

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 493 891**

51 Int. Cl.:

C10K 1/18 (2006.01)

C10J 3/84 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2010** **E 10763051 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014** **EP 2480637**

54 Título: **Método y dispositivo para la eliminación de alquitranes de gas de síntesis obtenido durante la gasificación de biomasa**

30 Prioridad:

25.09.2009 NL 2003547

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

12.09.2014

73 Titular/es:

**STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM
NEDERLAND (100.0%)
Westerduinweg 3
1755 LE Petten, NL**

72 Inventor/es:

**ZWART, ROBIN WILLEM RUDOLF;
BOS, ALEXANDER y
KUIPERS, JOHANNES**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 493 891 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 y dispositivo para la eliminación de alquitranes de gas de síntesis obtenido durante la gasificación de biomasa

5 [0001] La presente invención se refiere a un método para la gasificación de biomasa en un reactor de acuerdo con el preámbulo mostrado en la reivindicación 1.

10 [0002] Tal método es conocido por WO 2008/010717 A2 del propietario de la patente y divulga un método y sistema donde el gas que sale de un reactor de biomasa está sometido a un flujo de aceite. El aceite sobrante se recircula y tras filtrar el polvo del mismo se reutiliza para contactar con el gas del reactor. El aceite adicional se recibe a partir de un dispositivo de separación de corriente descendente en el que se introduce el gas.

15 [0003] En WO 03/018723 del propietario de patente se describe que un sistema denominado OLGA está específicamente diseñado para la gasificación de biomasa. El gas resultante de la gasificación está sometido a un tratamiento de limpieza de dos fases con el fin de eliminar alquitranes. En una primera fase el gas se condensa en un primer flujo de limpieza el cual es un aceite. Puede producirse saturación por ejemplo por el derrame de aceite en la corriente de gas.

20 [0004] En una segunda fase el aceite se usa para absorber los alquitranes restantes en una columna de absorción.

[0005] Tras su uso el aceite cargado con alquitranes se vierte en un separador donde las partes pesadas se devuelven al gasificador de biomasa y las partes más ligeras son usadas además como aceite para el proceso anteriormente descrito.

25 [0006] Aunque teóricamente es un sistema con un buen funcionamiento, en la práctica reveló que tras un periodo de funcionamiento en el cual la limpieza resultó muy eficaz, posteriormente, al menos durante la primera fase de limpieza, una parte considerable del gas no se enfrió y los alquitranes no se condensaron, necesitando ser apartados en la segunda fase de absorción. No obstante, el absorbedor usado para este fin debería tener unas dimensiones relativamente pequeñas y por lo tanto no podía usarse a temperaturas más altas. Esto significa que la eficiencia de la primera fase de limpieza no resulta ser como podría haberse esperado. Además, la calidad del aceite cambia con el tiempo causando problemas en relación con la manipulación en el sistema, requiriendo alguna forma de recuperación del aceite. Más particularmente, la distribución entre los componentes más ligeros y más pesados cambia en la dirección de los componentes más pesados creando una viscosidad significativamente mayor y una extracción de los alquitranes de menor eficacia.

35 [0007] El fin de la presente invención es superar este inconveniente y proporcionar una primera fase de limpieza en la que pueda eliminarse una cantidad considerable de alquitranes presentes en el gas y específicamente en la gasificación de biomasa.

40 [0008] De acuerdo con la presente invención este objetivo se alcanza con un método con las características que aparecen en la reivindicación 1.

[0009] Sorprendentemente se ha descubierto que con la utilización de hidrocarburos aromáticos la eficiencia en la primera fase de limpieza puede aumentarse considerablemente.

45 [0010] Además, estos hidrocarburos aromáticos se someten a una fase de separación tras el uso de los mismos.

[0011] En el concepto original de OLGA, se utilizaba como aceite limpiador un hidrocarburo alifático con una cadena molecular lineal como aceite limpiador.

50 [0012] Se observa y puede explicarse que las propiedades de resolución de los componentes alquitranes aromáticos en un solvente aromático son mucho mejores que en un solvente alifático.

55 [0013] Según una forma de realización preferida de la invención los hidrocarburos aromáticos son hidrocarburos que se corresponden con los hidrocarburos aromáticos de los alquitranes. Más particularmente, dichos hidrocarburos constan tanto de alquitranes ligeros como pesados. Un alquitrán relativamente ligero se define como un alquitrán que consta de entre tres y cuatro anillos de HAP.

60 [0014] De acuerdo con la invención una primera mezcla consistente en el flujo de la primera limpieza y el alquitrán recibido de la misma son sometidos a un primer proceso de separación. En dicho proceso la separación se efectúa basándose en la temperatura de evaporación del componente relacionado en la primera mezcla. De acuerdo con la invención la parte más ligera resultante de dicha separación se añade al flujo de gas del reactor de gasificación y la parte

más pesada se descarga. Una fracción de esta parte pesada descargada puede ser devuelta a la entrada del reactor de biomasa, o, dado que esta fracción contiene mucha energía química, puede usarse con fines térmicos.

5 [0015] Como ejemplo, la parte más ligera contiene uno o varios de entre etilbenceno, m/p-xileno, o-xileno+estireno, fenol, o-cresol, indeno, m/p-cresol, naftaleno, quinolina, isoquinolina, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, bifenilo, etenilnaftalino, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno y la parte más pesada contiene por ejemplo uno o varios de entre benzo[a]-antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[e]pireno, benzo[a]pireno, perileno, indeno[1,2,3-cd]perileno, dibenzo[ah]antraceno, benzo[ghi]perileno, coroneno.

10 [0016] De acuerdo con otra forma de realización preferible, la primera mezcla no se somete directamente al primer proceso de separación sino que se almacena en un depósito intermedio. De este depósito intermedio parte de la primera mezcla se introduce en el primer separador descrito con anterioridad. Otra parte está sujeta a la primera fase de limpieza. Esto significa que la primera mezcla procedente del primer paso de limpieza está sólo parcialmente sometida al primer proceso de separación. Además, las sustancias pueden añadirse a tal depósito intermedio teniendo efecto en la viscosidad de la mezcla de las mismas. Más particularmente, el polvo procedente de carbono residual y cenizas puede usarse como sustancia a añadir para aumentar la viscosidad. Se menciona como ejemplo el polvo separado del gas del reactor de biomasa. Tal polvo puede separarse del gas en un paso previo a la primera fase de limpieza o tras la misma. Si la separación se efectúa antes del primer proceso de limpieza, preferiblemente se realiza una limpieza basada en gravedad tal como en un ciclón. Si la separación se efectúa tras la primera fase de limpieza, preferiblemente la separación se efectúa a través de un filtro electrostático.

[0017] Tras la primera fase de limpieza se prepara una segunda fase de limpieza mediante absorción.

25 [0018] Se observará que en este proceso pueden añadirse sustancias para mantener las propiedades de limpieza requeridas por el primer fluido. Se deberían realizar otros pasos adicionales para aumentar, mantener o reducir la temperatura pertinente en la posición relacionada.

30 [0019] Se dispone de una segunda fase de limpieza para la corriente descendente de la primera fase de limpieza, la cual podría efectuarse por absorción mediante el uso de un aceite con una estructura de cadena molecular más lineal (aceite alifático). Podrían retirarse de manera muy eficaz cantidades relativamente menores de alquitrán con tal sistema de absorción de la corriente descendente. No obstante, es un requisito previo que en la primera fase de separación la mayor parte de los alquitranes hayan sido ya retirados.

35 [0020] La invención también se refiere a un sistema de gasificación de la biomasa, que consta de un gasificador de biomasa con una entrada para la biomasa a gasificar y una salida para el gas resultante, conectándose dicha salida con un primer dispositivo de limpieza, el primer dispositivo de limpieza mencionado consta de una entrada conectada a dicha salida al igual que a una entrada para el fluido de la primera limpieza, una salida para el gas limpiado y una salida para el producto resultante de la limpieza, donde tal dispositivo de la primera limpieza consta de un dispositivo de saturación y dicha toma de salida se conecta con un primer dispositivo separador para la recuperación del primer fluido de la salida mencionada, donde el primer dispositivo separador consta de una columna de destilación en la que se conecta la salida para partes aromáticas ligeras con dicho primer dispositivo de limpieza y la toma de salida para la parte aromática pesada se conecta con una descarga.

45 [0021] Más particularmente se proporciona un depósito colector conectado entre el primer dispositivo de limpieza y el primer dispositivo separador donde tal depósito colector se conecta con la entrada para el primer fluido de limpieza de dicho primer dispositivo de limpieza.

50 [0022] La invención será aclarada además refiriéndose a un ejemplo de ello que se muestra de forma esquemática en la única figura presente.

[0023] En la figura se muestra de forma esquemática un sistema de acuerdo con la invención. Se proporciona un gasificador de biomasa 3 al que se añade un flujo de biomasa 1 a través de su toma de entrada 40. Un gas de gasificación tal como aire, oxígeno y/o vapor se indica esquemáticamente en 2 e se introduce en la entrada 43. Además de la biomasa 1, también puede introducirse un flujo de alquitranes relativamente pesados 34 a través bien de la entrada 40 o de una entrada separada 42, dependiendo del tipo de gasificador (p. ej. gasificador de reactor doble o sencillo).

[0024] La gasificación de la biomasa tiene lugar a una temperatura de entre 600 y 1300°C. Se suministran cantidades subestequiométricas de oxígeno.

60 [0025] Los gases salientes de la toma de salida 41 del gasificador contienen, además de los componentes deseados (CO, H₂, H₂O, CH₄), también polvo de carbono y alquitranes (hidrocarburos más pesados).

[0026] En una primera fase se realiza la separación basada en gravitación y más particularmente con un ciclón 5 para la eliminación del polvo con la producción de gas 6. El flujo de polvo resultante del ciclón se indica por 7 y se alimenta parcialmente con la entrada 53 de un depósito colector 13, como se muestra con una flecha 37, mientras otra parte de la misma puede descargarse por otros medios como se indica en 38.

5

[0027] El flujo de gas limpiado 6 (parcialmente polvo) se mezcla con la parte más ligera del producto 22. La mezcla resultante se indica por 29 y se introduce en un dispositivo de saturación 8. A través de la entrada 46 del dispositivo de saturación se pulveriza un primer fluido de limpieza 11 en dirección descendente sobre el flujo de gas que se mueve en dirección ascendente hacia la salida 47. La mayor parte de los alquitranes que contiene en el flujo de gas son recogidos de este modo y descargados conjuntamente con el primer fluido a través de la salida 49 e introducidos en el depósito colector 13 como indica la flecha 12. Además una entrada para la descarga del primer dispositivo de limpieza 8 y el depósito colector 13 comprenden la entrada 53 para las partículas de polvo procedentes del ciclón 5 como se ha descrito con anterioridad. Además se proporciona una entrada 34 a la que puede añadirse polvo adicional procedente de un filtro de corriente descendente 15 como indica la flecha 35. El depósito colector 13 tiene dos salidas, una salida 56 para el primer fluido de limpieza 11 que se suministra a una bomba 10 como muestra la flecha 9 y posteriormente se añade al primer dispositivo de limpieza 8. Una segunda salida 57 proporciona la conexión a través de la flecha 22 a una columna separadora 23. En esta columna 23 se introduce un gas 24 en la parte inferior de la misma. Este gas proviene preferiblemente de una fuente exterior y puede comprender vapor, dióxido de carbono y/o nitrógeno. También es posible que este gas forme parte del gas del producto final y el mismo se indica en la figura por 26. Dicho gas relativamente limpio 24 se introduce en la parte inferior de la columna 23 y puede precalentarse. Debido al flujo de dicho gas, se efectúa una separación basada en la temperatura de evaporación. La parte más ligera del producto 22 que se introduce en la entrada 52 de la columna 23 se separa a través de la toma de salida 50; este flujo 28 se mezcla con el flujo de gas 5 dando como resultado el flujo 29.

10

15

20

25

[0028] Por ejemplo, la temperatura de evaporación en el primer dispositivo separador 8 es de 280-320°C. Sin embargo, esta depende de la parte más ligera que se considere aceptable en el flujo de gas 6.

[0029] Tanto la parte más pesada de la mezcla, que comprende alquitrán y polvo, como el primer fluido de limpieza no se evaporarán y serán descargados a través de la salida 51. Este flujo 30 puede devolverse parcialmente a la parte inferior del gasificador de biomasa como se indica por la flecha 32, la bomba 33 y la flecha 34. No obstante, también es posible descargar esta parte más pesada de otro modo como se indica por la flecha 31. Claramente es posible que una de dichas descargas resulte (más) preferible dependiendo de las circunstancias.

30

[0030] Además, pueden retirarse del flujo de gas aquellos alquitranes que sólo contengan hidrocarburos y polvo, también sulfuro y cloruro que contengan composiciones.

35

[0031] La viscosidad de la mezcla en el depósito recolector 13 al igual que el producto 30 cambiarán mediante la adición de componente sólidos tales como polvo como indican las flechas 35 y 37. Tanto esto como la proporción del polvo del ciclón 5 que se introduce en el depósito colector 13 y que se descarga como indica la flecha 38 así como la proporción de cantidades que son descargadas de acuerdo con las flechas 35 y 36 determinan el aumento de la viscosidad de la mezcla saliente del depósito colector 13 puede ser deseables.

40

[0032] Como se ha descrito con anterioridad, se proporciona un filtro 15 en la corriente descendente del primer dispositivo separador 8. Preferiblemente este filtro 15 es un precipitador electrostático eliminador del polvo. Tras las dos fases de eliminación del polvo en 5 y 15 el gas se encuentra sustancialmente libre del mismo y se introduce dicho flujo de gas 17 en la parte inferior de un absorbedor 18. Un flujo de aceite (alifático) (basado en alcanos) se introduce en la parte más alta de dicho absorbedor indicado por 19. Los alquitranes se descargan conjuntamente con el aceite a través de 20 mientras que el gas limpio que no contiene alquitranes es indicado por 21. Puede reciclarse una parte del mismo a través de 26 y el producto final será el gas indicado por 27.

45

50

Ejemplo:

[0033] En un ejemplo la corriente de gas 6 tiene una temperatura superior al punto de condensación del alquitrán del gas, típicamente entre 200 y 400 grados Celsius en condiciones atmosféricas, siendo ligeramente más alto a presiones elevadas. El gas se condensa parcialmente en la columna 8 mediante el aceite con una temperatura preferiblemente algo superior al punto de condensación del agua de la corriente de gas 6, típicamente entre 50 y 90 grados Celsius. La mezcla en el depósito 13 como tal tendrá una temperatura que se encontrará entre la temperatura inicial del aceite y la temperatura inicial de la corriente de gas, por lo tanto entre 150 y 250 grados Celsius. Esta temperatura aumenta típicamente en entre 50 y 100 grados Celsius con el fin de separar la corriente 50 y 51. Las producciones en las diferentes fases se verán fuertemente condicionadas por la composición de la corriente de gas 6, por lo tanto también del gasificador aplicado y de las condiciones de funcionamiento del gasificador elegido.

55

60

Para los gasificadores sin medidas primarias de alquitrán como los materiales del lecho catalítico implementados, la separación de los alquitranes ligeros y pesados en la columna 8 será de entre el 20 y el 80%. La separación en la columna 23 se verá fuertemente condicionada por la viscosidad deseada de la mezcla en el depósito colector 13 y del producto 51, aunque típicamente se separarán desde el principio entre el 30 y el 70%.

5

[0034] Tras lo descrito con anterioridad el experto en la técnica observará inmediatamente que pueden darse numerosos cambios en el sistema dependiendo de su uso. Más particularmente, dependiendo del contenido de la biomasa añadida al gasificador 3, la producción del sistema que se desee y las adaptaciones de descarga permitidas pueden realizarse en diferentes procesos y podrán añadirse u omitirse otros dispositivos.

10

[0035] Tales enmiendas se encontrarán dentro de los conocimientos de un experto en la técnica y del ámbito de las reivindicaciones anexas.

15

REIVINDICACIONES

1. Método para la gasificación de biomasa en un reactor (3) a una temperatura de entre 600 y 1300°C y purificación del flujo de gas resultante del reactor para la eliminación de alquitranes de dicho flujo de gas, comprendiendo la eliminación de dichos alquitranes en dos fases,
 5 donde en la primera fase de limpieza (8) el gas del reactor (3) se satura a una temperatura de entre 250 y 900°C con un primer fluido basado en hidrocarburo que comprende hidrocarburos aromáticos y donde en una segunda fase de limpieza (18) después de la primera fase de limpieza (8) los alquitranes restantes son absorbidos del gas con un segundo fluido basado en hidrocarburo,
 10 donde una mezcla de los alquitranes y el primer fluido basado en hidrocarburo resultante de la primera fase de limpieza se lleva a una primera fase de separación (23) separada de dicho segundo fluido basado en hidrocarburo, **caracterizado por el hecho de** que en dicha primera fase de separación (23) la mezcla de alquitranes y el primer fluido basado en hidrocarburo se separan basándose en la temperatura de evaporación, y donde la parte ligera resultante de la primera fase de separación se añade al flujo de gas del reactor (3) en la primera fase de limpieza (8) y donde se elimina la parte pesada.
 15
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho primer de fluido comprende hidrocarburos aromáticos que se corresponden con los alquitranes por eliminar.
- 20 3. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, donde dicha parte ligera consta de uno o varios de entre etilbenceno, m/p-xileno, o-xileno+estireno, fenol, o-cresol, indeno, m/p-cresol, naftaleno, quinolina, isoquinolina, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, bifenilo, etenilnaftalino, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno y donde dicha parte pesada consta de uno o varios de entre benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]-fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[e]pireno, benzo[a]pireno, perileno, indeno[1,2,3-cd]perileno, dibenzo[ah]antraceno, benzo[ghi]perileno, coroneno.
- 25 4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha mezcla de alquitranes y el primer fluido basado en hidrocarburo se introduce en un tampón (13) antes de la primera fase de separación (23), parte de dicha mezcla del tampón (13) es sometida a la primera fase de separación mencionada (23) y la otra parte de dicha mezcla del tampón (13) se reutiliza en la primera fase de limpieza mencionada (8).
- 30 5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el gas del reactor (3) se limpia en un ciclón (5) antes de dicha primera fase de limpieza mencionada (8).
- 35 6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el gas es limpiado con un filtro electrostático (15) entre la primera (8) y segunda (18) fase de limpieza mencionadas.
- 40 7. Método de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, donde una parte no gaseosa resultante del ciclón (5) o del filtro electrostático (15) es suministrada al búfer mencionado (13).
8. Método de acuerdo con la reivindicación 7, donde la viscosidad del fluido del tampón se ajusta mediante el ajuste del suministro de parte no gaseosa.
- 45 9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho segundo fluido basado en hidrocarburo comprende hidrocarburos lineales.
10. Sistema para la gasificación de biomasa (1) que comprende:
- 50 - un gasificador de biomasa (3) con una entrada (40) para la biomasa por gasificar y una salida (41) para el gas resultante del gasificador;
 - un separador de gravitación (5) conectado a una salida (41), para la eliminación de polvo en el gas;
 - un primer dispositivo de limpieza (8) que comprende un dispositivo de saturación, con una entrada (45) conectada con el separador (5), una entrada (46) para un primer fluido de limpieza, una salida (47) para el gas limpiado, y una salida (49) para el fluido por descargar;
 55 - un filtro (15) conectado a la salida (47), para la eliminación de polvo en el gas,
 - un absorbedor (18) conectado al filtro (15), con una entrada (19) y una salida (20) para el petróleo, y una salida (21) para el gas limpio;
 - un recipiente para tampón (13) conectado con una salida (49), que tiene dos salidas (56,57) para el primer fluido de limpieza, estando la salida (56) conectada con la entrada (46); y
 60 - una columna separadora (23) con una entrada (52) conectada a una salida (57), una entrada para el gas (24), una salida (50) para la parte más ligera conectada con una entrada (45) y una salida (51) para la parte más pesada

conectada con una descarga (30).

11. Sistema de acuerdo con la reivindicación 10, donde el recipiente para tampón (13) dispone de un suministro (35,37) para sustancias que aumentan la viscosidad.

5

12. Sistema de acuerdo con la reivindicación 11, donde el filtro (15) es un filtro de tipo electrostático, estando la descarga (16) del mismo conectada con el suministro (35) del recipiente para tampón (13).

10

13. Sistema de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, en el que la descarga (7) del separador de gravitación (5) se conecta con el suministro (37) del recipiente para tampón (13).

