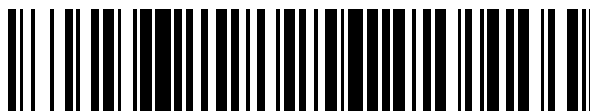


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 205**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/02** (2006.01)

**C10K 1/02** (2006.01)

**C10J 3/66** (2006.01)

**C10K 1/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2016 PCT/FR2016/052866**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017 WO17077253**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2016 E 16826087 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 3371277**

54 Título: **Método de producción de gas sintético**

30 Prioridad:

**04.11.2015 FR 1560557**

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

**25.03.2020**

73 Titular/es:

**HAFFNER ENERGY (100.0%)  
3 place de la Gare  
51300 Vitry Le Francois, FR**

72 Inventor/es:

**HAFFNER, PHILIPPE y  
FERNANDEZ DE GRADO, ALAIN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 750 205 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

Método de producción de gas sintético

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la producción de gas por termólisis de materia orgánica usada en forma sólida o líquida, este material pudiendo estar formado por biomasa de origen predominantemente vegetal o animal o fósil como por ejemplo plásticos u otros productos compuestos de hidrocarburos.

10 La invención se refiere en particular a un método de producción de gas y a la planta de producción de gas a partir de materia orgánica usando dicho método.

Estado de la técnica

15 La gasificación de la materia orgánica es una de las rutas posibles para su recuperación energética, siendo las otras formas la combustión y la metanización. El documento DE 43 42 165C1 desvela un método de producción de un gas de síntesis, que comprende una primera etapa de termólisis de dicha materia orgánica y una segunda etapa separada de gasificación de la materia orgánica sometida a termólisis.

20 La materia orgánica siempre está constituida principalmente por moléculas compuestas de Carbono C, Hidrógeno H y Oxígeno O, opcionalmente combinada con agua H<sub>2</sub>O. Si esta materia orgánica se somete a una temperatura superior a 150 °C en ausencia de oxígeno, entonces experimenta una transformación denominada de pirólisis que rompe las moléculas de carbono por la ruptura de los enlaces covalentes. Los productos obtenidos durante esta pirólisis son sólidos (cenizas minerales más carbono residual llamado Carbón), vapores que se condensan a temperatura y presión ambientales (alquitranes, aceites) y gases de síntesis, que permanecen en estado gaseoso a temperatura y presión ambientales (Monóxido de carbono, Dihidrógeno y elementos gaseosos de bajo valor económico, como el Dióxido de carbono).

30 El carbón producido por la pirólisis también experimenta una gasificación por asociación de carbono con oxígeno e hidrógeno, que produce Monóxido de carbono, Dihidrógeno y Metano en condiciones ideales. Esta reacción es endotérmica y exige un aporte de calor específico. Tradicionalmente, este aporte está asegurado por una reacción de combustión con aire llevada a cabo en el método.

35 Idealmente, los productos del método deberían ser únicamente Monóxido de carbono, Dihidrógeno y Metano. En realidad, en función del origen de la materia prima, su pureza y condiciones de reacción (presión, temperatura, velocidad, ...), aparecen elementos obtenidos por recombinación química con ciertos elementos, y en particular cloro, azufre, nitrógeno, etc., y son elementos no deseados por sus efectos de corrosión, abrasión y ensuciamiento de los equipos. Además, durante las reacciones se pueden producir otros elementos como dioxinas y furanos, lo que representa un alto riesgo para la salud de las poblaciones circundantes.

40 De acuerdo con el estado de la técnica actual de los métodos de gasificación de materia orgánica, la producción de Gas de síntesis recurre principalmente a tres tecnologías:

- 45 - En un método de tipo co-corriente o contracorriente de pirólisis denominada lenta, la materia prima se introduce en un recinto en el que experimenta las etapas de pirólisis y gasificación durante su desplazamiento. Se introduce aire u oxígeno localmente en el recinto para permitir la combustión parcial del combustible y generar la energía necesaria para la gasificación endotérmica, en particular debido a la presencia simultánea de agua. Los gases producidos se extraen o bien por el lado de entrada de la materia prima (lógica de contracorriente) o por el
- 50 - En un método de tipo lecho fluidizado de pirólisis denominada rápida, la materia prima se muele y calibra previamente y a continuación se introduce en un reactor en el que se agita una masa de partículas a más de 500 °C, por ejemplo arena u olivina o dolomita La prima materia atacada por un frente de gasificación rápida a continuación experimental en varias fracciones de segundo las etapas de pirólisis y gasificación. Los gases producidos se recogen en una única salida principal colocada en la posición superior. La siguiente etapa realiza, en la mayoría de los casos, una separación centrífuga de los gases producidos a partir de la arena. A continuación esto se recircula al reactor para su reutilización, arrastrando consigo la mayor parte de las partículas de carbono no gasificadas.
- 55 - En un método de tipo tambor giratorio, la materia prima se introduce en un tambor giratorio cuya cámara se calienta en la carcasa exterior. Los gases producidos se eliminan por el otro extremo. La progresión de la materia está asegurada por el movimiento de rotación libre en el tambor. Los gases producidos se recogen en una única salida principal.

65 Estas soluciones tradicionales presentan en particular los siguientes defectos:

- Se considera que los gases de síntesis producidos por estos diferentes métodos son poco energéticos con un

poder calorífico inferior PCI que a menudo es inferior a 5 MJ/Nm<sup>3</sup>.

- Las reacciones de pirólisis y gasificación que tienen lugar en el mismo recinto no permiten controlar con precisión las temperaturas y las composiciones químicas de los reactivos en presencia en las diferentes zonas del reactor. La composición del gas final se resiente de forma desfavorable, en particular por la posible presencia de alquitranes, óxidos de nitrógeno, dioxinas, ....
- En el caso de la pirólisis rápida por fluidización que evoluciona de forma instantánea a las dos operaciones de pirólisis y gasificación, el producto gaseoso es de mucha mejor calidad. Sin embargo, la instalación es compleja, de coste elevado, consume mucha energía porque debe garantizar la fluidización de elementos arenosos pesados y la circulación de la arena está sujeta a bloqueos que reducen la tasa de disponibilidad del equipo. Además, no es posible aprovechar la entalpía de los gases producidos, cuya temperatura es generalmente superior a 800 °C, con el fin de alimentar el método corriente arriba, y esta entalpía por lo tanto se pierde para el método, lo que implica una pérdida de rendimiento que puede superar un 20 %.
- Por otra parte, la eliminación de las cenizas de la gasificación es compleja porque ciertas materias primas tienen una temperatura de fusión de las cenizas bastante baja (850 °C por ejemplo para la mazorca de maíz) lo que implica que, si el recurso de materia prima cambia de naturaleza, las cenizas son a veces sólidas, a veces viscosas, a veces líquidas. La solución actual es restringir en gran medida la explotación de materias primas a cenizas a temperatura de fusión por debajo de la temperatura interna de las paredes del reactor de gasificación, lo que limita las oportunidades de entrega de ciertas primas competitivas y provistas de un poder calorífico elevado. Esto concierne por ejemplo a la mayor parte de los residuos agrícolas tales como las mazorcas de maíz.
- La necesidad de eliminar los alquitranes para una explotación del gas de síntesis en un motor, por ejemplo, impone calentar el gas de síntesis a una temperatura aproximada o superior a 1000 °C, y los métodos convencionales no permiten la recuperación de la energía térmica transmitida al gas de síntesis para el método de gasificación. Generalmente esta recuperación no es posible y eficaz más que para la alimentación de un método alternativo de tipo ciclo de Rankine que alimenta una turbina de vapor.
- El uso de aire extraído de la atmósfera con el fin de asegurar el aporte de comburente durante una etapa de combustión integrada en un método convencional causa la producción de gas de síntesis pobre (la mayoría de las veces menos de 5 MJ/Nm<sup>3</sup>) con un contenido de nitrógeno que supera un 40 %.

Los métodos tradicionales de pirólisis y/o gasificación a base de lecho fijo o lecho fluidizado presentan el inconveniente principal de producir gases mixtos que no es posible aprovechar por separado. Los gases obtenidos a partir de la pirólisis tienen una composición distinta de la de los gases obtenidos a partir de la gasificación propiamente dicha. Sin embargo, al ser las dos etapas realizadas de forma simultánea en estos métodos tradicionales, es imposible disociar dichos gases lo que presenta numerosos inconvenientes, como se describe a continuación.

El objeto de la pirólisis es asegurar la ruptura de los enlaces covalentes de las cadenas de carbono bajo el efecto de una temperatura elevada (por lo general de 300 a 800 °C) en ausencia de oxígeno externo (o un defecto fuerte en comparación con las proporciones estequiométricas teóricas).

El objeto de la gasificación es asegurar la producción de CO a partir del carbono fijo extraído del carbón obtenido después de la pirólisis total, con la adición de un agente oxidante o gasificante tal como H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub> y calor.

Por lo tanto estas no son las mismas reacciones termoquímicas que se producen; además, la primera reacción es débilmente endotérmica, mientras que la segunda es, por el contrario, fuertemente endotérmica.

En un lecho fijo a co-corriente, la materia en el curso de la transformación y los gases producidos descienden juntos para que los gases de pirólisis y gasificación se mezclen en el mismo y salgan todos por la parte inferior sin que sea posible disociarlos. De forma ventajosa existe un fenómeno de craqueo de los alquitranes presentes, pero las dos producciones de gas (pirólisis y gasificación) se craquean juntas, lo que representa un gran volumen de gas a tratar y la temperatura final después del craqueo sigue siendo muy elevada (por lo general entre 600 y 1000 °C). Por lo tanto, en este tipo de método, la recuperación de la energía que representa el calor sensible de los gases producidos no se puede llevar a cabo fácilmente por recirculación interna en el mismo método, por ejemplo, para permitir reacciones endotérmicas. De hecho, las grandes temperaturas involucradas complican la elección de soluciones técnicas (aceros refractarios de coste elevado, ...).

En un lecho fijo de contracorriente, los gases de pirólisis y gasificación salen mezclados por la parte superior mientras el material baja. Este flujo a contracorriente permite extraer los gases enfriados pasándolos a través de la materia prima descendente y, por lo tanto, calentar este material descendente, lo que es favorable para la recirculación interna de la energía de los gases producidos. Pero debido a esta recirculación, parte del material atravesado se somete a pirólisis a continuación a una temperatura muy inferior a la requerida para el craqueo de los alquitranes. Por lo tanto, quedan muchos alquitranes primarios, secundarios y terciarios, en detrimento de la recuperación posterior del gas producido.

En un lecho fluidizado circulante y activo, todos los gases se producen de forma casi simultánea en el mismo recinto

(de acuerdo con el método de pirólisis instantánea) y, por lo tanto, se mezclan. El calor alcanzado es elevado (aproximadamente 900 °C) y es homogéneo debido a las fuertes agitaciones gaseosas presentes, lo que limita la producción de alquitranes. Sin embargo, todos los gases producidos salen a una temperatura muy elevada, por lo que una vez más no es fácil el reciclaje interno para la alimentación del método.

En un lecho impulsado, los elementos pulverulentos que se van a someter a pirólisis y gasificación se inyectan en la parte superior del reactor en una mezcla con el oxígeno y el vapor de agua necesarios para alimentar la reacción de gasificación, que a continuación se lleva a cabo a una temperatura generalmente superior a 1200 °C. De la misma manera que para los lechos fluidizados, el reciclaje de la entalpía de los gases producidos es muy complejo de llevar a cabo.

Además, las soluciones tradicionales están sometidas a una corrosión rápida de los equipos, incluyendo a temperaturas superiores a la temperatura de condensación posible de ácidos. Esta corrosión en caliente aparece, por ejemplo, a una temperatura superior a 50 °C, en la que el ácido clorhídrico provoca una corrosión muy rápida de los materiales.

Esto limita considerablemente el uso de ciertas entradas, pero también reduce el uso de intercambiadores de calor de alta temperatura y su corte térmico a menudo es muy elevado. Por lo tanto, las entradas altamente halogenadas (residuos cargados de PVC, ciertos residuos agrícolas, efluentes de ganado, ...) están prohibidas en la actualidad en los métodos de gasificación tradicionales debido a un contenido de cloro demasiado elevado. El aprovechamiento energético de estas entradas está actualmente reservado para otros sectores energéticos que por lo general tienen una eficiencia energética menos elevada que la gasificación, por ejemplo, la incineración o la metanización.

Además, el riesgo de depósitos de suciedad en las paredes de los equipos tradicionales también puede aparecer con ciertas materias primas que contienen muchos componentes alcalinos (K, Na, ...) y que conducen a una contaminación del equipo, una disminución rápida en el rendimiento de intercambio de calor, o incluso una parada del equipo. Los materiales perturbadores, por ejemplo, hojas de árboles, tallos de maíz, paja de trigo y la mayoría de las pajas de cereales. En la mayoría de los casos, la presencia de metales alcalinos (K y Na) que se comportan como fundentes a temperaturas superiores a 600 °C es lo que provoca la acumulación de cenizas de fondo y el consiguiente ensuciamiento de los intercambiadores a temperatura elevada.

Por último, las soluciones tradicionales compensan sus dificultades para reciclar la energía térmica sensible presente en los gases producidos (riesgos de corrosión, ensuciamiento en intercambiadores de calor a temperatura muy elevada, ...) al consumir simplemente una gran parte de estos gases para proporcionar por combustión la energía necesaria para el mantenimiento de las reacciones endotérmicas del método. Por lo tanto, el balance energético total del método se reduce.

Además, a partir del documento DE4342165C1 se conoce un método de producción de gas de síntesis a partir de materia orgánica que comprende una primera etapa de termólisis de dicha materia orgánica y una segunda etapa separada de gasificación de la materia orgánica sometida a termólisis. El gas de termólisis producido durante la primera etapa se quema sin purificación previa en la etapa de gasificación de la materia orgánica sometida a termólisis. En este método, solo el gas final experimenta una etapa de purificación.

#### Descripción de la invención

La presente invención tiene como objeto superar los inconvenientes del estado de la técnica al proponer un método económico capaz de producir Gas de síntesis de una calidad mucho mejor que la obtenida con la pirólisis de acuerdo con la técnica anterior. Además, este método permite mejorar la eficiencia energética general, así como la vida útil del equipo.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un método de producción de un gas de síntesis a partir de una materia orgánica que contiene una tasa de humedad inferior a un 20 %, que comprende una primera etapa de termólisis i de dicha materia orgánica a continuación una segunda etapa separada de gasificación ii de la materia orgánica sometida a termólisis, notable por que:

- la etapa de termólisis i se realiza mediante un aumento de temperatura de la materia prima hasta una temperatura final superior a 150 °C e inferior a 1400 °C,
- la etapa de termólisis i se lleva a cabo en una atmósfera gaseosa controlada en la que la cantidad de oxígeno proporcionada es inferior a 20 % de la cantidad de oxígeno requerida para asegurar la combustión estequiométrica de la materia prima orgánica,
- el gas de termólisis obtenido durante la etapa de termólisis i se envía hacia una etapa de depuración iii de los elementos no deseados,
- la materia sometida a termólisis se envía hacia una etapa de gasificación endotérmica ii a una temperatura superior a 800 °C que permite obtener un gas de gasificación,
- el gas de gasificación experimenta una etapa de recuperación de entalpía v de un modo tal que su temperatura sea inferior a 500 °C,

## ES 2 750 205 T3

- más de un 35 % de la energía necesaria para la etapa de termólisis i es proporcionada por dicha etapa de recuperación de entalpía v.

5 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, todo o parte del gas de termólisis depurado experimenta la etapa de gasificación endotérmica ii.

De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, todo o parte del gas de termólisis depurado se mezcla con el gas de gasificación corriente arriba de la etapa de recuperación de entalpía v.

10 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, todo o parte de dicho gas de termólisis depurado, experimenta una etapa de craqueo y a continuación se mezcla con el gas de gasificación corriente arriba de la etapa de recuperación de entalpía v.

15 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, todo o parte de dicho gas de termólisis depurado se mezcla con el gas de gasificación a continuación experimenta una etapa de craqueo corriente arriba de la etapa de recuperación de entalpía v.

20 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, todo o parte del gas de termólisis depurado experimenta una etapa de combustión iv que proporciona la energía para la etapa de gasificación endotérmica ii. De forma incluso más preferente, el agente comburente que permite la combustión separada de todo o parte del gas de termólisis depurado es aire enriquecido en oxígeno. De forma totalmente preferente, se añade dihidrogeno a dicho agente comburente con el fin de que los humos de combustión producidos contengan vapor de agua.

25 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de termólisis i está comprendida entre 300 °C y 1400 °C.

De acuerdo con un modo de realización incluso más preferente de la invención, la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de termólisis i está comprendida entre 300 °C y 800 °C.

30 De acuerdo con un modo de realización totalmente preferente de la invención, la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de termólisis i está comprendida entre 400 °C y 800 °C.

De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención:

35 - la etapa de termólisis i se lleva a cabo en dos etapas en serie, una primera etapa de termólisis i' a una temperatura comprendida entre 250 °C y 350 °C y una segunda etapa de termólisis i'' a una temperatura comprendida entre 650 °C y 750 °C y los gases obtenidos a partir de cada una de estas etapas i', i'' siendo extraídos por separado y siendo sometidos a una etapa simultánea o separada de depuración de los elementos no deseados iii.

40 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, la etapa de termólisis i se lleva a cabo en un recinto y los gases de termólisis experimentan un tiempo de retención en el recinto de termólisis de menos de 5 segundos.

45 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, la etapa de depuración iii comprende una etapa de depuración de partículas después de la mezcla con uno o varios agentes de recogida de elementos no deseados.

De acuerdo con un modo de realización incluso más preferente, dicho agente de recogida es cal.

50 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, la etapa de depuración iii comprende una operación de condensación.

55 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, el método comprende una etapa previa de secado de la materia orgánica con el fin de ajustar su tasa de humedad compatible con la etapa de termólisis i.

De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, el gas de termólisis depurado se usa total o parcialmente como medio termoportador principal o complementario durante la etapa de intercambio de entalpía v.

60 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, se usan partículas sólidas independientes total o parcialmente como medio termoportador principal o complementario durante la etapa de intercambio de entalpía (v).

De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, la cantidad de los elementos Cl, S, Na y K en los materiales tratados y/o los gases producidos se analiza al nivel de la etapa i del método.

65 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, la cantidad de los elementos Carbono, Hidrógeno y Oxígeno, denominados elementos CHO, en los materiales tratados y los gases producidos se analiza al nivel de

todas o parte de las etapas i, ii, iii, iv, v del método.

Ventajas de la invención

5 La ventaja de la invención es que el método optimiza la calidad del gas producido organizan en niveles en el mejor de los casos las diferentes etapas del método con el fin de limitar la contaminación de los productos entre ellos, en particular mediante compuestos no deseados tales como elementos clorados o alquitranes.

10 Por lo tanto esto permite producir un gas de síntesis de calidad muy buena, cuyo poder calorífico inferior es generalmente superior a  $8 \text{ MJ/Nm}^3$ , cuyo contenido acumulado de monóxido de carbono y dihidrógeno es superior a un 70 %, y cuyo contenido de alquitrán es inferior a  $50 \text{ mg/Nm}^3$ .

15 Por lo tanto se concibe una separación de la producción mediante termólisis y gasificación. La termólisis se lleva a cabo de forma voluntaria a una temperatura inferior a la de la gasificación y en ausencia de agente oxidante con el fin de conservar una fracción controlada de carbón al final de esta primera etapa, siendo dicho carbón destinado a su gasificación en el transcurso de la etapa posterior de gasificación.

20 Además, los gases de termólisis experimentan una depuración específica además de la filtración final opcional del método. Su coste económico es importante incluso comparable al de la instalación de una doble filtración en serie en los gases totales y finales, incluso a una doble filtración en cascada de los mismos gases totales, mientras que estos gases de termólisis no se refieren más que una parte solamente del gas total (como promedio un 60 %), pareciendo estas dos últimas soluciones entonces más ventajosas ya que tratan el gas total evitando riesgos de derivación (bypass) de los contaminantes que se van a retener. Además las temperaturas elevadas imponen generalmente el uso de filtros de cerámica o de material que permite trabajar a temperaturas elevadas, más económicos que los  
25 filtros propuestos generalmente de politetrafluoroetileno. Por lo tanto esta filtración previa no proporciona *a priori* ninguna ventaja específica y evidente para el experto en la materia.

30 Sin embargo, el interés de esta depuración es que permite eliminar de forma específica el Cloro presente en el gas de Termólisis con el fin de aumentar fuertemente la proporción de Azufre con respecto al Cloro en el gas total obtenido a partir del método durante su paso a la etapa de craqueo a temperatura muy elevada (por lo general de  $900$  a  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Cuanto más elevada es esta proporción, más se reducen los riesgos de corrosión en caliente. Por ejemplo una proporción molar de  $2\text{S/Cl} > 8$  permitirá obtener un riesgo de corrosión muy reducido.

35 Por lo tanto, gracias al método de acuerdo con la invención, la proporción molar  $2\text{S/Cl}$  se puede controlar y ya no someter más, con el fin de reducir el riesgo de corrosión. La depuración preliminar de los gases de termólisis permite eliminar de forma preferente el cloro (por lo general un 60 % del cloro presente en la fracción de entrada se elimina a una temperatura de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  y un 80 % a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) con respecto al azufre (en forma de  $\text{H}_2\text{S}$ ) debido a una volatilización del cloro en la etapa de termólisis.

40 Otras características y ventajas de la invención aparecerán a partir de la descripción detallada que sigue a continuación de los modos de realización o limitantes la invención, en referencia a las figuras adjuntas, en las que:

- la figura 1 representa de forma esquemática el método de acuerdo con una variante de la invención.

45 Exposición de un modo de realización

La materia prima que se tiene como objeto mediante la invención por lo general es, pero no de forma exclusiva, biomasa o residuos domésticos. Entre las dificultades que hay que superar, se pueden desvelar varios elementos:  
50 La biomasa tiene una composición evidentemente muy variable pero se caracteriza en particular por una presencia de humedad a menudo importante. Por ejemplo, la humedad presente en las astillas de madera recién preparadas es generalmente superior a un 35 %. Esta humedad se define por la proporción entre la masa de agua contenida en la materia húmeda y la masa residual de la materia seca anhidra después de su secado en un horno de aire ventilado a una temperatura de  $103 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, la presencia de agua un exceso de agua en el método favorece la formación de compuestos oxidados como dióxido de carbono en detrimento del gas de síntesis. Es  
55 necesario controlar la tasa de humedad de la materia prima, por lo tanto de forma indirecta controlar la cantidad de agua que entra en el sistema con la materia prima.

60 Además, la biomasa a menudo contiene elementos alcalinos como potasio. Este elemento presenta la propiedad de disminuir la temperatura de fusión de las cenizas, con los valores inferiores a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  siendo salados de forma regular, lo que altera la evacuación de las cenizas que se funden de manera descontrolada y se pegan a las paredes del equipo, conduciendo su surgimiento progresivo y a la alteración de los intercambios térmicos. Es necesario controlar el comportamiento de las cenizas, ya sea vigilando que éstas permanezcan pulverulentas sin fusión, ya sea vigilando que se funden permanentemente. Una situación intermedia aleatoria no se puede controlara nivel industrial.

65 En el caso de los residuos domésticos, es corriente encontrar plásticos que contienen cloro. Este elemento presenta

el defecto de vaporizarse a temperatura muy baja (a menos de 200 °C) y combinarse con el hidrógeno presente en el método, asegurando de este modo la producción de ácido clorhídrico HCl en forma gaseosa. La presencia de ácido clorhídrico contribuye en gran medida a la corrosión acelerada de la gran mayoría de los metales, incluyendo los metales austeníticos, en particular a temperaturas superiores a 650 °C.

De manera general, la invención propone proceder a una producción de gas de síntesis que contiene principalmente monóxido de carbono y dihidrógeno. De manera preferente, esta tasa será de al menos un 50 % de la composición gaseosa del producto acabado. De forma incluso más preferente, esta tasa será de al menos un 85 % de la composición gaseosa final.

Como se representa en la figura 1, el método general comprende una etapa de termólisis i alimentada con materia prima 10 y en el transcurso de la cual el flujo de gas de termólisis 11 se extrae y se separa del flujo de materia sometida a termólisis 12. El flujo de materia sometida a termólisis 12 a continuación se somete a una etapa de gasificación ii al final de la cual el flujo de gas de gasificación 21 se extrae. La materia gasificada residual 22 está formada por cenizas minerales y se elimina durante una etapa de evacuación de las cenizas vii.

El gas de termólisis sin procesar 11 extraído a partir de la etapa de termólisis i a continuación se somete a una etapa de depuración iii con el fin de eliminar allí los elementos no deseados y formar de ese modo un gas de termólisis depurado 32.

De manera ventajosa, a continuación experimenta parcial o totalmente la etapa de gasificación ii, acompañando de ese modo al flujo de materia sometida a termólisis 12. En este caso, la ventaja de tener una depuración previa de este gas de termólisis 11 limita la creación de elementos clorados o sulfurados que podrían alterar el método.

La parte de gas de termólisis depurado 32 no enviado a la etapa de gasificación ii se mezcla con el gas de gasificación 21 y a continuación la mezcla se somete a una etapa de recuperación de entalpía v y a continuación a una etapa de depuración final vi antes de convertirse en el gas de síntesis producido 62.

Las etapas se describen por separado con el fin de facilitar su comprensión. Sin embargo, en el contexto de un dispositivo que desarrolla el método, varias etapas pueden tener lugar en un mismo equipo, con la condición de que las transformaciones experimentadas por la materia respeten la sucesión impuesta por el método.

Además, el método de acuerdo con la invención se concibe como un método cerrado para el elemento carbono en forma gaseosa, es decir, que el punto de entrada de carbono sea la entrada de materia prima 10 y el punto de salida sea la salida de gas de síntesis producido 62. Los elementos que salen del método por otras líneas del método son restos sólidos o líquidos, que contienen menos de un 3 % de carbono.

La descripción más detallada de la sucesión de las etapas del método es la siguiente: La termólisis decoró con la invención es una etapa de transformación de la materia de carbono por reducción de la longitud de la cadena de carbono bajo el efecto de una temperatura superior a 150 °C, con una escasez de oxígeno gaseoso y con una materia prima relativamente seca.

La temperatura de al menos 150 °C y de menos de 1400 °C tiene como objeto volatilizar los elementos ligeros asociados a la materia prima. Los vapores condensables obtenidos contienen en particular agua y aceites ligeros. También se crea gas, tal como monóxido de carbono.

De manera preferente, la termólisis se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 300 °C y 1250 °C. El funcionamiento a 300 °C tiene como objeto evaporar los componentes más ligeros y maximizar la cantidad de carbono que se envía a la etapa de gasificación. La ventaja es dedicarse principalmente a la depuración de los elementos volátiles ligeros como los compuestos clorados. Por el contrario el funcionamiento a 1250 °C responde al objeto de producir carbón lo más puro posible asegurando la liberación de todos los elementos que tengan temperaturas de vaporización inferiores, a riesgo de volatilizar una parte hacia la salida del gas de termólisis.

De manera más preferente, la termólisis se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 300 °C y 800 °C.

De forma incluso más preferente, la termólisis se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 350 °C y 560 °C. Por lo tanto, por una parte, los alquitranes que se volatilizan a una temperatura superior a 600 °C no pueden contaminar el gas de termólisis. Por otra parte, la temperatura de las paredes del dispositivo de termólisis permanece inferiores a las temperaturas críticas para la corrosión por los gases ácidos.

La escasez de oxígeno gaseoso tiene como objeto limitar la oxidación de los elementos volatilizados. En particular la cantidad de oxígeno gaseoso presente en el recinto en el que se produce la termólisis se ajusta de forma ventajosa con el fin de garantizar que permanezca inferior a un 20 % de la cantidad de oxígeno requerida para asegurar la combustión estequiométrica, por lo tanto perfecta, de la materia prima orgánica presente en el recinto. Solo esta escasez de oxígeno garantiza que no se realice combustión parásita de la materia prima, que podría tener como objeto crear dióxido de carbono y consumir carbono, entonces no recuperado con el método.

5 Esta limitación de la cantidad de oxígeno en el recinto de termólisis exige el uso de un dispositivo de termólisis suficientemente estanco para que los intercambios de gases con el ambiente exterior por el que llega la materia prima o por el que salen los productos de termólisis no permite la entrada de oxígeno de forma descontrolada. Por ejemplo, la alimentación de materia prima comprenderá un dispositivo de bloqueo de aire con dos válvulas estancas que funcionan de forma alterna.

10 Por el contrario una escasez continua y total de oxígeno no es industrialmente verosímil y una fluctuación descontrolada de la cantidad de oxígeno presente es más representativa de la realidad. Con el fin de superar la variación excesiva de comportamiento durante la termólisis en caso de una variación descontrolada de la cantidad de oxígeno, es ventajoso tener un método para regular el contenido de oxígeno en el recinto, con el fin de garantizar una presencia de oxígeno lo más baja posible. De manera preferente, la tasa de oxígeno debe permanecer entre un 1 % y un 10 % del valor permitiendo una combustión estequiométrica total de la materia presente. De manera más preferente, el intervalo está entre un 2 % y un 5 % de oxígeno.

15 De forma ventajosa, una solución para regular el contenido de oxígeno se puede obtener inyectando gas de síntesis producido, de modo que el monóxido de carbono capture el oxígeno y produzca dióxido de carbono sin efecto sobre la reacción, y/o para que el hidrógeno recoja oxígeno y produzca agua.

20 La medición del oxígeno presente en la cámara se puede llevar a cabo usando sondas de medición colocadas directamente en la cámara de termólisis, o colocadas en las entradas o salidas de gas o materia del recinto, con el fin de determinar por deducción los flujos de oxígeno que circulan en el mismo. Este método indirecto permite reducir la temperatura a la que se someten las sondas.

25 De una manera más amplia, se puede concebir cualquier tipo de regulación del nivel de oxígeno de oxígeno evidente para el experto en la materia y conservando el rendimiento del método o la calidad de los gases producidos.

30 El material debe tener poca humedad, es decir, su contenido de humedad, definido como la proporción entre la masa de agua contenida en el material húmedo y la masa seca de este material anhidro debe ser inferior a un 20 % cuando se somete a la etapa de termólisis i.

35 Por "etapa de termólisis" se hace referencia al hecho de que se someta a una temperatura adecuada como se ha descrito anteriormente, y también al hecho de capturar y eliminar los gases emitidos en forma de gas de termólisis. Por lo tanto, un dispositivo que podría llevar a cabo esta etapa de termólisis, entre otras acciones previas, como por ejemplo un secado o una molienda de la materia prima, es de hecho un dispositivo que aplica la termólisis tal como se describe en la invención.

40 Esta limitación de humedad máxima permite reducir el consumo de entalpía necesaria para elevar la temperatura de la materia prima, en particular la entalpía que corresponde a la vaporización del agua líquida introducida con la materia prima.

También permite minimizar el consumo de carbono durante la termólisis por la presencia de un exceso de agua en el método, lo que induce la producción de dióxido de carbono en detrimento del gas de síntesis.

45 Pero la humedad no debe ser demasiado baja o variable de forma incontrolada, ya que esto puede desestabilizar las reacciones químicas.

50 Por lo tanto, de manera preferente el contenido de humedad debe ser superior a un 5 % inferior a un 15 %, y de forma incluso más preferente debe ser superior a un 8 % e inferior a un 10 %.

También es preferente usar una regulación de la humedad de la materia prima a la entrada en la etapa de termólisis con captación específica del vapor de agua, por ejemplo con la ayuda de un secador de cinta a baja temperatura.

55 La duración y/o la temperatura de la etapa de termólisis i se regulan preferentemente con el fin de obtener una proporción molar  $2S/(Cl+Na+K)$ , en el material sometido a termólisis, superior a 2, incluso más preferentemente superior a 4 y de manera totalmente preferentemente a 8.

60 La medición de la cantidad de los elementos S, CL, Na y K presente en el recinto se puede llevar a cabo con la ayuda de sondas de medición colocadas directamente en el recinto de termólisis, o colocadas en las entradas y salidas de gas o materia del recinto, con el fin de determinar, por deducción, las cantidades presentes.

65 Por lo tanto, los elementos clorados y alcalinos (potasio, sodio en particular en forma de NaCl) se pueden extraer de forma selectiva mediante la gestión de la temperatura de termólisis para vaporizar estos elementos de forma específica. Por lo tanto, se reducen los riesgos de deposición de estos elementos, así como la influencia de estos metales alcalinos en el fenómeno de la corrosión por calor.

Al final de la termólisis i, el material sólido contiene cenizas minerales, carbón o carbono puro y opcionalmente cadenas de carbono no reducidas porque la temperatura máxima de la termólisis no fue suficiente.

5 La etapa de gasificación ii a continuación permite terminar la reducción de las cadenas de carbono y también transformar carbono-carbón en monóxido de carbono. Esta reacción se obtiene gracias a la adición de un agente de gasificación de tipo H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub> por ejemplo y gracias a la exposición de la materia a una temperatura superior a 800 °C.

10 De manera preferente, la gasificación se lleva a cabo a una temperatura superior a 1000 °C, y de manera más preferente a una temperatura superior a 1200 °C.

La gasificación es una reacción endotérmica que existe un aporte de energía calorífica.

15 De acuerdo con una variante de la invención, este aporte de energía se asegura mediante una etapa adicional de generación de energía calorífica iv mediante un método de combustión para una parte del gas de termólisis depurado 32 o del gas de gasificación 21 al que se le añade un agente comburente tal como aire u oxígeno, cuya combustión genera humos calientes que tienen una temperatura superior a 800 °C y que se inyecta en la entrada de la etapa de gasificación con el fin de aportar allí toda o parte del energía requerida. Es preferente minimizar la dilución por el nitrógeno del aire durante esta combustión, por ejemplo, usando como comburente un aire enriquecido con oxígeno, cuya tasa de oxígeno es superior a un 40 %, o de manera más preferente superior a un 20 60 %.

25 De acuerdo con otra variante de la invención, el aporte de energía calorífica se puede llevar a cabo mediante una etapa específica de combustión de hidrógeno con oxígeno. El interés de esta solución es que el aporte de nitrógeno se vuelve insignificante y que esta reacción muy exotérmica permite aumentar fácilmente la temperatura de gasificación por encima de 1200 °C, la temperatura adiabática de la llama obtenida a partir de la combustión H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> siendo de 3200 °C. Además, la combustión de hidrógeno y de oxígeno permite producir agua que a continuación sirve como agente de gasificación.

30 De acuerdo con otra variante de la invención, el aporte de energía calorífica se puede conseguir mediante el uso de medios de calentamiento eléctrico, dispuestos en el equipo que lleva a cabo la etapa gasificación ii, bien como un aporte principal de la energía requerida por la reacción endotérmica, o bien como complemento al aporte de una de las soluciones que se han descrito anteriormente. El impacto de este consumo eléctrico en el equilibrio económico del método puede ser favorable si el gas de síntesis producido se aprovecha mediante una producción eléctrica de 35 rendimiento superior a un 42 %, tal como el obtenido por el uso de un motor de explosión o un ciclo combinado que usa una turbina de gas y una turbina de vapor. Entonces, la parte de la electricidad consumida se compensa con la economía de combustible durante la etapa de combustión iv, pero también la economía de ciertos auxiliares eléctricos requeridos de otro modo, en particular para la producción de oxígeno por separación de membrana.

40 Al final de la etapa de gasificación ii, las cenizas se eliminan de forma ventajosa del método mediante una etapa eliminación vii. Si la materia prima, por ejemplo, de plantas anuales, contiene elementos que favorecen la aparición de cenizas de fusión por debajo de 850 °C, incluyendo en particular el potasio, entonces puede ser preferente favorecer esta fusión mediante la adición de elementos de fusión, por ejemplo al nivel de la etapa de gasificación ii, de modo que las cenizas se eliminarán en forma líquida de la etapa de gasificación ii para enfriarse a continuación y 45 vitrificarse durante la etapa de eliminación vii.

De acuerdo con la invención, el gas de termólisis se extrae preferentemente a partir de la termólisis a una temperatura suficiente con el fin de extraer materia prima de los vapores volátiles que tienen una temperatura de vaporización comprendida entre 300 °C y 800 °C. En particular se trata de recoger y extraer del flujo de gas de 50 termólisis los compuestos a base de cloro y azufre, cuya temperatura de evaporación es inferior a 300 °C. Para este fin, se introduce un agente colector de carbón activo o de cal en el flujo de gas mezclado íntimamente con el mismo, para permitir la recogida de los vapores seleccionados. A continuación, este gas cargado con agente colector se filtra en un medio de filtración de polvo tal como un ciclón y/o un precipitador electrostático y/o o un filtro de bolsa y/o un filtro de cartucho cerámico; para que los agentes de recogida se eliminen de la corriente de gas en forma de 55 rechazo de los contaminantes recogidos 31. El gas de termólisis depurado 32 entonces está disponible para someterse a otras etapas.

Por lo tanto de acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, dicha etapa de depuración ii comprende la mezcla de dicho gas de termólisis con cal a una temperatura comprendida entre 300 y 350 °C y 60 preferentemente entre 320 y 340 °C.

El gas de termólisis obtenido durante la etapa de termólisis i se envía solo hacia una etapa de depuración iii de los elementos no deseados. En el contexto de la presente invención, la expresión « el gas de termólisis obtenido durante la etapa de termólisis i se envía solo hacia una etapa de depuración iii de los elementos no deseados » 65 pretende hacer referencia a que el gas de termólisis se envía directamente hacia la etapa de depuración iii sin experimentar modificación química previa ni ser mezclado con otro gas y en particular no con un gas de gasificación.

Este término hace referencia en particular a que dicho gas de termólisis se envía hacia una etapa de depuración iii de los elementos no deseados antes de experimentar opcionalmente la etapa de gasificación endotérmica ii.

5 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, todo el gas de termólisis obtenido durante la etapa de termólisis i se envía solo hacia una etapa de depuración iii de los elementos no deseados.

Esta depuración permite acumular varias ventajas determinantes:

10 La sensibilidad de las porciones aceleradas a alta temperatura de los intercambiadores que se reducen desde un punto elevado a uno muy elevado, las temperaturas de intercambio se pueden aumentar de forma significativa y el rendimiento de los intercambiadores de rendimiento (reducción de los cortes térmicos) se puede mejorar. Esto da como resultado un mejor reciclaje de la entalpía, y una recuperación de energía a temperaturas más altas.

15 La reducción en la filtración previa de la tasa de metales alcalinos, permite elevar la temperatura de fusión de las cenizas, y prevenir la formación/acumulación de las escorias.

20 Durante esta etapa de depuración, es posible que se produzca una condensación parásita, en particular si se dice que ciertas paredes de los medios de mezcla del agente colector y de filtración están frías y producen un enfriamiento del gas por debajo de su punto de rocío. Esto puede producir condensados de ácido clorhídrico u otros ácidos que pueden corroer las paredes del equipo. Con el fin de evitar esta situación, es ventajoso asociar, con el dispositivo que permita asegurar esta etapa de depuración de gas de termólisis, un medio de calentamiento interno y/o calentamiento previo del agente colector y/o un aislamiento térmico de las paredes del equipo involucrado, para asegurar que el gas termólisis 11 que se va a depurar no se pueda enfriar demasiado durante la depuración y alcanzar su punto de rocío.

25 De acuerdo con una variante de la invención, este punto de rocío se busca, por el contrario, en una etapa específica de condensación. Durante este periodo, el gas circula en un medio de condensación alimentado con fluido frío, es decir, a una temperatura inferior a la del gas, de modo que aparece una condensación de los vapores que se pueden condensar a la temperatura deseada. El material elegido para este medio de condensación es evidentemente compatible con el ácido clorhídrico que puede aparecer, o cualquier otro producto agresivo. A continuación las fracciones condensadas se extraen de este medio tratado y se tratan de forma específica para neutralizar su peligrosidad.

30 La etapa de depuración iii del gas de termólisis seguida opcionalmente por una filtración final vi de los gases totales (gas de termólisis + gas de gasificación) hace posible considerar un método de tratamiento de las cenizas diferenciado, siendo estas de naturalezas muy diferentes. Esto tiene el beneficio de optimizar los costes de tratamiento y eliminación optimizados.

35 El carbón no transformado voluntariamente en la primera etapa puede experimentar una desorción de los elementos volátiles adsorbidos, así como una pulverización en el estado pulverulento que acelera en gran medida la penetración del frente de gasificación, sin necesita el fuerte consumo de energía de una molienda fina de los entrantes sin procesar, especialmente lignocelulósicos (a diferencia del lecho fluidizado que requiere entrantes finamente molidos y calibrados, lo que representa un coste energético y económico muy significativos).

40 La limpieza mejorada de los gases obtenidos permite mejorar el corte térmico de los intercambiadores de calor necesarios para recuperar el calor contenido en los gases. Por lo tanto, el corte puede ser inferior a 50 °C en lugar de los 150 °C habituales.

45 El mejor rendimiento de la recirculación interna de la entalpía de los gases, idealmente con una temperatura de salida de los gases finales a una temperatura inferior a 400 °C, limita muy fuertemente el consumo de energía externa o el autoconsumo por una parte del gas producido. De hecho, la energía disponible en la salida del proceso se reutiliza internamente corriente arriba. Los gases calientes proporcionan la energía necesaria tanto para garantizar la termólisis como para garantizar un calentamiento previo de los gases en la entrada de la etapa final de craqueo.

50 Las materias primas problemáticas (sustratos agrícolas, hojas, mazorcas de maíz, PVC, ...) se pueden aprovechar por último con muy buenos rendimientos de energía gracias a la invención.

55 De acuerdo con una variante de la invención, el gas de gasificación así como el gas de termólisis deben experimentar una reacción de craqueo con el fin de transformar los alquitranes contenidos en el gas en cadenas de carbono más cortas y menos perturbadoras del funcionamiento. Para este fin, el gas experimenta preferentemente al menos un tiempo de permanencia superior a 1 segundo en una atmósfera con una temperatura superior a 880 °C.

60 Dependiendo de las diferentes variantes de la invención, los siguientes casos son posibles en particular: Si un gas experimenta una etapa de combustión iv, se considera tratado si la combustión se lleva a cabo a más de 880 °C.

65 Si un gas experimenta una etapa de gasificación ii, se considera tratado si la gasificación se lleva a cabo a más de

880 °C.

Si el gas de termólisis depurado 32 se mezcla con el gas de gasificación 21 y la temperatura del conjunto alcanza más de 880 °C durante más de 1 s, entonces el gas se considera tratado.

Por último, de acuerdo con las variantes del método, una parte de gas puede experimentar una etapa de craqueo específica viii. Por ejemplo, este craqueo se puede aplicar al flujo de gas de termólisis depurado 32 antes de la mezcla con el gas de gasificación, como etapa de craqueo viii', ya sea sobre el flujo de gas en mezcla de gas de termólisis depurado 32 y de gas de gasificación 21 como en la etapa de craqueo viii''.

Con el fin de garantizar un buen rendimiento general del proceso, parte de la energía contenida en el gas producido 51 se recupera mediante una etapa de recuperación de energía entálpica v con la ayuda de un dispositivo intercambiador de calor que permite el intercambio de calor, incluso de entalpía si se producen fenómenos de condensación y recuperación de calor latente, entre el gas producido 51, el donante de entalpía, hay un medio termoportador, captador de entalpía, que a continuación se devuelve hacia la etapa de termólisis i con el fin de alimentar esta etapa con calor. Esta entalpía es necesaria para la termólisis y de acuerdo con la invención, corresponde de forma ventajosa a menos de un 35 % de la entalpía requerida durante la termólisis para asegurar el aumento de temperatura y la transformación de la materia prima. De manera preferente, esta entalpía corresponde a más de un 70 % de la necesidad de entalpía en la termólisis.

El medio termoportador circula en un circuito independiente estanco entre esta etapa de recalentamiento junto con el gas producido y la etapa de termólisis.

Puede ser un gas o un líquido tal como sales fundidas o un aceite mineral.

De acuerdo con una variante de la invención, el medio captador de entalpía comprende partículas sólidas independientes.

Este medio podrá ser atravesado por el gas proveedor de entalpía y a continuación añadido en el recinto de termólisis en el que va a liberar dicha entalpía. Preferentemente, las partículas sólidas independientes circulan en circuito cerrado entre la zona de captura de entalpía y el recinto de termólisis. La circulación de estas partículas se puede obtener en particular por la acción de la gravedad y por un medio de transporte de tipo tornillo de Arquímedes o un transportador de palas.

En este circuito, dichas partículas sólidas independientes se acumulan preferentemente bajo el efecto de su peso.

De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, las partículas sólidas independientes son esferas de diámetro entre 3 mm y 100 mm. De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, las partículas sólidas independientes son cuerpos sólidos perforados de al menos dos agujeros pasantes.

De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, las partículas sólidas independientes están formadas por un material con una conductividad térmica superior a 0,2 W/mK.

De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, las partículas sólidas independientes están constituidas por dos materiales diferentes y uno de los materiales constituye la cubierta externa de la partícula y el otro material constituye el núcleo de la partícula y presenta una temperatura de fusión inferior a la del material que constituye la cubierta exterior.

Las partículas sólidas independientes tienen una masa que permite acumular la entalpía bajo el efecto del aumento de temperatura y de acuerdo con su capacidad térmica másica expresada en la unidad J/(kg.K). Por lo tanto, es necesario tener un medio de gran masa y/o de gran capacidad térmica que presente una gran inercia térmica.

Por ejemplo, la partícula sólida independiente puede ser una bola hueca de acero de molibdeno refractario cuya temperatura de fusión supera los 2600 °C, rellena con una aleación de aluminio cuya temperatura de fusión es de 600 °C, se puede almacenar, durante el cambio de fase de sólido guiñón líquido del aluminio a esta temperatura fija de 600 °C, más de 370 kJ/kg de aluminio es decir, el equivalente del calor sensible de un kg de aluminio que se calienta hasta 400 °C.

El uso de partículas sólidas independientes, tales como las que se han descrito anteriormente, permite transmitir grandes cantidades de energía incluso con productos de pequeños caudales de gas producidos. De acuerdo con una variante de la invención, el medio captador de entalpía puede ser todo o parte del gas de termólisis depurado 32, que circula en el intercambiador de entalpía y que por lo tanto se recalienta para ser usado a continuación como proveedor de energía calorífica en la etapa de termólisis i.

Al final de este intercambio de entalpía v, después de bajar a una temperatura inferior a 500 °C, el gas producido 52 experimenta una etapa de depuración como, por ejemplo, una filtración final mediante ciclones y/o filtros de bolsas.

## ES 2 750 205 T3

De manera preferente, el gas enfriado 52 tiene una temperatura inferior a 300 °C, y de forma incluso más preferente inferior a 150 °C.

5 De acuerdo con una variante de la invención, es ventajoso separar la etapa de recuperación de entalpía v en dos etapas; la primera asegura una temperatura delegadas entre 850 °C y 1050 °C con el fin de que luego experimente una etapa de captación de óxidos de nitrógeno de tipo SNCR por inyección de urea, a continuación una segunda recuperación de entalpía que asegura la disminución de la temperatura final.

10 De acuerdo con la invención, la entalpía requerida durante la etapa de termólisis es aportada por un retorno del medio termoportador, pero es posible que este aporte no sea suficiente, en particular para asegurar la desorción de elementos volátiles adsorbidos por los agregados de carbón. La desorción se define como la reacción inversa de la adsorción, y también de la absorción, cuyo objeto principal es romper las interacciones de Van der Waals. Entonces es ventajoso complementar el requerimiento de energía con un suministro auxiliar que se puede asegurar mediante un calentamiento eléctrico y/o un suministro de gas de gasificación que proviene del respaldo del método.

15 De acuerdo con una variante de la invención, la termólisis se lleva a cabo en dos etapas separadas, una a una temperatura comprendida entre 250 °C y 350 °C, y la otra a una temperatura comprendida entre 650 °C y 750 °C. Por lo tanto cada etapa permite producir las de termólisis específico que a continuación experimenta una etapa de depuración iii específica, o conjuntas y los gases se recogen antes de la depuración. La etapa de termólisis a baja temperatura tiene como objeto la eliminación de los elementos clorados, y la de alta temperatura la de los eventos alcalinos cuya temperatura de vaporización se aproxima a los 600 °C, así como una fracción del azufre. Además, los alquitranes más pesados y que son susceptibles de dañar los equipos estarán contenidos en este segundo gas de termólisis. A continuación estos gases se someten de forma ventajosa específicamente a una etapa de craqueo de alquitranes.

20 De acuerdo con una variante de la invención, la etapa de termólisis no consiste solo en calentar la materia prima con escasez de oxígeno sino también proceder a una acción mecánica de pulverización de la misma con el fin de que el carbón producido en la superficie de los elementos de la materia prima se desprenda del mismo con el fin de acelerar la termólisis de las capas inferiores y favorecer la liberación del hidrógeno, el oxígeno, el azufre, el cloro residual, el cadmio y el cinc.

25 De acuerdo con una variante de la invención, la etapa de termólisis se mejora mediante la regulación del tiempo de permanencia de los gases de termólisis producidos en el dispositivo de termólisis. Por lo tanto, es ventajoso asegurar que los gases producidos no permanezcan durante más de 5 segundos, o de manera preferente durante no más de 3 segundos, para limitar su nueva deposición sobre los elementos de materia prima.

30 De acuerdo con una variante de la invención, el carbón y las cenizas obtenidas a partir de la etapa de termólisis i se tritura no se pulverizan en un polvo cuyas partículas tienen un tamaño medio inferior a 0,6 mm antes de someterlos a la etapa de gasificación ii.

35 De acuerdo con otra variante, la trituración y/o pulverización van precedidas por un enfriamiento con el fin de hacer que el carbón sea más friable y facilitar de ese modo la trituración posterior.

40 De acuerdo con una variante preferente de la invención, la materia sometida a termólisis 12 experimenta una etapa de desorción antes de la etapa de gasificación ii. Durante esta etapa la materia sometida a termólisis 12 se calienta a una temperatura superior a 950 °C y los gases se extraen de forma específica. Esta operación es similar a una termólisis complementaria cuyo papel es garantizar la obtención de un carbón puro, es decir, que no contiene más que un poco de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre, potasio, cinc, cadmio y fósforo.

45 De acuerdo con una variante de la invención, se aplica una regulación global del método, con el fin de optimizar las reacciones y obtener el gas final lo más puro posible.

50 Para este fin, la circulación de elementos Carbono, Hidrógeno y Oxígeno, denominados elementos CHO, se analiza y se regula en varios momentos del proceso: La materia prima se analiza antes de su introducción en el método, con el fin de determinar la composición equivalente de C, H y O. Por ejemplo la composición de astillas de madera se puede simplificar en  $C_6H_9O_4$ , es decir, que la celulosa y la lignina contenidas proporcionan el equivalente de 6 moles de C, 9 moles de H y 4 moles de O. Su contenido de humedad también se mide porque es una fuente de  $H_2O$ .

55 Durante la termólisis, los elementos CHO se eliminan en el gas de termólisis 11. Una medición del caudal de  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  y  $H_2O$  permite determinar la parte de los elementos C H O que se eliminan en el gas de termólisis.

60 La diferencia entre los elementos CHO introducidos con la materia prima y los elementos CHO eliminados en los gases de termólisis representan los elementos CHO retenidos en la materia sometida a termólisis 12 y enviados hacia la gasificación.

65 A continuación es posible verificar que la termólisis funciona correctamente y planificar la reacción de gasificación,

5 en particular qué cantidad de agente de gasificación, tal como agua o dióxido de carbono, se requiere. Por ejemplo, si la materia prima contenía 100 moles de C y 70 de ellos se encontraron en el gas de termólisis, principalmente en forma de CO y CO<sub>2</sub>, parcialmente en forma de CH<sub>4</sub>, entonces se puede deducir que quedan 30 moles en el flujo de sólido de termólisis 12. Para gasificar estos 30 moles de CO, es necesario disponer de 30 moles de O, por lo tanto introducir 30 moles de H<sub>2</sub>O como agente de gasificación.

10 Sin embargo, el retorno del gas de termólisis por los humos de la etapa opcional de combustión exotérmica iv y por la inyección directa de gas de termólisis depurado 32 también trae H<sub>2</sub>O cuyo caudal debe provenir al deducirse de los 30 moles mencionados anteriormente.

10 A continuación un análisis de la composición de los gases de gasificación 21 permite determinar la proporción de elementos C H O que se elimina como gas de gasificación y de ese modo controlar que los residuos sólidos de gasificación no contengan Carbono no gasificado.

15 Para refinar la medición, es ventajoso controlar el caudal de H<sub>2</sub>O que se elimina en el gas final 62. Por lo tanto es posible controlar que este caudal es cercano a cero si todas las reacciones están equilibradas.

20 Este control fino de los caudales de elementos CHO introducidos y rechazados por el método permite de ese modo predecir la necesidad de inyecciones específicas de reactivos tales como O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> y controlar que las reacciones estén equilibradas.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método de producción de un gas de síntesis (62) a partir de una materia orgánica (10) que contiene una tasa de humedad inferior a un 20 %, que comprende una primera etapa de termólisis (i) de dicha materia orgánica (10) a continuación una segunda etapa separada de gasificación (ii) de la materia orgánica sometida a termólisis (12), caracterizado por que:
- la etapa de termólisis (i) se realiza mediante un aumento de temperatura de la materia prima (10) hasta una temperatura final superior a 150 °C e inferior a 1400 °C,
  - 10 - la etapa de termólisis (i) se lleva a cabo en una atmósfera gaseosa controlada en la que la cantidad de oxígeno proporcionada es inferior a un 20 % de la cantidad de oxígeno requerida para asegurar la combustión estequiométrica de la materia prima orgánica,
  - el gas de termólisis (11) obtenido durante la etapa de termólisis (i) se envía hacia una etapa de depuración (iii) de los elementos no deseados,
  - 15 - la materia sometida a termólisis (12) se envía hacia una etapa de gasificación endotérmica (ii) a una temperatura superior a 800 °C que permite obtener un gas de gasificación (21),
  - el gas de gasificación (21) experimenta una etapa de recuperación de entalpía (v) de un modo tal que su temperatura sea inferior a 500 °C,
  - 20 - más de un 35 % de la energía necesaria para la etapa de termólisis (i) es proporcionada por dicha etapa de recuperación de entalpía (v).
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que todo o parte del gas de termólisis depurado (32) experimenta la etapa de gasificación endotérmica (ii).
- 25 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que todo o parte del gas de termólisis depurado (32) se mezcla con el gas de gasificación (21) corriente arriba de la etapa de recuperación de entalpía (v).
- 30 4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que todo o parte de dicho gas de termólisis depurado (32), experimenta una etapa de craqueo y a continuación se mezcla con el gas de gasificación (21) corriente arriba de la etapa de recuperación de entalpía (v).
- 35 5. Método de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que todo o parte de dicho gas de termólisis depurado (32) se mezcla con el gas de gasificación (21) y a continuación experimenta una etapa de craqueo corriente arriba de la etapa de recuperación de entalpía (v).
- 40 6. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que todo o parte del gas de termólisis depurado (32) experimenta una etapa de combustión (iv) que proporciona la energía para la etapa de gasificación endotérmica (ii).
- 45 7. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la duración y la temperatura de la etapa de termólisis (i) se regula con el fin de obtener una proporción molar  $2S/(Cl+Na+K)$ , en la materia sometida a termólisis (12), superior a 4 e incluso más preferentemente superior a 8.
- 50 8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa de termólisis (i) se lleva a cabo en dos etapas en serie, una primera etapa de termólisis (i') a una temperatura comprendida entre 250 °C y 350 °C y una segunda etapa de termólisis (i'') a una temperatura comprendida entre 650 °C y 750 °C y por que los gases obtenidos a partir de cada una de estas etapas (i', i'') se extraen por separado y experimentan una etapa simultánea o separada de depuración de los elementos no deseados (iii).
- 55 9. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa de depuración (iii) comprende una etapa de depuración de partículas después de la mezcla con uno o varios agentes de recogida de elementos no deseados.
- 60 10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa de depuración (iii) comprende una operación de condensación.
- 65 11. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el gas de termólisis depurado (32) se usa total o parcialmente como medio termoportador principal o complementario durante la etapa de intercambio de entalpía (v).
12. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se usan partículas sólidas independientes total o parcialmente como medio termoportador principal o complementario durante la etapa de intercambio de entalpía (v).
13. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la cantidad de los elementos Cl, S, Na y K en los materiales tratados y/o los gases producidos se analiza al nivel de la etapa i.

14. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la cantidad de los elementos Carbono, Hidrógeno y Oxígeno, denominados elementos CHO, en los materiales tratados y los gases producidos se analiza al nivel de todas o parte de las etapas (i, ii, iii, iv, v) del método.

5

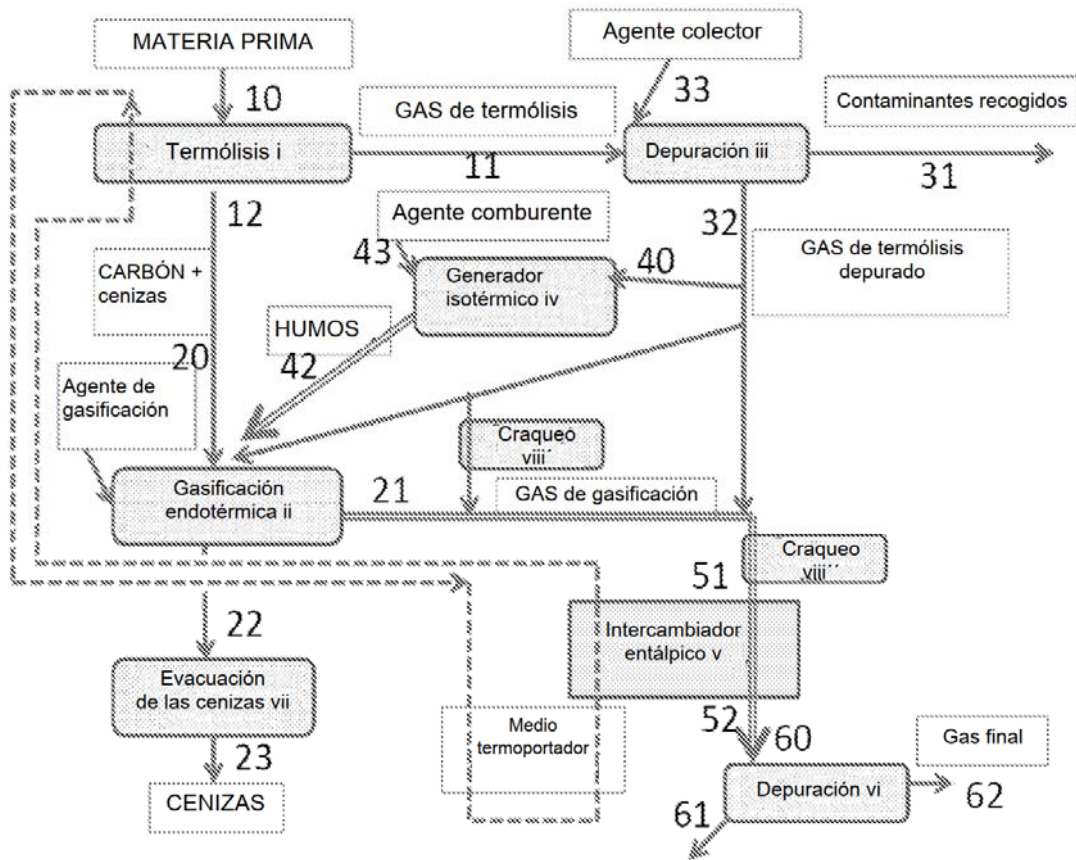


Fig.1