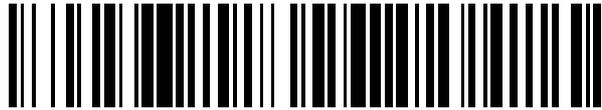


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 466 165**

51 Int. Cl.:

C10J 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2004 E 04798380 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 1687390**

54 Título: **Gasificación catalítica**

30 Prioridad:

04.11.2003 GB 0325668

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

09.06.2014

73 Titular/es:

**WARWICK ENERGY IP LIMITED (100.0%)
Wellesbourne House, Walton Road
Wellesbourne Warwickshire CV35 9JB, GB**

72 Inventor/es:

**DOGRU, MURAT y
AKAY, GALIP**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 466 165 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

Gasificación catalítica

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención se refiere a un gasificador, y a un método de operación del gasificador, para producir un efluente combustible.

Los gasificadores se usan en la gasificación de biomasa, combustibles fósiles y residuos, ya sea por separado o mezclados conjuntamente, para producir una variedad de gases combustibles que se pueden usar para generar energía, por ejemplo, mediante el uso de motores de combustión interna de gas, turbinas de gas, motores diesel de combustible dual y células de combustible.

10 El interés del uso de gasificadores para el tratamiento de productos residuales es cada vez mayor debido al aumento del coste de la eliminación de residuos mediante métodos convencionales, tales como la incineración o el depósito en vertederos, impulsado por las preocupaciones medioambientales asociadas con estos métodos.

15 Típicamente, los gasificadores convencionales operan en el modo por lotes, en donde la formación de escoria y carbonilla, así como la formación de puentes, crea un gas intermitente y un flujo de combustible que, a su vez, se asocia con un gas producto con alto contenido de alquitrán. Por otra parte, la carbonilla formada durante el procedimiento de gasificación no se puede descargar eficazmente, debido a las relativamente altas temperaturas locales en la zona de oxidación. La gasificación de combustibles con un alto contenido de cenizas puede conducir a la descarga en el gasificador de residuos con alto contenido de carbono, que luego pueden ser difíciles de eliminar. A consecuencia de estas dificultades, los gasificadores convencionales se operan hasta que haya tenido lugar la gasificación completa del combustible, y luego se paran con el fin de eliminar manualmente la escoria y la carbonilla formadas en las regiones de alta temperatura del gasificador, junto con las cenizas con alto contenido en carbono.

20 Un problema adicional proviene de la operación por lotes de los gasificadores, por que las condiciones de operación indeseables se producen durante la fase de arranque, y si el gasificador opera a bajas temperaturas (<850°C) durante su uso normal, el contenido de alquitrán del gas producto puede aumentar. El alquitrán del gas producto se deposita en las partes internas del dispositivo de combustión usado para quemar el gas producto, bloqueando el dispositivo y requiriendo su limpieza. Los dispositivos actuales de producción de energía y calor, que normalmente están incorporados en los gasificadores, no son adecuados para la utilización de un gas producto cargado de alquitrán y humedad.

25 En la presente invención se ha descubierto que muchas de las dificultades de los gasificadores conocidos se deben a que el gasificador tiene dos zonas de oxidación, en donde el flujo de gas en la primera zona tiene lugar en dirección descendente (en la misma dirección que el flujo de combustible), y en la segunda zona, debajo de la primera zona, el flujo de gas tiene lugar en dirección ascendente (en dirección opuesta al flujo de combustible). A un dispositivo tal se le puede llamar "gasificador de corriente descendente-ascendente", para reflejar la combinación del flujo de gas descendente y ascendente.

30 Por consiguiente, un primer aspecto de la presente invención proporciona un gasificador para la gasificación de un combustible sólido para producir un efluente combustible, que comprende una válvula de combustible para cargar el combustible sólido en la primera zona de oxidación, una primera garganta que define el borde inferior de la primera zona de oxidación, una segunda garganta que define el borde inferior de la segunda zona de oxidación, unas admisiones de aire para ambas zonas de oxidación, una zona de reducción que une la primera zona de oxidación con la segunda zona de oxidación, y dos tubos vorticiales de descarga situados opuestamente (en la zona de reducción) para el efluente combustible, en donde en la primera zona de oxidación el flujo de gas tiene lugar en la misma dirección que el flujo de combustible y en la segunda zona de oxidación el flujo de gas tiene lugar en dirección opuesta al flujo de combustible, y estando caracterizado por que debajo de la zona de reducción está situada una zona con un catalizador microporoso, en forma de camisa perforada para catálisis, que une la primera zona de oxidación con los tubos de descarga.

35 En una ventaja particular, el gasificador es adecuado para una operación continua y el método es un método de operación continuo capaz de operar durante períodos prolongados, sin necesidad de parar para eliminar la escoria y la carbonilla. Esto se debe a que tiene lugar un alto grado de gasificación, debido en parte a la uniformidad de la gasificación y también a la capacidad de eliminar las cenizas y la escoria de la base del gasificador durante la operación. Una ventaja adicional es la minimización de las horas de operación en el modo de arranque, modo en el que tiende a aumentar el contenido de alquitrán en el gas producto.

40 En el gasificador de la invención, la primera zona de oxidación opera preferiblemente a una temperatura de al menos 1.000°C, mientras que la zona de reducción opera a una temperatura entre 600 y 900°C, más preferiblemente a aproximadamente 850°C, y la segunda zona de oxidación opera a una temperatura entre 700 y 800°C, más preferiblemente a aproximadamente 750°C. Esto asegura la uniformidad de la gasificación.

5 Se prefiere que el gasificador de la invención comprenda, además, una zona de pirólisis por encima de la primera zona de oxidación, y una zona de almacenamiento de combustible por encima de la zona de pirólisis. En el uso de un gasificador tal, en un método preferido del segundo aspecto de la invención, el combustible se seca en la zona de almacenamiento de combustible y se piroliza en la zona de pirólisis, para producir un material carbonoso pirolizado ("charcoal", en inglés) que luego se oxida parcialmente, se reduce y se oxida aún más. La zona de almacenamiento y/o secado de combustible preferiblemente opera a una temperatura entre 80 y 120°C, y más preferiblemente a aproximadamente 100°C. La zona de pirólisis opera preferiblemente a una temperatura entre 500 y 700°C, más preferiblemente a aproximadamente 600°C. El calor necesario para mantener estas temperaturas procede de la primera zona de oxidación.

10 Preferiblemente, la zona de almacenamiento de combustible comprende una tolva que tiene una válvula de carga y que conduce a una parrilla por encima de la primera zona de oxidación.

La camisa perforada permite que el gas efuente, producido en el procedimiento de gasificación, se limpie y elimine eficazmente, reduciendo su trayectoria a través de la segunda zona de oxidación.

15 El gasificador del primer aspecto de la invención comprende además, preferiblemente, unos medios incorporados al tubo de descarga para mantener el gasificador por debajo de la presión atmosférica, de modo que el aire se aspira al gasificador a través de unas entradas de aire apropiadas. La operación del gasificador por debajo de la presión atmosférica proporciona un mecanismo a prueba de fallos, de tal modo que, en el caso de que fallen los medios para mantener la presión reducida, los procesos de combustión en el gasificador se detienen bruscamente debido a la falta de oxígeno, evitando una peligrosa acumulación de gases producto.

20 Las entradas de aire al gasificador se mantienen con succión negativa por medio de las tuberías principales de entrada de aire. El aire aspirado se retira de forma continua por los conductos anulares que están situados en el círculo exterior de las zonas de oxidación. Los conductos anulares proporcionan el aire a precalentar, antes de su inyección a las zonas de reacción a través de unas boquillas de entrada de aire montadas en la superficie interna de las gargantas inclinadas. Por lo tanto, el aire precalentado también tiene un efecto refrigerante para las superficies metálicas del gasificador a nivel de las gargantas.

25 En el gasificador de la presente invención, la cuantía de la oxidación secundaria en la segunda zona de oxidación se controla mediante la cantidad de aire admitido por la válvula de admisión de aire secundario.

30 Un gasificador tal se puede usar para gasificar combustibles sólidos, incluidos biomasa, combustibles fósiles, residuos o combinaciones de los mismos, para producir un efuente combustible. El "combustible sólido" puede contener líquidos arrastrados (tales como humedad, aceite, lodos de aceite) dentro de los poros intra o interpartícula de las partículas de combustible sólido.

35 Por consiguiente, un segundo aspecto de la presente invención proporciona un método para la gasificación de combustible sólido para producir un efuente combustible, que usa un gasificador del primer aspecto de la invención, que comprende las etapas de oxidar parcialmente el combustible sólido en la primera zona de oxidación para producir un material pirolizado ("char", en inglés), reducir el material pirolizado en la zona de reducción para formar cenizas, oxidar aún más en la segunda zona de oxidación cualquier residuo de material pirolizado en las cenizas y extraer el efuente combustible producido en las etapas anteriores mediante el tubo de descarga, en donde en la primera zona de oxidación el flujo de gas tiene lugar en la misma dirección que el flujo de combustible y en la segunda zona de oxidación el flujo de gas tiene lugar en dirección opuesta al flujo de combustible.

40 Preferiblemente, el efuente combustible producido en ambas zonas a una temperatura de alrededor de 850°C pasa a través de un anillo cónico perforado que se rellena con un catalizador microporoso para craquear los alquitranes residuales, justo antes de salir del gasificador.

45 Preferiblemente, el combustible sólido para el gasificador y el método de acuerdo con la invención, incorpora biomasa, tal como residuos líquidos, aceites residuales o lodos de petróleo, o combustibles fósiles o residuos o combinaciones de los mismos, como se ha definido en lo que antecede, que son absorbidos dentro de los poros intrapartícula e interpartícula de un vehículo de combustible adecuado. Preferiblemente, el vehículo de combustible tiene una alta porosidad interna y más preferiblemente está en forma fibrosa para proporcionar una amplia porosidad interpartícula. Preferiblemente, el residuo líquido se mezcla con el vehículo y se briquetea con el fin de densificar el combustible de material compuesto.

50 La biomasa que se puede gasificar mediante el gasificador y el método de gasificación de la invención puede incluir cualquiera de las extremadamente variadas fuentes convencionales, e incluye, por ejemplo, madera y lignocelulosas, serrín, carbón, cáscaras de frutos secos, lodos de aguas residuales, residuos de cuero, residuos de neumáticos y de plásticos, residuos urbanos o materiales residuales domésticos, huesos de aceituna, harina de semillas de colza, residuos clínicos, basura y estiércol de pollo y ganado, residuos de mataderos, residuos de chocolate amargo, sebo, residuos de papel, residuos de comida, bagazo de caña de azúcar, aceite residual, lodos de petróleo, finos de carbón, residuos de huesos, residuos agrícolas y mezclas de biomasa con residuos fósiles, tales como lodos de petróleo mezclados con residuos de huesos, lodos de aguas residuales, serrín o harina de semillas de colza.

Un vehículo adecuado se puede seleccionar de serrín, residuos de huesos triturados procedentes de mataderos, residuos de pan/comida, residuos urbanos, lodos secos de aguas residuales, paja troceada, harina de semillas de colza y bagazo de caña de azúcar.

5 Es preferible usar briquetas o pastillas de combustible (tal como biomasa o materiales carbonosos residuales) de tamaño uniforme a fin de conseguir una distribución uniforme del aire durante la gasificación. También es preferible que el diámetro máximo de las briquetas de combustible no sea mayor que un octavo de la parte más estrecha del gasificador, para evitar la formación de puentes.

10 En el método de gasificación, la cuantía de la oxidación secundaria requerida depende del contenido de material pirolizado que queda en las cenizas de los combustibles. En los gasificadores convencionales, los combustibles con un alto contenido de cenizas, como los lodos de aguas residuales, residuos de cuero, lodos de residuos de petróleo, residuos domésticos (RDF), harina de huesos, estiércol de pollo y ganado, generalmente dan lugar a una baja conversión del carbono debido a que las cenizas aíslan parte del carbono en la zona principal de oxidación.

15 Se describe aquí más adelante, pero sin formar parte de la invención reivindicada, un sistema de gasificación que comprende, en serie: el gasificador de la invención, un lavador de agua, una unidad de filtro de polímero, un ventilador, una unidad de filtro de polímero adicional y unos medios para la salida del gas producto para la generación de energía, tales como una chimenea de efluentes que conduce a una ubicación para una ignición limpia.

20 Preferiblemente, el sistema comprende una derivación del filtro para su uso durante el arranque. Preferiblemente, los filtros comprenden unas unidades de doble filtro, que cada una funciona en tándem, de tal modo que sólo opera al mismo tiempo en el modo de filtrado una de las mitades de cada unidad de doble filtro, operando la otra mitad en el modo de regeneración.

25 En un aspecto adicional de la invención no reivindicado se proporciona un método para operar un sistema de gasificación como se ha definido anteriormente, que comprende gasificar un combustible sólido como se ha definido anteriormente, hacer pasar los gases producto a través de un lavador para limpiarlos de partículas y de toxinas solubles en agua, así como de ácidos, un filtro para absorber el alquitrán y la humedad, un ventilador para acelerar los gases, un segundo filtro para absorber el alquitrán y la humedad adicionales, para producir un gas para ignición limpia. Con el fin de eliminar los ácidos del gas, el pH del lavador de agua es bajo.

30 Preferiblemente, el gas procedente del lavador de agua no pasa por el primer filtro durante el arranque. Preferiblemente, el gas es filtrado al mismo tiempo en cada una de las mitades de la unidad de doble filtro, estando regenerándose la otra mitad, lo más preferiblemente con gases de escape calientes. En una particular ventaja, el gas que sale del ventilador está a una presión alta, lo que conduce a una condensación adicional del alquitrán y la humedad en la segunda unidad de doble filtro de polímero.

35 En una ventaja adicional de la invención, el sistema de la invención y el método para la operación del mismo produce un gas que es adecuado para los dispositivos de producción de energía y calor, que tiene un bajo contenido de alquitrán y humedad, y que preferiblemente está sustancialmente exento de alquitrán y humedad.

Se ha encontrado ahora que la extracción de la humedad y del alquitrán se puede mejorar aún más con el uso de un filtro de polímero microcelular de célula abierta.

40 Por consiguiente, en un aspecto adicional de la invención se proporciona un filtro de polímero que comprende un polímero polyHIPE microcelular de célula abierta que comprende unos poros en el intervalo de 0,1 a de 300 micrómetros (poros primarios) y, opcionalmente, adicionalmente en el intervalo de 300 a 10.000 micrómetros (poros coalescentes), en donde el polímero es eficaz para la absorción de agua y alquitrán en gases, y un método para la preparación del mismo.

Como materiales absorbentes del agua se puede usar tanto la forma ácida como la de sal neutralizada de los polímeros microcelulares sulfonados (que también se conocen como polímeros PolyHIPE).

45 Estos polímeros se preparan usando la enseñanza de nuestra solicitud de patente anterior, (polímeros microcelulares como medios de crecimiento celular y nuevos polímeros, patente EP-1183328, patente de EE.UU. Nº 09/856.182). Para la absorción del agua es posible usar polímeros con poros primarios y, opcionalmente, adicionalmente coalescentes. A continuación se describe estos tipos de poros:

50 Poros primarios en el intervalo de 0,1-300 µm; por ejemplo, poros de tamaño pequeño: 0,1-0,5 µm y poros de tamaño grande: 0,5 a 300 µm.

Poros coalescentes en el intervalo de 300-10.000 µm. Preferiblemente, los poros coalescentes tienen un tamaño de poros en el intervalo de 300 a 1.000 µm.

Mediante los métodos que se describen a continuación se puede obtener un polímero polyhipe de un diámetro de poros particular. En los polímeros de célula abierta, las comunicaciones intercelulares se conocen como

- interconexiones. Un polímero polyHIPE puede tener cualquier relación deseada entre el diámetro de las interconexiones (d) y el de los poros (D), por ejemplo en el intervalo $0 < d/D < 0,5$, preferiblemente en el intervalo $0,1 < d/D < 0,5$ cuando el diámetro de los poros es aproximadamente menor que 200 micrómetros. Las interconexiones pueden tener un diámetro en el intervalo de hasta 100 micrómetros, preferiblemente 0,001 a 100 micrómetros, más preferiblemente 1-50 micrómetros.
- Los polímeros polyhipe están disponibles comercialmente o se pueden preparar usando los métodos que se describen en la patente de EE.UU. N° 5.071.747 y en las publicaciones de patente adicionales allí referidas o que se describen más adelante.
- El polímero genérico polyhipe que está disponible comercialmente comprende un polímero polyhipe de polivinilo y se compone de unos monómeros de estireno en fase oleosa, divinilbenceno (DVB) y un tensioactivo (monooleato de sorbitán Span 80), y puede estar en forma rígida o flexible dependiendo de las proporciones relativas de los monómeros, incluyendo adicionalmente en la forma flexible el monómero de acrilato de 2-etilhexilo, y en la fase acuosa una cantidad de persulfato de potasio como iniciador de la fase acuosa.
- Sin embargo, debido a la presencia de azufre en el polímero, su uso en la limpieza de gas puede que no sea deseable para el medio ambiente. Por lo tanto, se prefiere usar otras formas de polímeros microcelulares.
- Cuando no es deseable el uso de grupos azufre en el polímero, es preferible usar iniciadores de la fase oleosa tales como el peróxido de laurilo (1% de la fase oleosa).
- Por lo tanto, un primer polímero polyHIPE nuevo comprendido en un filtro de la invención incorpora un iniciador de la fase oleosa, preferiblemente 1,1-azobis(ciclohexancarbonitrilo) o peróxido de laurilo en 1% de la fase oleosa de la emulsión.
- Un segundo polímero polyHIPE nuevo comprendido en un filtro de la invención incorpora un monómero (tal como la 2-vinilpiridina) para hacer que el polímero sea adsorbente sin provocar la ruptura de la emulsión, estando presente preferiblemente en una cantidad de 5-10%. Los nuevos polímeros pueden incorporar adicionalmente un monómero (tal como el acrilato de 2-etilhexilo) para incorporar elasticidad y mejorar la absorbencia de choque mecánico y unas buenas características de abrasión. La elasticidad también es útil para mejorar la capacidad de captación del agua del polímero hidrófilo. El valor preferido de la concentración de acrilato de 2-etilhexilo es de hasta $Y = 30\%$, pero más preferiblemente $Y = 15\%$.
- Un tercer polímero polyHIPE nuevo comprendido en un filtro de la invención incorpora un monómero de vinilpiridina (con o sin un monómero de acrilato de 2-etilhexilo) en forma de una estructura polyhipe de piel-núcleo, en la que el núcleo del polímero está sulfonado pero la piel no está sulfonada, aunque a pesar de ello es adsorbente del agua. Esto se realiza mediante inyectar en el núcleo del polímero una pequeña cantidad de ácido sulfúrico y, posteriormente, sulfonar este polímero usando métodos conocidos. Esto asegura que la parte que contiene azufre sea encapsulada, pero todavía una parte del polímero puede adsorber el agua.
- Se ha descubierto que los polímeros no se deben secar excesivamente durante la "etapa de secado". Un secado excesivo da lugar a la reducción de la capacidad de absorción de agua del polímero, así como a la reducción de la tasa de captación de agua. Típicamente, la capacidad de absorción de agua de estos polímeros es 10-12 veces su propio peso.
- El polímero de la invención puede ser natural o sintético, soluble o insoluble, opcionalmente puede ser un polímero reticulado biodegradable, seleccionado preferiblemente entre las proteínas y la celulosa, la poli(acrilamida), el polivinilo en forma rígida o flexible, el poli(ácido láctico), el poli(ácido glicólico), la policaprolactona, el poli(láctido/glicólido) y la poli(acrilamida).
- En una primera etapa, el procedimiento para la preparación de polímeros polyhipe microcelulares comprende la formación de una emulsión de alta fase interna (HIPE) de la fase dispersa en la fase continua, en donde la fase dispersa puede estar vacía o puede contener materiales disueltos o dispersos, y en la fase continua están presentes monómeros, oligómeros y/o pre-polímeros, la homogeneización y la polimerización de los mismos, por medio de introducir en la primera etapa la fase dispersa mediante su dosificación controlada en la fase continua, con mezclado controlado a temperatura controlada, para conseguir una emulsión, y posteriormente homogeneizar durante un período controlado bajo deformación y polimerización controladas, bajo condiciones de temperatura y presión controladas.
- Poros del tipo-1 (poros base):** Esta es la estructura básica de los poros cuyo tamaño se determina en la etapa de emulsificación de la formación del PHP. Por lo tanto, el tamaño de poros se determina principalmente mediante el historial de deformación (flujo) de la emulsión. La integridad de estos poros se mantiene durante la polimerización y en esta etapa se forman las interconexiones. Dependiendo de la composición química de las fases oleosa y acuosa, el volumen de las fases y las condiciones de polimerización, tales como la temperatura y la presión, se puede controlar el tamaño de las interconexiones en el intervalo $0 < d/D < 0,5$.

Poros del tipo-2 (poros coalescentes): Este tipo de arquitectura de poros se obtiene a través de la coalescencia controlada de los poros de tipo 1 durante la polimerización. Las gotículas de la fase dispersa en la emulsión del PHP se fusionan mediante la adición a la fase acuosa de polímeros solubles en agua, o mediante la adición a la fase oleosa de aceites ligeramente hidrófilos (tales como el óxido de estireno) o mediante la elevación de la concentración de los monómeros en la emulsión. En este caso, el tamaño de las interconexiones es el mismo que el de los poros del tipo-1 que forman una matriz que incorpora los poros fusionados. Sin embargo, la relación d/D es muy pequeña debido al hecho de que los poros fusionados son muy grandes en comparación con los poros base.

Las emulsiones de tamaño de poros muy pequeño (0,1 a 0,5 μm) se obtienen usando unos flujos de muy alta velocidad de deformación en donde el flujo es predominantemente extensional y la temperatura de emulsificación es tan baja como sea posible. Las emulsiones de tamaño de poros grande (0,5 a 300 μm , por ejemplo próximas a 200 μm) se obtienen a altas temperaturas y justo por encima de la velocidad de deformación crítica, por debajo de la cual la emulsión se invierte total o parcialmente, por ejemplo, para un sistema del tipo aceite en agua. Para un sistema dado, se puede determinar la velocidad de deformación crítica mediante, por ejemplo, la variación de la velocidad de adición o la velocidad de deformación durante la mezclado. Estas emulsiones también se deben tratar en un corto período de tiempo, usando predominantemente flujos de cortadura.

Las emulsiones de poros muy grandes (300 a 10.000 μm , preferiblemente hasta 1.000 μm) se obtienen durante la polimerización a través del método de coalescencia de poros controlada. Hay dos métodos para conseguir la coalescencia controlada: 1) mediante la adición a la fase acuosa (dispersa) de una cantidad conocida de polímero soluble en agua, o 2) mediante la adición a la fase oleosa continua de solutos de material de "carga". En ambos métodos, es importante la concentración y el tipo de estos aditivos. Si las concentraciones son bajas, estos aditivos dan lugar a polímeros polyhipe con unos poros en el intervalo de 1-200 μm con algunas propiedades deseadas. Si la concentración está por encima de un cierto valor, comienzan a formarse poros coalescentes. En este caso, el tamaño de los poros está determinado por el tamaño de los poros antes del inicio de la coalescencia, la temperatura de polimerización y la concentración, el peso molecular y el tipo de aditivo.

La emulsión puede obtenerse a partir de cualquier fase inmiscible deseada que forme una fase continua y dispersa, preferiblemente a partir de fases acuosas y no acuosas, más preferiblemente de fases acuosas y oleosas. La emulsión obtenida puede ser una emulsión acuosa en aceite o una emulsión de aceite en agua.

Por medio de la dosificación controlada de la fase dispersa en la fase continua, es posible conseguir la emulsión deseada. En un mezclador por lotes, la dosificación de la fase dispersa preferentemente se realiza desde la parte inferior del mezclador, usando unos puntos de entrada individuales o múltiples. La alimentación por entradas múltiples dio lugar a emulsiones de poros mayores. Si la velocidad de dosificación era muy rápida, la mezclado creada por el chorro emergente de fase acuosa fue demasiado intensa y, por ello, disminuyó el tamaño de poros de la emulsión. Por lo tanto, la combinación de puntos de alimentación múltiples con una dosificación relativamente prolongada creó una emulsión de poros grandes. Después de la terminación de la dosificación, la emulsión se tuvo que homogeneizar, pero disminuyó el tamaño de poros si el período de homogeneización era largo.

La mezclado controlada como se ha definido anteriormente puede ser crítica o extensa. La mezclado crítica es una mezclado suficiente para provocar la dispersión de la fase acuosa en la fase oleosa sin inversión de fases. La mezclado crítica se obtiene mediante el uso de un campo de mezcla homogéneo en el que el tamaño de los poros es sustancialmente uniforme, lo que evita la ruptura de la emulsión y la inversión de fases.

La mezclado se puede hacer mediante cualquier medio adecuado para proporcionar un campo de mezcla homogéneo sustancialmente en todo el volumen de las dos fases, y preferiblemente la mezclado se realiza mediante cuchillas múltiples, toberas múltiples y similares.

Contrariamente a la enseñanza de la patente de EE.UU. N° 5.071.747, se ha encontrado previamente que la consecución de una emulsión estable con un diámetro de poros grande se logra reduciendo al mínimo la intensidad de la mezclado. En consecuencia, por medio de una dosificación, una mezclado homogénea y similares, se puede obtener una emulsión estable prescindiendo de la necesidad de una mezclado intensa. La homogeneización se puede llevar a cabo en un bucle externo usando una bomba, tal como una bomba de engranajes o una bomba de tornillo, que también puede estar conectada a un mezclador estático o dinámico. Unos tipos de mezcladores estáticos o dinámicos adecuados para este tipo de homogeneización se describen en: Akay, G.; Irving, GN; Kowalski, A.J.; Machin, D. Dynamic mixing apparatus for the production of liquid compositions. Patente de EE.UU. N° 6.345.907, 12 de febrero de 2002, y Akay, G. Method and apparatus for processing flatable materials and microporous polymers. Solicitud de patente internacional. Publicación del PCT WO 2004/004880, 15 de enero de 2004.

La dosificación, la emulsificación y la homogeneización se pueden realizar a cualquier temperatura adecuada, dependiendo del tamaño de poros del polímero Polyhipe final. Si el tamaño de poros deseado es grande, la temperatura preferida es alta, aunque, no obstante, por debajo del punto de ebullición de la fase de punto de ebullición más bajo. Cuando la fase acuosa es la fase de punto de ebullición más bajo, esta hierve a alrededor de 100°C. Se ha encontrado que el procedimiento de la invención, que emplea una temperatura de emulsificación de 60°C o mayor, da lugar a la obtención de polímeros que tienen un tamaño de poros superior a 60 micrómetros. El

aumento de la temperatura de emulsificación por encima de 60°C da lugar a un aumento espectacular del tamaño de poros en una cuantía mayor que la conseguida por un aumento similar de la temperatura por debajo de 60°C.

5 La temperatura máxima de la emulsificación puede ser mayor que la temperatura de ebullición normal de la fase de punto de ebullición más bajo, por ejemplo, la fase de punto de ebullición más bajo puede incluir cualquier componente adecuado adaptado para elevar el punto de ebullición. Preferiblemente, la fase acuosa incluye un electrolito que sea estable a 100°C y sea potencialmente inerte. Esto significa que, preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo a presiones elevadas cuando la temperatura está por encima del punto de ebullición del monómero. El intervalo de temperaturas preferido para las emulsiones de tamaño de poros alto es 70-110°C.

10 La emulsificación y la posterior polimerización se pueden llevar a cabo a temperaturas por encima del punto de ebullición normal de los materiales de la fase acuosa o continua, mediante el aumento de la presión por encima de la presión atmosférica usando un equipo de tratamiento continuo en circuito cerrado.

15 El procedimiento se puede llevar a cabo mediante el uso de iniciadores adicionales de fase acuosa u oleosa, agentes de reticulación, materiales de carga y similares, y se prefiere que éstos sean estables a la temperatura máxima de operación como se ha definido anteriormente. La selección de iniciadores, agentes de reticulación y similares se hace con referencia a la viscosidad aceptable de las fases a emulsionar y homogeneizar. Puede ser aceptable reducir la cantidad de agente de reticulación requerida mediante el uso de una proporción de pre-polímeros y pre-polímeros parcialmente reticulados, opcionalmente con el uso de un adecuado material de carga de la fase oleosa para aumentar el volumen de la fase oleosa y reducir la viscosidad efectiva.

20 Preferiblemente, el procedimiento de la invención se caracteriza por el uso de un iniciador de la fase oleosa, junto con, o en lugar de, un iniciador de la fase acuosa tal como se conoce en la técnica. Los iniciadores de la fase acuosa se pueden emplear para la operación a temperaturas más bajas, e incluyen el sodio o el persulfato de potasio. Para la operación a temperatura elevada por encima de 80°C, preferiblemente se usan iniciadores de la fase oleosa, por ejemplo, el 1,1-azobis(ciclohexancarboxitrilo) o el peróxido de laurilo.

25 El agente de reticulación puede ser, por ejemplo, el divinilbenceno (DVB). Si se requiere que el polímero polyHIPE sea biodegradable, se pueden obtener agentes de reticulación hidrolizables. Estos agentes de reticulación son el diacrilato de etileno, la N-N'-dialil-tartardiamida, la N-N'(1,2-dihidroxietano)-bis-acrilamida, y la N-N'-N"-trialil-citrictriamida. Sin embargo, en este caso de agentes de reticulación biodegradables, el propio polímero debe ser biodegradable. Estos polímeros son el poli(ácido láctico), el poli(ácido glicólico), la poli(ε-caprolactama) y la poli(acrilamida).

30 Cuando para formar la estructura microcelular se necesitan polímeros solubles en agua, es preciso que sean reticulados. En el caso de tales polímeros, el monómero (tal como la acrilamida) se disuelve en agua y se forma una emulsión HIPE dosificando esta solución de monómero en un líquido hidrocarbonado, tal como hexano o tolueno, en presencia de un tensioactivo, un iniciador y un agente de reticulación adecuados.

35 Las proteínas y la celulosa también pueden formar estructuras microcelulares. En este caso, estos materiales, junto con un emulsionante adecuado, se disuelven en una fase acuosa adecuada (agua para las proteínas y reactivo de Schweitzer, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, para la celulosa) y se dosifican en un líquido hidrocarbonado para formar una HIPE continua en agua. La reticulación se consigue mediante la inmersión de la HIPE en una solución de glutaraldehído (para las proteínas) o en una solución ácida (celulosa).

40 El procedimiento puede incluir la introducción de cualquier modificador adecuado, como se ha definido anteriormente, antes o después de la polimerización. Por ejemplo, los modificadores pueden introducirse en la fase acuosa dispersa y dosificarse en la fase continua como se ha definido anteriormente. Alternativamente, se emplea una etapa de modificación posterior a la polimerización, que simplemente puede tomar la forma de una eliminación del agente tensioactivo, el electrolito y el monómero sin reaccionar, un revestimiento, una polimerización o una reacción adicional en la superficie del polímero existente. En la técnica se conocen agentes modificadores y técnicas de modificación.

45 Como se conoce en la técnica, la polimerización se lleva a cabo en condiciones conocidas de tiempo y temperatura para el respectivo monómero, oligómero o prepolímero a polimerizar.

50 Preferiblemente, el polímero se polimeriza en unos moldes individuales, de modo que se forma una piel. Esto tiene la ventaja de prevenir la abrasión del polímero durante su uso en un lecho compacto. El método alternativo de corte del polímero en material de relleno puede dar lugar a su fragmentación en pequeñas partículas.

55 En un aspecto adicional no reivindicado se proporciona un polímero polyHIPE que comprende un polímero polyHIPE de polivinilo y se compone de monómeros de estireno en fase oleosa, divinilbenceno (DVB) y un tensioactivo (monooleato de sorbitán Span 80), que adicionalmente incorpora un monómero (tal como la 2-vinilpiridina) para hacer que el polímero sea adsorbente del agua sin provocar que la emulsión se separe, que preferiblemente está presente en una cantidad de 5-10%, y/o un monómero (tal como el acrilato de 2-etil-hexilo) para incorporar elasticidad y mejorar la absorbencia de choque mecánico y unas buenas características de abrasión; que se caracteriza por que el polímero comprende unos poros en el intervalo de 0,1 a de 300 micrómetros, por ejemplo 0,1

a 0,5 micrómetros hasta 200 micrómetros, como poros primarios y, opcionalmente, adicionalmente se forman unos poros coalescentes en el intervalo de hasta 10.000 micrómetros, por ejemplo hasta 1.000 micrómetros, si la concentración de co-monómeros es alta.

5 En un aspecto adicional de la invención, se proporciona el uso de un gasificador, y un método para la gasificación de combustible sólido como se ha definido anteriormente, preferiblemente para generar gases combustibles para su uso en la generación de energía, por ejemplo mediante el uso de motores de combustión interna de gas, turbinas de gas, motores diesel de combustible dual o células de combustible.

Con referencia a los dibujos siguientes, se describe ahora una realización detallada de la invención, así como unas características preferibles adicionales:

10 La Figura 1 es un diagrama esquemático que muestra un gasificador de acuerdo con la presente invención.

La Figura 2 es un diagrama esquemático que muestra un sistema de gasificación con el gasificador empleado en la Figura 1 de acuerdo con la presente invención.

15 El gasificador 1 mostrado en la Figura 1 se puede subdividir en cinco zonas generales. En el extremo superior del gasificador, donde se introduce el combustible por medio de una válvula rotativa 22 de combustible superior con obturación del paso de aire, está la zona 6 de almacenamiento y secado de combustible. Por debajo de esta zona está la zona de pirólisis 7.

20 La primera zona de oxidación 8 se encuentra por debajo de la zona de pirólisis 7 y el aire se la suministra a través de las toberas 12 de admisión de aire situadas en la primera garganta 2 de distribución de aire, la cual define el borde inferior de la zona, y en la parte superior de la zona de reducción 5. Esta garganta está inclinada un ángulo de 10 a 40°, preferiblemente aproximadamente 20°, a fin de facilitar que el combustible fluya hacia abajo del gasificador, y puede estar curvada como se muestra. Un ángulo mayor que 40° conduce a un flujo de combustible limitado. La garganta 2 está soldada rígidamente a la superficie interna del gasificador 1.

25 El conjunto central de toberas de aire 24 puede facilitar la distribución del aire en la primera zona de oxidación, y es particularmente útil cuando el diámetro de la garganta excede de aproximadamente 0,5 metros. Preferiblemente, una tobera tal se encuentra en el centro, por encima de la primera garganta 2 de distribución de aire. El aire se suministra a las toberas 12 de admisión de aire desde el conducto anular 23 formado entre la primera garganta 2 de distribución de aire y la carcasa exterior del gasificador. El aire es admitido en este conducto anular 23 por medio de una válvula 9 de admisión de aire primario. Si el conjunto central de toberas de aire 24 está presente, se le suministra aire desde una válvula 25 cuya operación está conectada con la de la válvula 9 de admisión de aire primario.

30

35 En un gasificador donde no haya un conjunto central de toberas de aire 24, se prefiere que aproximadamente dos tercios de las toberas 12 de admisión de aire estén situadas en la superficie de la garganta inclinada 2 y que el otro tercio esté situado en la zona de reducción 5, al menos 20 cm por encima de la parte perforada 3 (véase más adelante). Si está presente un conjunto central de toberas de aire 24, entonces en cada emplazamiento se sitúa un número igual de toberas.

40 La garganta 2 conduce a la zona de reducción 5, que desciende como un tubo cónico a la segunda zona de oxidación 14. El cilindro que circunscribe la zona de reducción 5 tiene una parte de la carcasa perforada para catálisis 3, a fin de limpiar y permitir la evacuación del gas producto 13 directamente a la segunda zona de oxidación al nivel del tubo 18 de descarga de gas. El ángulo que forma la carcasa 3 perforada para catálisis con la dirección vertical es de 10 a 40°, preferiblemente aproximadamente 20°.

45 A la segunda zona de oxidación 14 se le suministra aire 15 a través de toberas de aire 17 que están situadas en la segunda garganta 4 de distribución de aire, la cual define el borde inferior de la zona. Esta garganta también está inclinada un ángulo 16 de 10 a 40°, preferiblemente aproximadamente 20°, a fin de facilitar el flujo de combustible, y aquí se aplican consideraciones similares para el ángulo de inclinación de la primera garganta 2 de distribución de aire. La garganta 4 está soldada rígidamente a la superficie interior del gasificador 1, y preferiblemente está alineada, o más preferiblemente es simétrica, respecto a la primera garganta 2 de distribución de aire. La expresión "simétrica" como se utiliza aquí significa que las dos gargantas 2 y 4 tienen la misma forma y están situadas alrededor de un eje vertical común.

50 El aire se suministra a las toberas de admisión de aire 17 desde el conducto anular 26 formado entre la segunda garganta 4 de distribución de aire y la carcasa exterior del gasificador. El aire es admitido a este conducto anular 26 por medio de una válvula 15 de admisión de aire secundario.

En la base del gasificador 1 está situado un transportador de tornillo sin fin 19 para eliminar la mezcla de cenizas-escoria que queda al final del procedimiento de gasificación. Las cenizas se descargan por medio de una válvula rotativa 20 con obturación del paso de aire que tiene encima una válvula de compuerta deslizante 21.

El gas producido en el gasificador se elimina por medio de unos tubos 18 vorticiales de descarga, que preferiblemente se mantienen a una presión reducida, es decir, menor que la presión atmosférica, mediante el uso de un ventilador de aspiración de gas (Figura 2).

5 La parte superior 6, 7, 8, 5 del gasificador 1 opera de manera similar a un gasificador convencional de corriente descendente, mientras que la parte inferior 14 del reactor del gasificador 1 opera de manera similar a un gasificador de material carbonoso pirolizado de corriente ascendente.

10 El área de la sección transversal de la primera y segunda zonas de oxidación 8, 14 es menor que el de la zona de almacenamiento de combustible 6 y la zona de pirólisis 7. Con el fin de mantener una distribución uniforme de las temperaturas a través de estas zonas, el área de la sección transversal de la zona de reducción 5 es menor que el de la primera y la segunda zonas de oxidación 8, 14.

15 En el procedimiento de gasificación se prefiere usar briquetas o pastillas de combustible 11 (tales como biomasa o materiales carbonosos residuales) de tamaño uniforme, a fin de conseguir una distribución uniforme del aire en la sección de la garganta por encima de la zona de reducción 5. También se prefiere que el diámetro máximo de las briquetas de combustible no sea mayor que un octavo de la parte más estrecha del gasificador 1, a fin de evitar la formación de puentes en la primera zona de oxidación 8 por encima de la garganta 2.

20 A lo largo del gasificador se puede proporcionar unos termopares (no mostrados), a fin de proporcionar el seguimiento del proceso de gasificación. También se puede proporcionar un espetón rompe-puentes y/o un vibrador (no mostrados) para permitir la destrucción de cualquier puente formado en la primera zona de oxidación 8 por encima de la garganta 2, o para evitar la acumulación de cenizas. El espetón y/o el vibrador pueden estar incorporados a la sección externa de la parte superior del gasificador 1.

El gasificador 1 mostrado en la Figura 1 se opera continuamente después del encendido y arranque iniciales, lo que normalmente precisa alrededor de 5 a 15 minutos, dependiendo del consumo de combustible.

25 La biomasa y/o los residuos (combustible carbonoso) de naturaleza densa o densificados se cargan en el gasificador 1 desde la válvula 22 de combustible superior. Después de que se completa la carga de combustible sólido, la válvula 22 de combustible y la válvula de descarga de cenizas 21 se detienen temporalmente y se cierran herméticamente, y se arranca la bomba de aspiración de gas (Figura 2) unida al tubo de descarga 18, para que el reactor alcance una presión de aproximadamente 5 a 10 mbar por debajo de la presión atmosférica, momento en el que se introduce en la zona de oxidación 8 el aire de admisión primario por medio del conducto anular 23, mediante la apertura de las válvulas de control 9 y 25. Como dispositivo de encendido se proporciona un quemador de gas (no mostrado) situado en el conducto anular 23, con el fin de encender y calentar el combustible en la zona de oxidación 8 hasta que se inicia la combustión.

30

La distribución de las toberas de admisión de aire 12 y 24 permite la penetración homogénea del aire a la zona de oxidación 8 para facilitar la combustión del combustible al conseguir unas temperaturas altas uniformes (>1.000°C).

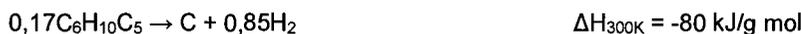
35 La ignición exterior se detiene una vez que en la primera zona de oxidación 8 se ha establecido una temperatura de operación por encima de 1.000°C. Simultáneamente, se puede activar la camisa 3 perforada para catálisis mediante el uso de un catalizador a base de metal adecuado para permitir que el gas producto caliente pase a través de él. En el gasificador 1, esta disposición de catálisis microporosa interna permite producir un gas producto 13 exento de alquitrán, antes de que el gas salga del gasificador 1. La temperatura de operación de la primera zona de oxidación, y con ello la cantidad de gas que sale del gasificador, se controlan posteriormente mediante el aumento o la disminución de la admisión de aire 9. Mediante el control de las admisiones de aire 9, 15 y 25, el gasificador 1 puede operar de manera eficaz a una capacidad tan baja como 20% de su capacidad máxima.

40

La alta temperatura alcanzada en la primera zona de oxidación 8 da lugar a una temperatura de aproximadamente 400 a 600°C en la zona de pirólisis 7, y de aproximadamente 100°C en la zona de secado 6, mediante la radiación del calor ascendente.

45 Durante la pirólisis, que puede precisar unos 20 minutos, el combustible denso 11 de tamaño uniforme libera gases inflamables y forma un material carbonoso pirolizado sin el suministro de oxígeno. Las siguientes reacciones son típicas entre las que tienen lugar en la zona de pirólisis:

Formación del material pirolizado:

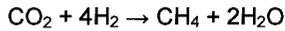


50 Desplazamiento del agua a gas:



Formación de metano:





$$\Delta H_{300\text{K}} = -192 \text{ kJ/g mol}$$

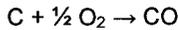


$$\Delta H_{298\text{K}} = -247,3 \text{ kJ/mol}$$

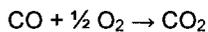
5 Luego, el material carbonoso pirolizado es arrastrado por gravedad debido a su propio peso a la primera zona de oxidación 8 y después a la zona de reducción 5, en donde tienen lugar a altas temperaturas las reacciones exotérmicas y endotérmicas, respectivamente.

Las siguientes reacciones son típicas entre las que tienen lugar en la zona de oxidación 8.

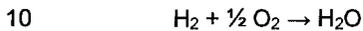
Oxidación parcial:



$$\Delta H_{298\text{K}} = -268 \text{ kJ/g mol}$$



$$\Delta H_{298\text{K}} = -285,0 \text{ kJ/g mol}$$



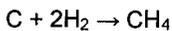
$$\Delta H_{298\text{K}} = -241,8 \text{ kJ/g mol}$$

Una ventaja de la operación de la zona de oxidación 8 a una temperatura de al menos 1.000°C es que el alquitrán de los gases de pirólisis producido en la zona de pirólisis 7 puede ser craqueado en cierta medida para producir hidrocarburos de inferior longitud de cadena.

15 En la zona de reducción 5 (a menudo también denominada zona de gasificación), la biomasa se convierte en gas producto mediante la reacción con los gases calientes procedentes de las zonas situadas por encima 6, 7 y 8.

Las siguientes reacciones son típicas entre las que tienen lugar en la zona de reducción 5:

Formación de metano:



$$\Delta H_{298\text{K}} = -74,9 \text{ kJ/mol}$$

Reacción de Boudouard:



$$\Delta H_{298\text{K}} = -172,5 \text{ kJ/mol}$$

Reacción de gas de agua:



$$\Delta H_{298\text{K}} = -41,2 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298\text{K}} = -131,3 \text{ kJ/mol}$$

25 Los gases producto de estas zonas son aspirados luego a través de la camisa 3 con perforaciones, que se puede rellenar para una catálisis microporosa altamente activa en la pared que rodea la zona de reducción de 5, y salen del gasificador a través del tubo de descarga 18. El uso de la parte perforada 3 de la pared que rodea la zona de reducción 5 permite que se craqueen los alquitranes residuales de los gases producto. También se reduce la cantidad de cenizas y las partículas recogidas por los gases producto, particularmente en la segunda zona de oxidación 14, y son transportadas fuera del gasificador 1.

30 Las partículas de material pirolizado que quedan, que no se han gasificado completamente en la zona de reducción 5, entran en la segunda zona de oxidación 14 para la combustión y gasificación secundarias de cualquier material pirolizado que quede en las cenizas (mediante reacciones similares a las que se producen en la primera zona de oxidación 8). El gas producto formado en la cámara de combustión secundaria 14 se dirige hacia arriba a la descarga 18 debido a la presión negativa aplicada en la descarga 18. La cuantía de la oxidación secundaria requerida depende del contenido de material pirolizado que queda en las cenizas de los combustibles. Los combustibles con un alto contenido de cenizas, tales como los lodos de aguas residuales, los residuos de cuero, los lodos de residuos de petróleo, la basura doméstica (RDF), la harina de huesos, el estiércol de pollo y de ganado, normalmente dan lugar a una baja conversión del carbono en los gasificadores convencionales debido a que las cenizas aíslan parte del carbono en la zona principal de oxidación. En el gasificador de la presente invención, se controla la cuantía de la oxidación secundaria en la segunda zona de oxidación 14 mediante la cantidad de aire admitido por la válvula 15 de admisión de aire secundario.

45 Las zonas de oxidación secundaria típicamente operan entre 650 y 850°C. Las mezclas de gases combustibles calientes (a unos 450°C) salen del gasificador 1 por el tubo de descarga 18, después de pasar por la zona 3 perforada para catálisis. En la Figura 2, el gas producto, que puede contener una pequeña cantidad de alquitrán (menos de 20-50 mg/m³) y materias en forma de partículas, se descarga a un ciclón para eliminar partículas y cenizas volantes y luego a uno o más intercambiadores de calor y a unos lavadores gas-agua con filtros de gas finales para su posterior tratamiento, tal como la precipitación de los alquitranes o la humedad en el gas producto.

Durante la operación normal del gasificador 1, el tornillo sin fin de cenizas 19 y la válvula rotativa 20 operan continuamente a una velocidad de rotación tal que del reactor se extraiga la escoria de modo que no se perturbe el

proceso de gasificación. El modo de operación del tornillo sin fin de cenizas 19 depende del contenido de cenizas de la biomasa y/o los residuos gasificados.

Se prefiere que el gasificador se opere de tal modo que el contenido de carbono de las cenizas y escorias eliminadas del gasificador sea menos de 3%.

5 La Figura 2 ilustra un sistema de gasificación que comprende, en serie: el gasificador de la invención, un lavador de agua, una unidad de doble filtro de polímero que funciona en tándem, un ventilador, una unidad de filtro de polímero adicional y unos medios para la salida del gas producto para generación de energía.

10 Si fuera necesario, el gas procedente del lavador de agua también puede no pasar por la primera unidad de doble filtro de polímero, que preferiblemente se compone de dos filtros tipo caja de polímero (esto puede suceder durante el arranque cuando el contenido de alquitrán es alto). Durante la operación normal, mientras que el gas está pasando a través de uno de los filtros tipo caja, el polímero se regenera en el segundo filtro tipo caja mediante el soplado con gas de escape caliente procedente del motor de combustión interna. La regeneración se puede realizar a 80°C, mientras que la limpieza del gas se realiza a una temperatura por debajo de 40°C. Durante la regeneración, que en el segundo filtro tipo caja usa un polímero, los gases de escape también son limpiados mediante absorción por el polímero y la materia en forma de partículas también es retenida.

15 Esta filtración en tándem se repite a la salida del ventilador, donde la presión es alta, lo que provoca más condensación de alquitrán y humedad en la segunda unidad de doble filtro de polímero, la cual lleva a cabo la absorción de agua/alquitrán. Existen limitaciones en la temperatura del gas antes de que se pueda alimentar al motor de combustión interna. La temperatura preferida es de aproximadamente 40°C. Por lo tanto, el gas procedente de la salida del ventilador puede que tenga que ser enfriado. Esto facilita la eliminación del alquitrán y la humedad por el polímero microporoso del filtro tipo caja a la salida del ventilador.

20 La invención se ilustra ahora de manera no limitativa con respecto a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 - Método de operación del gasificador según la invención.

1. Arranque.

25 La etapa de arranque incluye todas las operaciones requeridas hasta que se alcanza el estado de régimen cuando la calidad del gas para el motor es estable y sin interrupciones. Unos lotes de combustible de biomasa previamente pesados se cargan en la tolva hasta un nivel predeterminado. Luego, se conectan el ventilador de aire y la bomba de circulación del lavador de agua. Sobre la parrilla se enciende el combustible usando unos encendedores de combustible sólido.

30 2. Operación del gasificador.

Los datos medidos son el caudal de combustible, el caudal de gas, la composición del gas, la temperatura y la presión. Con un conversor analógico-digital se registraron cada 15 s las temperaturas del aire de entrada, la zona de secado, la zona de pirólisis, la salida de la garganta y del lavador. También se midieron las pérdidas de carga en la salida del gasificador y del lavador de agua. Mediante un medidor de caudal de gas situado después del ventilador de aspiración se midió el caudal de gas producto. A partir de las muestras de gas tomadas en las salidas del gasificador y del lavador de agua, se determinó la cantidad de alquitrán y de condensado en el gas producto.

35 En las bandejas respectivas del filtro tipo caja se colocaron astillas de madera y material carbonoso pirolizado, limpios y secos, para su uso como filtros. Se reguló el medidor de caudal de gas para el caudal requerido. Se arrancó el ventilador de aire y después se conectó la bomba de circulación (la bomba del lavador de agua) en el lado del tanque de agua. Luego, se encendió el encendedor piloto para encender el gas producto. Se midió el caudal de gas producto mediante el medidor de caudal de gas situado después del ventilador de aspiración. Se usó un ventilador de circulación (ventilador acelerador del gas) para proporcionar el efecto de succión que se ejercería por el motor acoplado al gasificador, a fin de sacar del gasificador el gas producto, a través del lavador, hasta la chimenea, donde se quemó después de su encendido mediante un quemador piloto. Se midió continuamente la temperatura en seis lugares diferentes mediante unos termopares, y se registraron los datos en un ordenador.

45 3. Limpieza del gas.

Se usó un aparato en forma de tubo en U para recoger el alquitrán y el condensado, y para limpiar las muestras de gas para su análisis. Básicamente, el aparato en forma de tubo en U consistía en una sonda para toma de muestras de acero inoxidable de 5 mm de diámetro unida a un tubo de plástico. Éste contenía dos tubos Pyrex en forma de "U" en serie para captar el alquitrán y la humedad. El primer separador contenía unas perlas esféricas de vidrio de un diámetro menor para proporcionar un área superficial grande para el gas producto húmedo, mientras que el segundo separador contenía gel de sílice entre dos piezas de lana de vidrio). Para extraer el gas a través del tubo de muestras se usó una bomba de vacío (AEI tipo BS 2406, 0,25 HP). Entre los tubos en U y la bomba de vacío se colocó un rotámetro (MFG Fischer, 10 l/min). Se anotó el tiempo de flujo de gas a través del tubo, a un caudal de gas constante, para hallar el contenido de alquitrán del gas producto.

4. Parada.

El procedimiento de parada incluyó todas las acciones para cerrar herméticamente de forma segura el gasificador. El ordenador, el lavador de agua, las toberas de aire del gasificador, el ventilador de circulación y el extractor de aire de la caldera se pararon en una secuencia ordenada, usando como quemador del gas efluente residual un quemador de gas natural secundario hasta que no se produjo gas combustible.

5. Tratamiento de los datos.

Para el completo balance de masas, el procedimiento de limpieza incluyó todos los procedimientos necesarios para recoger el alquitrán, el carbón, las cenizas y el condensado. Después de que se enfrió el reactor, se determinó la cantidad de cenizas y de material pirolizado mediante la recogida de los mismos en la cámara de cenizas. Por último, se abrió la placa superior del gasificador para retirar y comprobar cuidadosamente todo el bagazo de caña de azúcar no usado. Se calculó la velocidad promedio de alimentación de combustible, dividiendo el bagazo de caña de azúcar total consumido por el tiempo total de operación del gasificador.

6. Preparación del combustible.

En la gasificación fue importante la consistencia del combustible de biomasa, con el fin de conseguir un flujo continuo a través del reactor y para proporcionar una composición del gas producto y un poder calorífico fiables para los procedimientos de conversión de energía de aguas abajo. Por otra parte, la densificación del combustible de biomasa redujo el tamaño del reactor, mientras que la forma y el tamaño del combustible densificado redujo las fluctuaciones de los caudales de gas y de combustible, así como la calidad del producto posterior. Para los combustibles de biomasa que ya son densos, tales como las astillas de madera, aunque la densificación adicional no es crucial, sí es deseable. Sin embargo, para los combustibles con grandes variaciones de contenido y baja densidad aparente, tales como los residuos sólidos urbanos, es absolutamente inevitable. Por lo tanto, los residuos sólidos urbanos, después de la eliminación de los metales y el vidrio, o bien se tratan térmicamente para obtener un polvo rico en celulosa o bien se trituran y posteriormente se briquetean para densificar el combustible.

Cuando el material a gasificar es líquido, tal como los lodos de refinería de petróleo, o bien se puede secar para obtener un material sólido o bien se puede mezclar con un vehículo sólido, preferentemente biomasa. Una de tales biomasa usadas fue la harina de huesos que contiene grandes cantidades de calcio. Por lo tanto, es útil eliminar el azufre del aceite mediante la formación de sulfato de calcio.

7. Análisis del gas.

Para analizar las muestras de gas se usó un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-8A), usando helio como gas vehículo. La cromatografía de gases (GC) tenía columnas duales (chromosorp 101 y tamices moleculares) y un detector de conductividad térmica. En la Tabla 4.1 se proporcionan los parámetros que influyen en el tiempo y la cuantía de retención de los gases para cada columna. Al mismo tiempo, el gas se hizo pasar a través del aparato en forma de tubo en U para hallar las cantidades de alquitrán y de condensado en el gas húmedo producido. Ocasionalmente, a lo largo del experimento se midió la humedad del aire en la proximidad del aparato de ensayo para efectuar cálculos exactos del balance de masas y energía.

Ejemplo 2 - Resultados de la gasificación con varias alimentaciones sólidas.

Tabla 2A. Entrada de combustible

COMPONENTES	Lodos de aguas residuales	Cáscaras de avellana	Astillas de residuos de madera	Residuos de cuero
Tamaño (mm)	35,0x10,0x5,0	17,8x16,5x8,5	50,0x30,0x8,5	70,0x50,0x50
Densidad abs. (kg/m ³)	315,04	944,84	836,63	945,13
Densidad aparente (kg/m ³)	230,72	319,14	250,28	537,30
C (%)	39,48	46,76	43,43	43,59
H (%)	6,19	5,76	6,08	6,95
O (%)	25,46	45,83	46,29	32,28
N (%)	3,93	0,22	0,67	10,84
S (%)	1,45	0,67	0,43	1,45
Cenizas (%)	23,51	0,77	3,11	4,89
Contenido de humedad (%)	11,75	12,45	14,87	11,23
Materia volátil (%)	53,48	62,70	64,79	65,75
Carbono fijado (%)	11,27	24,08	17,24	18,23
HHV (IGT) (MJ/kg)	17,86	18,08	17,20	20,54
HHV (datos) (MJ/kg)	17,14	17,36	16,43	19,93

Tabla 2B. Salida del gasificador

Gas producto	H ₂ (Seco)	O ₂ (Seco)	N ₂ (Seco)	CH ₄ (Seco)	CO (Seco)	CO ₂ (Seco)	C ₂ H ₂ (Seco)	C ₂ H ₆ (Seco)	GCV (Seco)
Tipo de combustible	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(MJ/Nm ³)
Aguas residuales	9,25	1,28	63,04	1,83	13,39	9,63	1,13	0,43	4,82
Avellana	13,13	0,93	53,33	2,18	20,66	9,52	0,15	0,11	5,40
Madera	16,58	0,07	53,38	2,04	14,32	13,22	0,27	0,13	5,11
Cuero	10,12	0,28	56,39	1,11	21,43	10,16	0,23	0,28	4,92

5

Tabla 2C. Valores de emisión de los gases de combustión (mg/m³)

	NO _x	SO ₂	NO ₂	NO	NH ₃	H ₂ S	HCN	HF	HCl
Lodos de aguas residuales	14-45	102-112	indicios	22-49	NA	NA	NA	NA	NA
Cáscaras de avellana	10-15	20-70	indicios	12-25	NA	NA	NA	NA	NA
Residuos de madera	8-12	13-24	indicios	11-27	NA	NA	NA	NA	NA
Residuos de cuero	8-14	1-7	1-2	4-12	NA	NA	NA	NA	NA

Tabla 2D. Distribución de la temperatura

	Temperatura de la garganta T ₁ (°C)	Temperatura de pirólisis T ₂ (°C)	Temperatura de secado T ₃ (°C)	Temperatura del gas producto T ₄ (°C)	Temperatura de entrada al motor T ₅ (°C)
Aguas residuales	1.100	500	150	300	35
Avellana	1.250	560	170	320	40
Madera	1.150	500	130	280	30
Cuero	1.280	590	180	350	45

Ejemplo 3 - Resultados de la gasificación con varias alimentaciones.

Tabla 3A. Entrada de combustible

COMPONENTES	Residuos de neumáticos	Huesos de aceituna	RDF MSW *	Residuos clínicos tratados térmicamente
Tamaño (mm)	1,5×0,5×1,5	70×50×70	1×3×1	10×20×10
Densidad abs. (kg/m ³)	NA	897,43	NA	NA
Densidad aparente (kg/m ³)	NA	502,16	NA	NA
C (%)	NA	48,00	46,70	NA
H (%)	NA	5,95	6,20	NA
O (%)	NA	32,46	29,90	NA
N (%)	NA	1,54	0,74	NA
S (%)	1,98	0,48	0,30	NA
Cenizas (%)	3,62	11,87	16,90	4,5
Contenido de humedad (%)	1,20	10,11	5,42	6,5
Materia volátil (%)	65,78	58,71	61,11	58,00
Carbono fijado (%)	29,40	19,31	16,57	31,00
HHV (IGT) (MJ/kg)	35,01	18,03	20,25	23,25
HHV (datos) (MJ/kg)	35,14	17,50	20,22	NA

Tabla 3B. Salida del gasificador

Gas producto	H ₂ (Seco)	O ₂ (Seco)	N ₂ (Seco)	CH ₄ (Seco)	CO (Seco)	CO ₂ (Seco)	C ₂ H ₂ (Seco)	C ₂ H ₆ (Seco)	GCV (Seco)
Tipo de combustible	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(MJ/Nm ³)
Residuos de neumáticos	10,60	1,01	40,06	2,80	25,13	19,53	0,98	0,71	6,77
Huesos de aceituna	10,01	1,80	61,10	2,50	12,90	10,10	1,30	0,17	5,04
RDF-MSW	12,15	1,20	52,00	2,73	18,17	12,23	1,09	0,43	6,05
Residuos clínicos									

5

Tabla 3C. Valores de emisión de los gases de combustión (mg/m³)

	NO _x	SO ₂	NO ₂	NO	NH ₃	H ₂ S	HCN	HF	HCl
Residuos de neumáticos	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Huesos de aceituna	5	7	rastro	rastro	NA	NA	NA	NA	NA
RDF-MSW	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Residuos clínicos tratados térmicamente	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tabla 3D. Distribución de la temperatura

	Temperatura de la garganta T ₁ (°C)	Temperatura de pirólisis T ₂ (°C)	Temperatura de secado T ₃ (°C)	Temperatura del gas producto T ₄ (°C)	Temperatura de entrada al motor T ₅ (°C)
Residuos de neumáticos	1300	700	300	450	42
Huesos de aceituna	1150	450	140	250	37
RDF-MSW	1210	600	230	300	40
Residuos clínicos	1200	610	240	300	40

* RDF/MSW: Residuos sólidos urbanos

Conclusión

5 Como se muestra en las Tablas 2A y 2B, las operaciones proporcionaron con todos los combustibles un buen control de la temperatura, proporcionando en la primera zona de oxidación una temperatura de garganta de cerca de 1.000°C. Las propiedades del gas producto fueron excelentes, proporcionando en todos los casos una buena composición del combustible para su posterior combustión. Particularmente, todos los combustibles se caracterizaron por tener 6 megajulios/m³, más del mínimo de 4 megajulios/m³ necesario para la combustión en un motor de combustión.

Como se muestra en las Tablas 3A y 3B, esto es adecuado para una ignición limpia al proporcionar unas emisiones bajas, por ejemplo:

NO_x (5 mg/m³) y SO₂ (7 mg/m³) y niveles de indicios para el NO₂ y el NO.

Ejemplo 4 - Preparación del polímero polyhipe para uso en un filtro que no es de acuerdo con la invención.

15 A continuación se proporciona la composición de las fases oleosa y acuosa:

Fase oleosa:

Monómero de estireno: (78-XYZ)%

Monómero de 2-vinilpiridina: X%

Monómero de acrilato de 2-etilhexilo: Y%

20 Iniciador soluble en la fase oleosa: Z%

Divinilbenceno (agente de reticulación): 8%

Mono-monooleato de sorbitán (tensioactivo iniónico Span 80): 14%

Fase acuosa: Agua con un contenido de Z% de persulfato de potasio.

El volumen de fase preferido de la fase acuosa es 80-95%, más preferiblemente 90-95%.

25 La inclusión del monómero 2-vinilpiridina en altas concentraciones dio lugar a la ruptura de la emulsión. Por lo tanto, el valor preferido de X se encuentra entre 5-10%.

El uso de acrilato de 2-etilhexilo es para hacer que el polímero microporoso sea elástico. La elasticidad del polímero da lugar a una mejor absorbencia de choque mecánico y unas buenas características de abrasión. La elasticidad también es útil para mejorar la capacidad de captación de agua del polímero hidrófilo. El valor preferido de la concentración de acrilato de 2-etilhexilo es de hasta Y=30%, pero más preferiblemente, Y=15%.

30 La fase acuosa y/o el iniciador soluble en la fase oleosa están presentes en una cantidad de Z=0-1%. El iniciador de la fase oleosa está presente cuando no se usa un iniciador de la fase acuosa que contiene azufre (persulfato de potasio).

35 La preparación de la emulsión se llevó a cabo en un mezclador por lotes a partir de una fase oleosa y una fase acuosa, la emulsión se dosificó a una velocidad predeterminada, mientras que se agitaba a una velocidad de rotación constante. Se predeterminó la velocidad de dosificación, la velocidad de deformación y la velocidad de mezcladura, en función del volumen de las respectivas fases, el diámetro del mezclador por lotes y de los impulsores, la velocidad de rotación de los impulsores y el tiempo de homogeneización.

40 Con el fin de eliminar las diferencias en el rendimiento de las diferentes condiciones de mezcladura, la mezcladura se caracterizó por medio de:

Velocidad de dosificación: $R_D = V_A / t_D$

Velocidad de deformación durante la dosificación: $R_E = V_A / (t_D V_O)$

Tasa de mezclado: $R_M = D_1 \Omega / D_o$

Donde:

V_A = Volumen de la fase acuosa añadida durante el periodo de tiempo t_D .

5 V_O = Volumen de la fase oleosa puesta en el mezclador por lotes.

D_1 = Diámetro de los impulsores.

D_o = Diámetro del mezclador por lotes.

Ω = Velocidad de rotación.

También se definió t_H como el tiempo de homogeneización y t_T como el tiempo total de mezclado.

10 $t_T = t_D + t_H$

En un tanque de mezcla de 8,5 cm de diámetro se usaron dos impulsores de paleta plana (8 cm de diámetro y 1,4 cm de ancho). La separación del impulsor era de 1 cm. Se pusieron 25 ml de la fase oleosa en la parte inferior del tanque y se dosificaron 225 ml de la fase acuosa, usando 4 puntos de alimentación. La temperatura de la fase acuosa osciló de -1,0 a 80°C.

15 En la preparación del polímero con vinilpiridina, la polimerización se llevó a cabo a 40°C durante 8 horas y después a 50°C durante 8 horas y, finalmente, otras 8 horas a 60°C. Esto aseguró que la emulsión no se desestabilizara durante la polimerización. Se ha descubierto que durante la "fase de secado" los polímeros no se deben secar excesivamente. Un secado excesivo da lugar a la reducción de la capacidad de absorción de agua del polímero, así como a la reducción de la tasa de captación de agua. Típicamente, la capacidad de absorción de agua de estos polímeros fue de 10-12 veces su propio peso.

20

REIVINDICACIONES

1.- Un gasificador (1) para la gasificación de biomasa y residuos para producir un efluente combustible, que comprende:

- a) una válvula (22) de combustible, para cargar combustible sólido (11) en una primera zona de oxidación (8);
- 5 b) una primera garganta (2), que define el borde inferior de la primera zona de oxidación (8);
- c) una segunda garganta (4), que define el borde inferior de una segunda zona de oxidación (14);
- d) una zona de reducción (5), que une la primera zona de oxidación (8) con la segunda zona de oxidación (14); y
- 10 e) dos tubos vorticiales de descarga (18), situados opuestamente (en la zona de reducción), para el efluente combustible;

en donde el flujo de gas en la primera zona de oxidación tiene lugar en la misma dirección que el flujo de combustible, y el flujo de gas en la segunda zona de oxidación tiene lugar en dirección opuesta al flujo de combustible,

15 y que se caracteriza por que debajo de la zona de reducción (5) está situada una zona (3) con un catalizador microporoso, en forma de camisa (3) perforada para catálisis, que une la primera zona de oxidación (8) con los tubos de descarga (18).

2.- Un gasificador (1) según la reivindicación 1, que comprende además una zona de pirólisis (7) por encima de la primera zona de oxidación (8), y una zona (6) de almacenamiento y secado de combustible por encima de la zona de pirólisis (7).

20 3.- Un gasificador (1) según las reivindicaciones 1 ó 2, que comprende además unas toberas de distribución de aire (12, 17) para proporcionar aire a la primera y segunda zonas de oxidación, en donde dichas toberas se proporcionan en la primera garganta (2), la mitad superior de la zona de reducción (5) y la segunda garganta (4).

25 4.- Un gasificador (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además un conjunto central de toberas de aire (24) por encima de la primera zona de oxidación (8) para suministrar aire a la primera zona de oxidación (8).

5.- Un gasificador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un mecanismo de descarga sin parrilla (19) debajo de la segunda zona de oxidación (14).

6.- Un gasificador según la reivindicación 5, en donde el mecanismo de descarga sin parrilla comprende un transportador de tornillo sin fin (19).

30 7.- Un gasificador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la primera y/o la segunda garganta (2, 4) están inclinadas un ángulo (10, 16) entre 10 y 40° respecto al eje horizontal.

8.- Un gasificador (1) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la primera garganta (2) y la segunda garganta (4) están situadas simétricamente una con respecto a la otra.

35 9.- Un gasificador (1) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además unos medios incorporados a los tubos de descarga (18) a fin de mantener la presión en el gasificador (1) por debajo de la presión atmosférica.

10.- Un gasificador (1) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el área de la sección transversal de la primera y segunda zonas de oxidación (8, 14) es más pequeña que la de las zonas de almacenamiento de combustible (6) y pirólisis (7).

40 11.- Un gasificador (1) según la reivindicación 10, en donde el área de la sección transversal de la zona de reducción (5) es menor que la de la primera y segunda zonas de oxidación (8, 14).

12.- Un método para la gasificación de combustible sólido para producir un efluente combustible, que usa un gasificador como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas de:

- 45 1) oxidar parcialmente un combustible de biomasa en la primera zona de oxidación (8) para producir un material pirolizado;
- 2) reducir el material pirolizado en la zona de reducción (5) para formar cenizas;
- 3) oxidar aún más cualquier residuo en las cenizas de material pirolizado, en la segunda zona de oxidación (14);

- 4) extraer el efluente combustible producido en las etapas anteriores, mediante el tubo de descarga (18);
 en donde el flujo de gas en la primera zona de oxidación tiene lugar en la misma dirección que el flujo de combustible, y el flujo de gas en la segunda zona de oxidación tiene lugar en dirección opuesta a la del flujo de combustible,
- 5 13.- Un método según la reivindicación 12, en donde la extracción se realiza a través de un catalizador microporoso (3), preferiblemente en forma de camisa (3) perforada para catálisis.
- 14.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13, en donde la primera zona de oxidación opera a una temperatura mayor que 850°C, preferiblemente al menos 1.000°C.
- 10 15.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, que comprende hacer pasar a través del catalizador (3) los gases de combustión de la primera zona de oxidación, para producir un gas sin alquitrán.
- 16.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en donde la temperatura de la primera zona de combustión se controla mediante la regulación de la admisión de aire (9).
- 17.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en donde la zona de reducción opera a una temperatura entre 600 y 900°C.
- 15 18.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, en donde la segunda zona de oxidación opera a una temperatura entre 700 y 800°C.
- 19.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, que comprende pirolizar el combustible en la zona de pirólisis para formar un material carbonoso pirolizado, que se seca y se desplaza por gravedad a la primera zona de oxidación y luego a la zona de reducción.
- 20 20.- Un método según la reivindicación 19, en donde la temperatura en la zona de pirólisis es 400-600°C y la temperatura en la zona de secado está en el entorno de los 100°C.
- 21.- Un método según las reivindicaciones 19 ó 20, en donde el alquitrán que queda en los gases de pirólisis se craquea en la primera zona de oxidación.
- 25 22.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 21 para la gasificación de biomasa, tal como un residuo líquido, por ejemplo aceite residual o lodos de petróleo, que es absorbido en el interior de los poros intrapartícula o interpartícula de un vehículo de combustible adecuado.
- 23.- Un método según la reivindicación 22, en donde el vehículo de combustible tiene una alta porosidad interna y preferiblemente está en forma fibrosa para proporcionar una porosidad interpartícula considerable.
- 30 24.- Un método según las reivindicaciones 22 ó 23, en donde el residuo líquido se mezcla con el vehículo y se briquetea, con el fin de densificar el combustible de material compuesto.
- 25.- Un método según las reivindicaciones 22 a 24, en donde el vehículo de combustible adecuado se selecciona de serrín, residuos de huesos triturados procedentes de mataderos, residuos de pan/comida, residuos urbanos, lodos secos de aguas residuales, paja troceada, harina de semillas de colza, bagazo de caña de azúcar.
- 35 26.- El uso de un gasificador, y un método, en la gasificación de un combustible sólido como se ha definido en lo que antecede, para generar gases combustibles para uso en la generación de energía.

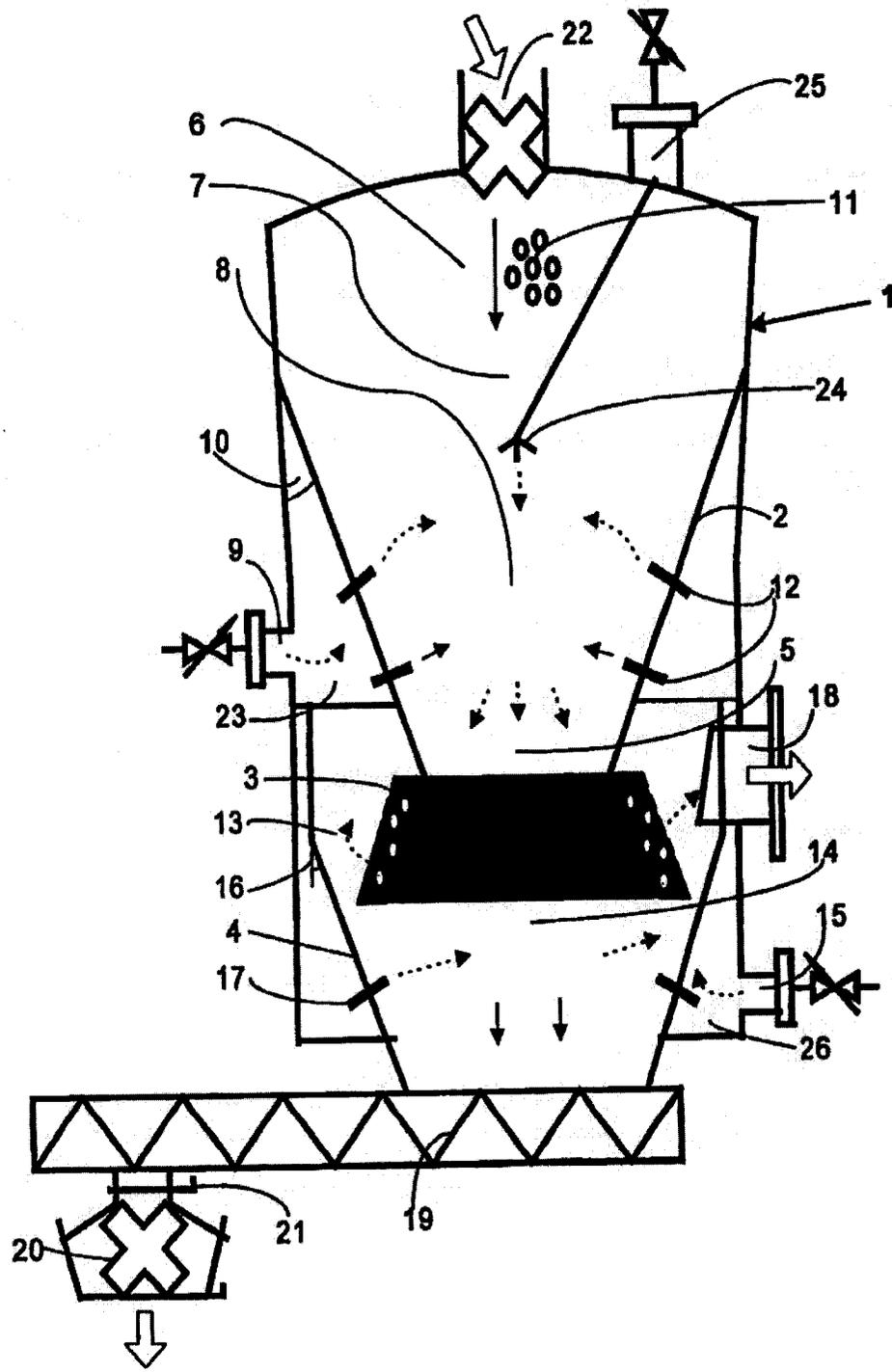


Figura 1. Gasificador (1)

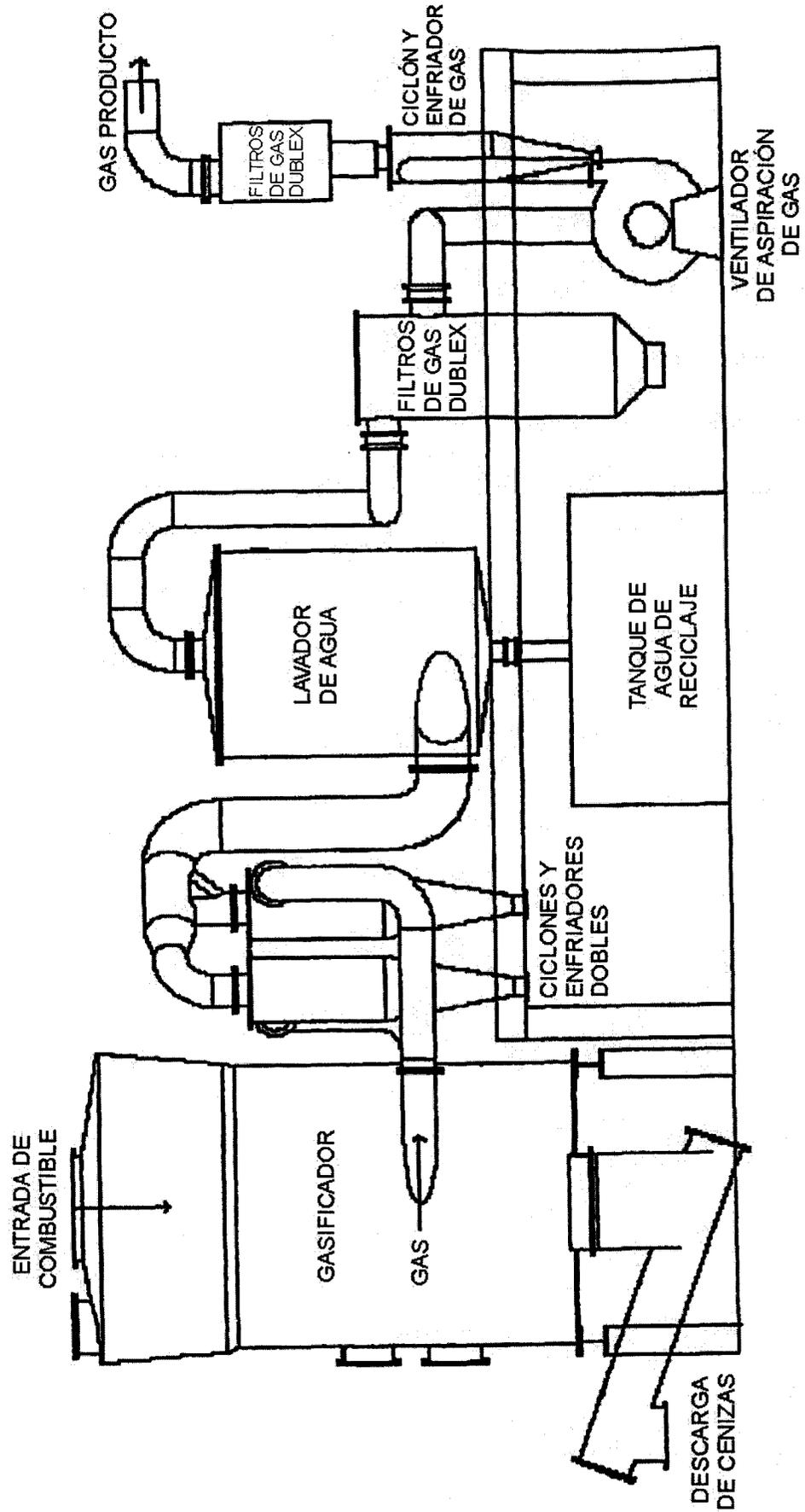


Figura 2. Sistema de gasificación con el gasificador de la Fig. 1