

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 858 531**

51 Int. Cl.:

C12P 3/00 (2006.01)

C12P 5/02 (2006.01)

C12M 1/107 (2006.01)

C12M 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2018 PCT/EP2018/062797**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2018 WO18210960**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2018 E 18725212 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2020 EP 3625350**

54 Título: **Dispositivo de transformación de materias orgánicas en mezclas de metano (CH₄) y/o hidrógeno (H₂) y/o dióxido de carbono (CO₂) por acoplamiento de procedimientos químicos y biológicos**

30 Prioridad:

16.05.2017 FR 1754307

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.09.2021

73 Titular/es:

**YANCO (50.0%)
Allée de l'Ecluse, Péniche Union Ile de Puteaux
92800 Puteaux, FR y
INSTITUTE NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
TOULOUSE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MERCIER, YANN y
HEMATI, MEHRDJI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 858 531 T3

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

DESCRIPCIÓN

Dispositivo de transformación de materias orgánicas en mezclas de metano (CH₄) y/o hidrógeno (H₂) y/o dióxido de carbono (CO₂) por acoplamiento de procedimientos químicos y biológicos

5 La presente invención se refiere a un dispositivo de transformación de materias orgánicas sólidas en metano (CH₄) y/o hidrógeno (H₂) y/o dióxido de carbono (CO₂) que comprende, en serie, una función de pirogasificación, una función de reformado con vapor, una función de reacción de gas con agua (denominada también "water gas shift" en inglés), una función de enfriamiento y de lavado y una función de metanación por vía biológica o biometanación.

La invención se refiere también a un procedimiento de transformación de materias orgánicas sólidas en mezclas de metano (CH₄) y/o hidrógeno (H₂) y/o dióxido de carbono (CO₂) que emplea el procedimiento mencionado previamente.

10 La pirólisis consiste generalmente en tratar térmicamente materias orgánicas en ausencia de oxígeno, para producir mayoritariamente una mezcla de gases no condensables, aceites (o alquitranes) y carbón (materia carbonizada). Las proporciones entre estas tres fases principales dependen ante todo de las condiciones operatorias, en especial de la temperatura, de la velocidad de calentamiento de los materiales y del tiempo de estancia en el reactor de pirólisis. Por ejemplo, a una temperatura media (generalmente alrededor de 300 a 500 °C) y a una velocidad de calentamiento alta, se favorecen los contenidos de alquitrán, mientras que cuando la velocidad de calentamiento de las materias orgánicas es baja entonces se favorecen los contenidos en material carbonizado.

15 La gasificación consiste generalmente en transformar en gas las fases de carbón y alquitrán producidas en la etapa de pirólisis, mediante adición de una cantidad pequeña de materia oxidante, generalmente aire, oxígeno puro o incluso vapor de agua. En efecto, la adición de pequeñas cantidades de aire o de oxígeno puro provoca una oxidación parcial de los aceites y los carbones, lo que tiene por efecto aumentar la temperatura, a veces hasta valores superiores a 1200 °C, incluso 1400 °C, y permite recuperar en forma de gas la mayor parte posible de la energía contenida en estas dos fases. De forma alternativa o complementaria, la adición de vapor de agua se realiza a veces para incrementar el poder oxidante de la reacción y favorecer la gasificación de los aceites y/o de las materias carbonizadas, pero a diferencia de la gasificación con aire o con oxígeno puro, la gasificación con vapor de agua no es exotérmica y, en consecuencia, no produce elevación de temperatura.

20 Las reacciones de pirólisis y de gasificación pueden tener lugar dentro de un mismo equipo, con frecuencia de forma simultánea, transformando la gasificación en gas los aceites y los materiales carbonizados a medida que se está desarrollando una reacción de pirólisis.

30 El término pirogasificación abarca las dos reacciones de pirólisis y de gasificación. En particular, la frontera entre los términos "procedimiento de pirólisis y procedimiento de gasificación" puede ser fluctuante y depende, en parte, de las definiciones previas.

En el sentido de la presente invención, el término pirogasificación designa, por tanto, indistintamente, un procedimiento de pirólisis y/o de gasificación.

35 Los procedimientos de pirogasificación generan gases de pirogasificación (GP). Cuando la pirogasificación se efectúa a baja o media temperatura (generalmente entre 300 y 900 °C), el GP obtenido a la salida de la unidad de pirogasificación, donde está generalmente a una temperatura comprendida entre 250 °C y 900 °C, está constituido generalmente por gases no condensables, gases condensables de distinta naturaleza, en particular aceites de pirólisis vaporizados, así como por diferentes tipos de partículas finas sólidas, en particular, partículas de carbón. Estos diferentes productos están presentes en el gas de pirogasificación a la salida del reactor de pirogasificación en proporciones muy variables según las materias tratadas y las condiciones operatorias, en particular en función de la temperatura de la reacción.

40 Las materias que se pueden valorizar en los procedimientos de pirogasificación son materias orgánicas de naturaleza muy diversa. En general, corresponden a materias de origen orgánico no fósiles, transformadas o no transformadas, o bien a materias orgánicas derivadas del petróleo.

45 Entre las grandes familias de materias de origen orgánico no fósiles convenientemente valorizables por pirogasificación se pueden citar, principalmente y de forma no exhaustiva, las biomásas vegetales de origen agrícola (madera, pajas, pajas troceadas y otros restos de cultivo, cultivos energéticos, etc), ciertos residuos industriales banales no inertes (madera, cartones,...) y los residuos no fósiles procedentes de la recogida selectiva de materias orgánicas de origen municipal (residuos de madera, papeles, cartones, textiles, etc) o incluso los residuos de actividades de depuración (lodos primarios de decantación o de flotación de las plantas depuradoras, lodos secundarios aerobios de las depuradoras o incluso lodos anaerobios de las digestiones de los lodos aerobios de las plantas depuradoras, etc).

50 Las materias derivadas del petróleo valorizables son principalmente residuos de objetos de material plástico (residuos urbanos de objetos de plástico ordinarios, bolsas y otros envases plásticos, plásticos agrícolas, neumáticos, residuos de vertidos de automóviles, etc.).

En función del tipo de materias orgánicas a valorizar, de su calidad, de su cantidad, de la calidad de los gases de pirogasificación que se desea obtener, de su uso previsto, y en función de las tecnologías escogidas, los tipos de procedimientos de pirogasificación empleados son numerosos y pueden ser muy diferentes unos de otros. Del mismo modo, los modos de valorización de los gases de pirogasificación son numerosos y variados.

- 5 Por ejemplo, los gases de pirogasificación se pueden quemar en una caldera para producir agua caliente o vapor, que se pueden destinar a emplearse en un procedimiento industrial, por ejemplo, para calentar instalaciones, o incluso en una red de calor urbano, para calentar edificios.

Como alternativa, los gases de pirogasificación se pueden quemar, también, en una caldera de vapor para alimentar con vapor una turbina que produce energía eléctrica.

- 10 Además, un gas de pirogasificación se puede también transformar en una mezcla relativamente pura de gases no condensables, denominada gas de síntesis, o sintegás ("syngaz" en inglés), constituido principalmente por monóxido de carbono (CO), dihidrógeno (H₂), denominado comúnmente hidrógeno, metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂), con el fin de alimentar un motor de cogeneración para producir principalmente energía eléctrica y, de manera secundaria, calor. Para hacer esto, generalmente el gas de pirogasificación se debe enfriar y lavar primero, para obtener el sintegás.

Esta última solución es interesante, ya que la energía eléctrica producida es más fácilmente transportable y tiene generalmente un mayor valor que la energía térmica. De este modo, la producción de energía en forma de energía eléctrica fácilmente transportable permite prever una descorrelación entre los lugares de producción de la energía y los lugares donde se consume.

- 20 En consecuencia, se entiende por "gas de pirogasificación", en el sentido de la presente invención, una mezcla compuesta principalmente por gases no condensables y gases condensables de diferente naturaleza, en particular, aceites de pirolisis vaporizados, obtenida tras un proceso de pirogasificación de forma que la mezcla conduce y contiene eventualmente partículas finas sólidas, en especial partículas de carbón y/o cenizas.

- 25 Por "gas de síntesis" o "sintegás" se entiende, en el sentido de la presente invención, una mezcla de gases no condensables a temperatura ambiente, constituida principalmente por hidrógeno y/o metano y/o dióxido de carbono y/o monóxido de carbono. El gas de síntesis puede contener también proporciones, generalmente bajas, de otros gases no condensables, como nitrógeno gaseoso, o hidrocarburos más pesados que el metano, de tipo C_nH_m, o incluso sulfuro de hidrógeno (H₂S). Generalmente, el gas de síntesis se obtiene tras enfriamiento y lavado del gas de pirogasificación. Cuando el gas de pirogasificación se enfría, la fracción condensable de los gases presentes en el gas de pirogasificación condensa, acarreado con frecuencia en el líquido así formado las partículas finas sólidas presentes en el GP. Además de una simple condensación de los gases condensables, el sintegás debe generalmente lavarse o depurarse, con el fin de aumentar su pureza. Para ello, existen sistemas de lavado de los gases de pirogasificación desarrollados mediante procedimientos mecánicos, térmicos y/o químicos (filtros de mangas, filtros de arena, filtros cerámicos, ciclones, lavado con agua, lavado con aceite, lavado con cal, lavado electrostático, etc).

- 35 En otros términos, el gas de síntesis o sintegás corresponde generalmente a un gas de pirogasificación que se ha enfriado y lavado previamente con el fin de minimizar su contenido de subproductos sólidos, líquidos o condensables.

- 40 Por "aceites de pirogasificación" (AP) se entienden, en el sentido de la presente invención, todos los aceites (también denominados alquitranes) y otros gases condensados que se pueden separar del gas de síntesis y recuperar en forma líquida o pastosa tras enfriamiento y lavado del gas de pirogasificación. Los aceites pueden contener partículas sólidas finas que han sido arrastradas en los gases de pirogasificación en la reacción de pirogasificación. Así, una vez recuperados, los aceites de pirogasificación son generalmente productos líquidos que contienen una cierta cantidad de materias sólidas en suspensión. Con frecuencia, los aceites de pirogasificación condensados se separan en 2 o 3 fracciones líquidas y ceras de densidades diferentes.

- 45 Sin embargo, la valorización de los gases de pirogasificación en las calderas o en las unidades de cogeneración puede plantear problemas medioambientales, en la medida en que aquellos pueden contener materias cuya combustión puede producir humos tóxicos, en especial en el caso de la pirogasificación de residuos de origen urbano o industrial (cartones, plásticos, maderas sucias, etc.). En esas condiciones, se necesitan equipos de lavado de las emisiones gaseosas con el fin de reducir su carácter tóxico, equipos que generalmente son muy costosos, en cuanto a inversión y explotación.

- 50 Además, los gases de pirogasificación pueden estar en el origen de dificultades en la explotación de los equipos de valorización, en la medida en que los gases de síntesis producidos pueden ser de composición muy variable, según las materias orgánicas tratadas y el modo de funcionamiento empleado. En particular, las proporciones de monóxido de carbono, de hidrógeno, de metano y de dióxido de carbono son con frecuencia difíciles de controlar y pueden variar sensiblemente. En estas condiciones, el ajuste y la constancia de la combustión de los gases de síntesis en las calderas, y sobre todo en las unidades de cogeneración, resultan a menudo problemáticos.

- 55 Otra dificultad importante en la valorización de los gases de pirogasificación, en particular para una valorización en cogeneración, es consecuencia del carácter obturador y corrosivo de los aceites de pirogasificación.

5 En efecto, las características particulares de los aceites contenidos en los gases de pirogasificación, en particular el hecho de que estén constituidos por una mezcla de numerosos tipos de aceites diferentes, entre los cuales algunos pueden tener una viscosidad elevada, ser inestables y/o ser insolubles en agua, hacen generalmente difíciles las manipulaciones de los gases de pirogasificación. Como consecuencia de ello, la utilización de los gases de pirogasificación presenta un cierto número de dificultades.

En primer lugar, los GP son gases que producen muchos taponamientos y obstrucciones, debido a la presencia de los aceites que contienen, que, con frecuencia, tienen una viscosidad elevada, los cuales pueden provocar:

- el taponamiento y obstrucción de las tuberías y los equipos antes de la introducción de los gases de pirogasificación en las calderas;
- 10 - la obstrucción de los quemadores de las calderas, lo que puede suponer dificultades de ajuste y regulación de la combustión;
- la obstrucción de los eventuales equipos de lavado de gases, en especial antes de la introducción de los GP en las unidades de cogeneración, y
- la obstrucción de las unidades de cogeneración.

15 Como resultado de estas dificultades, numerosas unidades de pirogasificación se paran con frecuencia, habiendo sido paradas algunas de ellas de manera definitiva.

Además, los gases de pirogasificación presentan generalmente el inconveniente de ser corrosivos, en particular debido a la presencia frecuente de sulfuro de hidrógeno (H₂S) o de ácido clorhídrico (HCl) lo que puede conducir a la corrosión de los equipos precedentemente descritos. Generalmente, los subproductos de los gases de pirogasificación tienen un pH ácido, con frecuencia comprendido entre 2 y 4.

20 De este modo, para ser utilizados como carburantes en unidades de cogeneración, los gases de pirogasificación deben necesariamente ser lavados y purificados en gran medida con el fin de obtener gases de síntesis exentos de materias corrosivas o que puedan producir taponamientos, incompatibles con el funcionamiento de un motor de explosión.

25 Con este fin, existen sistemas de lavado de gases de pirogasificación que emplean procedimientos mecánicos, térmicos y/o químicos (filtros de mangas, filtros de arena, filtros cerámicos, ciclones, lavado con aceite, lavado con cal, lavado electrostático, etc.). Sin embargo, generalmente tales sistemas son costosos en términos de inversión y de explotación, y con frecuencia son de una fiabilidad limitada, tan alto es el carácter taponador de los gases de pirogasificación. Así, la explotación de ciertas unidades existentes de pirogasificación se suspende con frecuencia debido a su funcionamiento no satisfactorio y al coste de los sistemas de lavado mecánicos, térmicos o químicos.

30 Por esta razón, el recurso a un sistema de enfriamiento y/o de lavado del gas de pirogasificación por inyección de éste en líquidos de enfriamiento y/o de lavado, preferiblemente agua (denominados colectivamente aguas de lavado) y/o por aspersión de éste con aguas de lavado, resulta ser una solución con frecuencia más eficaz, más fiable y menos costosa en términos de inversión y explotación.

35 Sin embargo, tales sistemas de enfriamiento y/o de lavado en vía líquida plantean también problemas, ya que la mezcla de los AP con las aguas de lavado transforma estas aguas de lavado en residuos líquidos, los cuales son generalmente muy difíciles o imposibles de valorizar de manera rentable, y a menudo demasiado costosos de purificar y/o eliminar.

Una solución podría ser la metanización de las aguas de lavado de los gases de pirogasificación que contienen los aceites de pirogasificación.

40 La metanización es una reacción de transformación por vía biológica anaerobia de materias orgánicas biodegradables sólidas o líquidas en un biogás esencialmente compuesto de metano y de dióxido de carbono.

Los procedimientos de metanización se ponen en práctica mediante la introducción de las materias orgánicas biodegradables a tratar en unidades de metanización, generalmente constituidas por uno o varios digestores anaerobios. Estos digestores contienen digestatos, constituidos principalmente por agua, materia orgánica no digerida, y un gran número de bacterias anaerobias, que pertenecen a un gran número de familias diferentes, capaces de realizar juntas la fermentación anaerobia de las materias orgánicas a transformar en biogás. Las materias orgánicas a tratar se ponen en contacto íntimo con las bacterias presentes en el digestato, generalmente por agitación o percolación del digestato en las materias orgánicas, en condiciones generalmente controladas (temperatura, concentraciones, etc.), generalmente durante varias semanas.

50 Cuando las materias orgánicas tratadas no contienen sustancias indeseables no biodegradables y/o tóxicas, en particular para los vegetales, el digestato en exceso, producido por las unidades de metanización, es un producto húmedo rico en materias orgánicas parcialmente estabilizadas y en micro-nutrientes. También, a menudo el digestato se puede utilizar posteriormente como enmienda orgánica en tierras agrícolas.

La metanización se puede aplicar, en especial, a todos los tipos de biomásas biodegradables comunes, tales como productos o residuos procedentes de la agricultura, de las industrias agroalimentarias o incluso residuos alimentarios urbanos o procedentes de la restauración. Asimismo, la metanización se puede aplicar, en ciertas condiciones más estrictas, a residuos más complejos, procedentes por ejemplo de industrias químicas, petroquímicas, farmacéuticas o cosméticas. Por tanto, la metanización podría probablemente aplicarse, en ciertas condiciones, a ciertos aceites de pirogasificación, y, en particular, a las aguas de lavado que contienen los aceites de pirogasificación.

Sin embargo, resulta que la introducción de aguas de lavado de gas de pirogasificación que contienen una concentración alta de aceites de pirogasificación directamente en un reactor de metanización para transformarlas por vía biológica en biogás plantea un cierto número de problemas. En efecto, los aceites de pirogasificación son agresivos para las poblaciones bacterianas, debido al carácter tóxico de algunos de ellos a ciertas concentraciones y, por tanto, pueden inhibir las diversas reacciones de transformación biológica del gas de pirogasificación en biogás, y/o inhibir, incluso eliminar, ciertas familias de bacterias responsables de estas reacciones.

Por ejemplo, los aceites presentes en los gases de la pirolisis de la madera, denominados con frecuencia aceites de pirolisis o bio-aceites, tienen a menudo un pH del orden de 2, muy agresivo para las bacterias. Están constituidos, además, por una mezcla extremadamente compleja de agua y de más de doscientos compuestos oxigenados, entre los cuales hay fragmentos de lignina (lignina pirolítica), ácidos orgánicos (acético, propiónico, butírico, fórmico, etc.), aldehídos e hidroxí-aldehídos (formaldehído, acetaldehído, etc.), cetonas e hidroxí-cetonas (acetona, ciclopentanona, etc.), fenoles (fenol, cresol, guaiacoles, etc.), alcoholes (metanol, etanol, etc.), furanos (furfurales, etc.), etc. Ahora bien, resulta que la mayoría de estas sustancias orgánicas son tóxicas para ciertas poblaciones de bacterias por encima de ciertas concentraciones. Además, las proporciones de cada una de estas sustancias en los bio-aceites varían sensiblemente en función del tipo de madera tratada, de la temperatura de tratamiento, y del tipo de procedimiento empleado (con o sin inyección de aire, de vapor, etc.).

Una solución a estas dificultades se propone en la solicitud de patente FR 1652182. La solución propuesta es lavar los gases de pirogasificación y separar el gas de síntesis y los aceites por vía líquida y luego tratar el líquido de lavado cargado de aceites de pirolisis en una unidad de metanización.

Para resolver el problema de la toxicidad de los aceites de pirogasificación para ciertas poblaciones de bacterias presentes en los digestatos líquidos, la solicitud de patente FR 1652182 propone emplear, cerca de la unidad de metanización de los aceites de pirolisis, otra unidad de metanización que tiene por objeto producir un digestato líquido de buena calidad con el fin de alimentar la unidad de metanización de los aceites de pirogasificación con el digestato líquido. En este contexto, la primera función de la unidad de producción de digestato líquido es alimentar la unidad de metanización de los aceites de pirogasificación con digestato líquido en cantidad suficiente para que la concentración de cada una de las sustancias que componen los aceites de pirogasificación sea suficientemente baja como para hacer posible la metanización de los aceites de pirogasificación.

Más precisamente, la alimentación con digestato líquido de la unidad de metanización de los aceites de pirogasificación permite diluir la concentración de cada una de las sustancias que componen los aceites de pirogasificación en el digestato contenido en la unidad de metanización, de forma lo suficientemente importante como para que cada una de estas sustancias se encuentre en una concentración lo bastante baja como para hacer que dicha sustancia no sea tóxica para las bacterias presentes en dicho digestato, lo que permite disminuir los riesgos de inhibición de la actividad de esas bacterias.

En efecto, la mayor parte de las sustancias presentes en los aceites de pirogasificación, por ejemplo, los diversos aceites presentes en los bio-aceites de madera, son tóxicos por encima de ciertas concentraciones para la mayoría de las familias de bacterias presentes en el digestato que actúa en una unidad de metanización. A la inversa, la mayor parte de las sustancias presentes en los aceites de pirogasificación son no tóxicas cuando se encuentran en disolución en el digestato por debajo de ciertos umbrales de concentración (denominados umbrales de toxicidad) y una gran parte de estas sustancias son además biodegradables cuando se ponen en presencia de bacterias adaptadas a la biodegradación de estas sustancias.

No obstante, la solución propuesta en la solicitud de la patente FR 1652182 podría todavía resultar insuficiente, en ciertos casos.

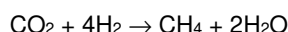
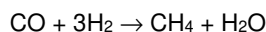
En efecto, ciertos aceites de pirogasificación pueden contener materias orgánicas no biodegradables e inadecuadas para un uso agrícola, en especial, en el caso de pirogasificación de residuos de origen urbano (plásticos, maderas sucias, etc.). En estas condiciones, todos los digestatos producidos por el dispositivo resultan inutilizables para su uso agrícola, lo que genera costes prohibitivos de purificación, incluso de eliminación de estos digestatos.

Además, ciertos aceites de pirogasificación pueden contener una mayoría de materias orgánicas no biodegradables o débilmente degradables, lo que da lugar a un bajo rendimiento de transformación de estos aceites de pirogasificación en biogás y, en consecuencia, a un bajo rendimiento de valorización energética de los gases de pirogasificación.

Así, la solución que consiste en transformar un gas de pirogasificación en un gas de síntesis utilizable en una unidad de cogeneración genera restricciones importantes en materia de costes de inversión, de costes de explotación y de fiabilidad.

Una valorización de los gases de pirogasificación todavía más interesante que la producción de calor o la cogeneración puede ser la metanación de los gases de síntesis. Se trata de lavar los gases de pirogasificación para separar los aceites de pirogasificación del gas de síntesis y transformar los gases de síntesis obtenidos en biogás mediante procesos de metanación.

- 5 Por proceso de "metanación" se designa cualquier proceso dirigido a transformar el hidrógeno en biogás por reacción con monóxido de carbono y/o con dióxido de carbono. Las reacciones involucradas son las siguientes:



- 10 En el sentido de la presente invención, se designan mediante el término metanación los procesos que tienen por objeto la transformación de cualquier tipo de gas que contiene hidrógeno y al menos monóxido de carbono y/o dióxido de carbono. Es el caso, en particular, del gas de síntesis, que es una mezcla de gases incondensables a temperatura ambiente, constituida principalmente por monóxido de carbono y/o hidrógeno y/o metano y/o dióxido de carbono. El hidrógeno presente en el gas de síntesis produce metano por reacción con el monóxido de carbono y/o el dióxido de carbono.

- 15 Más ampliamente, en presencia de exceso de dióxido de carbono, en el sentido de la presente invención, por metanación se designan los procesos que tienen por objeto la transformación del gas de síntesis en biogás, el cual es una mezcla esencialmente compuesta de metano y de dióxido de carbono. El propio biogás se puede transformar en biometano tras una operación de purificación, o depuración (también denominada "upgrading" en inglés), o incluso de separación de gases.

- 20 La purificación del biogás es un proceso de separación del metano y del dióxido de carbono (y de los otros gases minoritarios) que permite la producción de un biometano lo bastante puro como para que sea apto para ser inyectado en las redes de gas natural (generalmente con una pureza > 97 %), o para servir de carburantes en los transportes por carretera (generalmente con una pureza > 85 %).

- 25 Existen dos grupos de procedimientos de metanación, los procedimientos de metanación por transformación catalítica y los procedimientos de metanación por vía biológica, o biometanación.

- Los procedimientos de metanación por transformación catalítica están ampliamente descritos en la bibliografía científica. Han sido objeto de numerosas experiencias de laboratorio y se han empleado concretamente para la construcción de algunas unidades de tamaño industrial que funcionan desde hace poco tiempo (por ejemplo, la unidad de producción Gobigas, en Gotteborg, Suecia, o también la unidad experimental Gaya en Lyon, Francia). Véase también el documento de Görling et al. "Bio-methane via fast pyrolysis of biomass", Applied Energy, 112, (2013), 440-447.
- 30

- Sin embargo, la metanación por transformación catalítica sigue siendo una tecnología muy costosa en cuanto a inversión y explotación ya que se basa en procedimientos que recurren a temperaturas y presiones elevadas, y que necesitan la utilización de catalizadores costosos, como por ejemplo el níquel, el cual, además, es necesario regenerar de forma regular.
- 35

Además, para que la metanación del gas de síntesis por transformación catalítica funcione correctamente, es necesario lavar y purificar previamente el gas de pirogasificación en gran medida, ya que los catalizadores utilizados son muy sensibles a las impurezas. Tal operación genera, de nuevo, restricciones de costes de inversión y de costes de explotación que pueden poner en tela de juicio la viabilidad económica de estos procedimientos.

- 40 Los procedimientos de metanación por vía biológica, denominados procedimientos de biometanación, están también descritos en la bibliografía científica y han sido validados por algunas experiencias en laboratorio y algunos pilotos experimentales.

- Tales procedimientos consisten en introducir gas que contiene hidrógeno y al menos monóxido de carbono y/o dióxido de carbono, en particular, el gas de síntesis, en un reactor de biometanación con el fin de transformarlo en biogás por vía biológica anaerobia.
- 45

- Por ejemplo, en la solicitud de patente WO2015003273, se alimenta un digestor anaerobio con una carga de alimentación, por ejemplo, un lodo que proviene de una depuradora de aguas municipales, y produce un digestato. El digestato se deshidrata hasta obtención de una torta. La torta se puede secar un poco más, por ejemplo, en un secador térmico. La torta se trata en un sistema de pirolisis con el fin de producir un gas de síntesis y un carbón de biomasa.
- 50 El gas se envía al mismo digestor o a un digestor diferente con el fin de aumentar su producción de metano. El carbón de biomasa se puede utilizar como producto de mejora del suelo.

El documento de la solicitud de patente US2012/073199 divulga un procedimiento de piro-biometanización en el que lodos que provienen de un digestor anaerobio se deshidratan y se someten a pirolisis. La salida de la pirolisis se enfría y condensa y se separa en gas, líquido y sólidos. El pirogas producido comprende CO₂, CO, H₂ y CH₄. Los líquidos

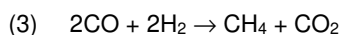
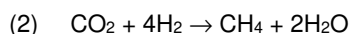
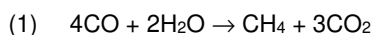
condensados de la pirolisis, los “ácidos piroleñosos”, comprenden diversos alcoholes, ácidos orgánicos, cetonas y otras sustancias orgánicas. Los sólidos residuales comprenden cenizas y carbón. El ácido piroleñoso (opcionalmente con el pirogas) se recicla en el digestor anaerobio y se somete a una digestión anaerobia con microorganismos metanógenos para producir un gas combustible rico en metano.

5 Finalmente, el documento de Hübner y Mumme, 2015 (“Integration of pyrolysis and anaerobic digestion – Use of aqueous liquor from digestate pyrolysis for biogas production”, Bioresource Technology, 183: 86-92) describe un dispositivo y un procedimiento de transformación por vía biológica de gas de pirogasificación en biogás que comprende: (a) un biorreactor anaerobio para la producción de un digestato anaerobio y un sistema de separación de fases para producir un digestato sólido para su utilización en un procedimiento de pirolisis y una fase líquida (que
10 contiene bacterias anaerobias) mantenida a temperaturas mesófilas durante 2 semanas y (b) una unidad funcional que comprende un pirolizador con (i) una función de enfriamiento del gas de pirogasificación y de lavado, (ii) una función de metanización de al menos una parte de los sub-productos del gas de pirogasificación con el fin de formar sustancias no condensables, gas y alquitrán, y el licor de pirolisis. El biorreactor anaerobio es alimentado con la fase acuosa del licor de pirolisis para realizar una biometanación.

15 Por procedimiento de “biometanación” se designa cualquier procedimiento dirigido a transformar por vía biológica hidrógeno en biogás por reacción con monóxido de carbono y/o con dióxido de carbono conforme a las reacciones descritas precedentemente.

En el sentido de la presente invención, por biometanación se designan los procedimientos que tienen por objeto la transformación por vía biológica de cualquier tipo de gas que contiene hidrógeno y al menos monóxido de carbono y/o
20 dióxido de carbono, en particular, gas de síntesis, en metano.

Durante la reacción de biometanación las reacciones químicas principales son:



25 Una de las ventajas principales de la biometanación respecto de la metanación catalítica es que la biometanación tolera la presencia de una mayor cantidad de impurezas en los gases mencionados previamente, en especial el gas de síntesis. Como consecuencia de ello, los equipos de lavado de los gases de pirogasificación colocados aguas arriba de una unidad de biometanación necesitan menos eficacia que los que se colocan aguas arriba de una unidad de metanación catalítica.

30 A pesar de esta mayor tolerancia a las impurezas de las unidades de biometanación, no es probablemente viable introducir gases de pirogasificación no lavados directamente en una unidad de biometanación (salvo, eventualmente, si el volumen de los gases de pirogasificación no lavados introducidos es muy bajo respecto del volumen de la unidad de biometanación).

En efecto, el gas de pirogasificación no lavado es muy agresivo para las poblaciones bacterianas, debido a la
35 temperatura elevada del gas a la salida de la unidad de pirogasificación y sobre todo debido a la presencia de los aceites de pirogasificación en el mismo.

Como se ha indicado precedentemente, los aceites de pirogasificación pueden ser tóxicos a ciertas concentraciones y, por tanto, capaces de inhibir las diversas reacciones de transformación biológica del gas de pirogasificación en biogás y de matar ciertas familias de bacterias responsables de estas reacciones.

40 Además, el gas de pirogasificación puede contener materias orgánicas no biodegradables, inadecuadas para un uso agrícola, en especial, en el caso de pirogasificación de residuos de origen urbano (plásticos, maderas sucias, etc.). En estas condiciones, todo o todos los digestatos, producidos por el dispositivo objeto de la invención, resultan inutilizables para su uso agrícola, lo que genera costes prohibitivos de purificación, incluso de eliminación de estos digestatos.

45 Para disponer de un gas, en especial de un gas de síntesis, adecuado para introducirlo en la unidad de biometanación, es necesario, aquí también, proceder a un enfriamiento y un lavado previos del gas de pirogasificación, con el fin de separar los sub-productos del gas de pirogasificación, entre ellos los aceites de pirogasificación, y obtener un gas, en particular un gas de síntesis, menos agresivo para la flora bacteriana de la unidad de biometanación, lo que genera, una vez más, restricciones en términos de costes de inversión y de costes de explotación, y puede limitar la fiabilidad
50 de la cadena de estos procedimientos.

Sin embargo, el gas, incluso lavado y purificado de forma conveniente, puede todavía ser agresivo para ciertas familias de bacterias por encima de ciertas concentraciones, ya que el monóxido de carbono contenido en el gas, en especial en el gas de síntesis, es tóxico para ciertas familias de bacterias por encima de ciertas concentraciones de dilución en

los digestatos. De este modo, la fiabilidad de los procedimientos de biometanación sigue siendo baja e implica riesgos elevados de inhibición o de mortalidad para ciertas poblaciones bacterianas, en especial las más frágiles.

5 Ciertas publicaciones sugieren realizar la transformación biológica del gas de pirogasificación en biogás a partir de una unidad de metanización común, alimentada con biomasa, cuyos digestatos, producidos por la unidad de metanización, se secarían y se enviarían a una unidad de pirogasificación con el fin de ser allí gasificados. El gas de pirogasificación así producido se enviaría por tanto a la unidad de metanización para ser transformado en biogás. De este modo, en esta solución, la unidad de metanización de biomasa desempeñaría también el papel de unidad de transformación biológica del gas de pirogasificación, en la cual éste sería transformado en biogás. En otros términos, esta unidad sería a la vez el lugar de una reacción de metanización de la biomasa y de transformación biológica del gas de pirogasificación en biogás. Esta transformación biológica del gas de pirogasificación en biogás se puede descomponer en una reacción de metanización de los aceites de pirogasificación condensados contenidos en el gas de pirogasificación y una reacción de biometanación del gas de síntesis.

15 Tal procedimiento que realiza a la vez la metanización de biomasa comunes y la transformación biológica del gas de pirogasificación, es decir, sin tratamiento previo, sería teóricamente posible si, por una parte, el volumen de los gases de pirogasificación introducido en la unidad de metanización fuera muy bajo respecto del volumen de la unidad de metanización, de tal modo que los aceites de pirogasificación presentes en el gas de pirogasificación introducido estuvieran suficientemente diluidos en el digestato de metanización para no ser tóxicos para las bacterias presentes en ese digestato y si, por otra parte, todos los aceites de pirogasificación fueran biodegradables.

20 En la realidad, es muy improbable que todos los aceites de pirogasificación sean biodegradables, y un procedimiento tal que realice a la vez la metanización de biomasa comunes y la transformación biológica del gas de pirogasificación bruto, es decir, sin tratamiento previo, en biogás parece difícil de poner en marcha a una escala industrial. En efecto, las materias no biodegradables, entre ellas elementos minerales, sólidos o líquidos, que serían arrastrados en el gas de pirogasificación, se encontrarían en la unidad de metanización, luego serían conducidos en los digestatos producidos por la unidad de metanización, los cuales serían secados, luego transferidos a la unidad de pirogasificación, donde estas materias no biodegradables presentes en el gas de pirogasificación serían de nuevo arrastradas por el gas de pirogasificación y transferidas a la unidad de metanización.

25 Por tanto, estas materias no biodegradables estarían prisioneras en un bucle de recirculación cerrado, lo que conduciría a una concentración creciente de las mismas, en especial en la unidad de metanización, llegando de manera inevitable a concentraciones inhibitorias para la flora bacteriana, y finalmente a una toxicidad letal para las bacterias.

30 Además, en esta configuración, el aumento de la concentración de las materias eventualmente no biodegradables e indeseables en la unidad de metanización, que provienen del gas de pirogasificación, podría también hacer inadecuado para un uso agrícola el digestato producido por la unidad de metanización. En efecto, las autorizaciones para aporte agrícola dependen de la concentración de las materias indeseables en los productos a esparcir.

35 Además las bacterias anaerobias generalmente necesitan aclimatarse a los productos que deben digerir y especializarse para realizar convenientemente esta digestión. En efecto, ciertos productos a digerir pueden ser inhibidores o tóxicos a ciertas concentraciones para ciertas familias de bacterias, mientras que, por el contrario, pueden favorecer la actividad de otras familias de bacterias. Las reacciones biológicas que intervienen en la biometanización de biomasa comunes, o en la transformación biológica del gas de pirogasificación en biogás, o incluso en la biometanación del gas de síntesis emplean procesos biológicos diferentes, que necesitan una adaptación de las bacterias, en especial mediante la aclimatación y la selección de las familias de bacterias más adaptadas para la digestión de cada tipo de sustancias a tratar. Ahora bien, las sustancias a transformar en las biomasa comunes, en el gas de pirogasificación y en el gas de síntesis son de naturaleza muy diferente. Existe una alta probabilidad de que una operación simultánea, en el mismo depósito, de metanización de biomasa comunes, de metanización de aceites de pirogasificación y de biometanación de gases de síntesis, por tanto de productos de naturaleza muy diferentes, en una sola unidad de metanización, resulte deficiente, incluso ineficiente, ya que la flora bacteriana, presente en la única unidad de metanización, tiene el riesgo de presentar dificultades de adaptarse y de especializarse convenientemente para las tres familias de productos diferentes.

40 En resumen, la eficacia de una unidad que realiza a la vez la metanización de biomasa comunes, la metanización de aceites de pirogasificación y la biometanación del gas de síntesis resulta ser limitada.

45 Más ampliamente, los diferentes procedimientos de metanación propuestos o empleados actualmente para valorizar los gases de pirogasificación transformándolos parcial o totalmente en metano presentan un gran número de dificultades.

50 En sentido más amplio todavía, los diferentes procedimientos propuestos o empleados actualmente para valorizar los gases de pirogasificación en forma de calor o de electricidad, y/o transformándolos parcial o totalmente en metano, presentan un gran número de dificultades.

A la vista de lo que precede, la invención tiene, en especial, por objeto proponer un dispositivo capaz de transformar eficazmente materias orgánicas en gases constituidos principalmente por metano y/o hidrógeno y/o dióxido de carbono

mediante acoplamiento de procedimientos termoquímicos y biológicos, minimizando los costes de inversión y de explotación empleados para realizar tal transformación, y todo ello asegurando una buena fiabilidad del dispositivo, en especial minimizando la instalación de dispositivos costosos de lavado de los gases de pirogasificación y evitando el debilitamiento y la degradación de la flora bacteriana y asegurando su buena calidad a lo largo del tiempo.

5 La presente invención tiene en especial por objeto un dispositivo de transformación de materias orgánicas sólidas en mezclas de metano (CH₄) y/o de hidrógeno (H₂) y/o de dióxido de carbono (CO₂) que comprende al menos cinco funciones:

(i) una función de pirogasificación de las materias orgánicas sólidas con el fin de formar un gas de pirogasificación;

10 (ii) una función de reformado con vapor de los aceites de pirogasificación contenidos en el gas de pirogasificación resultante de la función (i);

(iii) una función de reacción de gas con agua aplicada a los gases procedentes de la función (ii);

(iv) una función de enfriamiento y de lavado de los gases procedentes de la función (iii);

(v) una función de biometanación de los gases procedentes de la función (iv).

15 En otros términos, el dispositivo según la invención presenta en serie una función de pirogasificación, una función de reformado con vapor, una función de reacción de gas con agua, una función de enfriamiento y de lavado y una función de metanación por vía biológica o biometanación con el fin de transformar materias orgánicas sólidas, tales como se han definido previamente, en mezclas de metano y/o hidrógeno y/o dióxido de carbono. De este modo, el dispositivo según la invención permite transformar de manera eficaz las materias orgánicas sólidas en metano y/o en hidrogeno
20 y/o en dióxido de carbono, preferiblemente en biogás, minimizando los costes de inversión y de explotación, ligados en especial a los equipos destinados al lavado de los gases de pirogasificación y al tratamiento de los aceites de pirogasificación, presentando a la vez un funcionamiento fiable capaz de reducir los riesgos de debilitamiento y de degradación de la flora bacteriana utilizada en la obtención del biogás.

25 En particular, el dispositivo según la invención permite tratar eficazmente los gases de pirogasificación, producidos a partir de materias orgánicas sólidas, disminuyendo su carácter ensuciador y corrosivo mediante una función de reformado con vapor de los aceites de pirogasificación contenidos en dichos gases, así como su carácter tóxico mediante una función de reacción del gas con agua.

Así, el dispositivo según la invención presenta la ventaja de valorizar los aceites de pirogasificación y los gases tóxicos, en especial el monóxido de carbono, contenidos en los gases de pirogasificación.

30 De manera general, el dispositivo según la invención presenta la ventaja de ser fiable y robusto ya que las diferentes funciones minimizan los riesgos de condensación de los aceites de pirogasificación a lo largo de todo el proceso de transformación de las materias orgánicas sólidas.

35 La función de pirogasificación tiene por efecto transformar las materias orgánicas sólidas en materia carbonizada, por un lado, y en gases de pirogasificación, por otro, que están principalmente compuestos por una mezcla de gases incondensables y de gases condensables, estando los gases condensables compuestos principalmente por aceites de pirogasificación y vapor de agua.

Preferiblemente, la función de pirogasificación de las materias orgánicas sólidas se ejerce mediante una unidad de pirogasificación.

40 La unidad de pirogasificación puede corresponder a cualquier dispositivo en el cual se desarrolle una reacción de pirogasificación de materias orgánicas sólidas.

Preferiblemente, la función de pirogasificación se realiza sin inyección de aire con el fin de no introducir nitrógeno en el dispositivo. En efecto, la introducción de nitrógeno en el dispositivo tiene como consecuencia producir gases de pirogasificación que contienen nitrógeno. Dicho de otro modo, el nitrógeno se encontraría mezclado con el gas de pirogasificación producido por el dispositivo.

45 En otros términos, en caso de introducción de aire en la función de pirogasificación, el gas producido por el dispositivo puede estar constituido principalmente por una mezcla de metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y dinitrógeno (N₂). Ahora bien, el metano (CH₄) y el dinitrógeno (N₂) presentan el inconveniente de ser gases muy difíciles de separar entre sí en forma económicamente soportable, lo que hace después que el biogás obtenido sea difícil de purificar en forma suficiente para conducir a un biometano suficientemente puro como para que
50 se pueda inyectar en las redes de gas.

La función de reformado con vapor (o reformado con vapor de agua) de los aceites de pirogasificación contenidos en el gas de pirogasificación producido por la función (i) se ejerce preferiblemente en una unidad de reformado con vapor especializada.

El reformado con vapor de los aceites tiene como función principal transformar los aceites de pirogasificación contenidos en los gases de pirogasificación en una mezcla de gases incondensables, esencialmente compuesta de hidrógeno (H₂) y de monóxido de carbono (CO).

5 De manera general, el reformado con vapor de los aceites de pirogasificación se realiza introduciendo aceites en estado líquido y vapor de agua en un reactor a temperatura media en presencia de catalizadores. En estos procesos de reformado con vapor catalítico de los aceites, la temperatura del reactor está comprendida generalmente entre 260 y 700 °C y la presión está generalmente comprendida entre 15 y 35 bar.

10 La presencia de catalizadores en un reactor de reformado con vapor puede plantear a veces problemas de fiabilidad en la medida en que los catalizadores son materiales frágiles que pueden perder sus propiedades en caso de explotación imperfecta del reactor (variaciones de temperaturas, presencia de impurezas). En la presente invención, el reformado con vapor de los aceites se realiza preferiblemente según un procedimiento no catalítico a alta temperatura, es decir, en ausencia de catalizadores capaces de iniciar o facilitar la reacción de reformado con vapor.

Los aceites de pirogasificación contenidos en los gases de pirogasificación se tratan en la función de reformado con vapor (ii) en presencia de agua a temperaturas que pueden ir de 1000 a 1400 °C.

15 Más precisamente, los aceites de pirogasificación se introducen, en presencia de agua, en un reactor calentado a una temperatura que va de 1000 a 1400 °C.

A esta temperatura, el reformado con vapor de los aceites puede desarrollarse sin necesidad de disponer de catalizadores que puedan iniciar o facilitar la reacción. El tiempo de estancia puede estar comprendido entre 2 y 10 segundos.

20 Preferiblemente, todos los gases de pirogasificación procedentes de la función de pirogasificación se introducen en la función de reformado con vapor sin enfriamiento previo lo que significa que los aceites de pirogasificación, procedentes de la función de pirogasificación, se introducen en forma vaporizada al mismo tiempo que los gases de pirogasificación.

La introducción de los aceites de pirogasificación en estado gaseoso presenta un cierto número de ventajas.

25 Por una parte, los aceites de pirogasificación se pueden manejar más fácilmente en estado gaseoso que cuando están condensados. En efecto, en estado condensado, los aceites presentan la mayor parte del tiempo una viscosidad elevada y una gran heterogeneidad.

30 Por otra parte, los aceites precalentados y ya vaporizados necesitan menos energía para ser calentados, en particular a temperaturas superiores a 1000 °C, que si hubieran sido introducidos en estado líquido a temperaturas menos elevadas: Así, la energía necesaria para calentar los aceites de pirogasificación a temperaturas superiores a 1000 °C es más baja para aceites que se encuentran ya vaporizados a la salida de la función (i) que para aceites condensados.

Por último, la introducción de aceites calientes (a temperaturas superiores a sus temperaturas de condensación) y en estado gaseoso en la función de reformado con vapor evita el recurso a equipos costosos y complejos de enfriamiento de los gases de pirogasificación y de condensación de los aceites de pirogasificación.

35 En otros términos, la función de reformado con vapor permite evitar el recurso a equipos costosos de enfriamiento y de lavado de los gases de pirogasificación que permiten eliminar los aceites de pirogasificación.

El agua que permite realizar la reacción de reformado con vapor de los aceites de pirogasificación en la función de reformado con vapor se puede introducir ya sea principalmente en forma de vapor directamente en la función de reformado con vapor, ya sea, preferiblemente, principalmente en forma líquida o en forma de vapor en la función de pirogasificación, ya sea parcialmente y a la vez en los dos modos de realización mencionados.

40 Preferiblemente, la función de pirogasificación se realiza en presencia de agua.

Dicho de otro modo, el agua se introduce en forma líquida o en forma de vapor de agua en la función de pirogasificación.

45 De esta manera, el vapor de agua procedente de la función de pirogasificación y contenido en los gases de pirogasificación se introduce en la función de reformado con vapor al mismo tiempo que los aceites de pirogasificación y los gases de pirogasificación.

Dicho de otro modo, el agua que permite la reacción de reformado con vapor se introduce preferiblemente en la función de reformado con vapor (ii) en forma de vapor mezclado con los aceites de pirogasificación vaporizados presentes en los gases de pirogasificación.

50 De manera ventajosa, la función de reformado con vapor (ii) permite evitar la realización de una digestión anaerobia de los aceites de pirogasificación que tendría por objetivo disminuir el carácter ensuciador del gas de pirogasificación.

Gracias a la función de reformado con vapor, los aceites de pirogasificación se transforman en una mezcla de gases incondensables compuesta principalmente por hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO); dicha mezcla de gases incondensables es muy energética y de un manejo y por tanto valorización más fácil que las de un gas que contiene aceites viscosos y heterogéneos que hacen difícil su manejo.

- 5 De manera ventajosa, la función de reformado con vapor permite la producción de un gas que tiene un contenido de hidrógeno (H₂) sensiblemente aumentado.

De forma general, la función de reformado con vapor presenta la ventaja de ser una función simple, robusta y fiable, que hace no necesaria, por una parte, la instalación de cualquier equipo de lavado de los gases de pirogasificación y, por otra, la instalación de cualquier tipo de equipo de separación y/o de metanización de los aceites de pirogasificación. Tales equipos presentan generalmente un coste de inversión elevado y provocan una explotación y un mantenimiento exigentes y difíciles que generan la mayoría de las veces problemas de fiabilidad y costes de explotación elevados.

10 Las funciones de pirogasificación y de reformado con vapor de los aceites de pirogasificación se pueden realizar en un equipo único.

15 Sin embargo, de manera ventajosa las funciones de pirogasificación y de reformado con vapor se realizan en dos equipos separados.

En efecto, la función de pirogasificación se realiza generalmente a una temperatura media que es inferior a la temperatura de vaporización de numerosos elementos potencialmente contaminantes (metales pesados,...). En estas condiciones, las materias potencialmente contaminantes no vaporizadas se encuentran así mezcladas con la materia carbonizada, producida en la función de pirogasificación, y no se encuentran ni en los gases de pirogasificación ni en el biogás producido por la función de biometanación (sin contaminación atmosférica), ni en los digestatos producidos por la función biometanación (sin contaminación de los efluentes líquidos).

20 La función de reacción de gas con el agua (más conocida con su denominación de "water gas shift reaction", o incluso reacción WGS por sus siglas en inglés) de los gases procedentes de la función de reformado con vapor (ii) se realiza preferiblemente mediante una unidad de reacción de gas con agua.

25 La unidad de gas con agua puede corresponder a cualquier dispositivo en el cual se realiza una reacción de gas con agua para los gases procedentes de la función de reformado con vapor (ii).

La función de la reacción de gas con agua tiene por efecto principal transformar todo o parte del monóxido de carbono contenido en la mezcla de gases, procedentes de la función de reformado con vapor, en una mezcla de hidrógeno (H₂) y de dióxido de carbono (CO₂) según la fórmula:



La función de reacción de gas con agua presenta, de este modo, la ventaja de disminuir el contenido de monóxido de carbono transformándolo en una mezcla constituida por hidrógeno (H₂) y dióxido de carbono (CO₂) lo cual disminuye el carácter tóxico del gas tratado posteriormente por la función de biometanación.

35 En efecto, el monóxido de carbono, por encima de una cierta concentración de dilución, puede resultar tóxico para las bacterias presentes en la función de biometanación. Así, la función de la reacción del gas con agua permite la producción de una mezcla gaseosa mayoritariamente compuesta por hidrógeno (H₂) y dióxido de carbono (CO₂) que contiene muy poco monóxido de carbono, incluso nada, reduciendo así su carácter tóxico para las bacterias presentes en la función de biometanación.

40 En consecuencia, la función (iii) permite reducir el contenido de monóxido de carbono que es un gas tóxico cuya manipulación es peligrosa y está estrictamente reglamentada.

De manera ventajosa, la función (iii) permite aumentar el contenido de hidrógeno en el gas resultante de la función de reformado con vapor (ii).

Así, la función (iii) permite una mejor valorización de los gases resultantes de la función de reformado con vapor (ii) transformando el monóxido de carbono en hidrógeno.

45 La reacción del gas con agua se realiza la mayoría de las veces mezclando los gases que contienen monóxido de carbono y el vapor de agua en un reactor a temperatura media en presencia de catalizadores. En estos procedimientos, la temperatura del reactor está comprendida generalmente entre 190 y 350 °C.

50 Como se ha indicado precedentemente, la presencia de catalizadores en un reactor de gas con agua puede a veces plantear problemas de fiabilidad en la medida en que los catalizadores pueden ser materiales frágiles que pueden perder sus propiedades en caso de explotación imperfecta del reactor (variaciones de temperatura, presencia de impurezas).

La reacción del gas con agua puede también realizarse según un procedimiento no catalítico a alta temperatura (una temperatura superior a 350 °C). En particular, en el caso de una reacción de gas con agua no catalítica, los gases que contienen el monóxido de carbono, resultantes de la función (ii), se introducen, en presencia de vapor de agua, en la función de reacción de gas con agua a una temperatura superior a 350 °C y que puede alcanzar hasta 900 °C.

- 5 A esta temperatura, la reacción de gas con agua se puede desarrollar sin necesidad de añadir catalizadores para iniciar o facilitar la reacción permitiendo así disminuir el coste ligado a esta reacción.

Preferiblemente, todos los gases resultantes de la función de reformado con vapor se introducen en la función de reacción de gas con agua.

- 10 Antes de su introducción en la función de reacción de gas con agua, los gases resultantes de la función de reformado con vapor se enfrían, preferiblemente, hasta la temperatura de reacción empleada en la función de reacción de gas con agua. Puede ser necesario prever un enfriamiento adicional, ya que la reacción de gas con agua es exotérmica. Este enfriamiento se puede realizar, por ejemplo, mediante una inyección adicional de vapor de agua en la función de reacción de gas con agua.

- 15 De este modo, el monóxido de carbono se introduce en la función de reacción de gas con agua al mismo tiempo que los gases producidos por esta función.

El agua necesaria para la reacción de gas con agua en la función (iii) se puede introducir ya sea en forma de vapor directamente en la función de reacción de gas con agua, ya sea en forma de vapor directamente en la función de reformado con vapor, ya sea, preferiblemente, en forma líquida o en forma de vapor en la función de pirogasificación, ya sea parcialmente y a la vez en los modos de realización mencionados precedentemente.

- 20 Preferiblemente, la función de pirogasificación se realiza en presencia de agua.

De esta forma, el vapor de agua, procedente de la función de pirogasificación y contenido en los gases de pirogasificación producidos, se introduce en la función de reformado con vapor, al mismo tiempo que los aceites de pirogasificación y los gases de pirogasificación, luego en la función de reacción de gas con agua.

- 25 En particular, el agua, utilizada en la función de reacción de gas con agua, corresponde al agua que no ha reaccionado con los aceites de pirogasificación en la función de pirogasificación ni en la función de reformado con vapor.

En este último caso, el agua que permite la realización de la reacción de gas con agua se introduce en forma de vapor y está contenida en los gases resultantes de la función de reformado con vapor.

- 30 Dicho de otra forma, el agua que permite la reacción de gas con agua del monóxido de carbono se introduce preferiblemente en forma de vapor en la función de reacción de gas con agua en mezcla con el monóxido de carbono presente en los gases resultantes de la función de reformado con vapor.

De manera general, la función de reacción de gas con agua presenta la ventaja de ser una función sencilla y fiable, que produce una mezcla gaseosa mayoritariamente compuesta por hidrógeno (H₂) y dióxido de carbono (CO₂), cuya valorización energética es más sencilla que la de las mezclas de gases más complejas.

- 35 Las funciones de reformado con vapor de los aceites de pirogasificación y de gas con agua se pueden realizar en un equipo único.

Sin embargo, de manera ventajosa, las funciones de reformado con vapor de los aceites de pirogasificación y de gas con agua se realizan en dos equipos separados.

La función de enfriamiento y de lavado tiene lugar preferiblemente en una unidad de enfriamiento y de lavado dedicada a ello.

- 40 Tiene, como primer efecto, enfriar los gases resultantes de la función de reacción del gas con agua.

Resulta de ello, en primer lugar, una condensación de los aceites eventualmente todavía presentes en los gases resultantes de la función (iii), que no han experimentado reformado con vapor en la función (ii). Estos aceites se denominan aceites refractarios y generalmente están presentes en cantidades muy bajas o en estado de trazas, incluso están totalmente ausentes en los gases resultantes de la función (ii) y luego (iii).

- 45 De este modo, el dispositivo según la invención permite no solo minimizar al máximo posible la fracción de aceites de pirogasificación sino también mantenerlos a una temperatura superior a su temperatura de condensación de forma que se evite su condensación en las diferentes funciones (i) a (iii) y en los eventuales equipos y/o unidades que se encuentran aguas arriba de la función de enfriamiento y/o de lavado.

- 50 La condensación de los aceites de pirogasificación refractarios, que se produce únicamente en la función de enfriamiento y/o de lavado, en cantidades muy pequeñas, permite mejorar la fiabilidad, la robustez y la vida útil del

dispositivo según la invención, así como la calidad de la mezcla o de las mezclas de metano (CH₄) y/o de hidrógeno (H₂) y/o de dióxido de carbono (CO₂) producidas.

5 En segundo lugar, resulta de ello una condensación del agua vaporizada presente en exceso en los gases resultantes de la función de reacción de gas con agua; dicha agua vaporizada en exceso está constituida por la fracción de agua que no ha reaccionado con las materias orgánicas de la función (i) y que no ha reaccionado con los aceites de pirogasificación en la función (ii) y que no ha reaccionado con el monóxido de carbono en la función (iii).

Por último, como consecuencia de ello, se produce un arrastre en la fracción líquida de los condensados de los eventuales otros gases condensables y de eventuales partículas finas sólidas (materia carbonizada, cenizas, partículas minerales, etc.) eventualmente presentes en los gases resultantes de la función (iii).

10 Finalmente, la función de enfriamiento y de lavado tiene por efecto principal lavar los gases resultantes de la función (iii). Los productos a la salida de la función (iv) se componen, por una parte, de una mezcla de gases incondensables, mayoritariamente constituidos por hidrógeno (H₂) y dióxido de carbono (CO₂) y, por otra parte, de un líquido compuesto principalmente por agua y eventualmente por trazas de aceites refractarios y por bajas concentraciones de materias sólidas en suspensión que han sido arrastradas en los gases de pirogasificación.

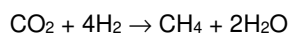
15 La función de enfriamiento y de lavado permite también favorecer la calidad del biogás producido en la función de biometanación minimizando los riesgos de introducción de los aceites de pirogasificación refractarios en la función de biometanación, lo que podría conducir a una alteración de la calidad de las bacterias y una inhibición de su actividad.

20 De manera ventajosa, se puede añadir una cantidad de líquido adicional, denominado líquido de lavado, al líquido que se puede utilizar en la función (iv) con el fin de favorecer la función de lavado de los gases resultantes de la función de gas con agua. Preferiblemente, este líquido de lavado es agua.

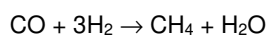
25 De manera ventajosa, la función (iv) de enfriamiento y de lavado se puede completar con una función de aspiración de los gases que tiene por objeto principal la creación de una ligera depresión en las unidades en las que se realizan las funciones (i) de pirogasificación y (ii) de reformado con vapor y (iii) de reacción de gas con agua y (iv) de enfriamiento y lavado, de tal manera que si la hermeticidad de una o varias de estas unidades fuera imperfecta, cualquier fuga de gas posterior se haría desde el exterior hacia el interior y no se podría producir ninguna emisión hacia el exterior de gas tóxico, en especial monóxido de carbono.

La función de biometanación (v) tiene lugar preferiblemente en una unidad de metanación dedicada específicamente a ello.

30 Conforme a la presente invención, el gas resultante de la función (iv) e introducido en la función de biometanación es una mezcla de gases incondensables, constituida mayoritariamente por hidrógeno (H₂) y dióxido de carbono (CO₂). De ello resulta que la reacción que se aplica mayoritariamente en la función de biometanación es:



35 De manera minoritaria, en presencia de monóxido de carbono (CO) que no haya sido transformado en hidrógeno (H₂) y en dióxido de carbono (CO₂) en la función de gas con agua, una reacción que puede aplicarse de forma minoritaria en la función de biometanación es la siguiente:



40 De acuerdo con la reacción mayoritaria $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ harían falta en volumen 4 veces más de hidrógeno (H₂) que de dióxido de carbono para que estos gases estén presentes en cantidades estequiométricas. En el presente caso, la cantidad de dióxido de carbono (CO₂) está casi siempre en exceso en los gases resultantes de la descomposición de las materias orgánicas, y la función de biometanación produce generalmente un biogás compuesto principalmente por metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂).

Además, las funciones (ii) y (iii) permiten aumentar el contenido de hidrógeno lo que mejora la relación entre las cantidades de hidrógeno y de dióxido de carbono puestas en juego en la reacción de biometanación.

45 Según un modo de realización, el dispositivo según la invención puede comprender además una función de producción de digestato líquido que tiene por objeto principal, por una parte, la producción de digestato líquido que pueda alimentar la función (v) de metanación con el fin de generar una producción abundante de digestato líquido que contiene en especial una gran cantidad de bacterias variadas, de buena calidad y con buena salud, capaces de favorecer el logro de la función de biometanación y, por otra parte, de alimentar la función (v) de metanación con digestato líquido en cantidad suficiente para que cada una de las sustancias tóxicas (monóxido de carbono, aceites refractarios, etc.)
50 eventualmente contenidas en el gas resultante de la función (iv) de enfriamiento y lavado estén diluidas en el digestato líquido y se encuentren a una concentración inferior a su umbral de toxicidad para las bacterias presentes en el digestato líquido.

Según un modo de realización ventajoso, el dispositivo según la invención comprende además una función de gasificación con vapor de las materias carbonizadas resultantes de la función de pirogasificación.

5 La función de gasificación de las materias carbonizadas permite, de forma ventajosa, transformar las materias carbonizadas resultantes de la función de pirogasificación en una mezcla de gases incondensables compuesta esencialmente por hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO).

La función de gasificación se realiza en presencia de vapor de agua, en especial a temperaturas que pueden variar de 700 a 1400 °C, preferiblemente a aproximadamente 800 °C.

La función de gasificación de las materias carbonizadas permite de este modo valorizar ventajosamente el carbón resultante de la reacción de pirogasificación.

10 Según un modo de realización ventajoso, el dispositivo según la invención comprende además una función de separación del hidrógeno y de los gases resultantes de la función de enfriamiento y de lavado, con el fin de recuperar el hidrógeno.

El hidrógeno se encuentra así separado de los otros gases incondensables resultantes de la función de enfriamiento y de lavado.

15 La función de separación del hidrógeno (H₂), situada aguas abajo de la función de enfriamiento y de lavado, y, en derivación, es decir en paralelo de la función de biometanación, permite recuperar hidrógeno, de forma que se pueda utilizar en numerosas aplicaciones, en especial en pilas de combustible.

Según todavía otro modo de realización ventajoso, el dispositivo comprende además una función de separación de los gases resultantes de la función de biometanación con el fin de recuperar metano.

20 De este modo, la función de separación, situada aguas abajo de la función de biometanación, permite separar el metano del dióxido de carbono, y eventualmente separar también el metano de los otros gases incondensables contenidos minoritariamente en el biogás producido por la función de biometanación, de forma que se pueda utilizar el metano en las aplicaciones deseadas, por ejemplo, inyectándolo en una red de gas natural, o como carburante para vehículos que funcionan con gas natural.

25 Preferiblemente, la función de biometanación se logra mediante una sub-unidad de biometanación constituida por uno o varios digestores anaerobios.

Preferiblemente, el dispositivo comprende además un circuito que puede conducir los condensados resultantes de la función de enfriamiento y de lavado, en particular el agua y los eventuales aceites refractarios, aguas arriba y/o a la función de pirogasificación (i), preferiblemente en la función de pirogasificación.

30 Tal circuito presenta la ventaja de realizar una revalorización de los aceites de pirogasificación refractarios y una reutilización del agua en las diferentes funciones del dispositivo.

Preferiblemente, el dispositivo comprende además un circuito que puede conducir los condensados resultantes de la función de enfriamiento y de lavado, en particular el agua y los eventuales aceites refractarios, aguas arriba y/o a la función de reformado con vapor, preferiblemente en la función de reformado con vapor.

35 Tal circuito presenta la ventaja de realizar una revalorización de los aceites de pirogasificación refractarios. En efecto, los aceites verdaderamente refractarios a una función de reformado con vapor a alta temperatura están generalmente en una cantidad ínfima o nula. Los aceites que se encuentran presentes en la función de enfriamiento y de lavado, y que se denominan aquí refractarios, están constituidos la mayoría de las veces por la fracción de los aceites de pirolisis que no han tenido tiempo de reaccionar en la función de reformado con vapor, dentro de la cual las turbulencias gaseosas se han controlado de forma imperfecta y, como consecuencia de ello, una parte de estos aceites no han tenido tiempo de reaccionar ya sea porque su tiempo de estancia ha sido demasiado corto, o ya sea porque la temperatura alcanzada ha sido insuficiente. Una segunda pasada de estos aceites, denominados refractarios, por la función de reformado con vapor permitirá en la gran mayoría de los casos hacerlos reaccionar y finalmente llegar a transformar estos aceites en una mezcla constituida principalmente por hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO).

40 45 Preferiblemente, el dispositivo comprende además un circuito que puede transportar los condensados resultantes de la función de enfriamiento y lavado, en particular el agua y, eventualmente, los aceites refractarios, en especial el agua, aguas arriba y/o a la función de reacción de gas con agua (iii), preferiblemente a la reacción de gas con agua. Preferiblemente, el transporte de los condensados resultantes de la función de enfriamiento y lavado (iv) a la función de reacción de gas con agua (iii) se realiza cuando dichos condensados contienen pocos aceites refractarios, es decir, comprenden mayoritariamente agua, ya que la función de reacción de gas con agua (iii) no permite transformarlos en gas.

Más preferiblemente, el circuito puede transportar los condensados a la función de pirogasificación (i) y/o a la función de reformado con vapor (ii), y/o a la función de reacción de gas con agua (iii).

Tal circuito presenta la ventaja de realizar una revalorización de los aceites de pirogasificación refractarios, si estos se reintroducen en las funciones de pirogasificación o de reformado con vapor.

Según un modo de realización, las funciones de pirogasificación (i), de reformado con vapor (ii), y/o de función de reacción de gas con agua (iii) se pueden desarrollar en el mismo equipo o en equipos separados.

- 5 En efecto, las funciones de pirogasificación (i), de reformado con vapor (ii) y/o de función de reacción de gas con agua (iii) se pueden desarrollar en la misma unidad, en dos unidades distintas o se pueden desarrollar cada una de ellas en unidades diferentes.

Preferiblemente, las funciones de pirogasificación (i), de reformado con vapor (ii) y/o de función de reacción de gas con agua (iii) se realizan en tres unidades distintas.

- 10 De manera ventajosa, la función de enfriamiento y lavado EL se realiza por medio de uno o varios líquidos de lavado seleccionados entre agua y cualquier otro disolvente orgánico de alquitranes, es decir cualquier materia orgánica capaz de diluir los alquitranes y sus mezclas, y, por tanto, que pueda extraer los alquitranes del gas resultante de la función (iii).

- 15 Según un modo de realización ventajoso, la función de enfriamiento y de lavado EL se realiza por medio de un líquido de lavado compuesto principalmente por agua y un disolvente orgánico de alquitranes, por ejemplo, biodiesel o aceite de colza.

- 20 Según otro modo de realización ventajoso, la función de enfriamiento y de lavado EL se realiza en dos etapas: una etapa de enfriamiento y lavado con agua y una etapa de lavado por medio de uno o varios líquidos de lavado seleccionados entre los disolventes orgánicos de los alquitranes, es decir, cualquier materia orgánica capaz de diluir los alquitranes y sus mezclas y, por tanto, capaz de separar y extraer los alquitranes del gas de pirogasificación.

Preferiblemente, el líquido de lavado de la primera etapa es agua, mientras que el líquido de lavado de la segunda etapa es un disolvente orgánico de alquitranes, por ejemplo, biodiesel o aceite de colza.

Por disolvente orgánico de alquitranes se entiende cualquier materia orgánica capaz de diluir los alquitranes y sus mezclas en condiciones de temperatura a 25 °C y a presión atmosférica.

- 25 La presente invención se refiere también a un procedimiento de transformación de materias orgánicas sólidas en mezclas de metano (CH₄) y/o de hidrógeno (H₂) y/o de dióxido de carbono (CO₂) que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- una etapa de alimentación del dispositivo según la invención tal como se ha definido precedentemente, con materias orgánicas sólidas;

- 30 - una etapa de pirogasificación de las materias orgánicas sólidas, realizada por la función de pirogasificación (i), para formar un gas de pirogasificación;

- una etapa de reformado con vapor, realizada por la función de reformado con vapor (ii), de los aceites de pirogasificación contenidos en el gas de pirogasificación en presencia de agua;

- 35 - una etapa de reacción de gas con agua, realizada por la función de reacción de gas con agua (iii), de los gases resultantes de la etapa de reformado con vapor, en particular del monóxido de carbono, en presencia de agua;

- una etapa de enfriamiento y de lavado, realizada por la función de enfriamiento y lavado (iv), de los gases resultantes de la etapa de reacción de gas con agua;

- una etapa de biometanación, realizada por la función de biometanación (v), de los gases que provienen de la etapa de enfriamiento y de lavado.

- 40 El procedimiento según la invención permite transformar eficazmente las materias orgánicas sólidas en mezclas de metano (CH₄) y/o de hidrógeno (H₂) y/o de dióxido de carbono (CO₂), ejecutando de manera sucesiva las etapas precedentemente descritas.

- 45 El procedimiento puede comprender una etapa de gasificación con vapor de las materias carbonizadas resultantes de la función de pirogasificación, lo que permite aumentar el rendimiento de transformación de las materias orgánicas sólidas y obtener una cantidad más importante de gas de síntesis compuesto principalmente por metano (CH₄) y/o de hidrógeno (H₂) y/o de dióxido de carbono (CO₂).

El procedimiento puede comprender, aguas abajo de la etapa de enfriamiento y de lavado, una etapa de separación de gases dirigida a separar el hidrógeno del resto de los gases incondensables, en particular del dióxido de carbono, dentro de los gases resultantes de la etapa de enfriamiento y lavado.

De este modo, la etapa dirigida a separar el hidrógeno del resto de los gases incondensables se desarrolla en paralelo a la etapa de biometanación.

5 Esta etapa permite recuperar ventajosamente el hidrógeno, en especial resultante de la etapa de reformado con vapor en el curso de la cual el monóxido de carbono se transforma en hidrógeno y/o de la etapa de reacción de gas con agua, durante la cual el dióxido de carbono se transforma en hidrógeno.

Preferiblemente, el procedimiento comprende además una etapa de separación de gases dirigida a separar el metano del resto de los gases, entre ellos el dióxido de carbono, dentro de los biogases resultantes de la etapa de biometanación.

10 Según esta etapa, el metano se separa del dióxido de carbono con el fin de utilizarlo en las aplicaciones deseadas, por ejemplo, inyectándolo en una red de gas natural, o como carburante para vehículos que funcionan con gas natural como combustible.

De manera ventajosa, el procedimiento comprende además una etapa de recuperación de condensados, resultantes de la etapa de enfriamiento y lavado, para inyectarlos antes de o durante la etapa de pirogasificación, preferiblemente en el curso de la etapa de pirogasificación.

15 De manera ventajosa, el procedimiento comprende además una etapa de recuperación de condensados, resultantes de la etapa de enfriamiento y lavado, para inyectarlos antes de o durante la etapa de reformado con vapor, preferiblemente en el curso de la etapa de reformado con vapor.

20 De manera ventajosa, el procedimiento comprende además una etapa de recuperación de condensados, resultantes de la etapa de enfriamiento y lavado, para inyectarlos antes de o durante la etapa de reacción de gas con agua, preferiblemente en el curso de la etapa de reacción de gas con agua.

De manera ventajosa, se puede añadir una cantidad adicional de agua durante la etapa de enfriamiento y de lavado, en la función (iv).

De manera ventajosa, el procedimiento comprende además una etapa de recuperación del calor resultante de la etapa de enfriamiento y lavado para reenviarlo antes de o durante la etapa de reacción de gas con agua.

25 De manera también ventajosa, el procedimiento comprende además una etapa de recuperación del calor resultante de la etapa de enfriamiento y lavado para reenviarlo antes de o durante la etapa de reacción de gas con agua.

De manera ventajosa, el procedimiento comprende además una etapa de recuperación del calor resultante de la etapa de reacción de gas con agua, o bien resultante de la reacción de reformado con vapor, para reenviarlo antes o durante la etapa de reacción de gas con agua.

30 Estas etapas de recuperación de calor y de reenvío del calor recuperado a una etapa aguas arriba del procedimiento se pueden realizar por medio de uno o varios intercambiadores de calor, los cuales pueden, por ejemplo, recuperar calor de los gases resultantes de la función (iii) de reacción de gas con agua, o bien de los gases procedentes de la función (ii) de reformado con vapor, para recalentar los condensados resultantes de la función (iv) de enfriamiento y lavado y reenviarlos a una función aguas arriba del procedimiento o bien para calentar cualquier otro fluido de
35 transferencia de calor y reenviarlo a una función aguas arriba del procedimiento.

Preferiblemente, la etapa de pirogasificación, la etapa de reformado con vapor y la etapa de reacción de gas con agua se desarrollan en la misma unidad del dispositivo según la invención.

40 De manera ventajosa, el procedimiento según la invención comprende una etapa de enfriamiento y de lavado realizada por medio de uno o varios líquidos de lavado seleccionados entre el agua y cualquier otra materia capaz de diluir los alquitranes y sus mezclas resultantes de la función (iii).

45 Preferiblemente, la etapa de enfriamiento y de lavado se realiza en dos etapas: una etapa de enfriamiento y de lavado con agua y una etapa de lavado realizada por medio de uno o varios líquidos de lavado seleccionados entre los disolventes orgánicos de los alquitranes, es decir, cualquier materia orgánica capaz de diluir los alquitranes y sus mezclas resultantes de la función (iii) y por tanto capaz de separar y de extraer los alquitranes del gas de pirogasificación.

Otras ventajas y características de la invención aparecerán con el examen de la descripción detallada de un modo de realización de la invención que de ninguna forma es limitativo o restrictivo, y de los dibujos anexos, en los cuales:

- la figura 1 representa una vista esquemática de un dispositivo según la invención;
 - la figura 2 representa una vista esquemática más detallada del dispositivo según la invención que comprende además un sistema de separación de gases situado aguas abajo de la etapa de enfriamiento y lavado y, en derivación, es decir en paralelo respecto de la etapa de biometanación, con el fin de separar el hidrógeno del resto de los gases incondensables para recuperar el hidrógeno puro y/u otro sistema de separación de gases
- 50

situado aguas abajo de la función de biometanación con el fin de separar el metano (CH₄) del resto de los gases incondensables para recuperar metano puro.

5 En la figura 1 se representa de manera esquemática un dispositivo D, destinado a transformar materias orgánicas sólidas en mezclas de metano (CH₄) y/o de hidrógeno (H₂) y/o de dióxido de carbono (CO₂), que comprende una función de pirogasificación 1, denominada Pigás 1, una función de reformado con vapor 2, denominada VR 2, una función de reacción de gas con agua 3, denominada WGS 3, una función de enfriamiento y lavado 4, denominada EL 4 y una función de biometanación 5, denominada B 5.

La función Pigás 1 desarrolla una reacción de pirogasificación de las materias orgánicas sólidas para producir gases de pirogasificación 6, denominados GP 6.

10 Preferiblemente, la función Pigás 1 se realiza en una unidad de pirogasificación. Esta unidad de pirogasificación es preferiblemente un horno rotativo.

Las materias orgánicas sólidas que se pueden tratar en la función Pigás 1 pueden ser de naturalezas muy diversas.

15 En general, corresponden a materias de origen orgánico no fósiles, transformadas o no, o bien a materias orgánicas derivadas del petróleo. Entre las grandes familias de materias de origen orgánico no fósiles convenientemente valorizables por pirogasificación se pueden citar, principalmente y de forma no exhaustiva, las biomásas vegetales de origen agrícola (madera, pajas, trozos de pajas y otros restos de cultivo, cultivos energéticos, etc), los residuos industriales banales no inertes y los residuos procedentes de una recogida selectiva de materias orgánicas de origen municipal (residuos de madera, papeles, cartones, textiles, etc.) o incluso los residuos de actividades de depuración (lodos de depuradoras, etc.). Las materias derivadas del petróleo valorizables son principalmente residuos de objetos
20 de materias plásticas (residuos urbanos de objetos de plástico cotidianos, bolsas y otros envases plásticos, neumáticos, restos de vertidos de automóviles, etc).

La reacción de pirogasificación realizada por la función Pigás 1 se puede desarrollar en presencia de una cantidad reducida de oxígeno, o en ausencia del mismo, a temperaturas elevadas, que pueden ir de 300 a 900 °C en una unidad de pirogasificación con el fin de transformar las materias orgánicas en gas de pirogasificación GP 6.

25 La función VR 2 desarrolla una reacción de reformado con vapor de los aceites de pirogasificación contenidos en los gases de pirogasificación GP 6, para transformarlos en gases incondensables, constituidos esencialmente por mezclas de monóxido de carbono y de hidrógeno.

Preferiblemente, la función VR 2 se desarrolla en una unidad de reformado con vapor. Esta unidad de reformado con vapor es preferiblemente un horno tubular.

30 Preferiblemente, la reacción de reformado con vapor de los aceites de pirogasificación se puede desarrollar a temperaturas que van de 1000 a 1400 °C, en especial a temperaturas que van de 1100 a 1300 °C y, en particular, a una temperatura cercana a 1200 °C, en presencia de agua.

Así, preferiblemente, la función VR 2 no contiene catalizador.

35 La función VR 2 tiene, por tanto, como objetivo, valorizar los aceites de pirogasificación contenidos en los gases de pirogasificación GP 6 transformándolos en gases incondensables, en especial en mezclas de monóxido de carbono y de hidrógeno.

En otros términos, la función VR 2 permite minimizar, incluso eliminar, los aceites de pirogasificación contenidos en los gases de pirogasificación GP 6, lo que permite disminuir el carácter ensuciador del gas de pirogasificación.

40 El agua que permite realizar la reacción de reformado con vapor de los aceites de pirogasificación se puede introducir, ya sea principalmente en forma de vapor directamente en la función VR 2, ya sea, preferiblemente en forma líquida o en forma de vapor en la función Pigás 1, ya sea a la vez en la función Pigás 1 y en la función VR 2.

Preferiblemente, el agua se introduce en forma líquida en la función Pigás 1.

45 Así, a la salida de la función VR 2 todos los gases de pirogasificación GP 6 provenientes de la función Pigás 1 se han transformado esencialmente en una mezcla de gases incondensables que contiene mayoritariamente monóxido de carbono e hidrógeno.

La función WGS 3 realiza una reacción de gas con agua con el fin de transformar el monóxido de carbono, en presencia de vapor de agua, en una mezcla mayoritariamente compuesta de dióxido de carbono y de hidrógeno.

Preferiblemente, la función WGS 3 se desarrolla en una unidad de gas con agua.

50 Preferiblemente, la reacción de gas con agua del monóxido de carbono se desarrolla en presencia de vapor de agua a temperaturas que pueden ir de 350 a 900 °C, en especial a una temperatura de aproximadamente 800 °C.

Así, la reacción de gas con agua se puede desarrollar en ausencia de catalizadores.

Según otro modo de realización, la reacción de gas con agua se desarrolla en presencia de catalizadores, en especial a temperaturas que van de 190 a 350 °C.

5 En la mayoría de los casos, la reacción de gas con agua se realiza mezclando los gases que contienen monóxido de carbono y vapor de agua en un reactor a temperatura media en presencia de catalizadores. En estos procedimientos, la temperatura del reactor está comprendida generalmente entre 190 y 350 °C.

10 La reacción de gas con agua se puede realizar también según un procedimiento no catalítico a alta temperatura (una temperatura superior a 350 °C). En particular, en el caso de una reacción de gas con agua no catalítica, los gases que contienen el monóxido de carbono, resultantes de la función (ii) se introducen, en presencia de vapor de agua, en la función de reacción de gas con agua, a una temperatura que puede ir de 350 a 900 °C.

A esta temperatura, la reacción del gas con agua se puede desarrollar sin necesidad de añadir catalizadores para iniciar o facilitar la reacción lo cual permite así disminuir los costes ligados a esta reacción.

15 La función WGS 3 permite reducir el contenido de monóxido de carbono contenido en los gases incondensables resultantes de la función VR 2 lo que lleva a disminuir el carácter tóxico de los gases resultantes de la función VR 2 y a enriquecer en hidrógeno el gas así producido.

El agua que permite realizar la reacción de gas con agua se puede introducir ya sea en forma de vapor directamente en la función WGS 3, ya sea en forma de vapor directamente en la función VR 2, ya sea en forma líquida o en forma de vapor en la función Pigás 1, ya sea a la vez en la función WGS 3 y/o en la función VR 2 y/o en la función Pigás 1.

Preferiblemente, el agua se introduce mayoritariamente en forma líquida en la función Pigás 1.

20 La función EL 4 permite realizar el enfriamiento y el lavado de los gases incondensables resultantes de la función WGS 3.

25 Preferiblemente, la función EL 4 se desarrolla en una unidad que contiene un líquido de enfriamiento y de lavado, que puede estar parcial o totalmente constituido por vapor de agua procedente de la función WGS 3 y condensado en la función EL 4. De este modo, el enfriamiento y el lavado se desarrollan preferiblemente inyectando los gases, resultantes de la función WGS 3, en un líquido de lavado frío o enfriado y/o por aspersion de dichos gases por un líquido tal. El líquido de lavado tiene, preferiblemente, una temperatura comprendida entre 35 y 50 °C.

30 En un primer momento, el líquido de lavado permite reducir la temperatura de los gases incondensables a la salida de la función WGS 3 y, en una segunda fase, condensar y separar los gases incondensables y los aceites de pirogasificación recalcitrantes, es decir, la fracción de los aceites resultantes de Pigás 1 que no han reaccionado en el reformado con vapor realizado en la función VR 2.

Además, el líquido de enfriamiento y de lavado favorece también la condensación de la fracción de vapor de agua que no ha reaccionado con el monóxido de carbono en la reacción de gas con agua desarrollada por la función WGS 3.

De este modo, la función EL 4 permite condensar el vapor de agua en exceso que proviene de la función WGS 3 y lavar los gases incondensables arrastrando los aceites de pirogasificación no transformados en la función VR 2.

35 Preferiblemente, el agua y los aceites de pirogasificación no transformados, resultantes de la función EL 4 se pueden recuperar e inyectar aguas arriba y/o en la función Pigás 1 y/o en la función VR 2 y/o en la función WGS 3.

El agua y los aceites de pirogasificación no transformados forman condensados 8 procedentes de la función EL 4.

En otras palabras, los condensados 8 resultantes de la función EL4 se pueden recuperar, tratar y valorizar en diferentes lugares del dispositivo 1 para ser transformados en gases incondensables.

40 En particular, los condensados 8 se pueden mezclar con las materias orgánicas sólidas de forma que se traten en la función Pigás 1.

Esta recuperación se puede realizar por un circuito 7 representado en línea discontinua en la figura 1.

La función EL 4 permite facilitar la biometanación realizada posteriormente por la función B5 mejorando la calidad del gas a transformar por biometanación y contribuyendo a preservar la actividad y la calidad de las bacterias.

45 Preferiblemente, el líquido de enfriamiento y de lavado puede ser agua; preferiblemente, esta agua está constituida parcial o totalmente por vapor de agua resultante de la función WGS 3 y condensado en la función EL 4.

De manera ventajosa, se añade una cantidad de agua adicional a la función de enfriamiento y lavado con el fin de asegurar un mejor lavado y una buena dilución de los condensados.

Esta adición se puede realizar de manera continua durante el funcionamiento del dispositivo, o secuenciamente.

El líquido de enfriamiento y de lavado puede estar también constituido en parte o en su totalidad por digestato líquido procedente de una unidad de producción de digestato líquido no representada en la figura 1 y distinta del dispositivo D.

5 Preferiblemente, el líquido de enfriamiento y de lavado se puede escoger entre agua y cualquier otro líquido que pueda diluir los alquitranes y sus mezclas.

Por ejemplo, el biodiesel o el aceite de colza permiten, de manera ventajosa, diluir los alquitranes terciarios que pueden estar presentes en el gas resultante de la función WGS 3, en especial los compuestos aromáticos cíclicos tales como el benceno, el tolueno, el naftaleno, el fenol, el indeno, ...

10 De manera ventajosa la función EL 4 puede completarse con una función de aspiración de gases que tiene como objetivo principal la creación de una ligera depresión en las unidades en las cuales se realizan las funciones Pigás 1 y VR 2 y WGS 3 y EL 4, de tal forma que si la estanqueidad de una o varias de estas unidades fuera imperfecta, cualquier fuga de gas posterior se haría desde el exterior hacia el interior y no podría producirse ninguna emisión de gases tóxicos hacia el exterior, en especial de monóxido de carbono.

15 La función B 5 desarrolla una reacción de biometanación de los gases incondensables procedentes de la función EL 4 para transformarlos en biogás, mayoritariamente constituido por metano y dióxido de carbono.

Preferiblemente, la función B 5 es realizada por un digestor anaerobio que comprende un depósito o cuba coronado con una membrana hermética que constituye un espacio de almacenamiento de biogás.

De forma alternativa, la función B 5 se puede realizar con una sub-unidad de biometanación constituida por uno o varios digestores anaerobios.

20 De manera ventajosa, el o los digestores anaerobios en los cuales se realiza la función B 5 puede(n) estar acoplado(s) a una unidad de producción de digestato líquido, no representada en la figura 1 y distinta del dispositivo D; dicha unidad de producción de digestato líquido tiene por funciones principales, por una parte, la producción de digestato líquido de calidad capaz de alimentar la función B5 con el fin de generar una producción abundante de digestato líquido que contiene en especial una gran cantidad de bacterias variadas, de buena calidad y con buena salud, que pueden favorecer la función B 5 y, por otra parte, alimentar la función B 5 con digestato líquido en cantidad suficiente para que cada una de las sustancias tóxicas (monóxido de carbono, aceites refractarios, etc.) eventualmente contenidas en el gas resultante de la función EL 4 se diluya en el digestato líquido y se encuentre a una concentración inferior a su umbral de toxicidad para las bacterias presentes en el digestato líquido.

30 De acuerdo con la figura 1, la función Pigás 1, la función VR 2 y la función WGS 3 se pueden realizar por la misma unidad 9.

En otras palabras, el dispositivo D según la invención puede incluir una unidad 9 capaz de realizar la función Pigás 1, la función VR 2 y la función WGS 3, una unidad de enfriamiento y de lavado y una unidad de biometanación.

Como alternativa, la función Pigás 1 y la función VR 2 se realizan en unidades distintas.

Preferiblemente, la función Pigás 1, la función VR 2 y la función WGS 3 son realizadas por sub-unidades distintas.

35 La figura 2 representa el dispositivo según la invención que incluye, además, un elemento de separación de gases, denominado SP 10, situado aguas abajo de la función EL 4 y /o un elemento de separación de gases SP 11, situado aguas abajo de la función B 5.

40 El elemento de separación SP 10, situado aguas abajo de la función EL 4, permite separar el hidrógeno y el resto de los gases incondensables, entre ellos principalmente el dióxido de carbono, dentro de los gases incondensables resultantes de la función EL 4.

En particular, el elemento de separación SP 10 presenta la ventaja de permitir la recuperación del hidrógeno para poder utilizarlo en numerosas aplicaciones, por ejemplo, las pilas de combustible.

45 El elemento de separación SP 11, situado aguas abajo de la función B 5 permite separar el metano y el resto de los gases incondensables, entre ellos principalmente el dióxido de carbono, dentro del biogás producido por la reacción de biometanización desarrollada por la función B 5.

En particular, el elemento de separación SP 11 presenta la ventaja de permitir la recuperación del biometano que se puede utilizar a continuación por inyección en una red de metano, o como carburante en vehículos que funcionan con metano.

50 De manera ventajosa, el dispositivo D según la invención puede tener también una función de gasificación de las materias carbonizadas (no representada en las figuras) destinada a transformar las materias carbonizadas resultantes de la función de pirogasificación 1 en una mezcla de gases incondensables compuesta esencialmente por monóxido de carbono e hidrógeno.

La mezcla de gases incondensables así obtenida se puede canalizar a continuación hacia la función WGS 3 con el fin de transformar el monóxido de carbono, en presencia de vapor de agua, en una mezcla compuesta de una mayor proporción de dióxido de carbono y de hidrógeno.

5 Así, el dispositivo D según la invención permite transformar eficazmente las materias orgánicas en mezclas de metano (CH_4), y/o de hidrógeno (H_2) y/o de dióxido de carbono (CO_2), minimizando a la vez los costes de inversión y de explotación que pueden estar relacionados con los equipos utilizados para lavar los gases de pirogasificación y tratar los aceites de pirogasificación, y contribuyendo a preservar la calidad de la flora bacteriana responsable de la producción del biogás.

10 El dispositivo D según la invención es, por tanto, fiable y robusto debido a la minimización, incluso la eliminación, de los contenidos en aceites de pirogasificación y de monóxido de carbono en los gases inyectados en la unidad B 5.

Por tanto, el dispositivo D permite transformar los gases de pirogasificación de manera fiable y menos costosa con el fin de producir en especial gases enriquecidos en hidrógeno y biogás de calidad.

Preferiblemente, el dispositivo D según la invención permite transformar eficazmente las materias orgánicas en biometano.

15 El ejemplo siguiente se da a título ilustrativo de la presente invención.

Ejemplo

El ejemplo siguiente se refiere a un dispositivo según la invención que permite transformar lodos producidos por depuradoras y residuos lignocelulósicos en un gas rico en hidrógeno (H_2), metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2):

20 Se han realizado estudios experimentales y teóricos en el laboratorio en una instalación piloto de lecho fluidizado según la invención empleando en serie las siguientes funciones:

- (i) una función de pirogasificación que ejecuta una reacción de pirogasificación de los lodos de depuradora y de los residuos lignocelulósicos a una temperatura que va de 700 a 850 °C;
- (ii) una función de reformado con vapor de los aceites de pirogasificación, contenidos en el gas de pirogasificación resultante de la función (i), para transformarlos en gases incondensables, constituidos esencialmente por mezclas de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2);
- 25 (iii) una función de reacción de gas con agua aplicada al gas resultante de la función (ii) destinada a transformar el monóxido de carbono (CO), en presencia de vapor de agua, en una mezcla mayoritariamente compuesta por dióxido de carbono (CO_2) e hidrógeno (H_2);
- (iv) una función de enfriamiento y lavado del gas resultante de la función (iii).

30 El dispositivo permite la obtención de un gas apto para la producción del biometano por biometanación o de hidrógeno. Los gases obtenidos pueden ser ricos en hidrógeno (con un contenido superior al 40 %) con contenidos de hidrocarburos ligeros (CH_4 y C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2) que pueden sobrepasar 15 %.

35 La tasa de producción de gas, definida como el volumen de gas incondensable producido en las condiciones normales por kg de materia orgánica, depende de la composición de los residuos. Su valor está comprendido entre 0,8 y 1,8 Nm^3/kg de materia orgánica.

La composición del gas producido se ve muy afectada por la naturaleza de los residuos y por la proporción de los caudales máxicos de vapor de agua y de biomasa seca $F_{\text{vap}}/F_{\text{B}}$.

En las condiciones operatorias probadas la relación H_2/CO está comprendida entre 2 y 4.

40 La utilización de olivino como medio fluidizado favorece las reacciones de craqueo y reformado de los aceites de pirogasificación así como la reacción de gas con agua.

Esta tecnología permite la realización de las funciones de pirogasificación, de reformado con vapor, de reacción con gas de agua en el mismo reactor.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo (D) de transformación de materias orgánicas sólidas en mezclas de metano (CH₄) y/o de hidrógeno (H₂) y/o de dióxido de carbono (CO₂) que comprende al menos las cinco funciones siguientes:
 - 5 (i) una función de pirogasificación Pigás (1) de materias orgánicas sólidas con el fin de formar un gas de pirogasificación GP (6);
 - (ii) una función de reformado con vapor VR 2 de los aceites de pirogasificación contenidos en el gas de pirogasificación GP (6) que procede de la función (i);
 - (iii) una función de reacción de gas con agua WGS (3) aplicada a los gases resultantes de la función (ii);
 - (iv) una función de enfriamiento y de lavado EL (4) de los gases resultantes de la función (iii);
 - 10 (v) una función de biometanación B (5) de los gases resultantes de la función (iv).
2. Dispositivo (D) según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende además una función de gasificación con vapor de las materias carbonizadas resultantes de la función (i).
3. Dispositivo (D) según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que comprende además una función de separación SP (10) de los gases resultantes de la función (iv) con el fin de recuperar hidrógeno.
- 15 4. Dispositivo (D) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende además una función de separación SP (11) de los gases resultantes de la función (v) a fin de recuperar metano.
5. Dispositivo (D) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la función de biometanación B (5) es realizada por una sub-unidad de biometanación constituida por uno o varios digestores anaerobios.
- 20 6. Dispositivo (D) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende además un circuito (7) que puede conducir los condensados (8) aguas arriba y/o a la función de pirogasificación Pigás (1).
7. Dispositivo (D) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende además un circuito (7) que puede conducir los condensados (8) aguas arriba y/o a la función de reformado con vapor VR (2).
- 25 8. Dispositivo (D) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende además un circuito (7) que puede conducir los condensados (8) aguas arriba y/o a la función de reacción de gas con agua WGS (4).
9. Dispositivo (D) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la función de enfriamiento y lavado EL (4) se realiza mediante un líquido de lavado seleccionado entre el agua o un disolvente orgánico de alquitranes.
- 30 10. Procedimiento de transformación de materias orgánicas sólidas en mezclas de metano (CH₄) y/o de hidrógeno (H₂) y/o de dióxido de carbono (CO₂) que comprende las etapas sucesivas siguientes:
 - 35 - una etapa de alimentación de un dispositivo (D), tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, con materias orgánicas sólidas;
 - una etapa de pirogasificación de las materias orgánicas sólidas, realizada por la función de pirogasificación Pigás (1), para formar un gas de pirogasificación GP (6);
 - una etapa de reformado con vapor, realizada por la función VR (2), de los aceites de pirogasificación contenidos en el gas de pirogasificación GP (6) en presencia de agua;
 - 40 - una etapa de reacción de gas con agua, realizada por la función WGS (3) de los gases resultantes de la etapa de reformado con vapor, en presencia de agua;
 - una etapa de enfriamiento y de lavado, realizada por la función EL (4), de los gases resultantes de la etapa de reacción de gas con agua;
 - 45 - una etapa de biometanación, realizada por la función de biometanación B (5), de los gases que provienen de la etapa de enfriamiento y de lavado.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que comprende una etapa de gasificación con vapor de las materias carbonizadas resultantes de la función Pigás (1).

12. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que comprende, además, aguas abajo de la etapa de enfriamiento y lavado, una etapa dirigida a separar el hidrógeno y el resto de los gases, entre ellos el dióxido de carbono, dentro de los gases resultantes de la etapa de enfriamiento y de lavado.
- 5 13. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que comprende, además, una etapa de separación dirigida a separar el metano y el resto de los gases, entre ellos el dióxido de carbono, dentro de los biogases resultantes de la etapa de biometanación.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que comprende además una etapa de recuperación de los condensados (8) resultantes de la etapa de enfriamiento y de lavado, para ser inyectados antes de o durante la etapa de pirogasificación.
- 10 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado por que comprende además una etapa de recuperación de los condensados (8) resultantes de la etapa de enfriamiento y de lavado, para ser inyectados antes de o durante la etapa de reformado con vapor.
- 15 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, caracterizado por que comprende además una etapa de recuperación de los condensados (8) resultantes de la etapa de enfriamiento y de lavado, para ser inyectados antes de o durante la etapa de reacción de gas con agua.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, caracterizado por que comprende además una etapa de recuperación del calor resultante de la etapa de enfriamiento y de lavado, para ser reenviado antes de o durante la etapa de pirogasificación.
- 20 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 17, caracterizado por que comprende además una etapa de recuperación del calor resultante de la etapa de enfriamiento y de lavado, para ser reenviado antes de o durante la etapa de reacción de gas con agua.
19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 18, caracterizado por que comprende además una etapa de recuperación del calor resultante de la etapa de gas con agua, para ser reenviado antes de o durante la etapa de pirogasificación.
- 25 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 19, caracterizado por que la etapa de enfriamiento y de lavado EL se realiza por medio de uno o varios líquidos de lavado seleccionados entre el agua o un disolvente orgánico de los alquitranes presentes en el gas de pirogasificación GP (6) resultante de la etapa de pirogasificación de las materias orgánicas sólidas, realizada por la función Pigás (1).
- 30 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 20, caracterizado por que la etapa de enfriamiento y de lavado EL se realiza en dos etapas: una etapa de enfriamiento y de lavado con agua y una etapa de lavado por medio de uno o varios líquidos de lavado seleccionados entre los disolventes orgánicos de los alquitranes presentes en el gas de pirogasificación GP (6) resultante de la etapa de pirogasificación de las materias orgánicas sólidas, realizada por la función Pigás (1).

FIG.1

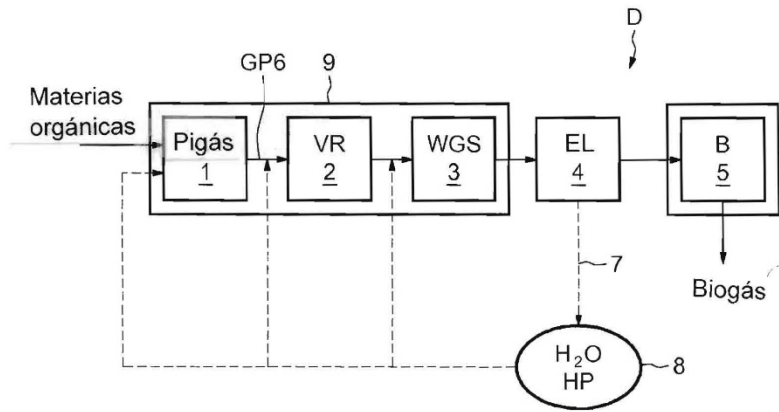


FIG.2

