	1
24	1,14	5618	1,04
27	1,29	6354	1,23
31	1,47	7445	1,52
35	1,67	8130	1,76
39	1,86	8774	1,90

*kWt calculado a partir del caudal del gas de salida del gasificador libre de alquitranes por su poder calorífico

El gas de síntesis que sale del gasificador pasa en primer lugar por un ciclón donde se elimina la mayor parte de las partículas y cenizas volantes y, posteriormente, se introduce a un reactor de lecho fijo donde se lleva a cabo el reformado catalítico con vapor de agua de los alquitranes y otros hidrocarburos, obteniéndose hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. El lecho fijo está constituido por anillos de catalizador de níquel SG 9301 (comercializado para el reformado de naftas), suministrado por la empresa BASF Nederland B. V. El agente activo es níquel y el soporte está formado principalmente por una mezcla de Al₂O₃ y CaO en las proporciones indicadas en la tabla 2.

Tabla 2 Composición del catalizador SG 9301

Componente	% (en peso)
NiO	10-15
Al ₂ O ₃	70-75
CaO	5-10
Óxido de lantano	1-5
SiO ₂	< 0,1

El proceso de reformado catalítico se lleva a cabo en un reactor multitubular constituido por tubos de acero AISI 310 S de 140mm de diámetro interno, 12m de longitud y 10mm de espesor. En el interior de los tubos se coloca el lecho catalítico a través del cual pasa el gas de síntesis y se alimenta una corriente de vapor de agua para evitar la desactivación del catalizador por deposición de coque.

El conjunto de tubos está colocado en el interior de una carcasa de acero AISI 310 S por la que circulan los gases de salida de una caldera de combustión en la que se quema gas natural y un porcentaje del 15% del gas de síntesis procedente de la etapa de gasificación de la fracción CDR.

Estos gases de salida entran a la carcasa a una temperatura de 1050°C y el caudal de esta corriente aporta el calor necesario para llevar a cabo el reformado catalítico, ya que es un proceso fuertemente endotérmico. La utilización del catalizador de níquel SG 9301 para el reformado catalítico de los alquitranes en las condiciones de operación señaladas anteriormente proporciona además otro efecto clave y novedoso sobre el proceso de limpieza del gas de síntesis, ya que permite reducir significativamente la cantidad de amoníaco. Este aspecto es fundamental para la utilización del gas de síntesis en motores de combustión de forma que se cumplan los valores límite legales de emisiones de de NO_x.

Del reactor multitubular se extraen dos corrientes de gas, por un lado se tiene el gas de síntesis reformado y por otro los gases de salida de la caldera de combustión utilizados para alcanzar la temperatura de operación del lecho catalítico.

El gas de síntesis reformado se lleva a un separador de fases donde se consiguen eliminar los alquitranes que no han sido reformados así como otros contaminantes, entre ellos partículas, cloro, etc. El separador de fases consta de un lavador tipo venturi y una columna de pulverización de agua a contracorriente, seguido de un separador de gotas.

5

El gas de salida del separador de fases (libre de alquitranes y otras impurezas y a una temperatura menor de 40°C) se alimenta a varios motores alternativos conectados en paralelo.

Los gases de escape de los motores alternativos de combustión interna, junto con los gases de salida de la caldera de combustión utilizados para alcanzar la temperatura de operación del lecho catalítico, se llevan a una caldera de recuperación con turbina de vapor para aprovechar la energía contenida en los mismos.

En la tabla 3 se recogen los valores de conversión de alquitrán obtenidos durante el proceso de reformado catalítico en diferentes condiciones de operación. Respecto a la influencia de la temperatura del reactor de lecho fijo catalítico (tabla 3, experimentos 1-3) se ha demostrado que la conversión de alquitranes aumenta de forma significativa al aumentar la temperatura. Por otro lado, se ha observado que el tiempo espacial juega un papel importante en la conversión de alquitranes durante el proceso de reformado catalítico (tabla 3, experimentos 4-7), alcanzándose un valor de conversión de alquitrán del 85% para un tiempo espacial de $W/\dot{m}_{alq} = 0,942 \text{ kg} \cdot \text{min/g}$ (siendo W el peso de catalizador y $\dot{m}_{alq}$ el flujo másico de alquitranes a la entrada del reactor de reformado catalítico). Otra variable de operación importante en el proceso de reformado catalítico es la relación molar entre el vapor de agua y el carbono contenido en los alquitranes e hidrocarburos a reformar (tabla 3, experimentos 8-11). El valor de esta relación no afecta a la conversión de alquitranes pero es importante fijar un valor óptimo para evitar la deposición de coque en la superficie del catalizador y su consecuente desactivación.

25

Tabla 3. Conversión de alquitrán obtenida durante el proceso de reformado catalítico en diferentes condiciones de operación.

Experimento	Temperatura reactor reformado catalítico (°C)	Relación molar H ₂ O (v)/C	Tiempo espacial "M _{alq} " W/ (kg·min/g)	X _{alquitrán} (%)
1	750	0,4	0,348	52,7
2	800	0,4	0,383	64,1
3	850	0,4	0,374	66,8
4	850	0,4	0,188	22,3
5	850	0,4	0,374	66,8
6	850	0,4	0,663	75,5
7	850	0,4	0,942	85,3
8	850	0,4	0,374	66,8
9	850	1,5	0,375	65,8
10	850	2,5	0,378	70,1
11	850	3,5	0,381	66,3

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para convertir una fracción de combustible derivado de residuos en un gas de síntesis que comprende las etapas de:
- 10 a) gasificar la fracción de combustible derivado de residuos en un gasificador de lecho fluidizado burbujeante a presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre 750°C y 850°C, en presencia de un agente gasificante y de fluidización, donde el agente gasificante es aire enriquecido con oxígeno; y
- 10 b) separar las partículas y cenizas volantes del gas de síntesis generado en la etapa a); e
- c) introducir el gas tras la separación de las partículas en un reactor donde se produce el reformado catalítico con vapor de agua de los alquitranes y otros hidrocarburos presentes en el gas.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la alimentación de la fracción de combustible derivado de residuos se realiza en forma de pellets.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado porque el tamaño del diámetro del pellet está comprendido entre 6mm y 15mm y la longitud del pellet está comprendida entre 40mm y 100mm.
- 20 4.- Procedimiento según la reivindicación 2 donde los pellets presentan un contenido en humedad inferior al 5% en peso respecto al peso total de los pellets.
- 25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el lecho fluidizado es un lecho de arena de sílice con un diámetro de partícula en el intervalo comprendido entre 350µm y 1000µm.
- 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque el agente gasificante es aire enriquecido con oxígeno en un porcentaje respecto al total comprendido entre un 27% y un 40%.
- 30 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 caracterizado porque el agente gasificante y de fluidización se introduce con una velocidad comprendida entre 6 a 8 veces superior a la velocidad de mínima fluidización del lecho de arena.
- 35 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque el lecho catalítico está constituido por un catalizador metálico, seleccionando el metal entre níquel, paladio, rutenio, platino o combinaciones de los mismos.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8 caracterizado porque la temperatura en el reactor de reformado catalítico se encuentra entre 750°C y 850°C.