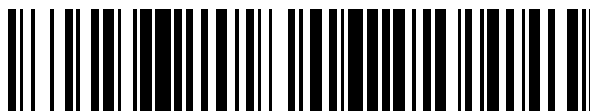


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 175**

51 Int. Cl.:

C10G 1/02 (2006.01)

C10G 1/10 (2006.01)

C10B 7/10 (2006.01)

C10B 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2015 PCT/EP2015/058102**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15158732**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2015 E 15720279 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 3132004**

54 Título: **Instalación y procedimiento para el tratamiento termocatalítico de material y aceite de pirolisis producido con ello**

30 Prioridad:

15.04.2014 DE 102014105340

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

03.05.2018

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27C
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**BINDER, SAMIR;
JAKUTTIS, MICHAEL;
APFELBACHER, ANDREAS y
HORNUNG, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 666 175 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

Instalación y procedimiento para el tratamiento termocatalítico de material y aceite de pirolisis producido con ello

5 La invención se refiere a una instalación y a un procedimiento para el tratamiento termocatalítico de material así como a un aceite de pirolisis producido con ello.

10 Una pirolisis sirve para la conversión térmica de materiales de partida que contienen carbono, por ejemplo biomasa, en concentrado de pirolisis líquido (aceite de pirolisis), coque de pirolisis sólido y gas de pirolisis como productos de pirolisis y se realiza con exclusión de oxígeno o al menos esencialmente sin presencia de oxígeno. La pirolisis es habitualmente un proceso endotérmico, sin embargo etapas parciales individuales pueden ocurrir también de manera exotérmica. Las proporciones de los productos de pirolisis mencionados anteriormente pueden verse influidas por un lado mediante la elección del material de partida (y en particular también mediante su humedad residual) y por otro lado mediante las condiciones de procedimiento imperantes, en particular la temperatura de pirolisis, el tiempo de pirolisis (tiempo de permanencia) así como la velocidad de calentamiento y enfriamiento.

15 Con frecuencia puede cubrirse la demanda de calor de una reacción de pirolisis mediante combustión de coques de pirolisis y similares y/o mediante combustión de gases de pirolisis.

20 La pirolisis representa por tanto un procedimiento, en el que en condiciones específicas sin presencia de oxígeno a temperaturas entre 270 y 1030 °C pueden producirse productos adaptados a las necesidades tal como gas, aceite o carbón para un amplio espectro de aplicación. En la pirolisis se diferencia entre la pirolisis rápida (*flash* y *fast pyrolysis*) y la pirolisis lenta (*slow pyrolysis*), que depende esencialmente de la tasa de calentamiento del material de partida usado.

25 La pirolisis rápida aspira a un máximo rendimiento de productos líquidos. Según esto se obtienen hasta el 45 % de productos líquidos. Para ello debe pirolizarse la biomasa usada en el intervalo de segundos; el tiempo de permanencia del sólido en la zona caliente se encuentra con ello igualmente en el intervalo de segundos. La pirolisis lenta (también carbonización) se usa desde hace décadas para la producción de carbón. En este caso asciende el tiempo de permanencia del material que va a pirolizarse en la zona de pirolisis a de horas a días. Las velocidades de calentamiento son bajas para generar una proporción máxima de carbón. Según esto se usa sólo material de partida, en particular madera, con un contenido de humedad < 25 %; para otros biomateriales como sustancias de partida no es adecuado o es sólo poco adecuado el procedimiento.

30 Una alternativa a los procedimientos de pirolisis mencionados anteriormente es una pirolisis en el intervalo de temperatura medio con tiempos de permanencia medios. El documento WO 2010/130988 A1 divulga un procedimiento de este tipo, en el que dependiendo del diámetro de partícula del material de partida usado puede ascender el tiempo de permanencia a varios minutos. La pirolisis conduce en este caso a productos en los que se ha reducido el contenido de alquitrán.

35 El documento WO 2009/138757 A2 divulga un reactor de pirolisis, en el que el material de partida se transporta por medio de un husillo transportador por el reactor y a este respecto se piroliza al mismo tiempo. Al final de la zona de pirolisis se extrae el vapor de pirolisis en forma de gas; el carbón producido se transporta como vehículo de calor a través de un husillo exterior de vuelta al inicio de la zona de pirolisis para poder realizar una mejor entrada de calor en el material de partida que va a pirolizarse. A través de la velocidad de giro del husillo exterior puede ajustarse según esto la relación de carbón con respecto a material de partida fresco; a través de la velocidad de giro del husillo interno puede ajustarse el tiempo de permanencia en la zona de pirolisis. El documento US 3.518.181 divulga un procedimiento de pirolisis para la obtención de hidrocarburos a partir de arenas bituminosas. La presente invención se basa en el objetivo de mejorar los procedimientos de pirolisis según el estado de la técnica e indicar una instalación así como un procedimiento, con el que pueda incidirse aún de manera dirigida en el espectro de productos formado. Otro objetivo es obtener con el procedimiento de pirolisis productos de pirolisis de más alta calidad, en particular productos de pirolisis en forma de gas con elevado poder calorífico y/o aceites de pirolisis líquidos que sean adecuados al menos en mezcla con otros aceites como combustible, por ejemplo biodiesel, y/o productos de pirolisis sólidos que sean adecuados como fertilizantes o agentes mejoradores del suelo.

40 Al menos uno de estos objetivos se consigue mediante la instalación, el procedimiento y el aceite de pirolisis de acuerdo con las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes, la siguiente descripción y los ejemplos y figuras enseñan perfeccionamientos ventajosos.

45 Una instalación para el tratamiento termocatalítico de material, en particular de materiales de desecho, comprende una zona de alimentación, una zona de acondicionamiento previo, una zona de pirolisis y una unidad de separación. En la zona de alimentación se alimenta el material de partida que va a tratarse a la propia instalación de pirolisis. En la zona de acondicionamiento previo están dispuestos primeros medios de calentamiento, con los que el material de partida alimentado puede calentarse hasta una temperatura de al menos 150 °C, formándose material acondicionado previamente.

50

55

60

65

En la zona de pirolisis están dispuestos segundos medios de calentamiento, con los que puede calentarse el material condensado previamente hasta una temperatura de al menos 350 °C. Además están previstos en la zona de pirolisis medios de reconducción, con los que puede reconducirse la proporción de sólidos del material pirolizado formado (en particular en la parte aguas debajo de la zona de pirolisis) al menos parcialmente al área de la zona de pirolisis dirigida a la zona de acondicionamiento previo (o sea la parte aguas arriba de la zona de pirolisis). Los medios de reconducción están configurados a este respecto de modo que la reconducción de la proporción de sólidos se realice de modo directo (o sea "directamente"), es decir que esta proporción de sólidos no abandone la zona de pirolisis y en particular no recorra otra vez la zona de acondicionamiento previo. Expresado de otra manera significa "directamente" que los medios de reconducción se encuentran en contacto directo con el material que va a reconducirse por un lado y el material que va a pirolizarse por otro.

En la unidad de separación se realiza finalmente una separación del material pirolizado obtenido, en particular en una proporción sólida, una proporción líquida y una proporción gaseosa.

Se entiende por sí mismo que la instalación está configurada de modo que la zona de pirolisis sea permeable de modo que las proporciones gaseosas de los productos de pirolisis puedan fluir por ésta al menos aguas abajo. El experto conoce las medidas necesarias para ello por el estado de la técnica.

De acuerdo con la invención se distinguió que por medio de los medios de reconducción en la zona de pirolisis pueden realizarse dos ventajas esenciales.

Por un lado, mediante los parámetros de procedimiento ajustados, con los que la reconducción se realiza mediante los medios de reconducción (y eventualmente de manera adicional mediante los parámetros de procedimiento de toda la instalación y su repercusión en los procesos en la zona de pirolisis) puede verse influido el tiempo de permanencia del material que va a pirolizarse en la zona de pirolisis directamente y de manera sencilla. Además puede realizarse una influencia sin embargo naturalmente también mediante la geometría de los medios de reconducción.

Por otro lado se garantiza, mediante la reconducción directa al menos de la proporción de sólidos del material pirolizado en la parte aguas arriba de la zona de pirolisis y en particular hasta el inicio de la zona de pirolisis, que pueda entrar en contacto el material pirolizado recién formado inmediatamente con material aún no pirolizado, acondicionado previamente. Esta puesta en contacto del material pirolizado recién formado con el material acondicionado previamente es esencial para el espectro de productos conseguido con el procedimiento de acuerdo con la invención. El procedimiento y la instalación descrita anteriormente tiene como base concretamente el reconocimiento de que el material pirolizado recién formado actúa por su superficie elevada (mediante separación de gases de la fase volátil) y como catalizador para la pirolisis del material acondicionado previamente y que en particular el catalizador recién formado conduce a un espectro de productos completamente modificado del material pirolizado formado. En particular puede conseguirse una proporción de hidrógeno claramente elevada en el gas de pirolisis, puede generarse un aceite de pirolisis con un índice de acidez muy bajo y puede obtenerse producto de pirolisis sólido, que sea adecuado como fertilizante o agente mejorador de suelo.

De acuerdo con una forma de realización están configurados los medios de reconducción al menos en la parte aguas arriba de la zona de pirolisis de modo que éstos garanticen no sólo una reconducción del material pirolizado, sino adicionalmente también permitan aún un mezclado de material pirolizado y material acondicionado previamente. Por medios de reconducción se entiende de manera correspondiente a esto en el contexto de la presente invención no exactamente un medio de reconducción concreto, más bien puede entenderse también una combinación de distintos medios de reconducción y en particular de distintas geometrías de un determinado tipo de medio de reconducción. Así es práctico en la parte aguas debajo de la zona de pirolisis esencialmente un transporte hacia la parte aguas arriba; en la parte aguas arriba tiene prioridad sin embargo el mezclado del material pirolizado sólido con el material acondicionado previamente. Es especialmente esencial este mezclado en el área de la zona de pirolisis, que limita directamente con la zona de acondicionamiento previo. Como inicio de la zona de pirolisis se considera de acuerdo con la solicitud la zona de la instalación o bien del reactor, en la que impera una temperatura de más de 150 °C y en la que están dispuestos simultáneamente medios de reconducción. El inicio de la zona de pirolisis se consigue sin embargo a más tardar cuando impera (también sin que estén presentes ya medios de reconducción) una temperatura de más de 350 °C (es decir la temperatura del material que va a pirolizarse es tan alta que se producen en volumen significativo productos de pirolisis, en particular productos de pirolisis gaseosos). Con otras palabras puede dividirse la zona de pirolisis en zonas parciales, no estando dispuestos en todas las zonas parciales medios de reconducción. Ésta puede presentar sin embargo también los medios de reconducción por toda la zona.

Tal como se ha expuesto ya, puede ajustarse con la instalación de acuerdo con la invención el tiempo de permanencia del material de pirolisis en la zona de pirolisis con una anchura de variación muy grande. En particular pueden estar configurados los medios de reconducción de modo que durante el funcionamiento de la instalación de manera continua se realice una reconducción del material pirolizado sólido formado, y concretamente de manera que en la parte aguas arriba de la zona de pirolisis se realice un mezclado con el material acondicionado previamente. En este caso son concebibles en particular dos alternativas:

Por un lado puede realizarse por ejemplo por medio de un doble husillo un transporte hacia atrás constante, estando previstas escotaduras de los elementos de husillo al menos en la parte aguas arriba necesarias para el

mezclado.

Por otro lado es posible también un funcionamiento de la instalación con un primer y un segundo estado de funcionamiento. En el funcionamiento real se realiza mediante una "transformación uno en otro" de los dos estados de funcionamiento generalmente un funcionamiento cuasicontinuo: en el primer estado de funcionamiento se realiza un avance del material acondicionado previamente (en particular mediante medios transportadores dispuestos en la zona de acondicionamiento previo y/o a través de medios, con los que puede crearse en la zona de alimentación y/o la zona de acondicionamiento previo una presión correspondientemente alta); mediante este avance se mueve entonces el material presente en la zona de pirolisis esencialmente hacia la unidad de separación (o sea aguas abajo).

En el segundo estado de funcionamiento no se realiza ningún avance del material acondicionado previamente en la zona de pirolisis o sólo un avance en medida muy baja, de modo que los medios de reconducción en la zona de pirolisis pueden cumplir su fin principal y transportan de vuelta material pirolizado aguas arriba por la zona de pirolisis (o sea al área de la zona de pirolisis dirigida a la zona de acondicionamiento previo). Mediante una correspondiente sincronización del primer y del segundo estado de funcionamiento con un elemento de control previsto para ello puede ajustarse de manera exacta el tiempo de permanencia del material de pirolisis en la zona de pirolisis para la optimización del espectro de producto obtenido y además también puede ajustarse la relación de mezcla del catalizador (o sea de la proporción de sólidos del material pirolizado) y el material acondicionado previamente.

De acuerdo con otra forma de realización está configurada la instalación de acuerdo con la invención de manera que en la zona de alimentación y/o en la zona de acondicionamiento previo existe la posibilidad de accionar la instalación esencialmente de manera libre de oxígeno. Para ello pueden estar previstos en particular conductos de entrada de gas inerte y similares.

La instalación de acuerdo con la invención, y en este caso a su vez en particular la zona de pirolisis de la instalación, puede estar configurada en particular según el tipo de un reactor de husillo o tubular de varias etapas.

De acuerdo con una forma de realización puede ser la instalación de acuerdo con la invención un reactor tubular, en el que la zona de acondicionamiento previo y la zona de pirolisis se transforman directamente una en otra. Mediante esto puede realizarse una puesta en contacto eficaz del material acondicionado previamente con el producto de pirolisis que actúa catalíticamente, sólido formado en la parte aguas debajo de la zona de pirolisis.

De acuerdo con otra forma de realización, en la instalación de acuerdo con la invención está conectado posteriormente a la zona de pirolisis una zona de acondicionamiento posterior. Esta zona de acondicionamiento posterior está dispuesta entonces entre la zona de pirolisis y la unidad de separación. En la zona de acondicionamiento posterior puede realizarse un ennoblecimiento del material pirolizado. Por ejemplo es según esto una estabilización del carbón (en particular mediante reducción de la relación de oxígeno/carbono y de la relación de hidrógeno/carbono) y/o un aumento del poder calorífico de los productos de pirolisis gaseosos (por ejemplo a través de la reacción de desplazamiento del gas del agua y/o el reformado con vapor) o un aumento de la calidad del aceite del aceite de pirolisis formado. En la zona de acondicionamiento posterior están dispuestos por tanto generalmente terceros medios de calentamiento, con los que puede mantenerse o también puede elevarse la temperatura del material procedente de la zona de pirolisis. De manera distinta que en la zona de pirolisis no están dispuestos en la zona de acondicionamiento posterior habitualmente ningún medio de reconducción. Como inicio de la zona de acondicionamiento posterior se considera de acuerdo con la solicitud el área de la instalación o bien del reactor en la que ya no están dispuestos medios de reconducción. Adicionalmente, en esta zona, la temperatura también puede ser más alta que en la zona de pirolisis y en particular puede ascender también a más de 700 °C.

De acuerdo con otra forma de realización están previstos en la zona de acondicionamiento previo de la instalación de acuerdo con la invención (y habitualmente también en la zona de acondicionamiento posterior – siempre que ésta esté contenida en la instalación) medios transportadores para el transporte del material de partida hacia la zona de pirolisis (o bien en el caso de la zona de acondicionamiento posterior medios transportadores para el transporte del material pirolizado hacia la unidad de separación). Pueden mencionarse como medios transportadores (tanto para la zona de acondicionamiento previo como también para la zona de acondicionamiento posterior) husillos transportadores y/o bandas transportadoras, por ejemplo husillos transportadores dispuestos en un eje que discurre esencialmente a lo largo del eje longitudinal de la zona de acondicionamiento previo y eventualmente de la zona de acondicionamiento posterior.

De acuerdo con otra forma de realización están dispuestos los medios de reconducción en un eje que discurre esencialmente a lo largo del eje longitudinal de la zona de pirolisis. Según esto puede tratarse – para garantizar una estructura especialmente sencilla de la instalación – de un árbol en el que están dispuestos no sólo los medios de reconducción, sino también los medios transportadores (por ejemplo husillos transportadores) en el área de la zona de acondicionamiento previo y eventualmente también una zona de acondicionamiento posterior existente. Además pueden estar dispuestos – siempre que los medios de reconducción no pasen por un eje – también sólo los medios transportadores de la zona de acondicionamiento previo y de la zona de acondicionamiento posterior en el mismo eje (que discurre entonces habitualmente por la zona de pirolisis).

De acuerdo con una alternativa a la forma de realización mencionada anteriormente pueden estar dispuestos los medios de reconducción en la pared interna del reactor de la zona de pirolisis. A este respecto puede realizarse entonces por ejemplo un movimiento de los medios de reconducción debido a que la pared del reactor se gira. El movimiento de los medios de reconducción puede tener lugar sin embargo también independientemente de esto. A diferencia de esto pueden hacerse funcionar los medios de reconducción, en la forma de realización dispuesta sobre el eje, mediante el propio eje (o bien al mismo tiempo con los medios transportadores en la zona de acondicionamiento previo y eventualmente la zona de acondicionamiento posterior), en particular sin embargo independientemente de los medios transportadores de la zona de acondicionamiento previo, por ejemplo cuando se trabaja en los dos estados de funcionamiento explicados anteriormente.

Los medios de reconducción de acuerdo con la presente invención pueden ser en particular elementos de husillo de remezclado, elementos de husillo de marcha opuesta, almas de reconducción (en particular en la pared del reactor) y/o ganchos de reconducción. La geometría de los ganchos de reconducción se selecciona en particular de manera que se garantice un mezclado del material pirolizado y material acondicionado previamente por medio de un impulso dirigido aguas arriba. Es esencial para los medios de reconducción en particular que con éstos pueda realizarse un "contramovimiento de transporte", de modo que o bien pueda conducirse un flujo parcial de los flujos de material existentes en la zona de pirolisis constantemente aguas arriba en la zona de pirolisis o en el funcionamiento con dos estados de funcionamiento pueda realizarse al menos en uno de los dos estados de funcionamiento un transporte de productos de pirolisis sólidos aguas arriba.

De acuerdo con otra forma de realización está configurada la instalación para el tratamiento termocatalítico de manera que el eje longitudinal de la zona de pirolisis está inclinado con respecto a un plano horizontal, habitualmente en un ángulo de 0 ° a 45 °, en particular de 0 ° a 25 ° y por ejemplo de 0 ° a 10 °. La inclinación se selecciona generalmente de manera que la fuerza de gravedad actúe dentro de la zona de pirolisis sobre el material que se encuentra en la zona de pirolisis de modo que éste (al menos en el caso de que no tenga lugar ningún avance en la zona de acondicionamiento previo) se mueva en dirección aguas arriba y/o pueda transportarse más fácilmente en dirección aguas arriba mediante los medios de reconducción.

Al menos uno de los objetivos definidos anteriormente se consigue también mediante el siguiente procedimiento. Este procedimiento puede realizarse en particular con la instalación descrita anteriormente, de modo que todas las formas de realización de la instalación descrita anteriormente puedan aplicarse también para el procedimiento y a la inversa.

El procedimiento para el tratamiento termocatalítico de material, en particular de materiales de desecho, comprende las siguientes etapas:

- A) acondicionamiento previo
- B) pirolisis
- D) separación

De manera facultativa puede estar contenida también una etapa C) acondicionamiento posterior.

En la etapa A) se calienta el material de partida que va a tratarse en una zona de acondicionamiento previo al menos hasta una temperatura de 150 °C, en la mayoría de los casos hasta una temperatura de 250 °C y con frecuencia hasta una temperatura de 350 °C. Según esto se obtiene material acondicionado previamente.

En la etapa B) se calienta el material acondicionado previamente en la zona de pirolisis hasta una temperatura de 250 °C hasta 700 °C, en particular de 350 °C hasta 500 °C. El tiempo de permanencia del material que va a pirolizarse en la zona de pirolisis asciende a este respecto a de 1 minuto a 1 hora, en particular a de 1 minuto a 30 minutos, por ejemplo a de 5 minutos a 15 minutos. El material obtenido al final de la zona de pirolisis se denomina "material pirolizado". Por tiempo de permanencia se entiende de acuerdo con la solicitud el tiempo de permanencia promedio de la proporción de sólidos, que requiere una partícula de sólido (por ejemplo pellet) desde la entrada en la zona de pirolisis hasta la salida. El tiempo de permanencia se determina de acuerdo con la solicitud por medio de un procedimiento de referencia en un modelo frío de Plexiglas a escala (que se ha reconstruido el modelo de acuerdo con la invención hasta los materiales, a partir de los cuales se ha formado la instalación termocatalítica, y los dispositivos de calentamiento (en particular en cuanto a medios de reconducción y posibles medios transportadores). Como "material de partida" se usan pellets de madera de la clase de tamaño D25 con una longitud de 20 mm a 30 mm. En primer lugar se conducen pellets de madera habituales en el comercio por un modelo de frío. Después de que se hayan llenado todas las zonas con pellets de madera, se añade una carga de 25 pellets de madera pigmentados y se mide el tiempo de cada uno de los pellets pigmentados individuales que requiere éste desde la entrada hasta la salida de la zona de pirolisis. El tiempo de permanencia promedio puede medirse directamente de manera óptica (en particular, cuando esto es posible debido a la relación del diámetro del reactor y el tamaño del pellet). En caso de reactores más grandes (que no permiten una detección óptica) o cuando la facilitación de un modelo de Plexiglas es demasiado costosa, puede determinarse el tiempo de permanencia también indirectamente, midiéndose el tiempo de cada pellet individual, que se determina desde la entrada en la zona de acondicionamiento previo hasta la salida de la zona de acondicionamiento posterior o – en el caso de no exista este último – desde la

zona de pirolisis y se resta de éste el tiempo de paso (constante) por la zona de acondicionamiento previo y una zona de acondicionamiento posterior eventualmente existente. El tiempo de permanencia promedio \bar{t} resulta con el cociente de la suma de los tiempos de permanencia t_i entre el número de los pellets coloreados, realizándose dos ciclos del procedimiento de referencia mencionado:

5

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^n t_i}{n}$$

En la etapa B) puede realizarse la pirolisis de manera continua o de manera parcialmente continua, refiriéndose de manera parcialmente continua en particular a la conducción del procedimiento descrita anteriormente con dos estados de funcionamiento y significando continuamente una reconducción constante de material pirolizado a la zona aguas arriba de la zona de pirolisis. Tal como se ha mencionado anteriormente con respecto a la instalación, se realiza esta reconducción directamente al área de la zona de pirolisis dirigida a la zona de acondicionamiento previo, realizándose al menos en esta zona aguas arriba de la zona de pirolisis un mezclado del material pirolizado con el material acondicionado previamente.

15 Tal como se ha mencionado anteriormente, es práctica la reconducción del material pirolizado, sólido en particular en la zona en la que comienza una descomposición del material acondicionado previamente que va a pirolizarse, dado que la temperatura es ya bastante alta. Esto es en particular la parte de la zona de pirolisis que sigue directamente a la zona de acondicionamiento previo.

20 A diferencia del procedimiento del estado de la técnica no son necesarios para el procedimiento de acuerdo con la invención ningún vehículo de calor separado, que se alimentan a la instalación para el tratamiento termocatalítico. En principio puede realizarse también el uso adicional de vehículos de calor. Sin embargo, generalmente esto no es necesario únicamente por tanto, ya que los productos de pirolisis sólidos reconducidos de acuerdo con la invención catalíticamente eficaces cumplen ya el fin de la transferencia de calor.

25 Como materiales de partida para el procedimiento de acuerdo con la invención se tienen en consideración en particular materias de desecho y biomásas. Además es concebible sin embargo también un uso de chatarra electrónica, plásticos usados tal como neumáticos de vehículos y similares. En el caso de estos materiales de partida se trata de material a base de carbono (es decir material con proporciones de carbono superiores al 50 % en peso en el estado seco) tal como se encuentran éstos - con respecto a la biomasa - por ejemplo en materiales que contienen celulosa y similares. Con frecuencia contendrá la biomasa una mezcla de hemicelulosa, celulosa, lignina y otros compuestos orgánicos (estos últimos en la mayoría de los casos sólo en cantidades pequeñas). Como segundo grupo principal para los materiales de partida además de materiales que contienen celulosa (tal como se encuentran éstos por ejemplo en digestatos y similares) pueden mencionarse productos que contienen abono semilíquido y lodos de clarificación (en particular del tratamiento de aguas residuales). Además de productos de desecho de este tipo es concebible sin embargo en principio también material tal como hojas, paja, orujo, bagazo y pulpas de cítricos como material de partida. Se entiende de por sí que también son adecuadas mezclas de estos materiales mencionados anteriormente entre sí o mezclas con otros materiales como material de partida.

30 Muchos de los materiales mencionados anteriormente se eliminan actualmente de manera cara o conducen como "fertilizantes" en el sector agrícola a una sobrefertilización de las superficies cultivadas. Por otro lado está contenido por ejemplo en digestatos de instalaciones de biogás aún el 25 % del potencial energéticamente aprovechable. Generalmente no se aprovecha según el estado de la técnica este potencial. El procedimiento de acuerdo con la invención pone a disposición ahora un aprovechamiento altamente eficaz de los biomateriales de este tipo, en el que se obtienen exclusivamente o al menos en gran parte productos de alta calidad.

45 De acuerdo con una forma de realización puede realizarse la pirolisis con presión normal (1013 hPa) dentro de la zona de pirolisis; la presión puede encontrarse sin embargo también por encima de esto, por ejemplo en más de 200 hPa por encima de esto o más de 1000 hPa por encima de esto. En el caso particular pueden encontrarse incluso presiones de hasta 30000 hPa. Por encima de la presión que puede estar realizada altamente de manera distinta también en las distintas áreas o bien zonas de la instalación de acuerdo con la invención, puede controlarse también el avance dentro de toda la instalación. Por ejemplo puede realizarse la separación de los productos de pirolisis con presión más alta, de modo que pueden separarse hidrocarburos ya debido a la conducción de presión de hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono.

55 De acuerdo con una forma de realización se realiza el procedimiento de modo que en la etapa B) – tal como se ha descrito anteriormente con respecto a la instalación – se trabaja con dos estados de funcionamiento.

60 De acuerdo con otra forma de realización se realiza, tal como ya se ha indicado anteriormente, entre la etapa B) y la etapa D) un acondicionamiento posterior, en el que al menos la proporción de sólidos del material pirolizado se trata a una temperatura de 450 °C a 800 °C, con la condición de que la temperatura en la etapa C) no sea más pequeña que aquélla en la etapa B) de modo que se obtengan productos de pirolisis de más alta calidad.

De acuerdo con otra forma de realización se seleccionan los materiales de partida de modo que esté contenido al menos uno de los siguientes elementos químicos: zinc, hierro, platino, renio, cromo, cobre, manganeso, níquel, titanio, aluminio, silicio. Este elemento debe encontrarse no en forma elemental, puede encontrarse también con forma iónica o en forma unida (por ejemplo como compuesto oxidico o en forma de un complejo). Los metales de este tipo están contenidos regularmente por ejemplo en abonos semilíquidos y similares, por ejemplo ya que éstos representan oligoelementos o se alimentan en otra forma al ciclo de materiales, sin embargo éstos pueden estar insertados en materiales de desecho debido a las condiciones de preparación específicas en las que se obtuvieron determinados materiales de desecho, por ejemplo cobre procedente de calderos de cobre. De acuerdo con la invención se distinguió que en particular en los metales citados anteriormente se realiza una acción catalítica excelente del producto de pirolisis sólido como catalizador en la zona de pirolisis. Para garantizar esto puede añadirse biomasa, que no contiene estos metales, también biomasa con altas proporciones de metales, por ejemplo abonos semilíquidos, para garantizar una conducción del procedimiento especialmente eficaz. Además puede añadirse sin embargo también el metal - en particular de materiales de desecho (y en este caso a su vez materiales de desecho no biológicos) - en pequeñas cantidades al material de partida.

De acuerdo con una forma de realización se usa como material de partida un material con un contenido de humedad superior al 10 % en peso. Es posible incluso usar material con un contenido de humedad de hasta el 25 % en peso; también puede usarse material con un contenido de humedad de hasta el 40 % en peso. El procedimiento de acuerdo con la invención proporciona sin embargo productos de pirolisis significativos por lo que de manera adicional a un funcionamiento de los medios de calentamiento de la instalación de acuerdo con la invención es posible, mediante aprovechamiento térmico de los productos de pirolisis, un secado previo de materiales de partida más húmedos - o de manera más general: materiales de partida demasiado húmedos para un espectro de producto pretendido. Los altos contenidos de agua son posibles de acuerdo con la invención, dado que en el contexto de la pirolisis media usada en particular mediante la reacción de desplazamiento del gas del agua homogénea y heterogénea así como el reformado de vapor puede consumirse agua procedente de la materia prima y puede formarse hidrógeno. El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza ahora generalmente en particular por que mediante la actividad catalítica de los productos de pirolisis sólidos se forma justamente este hidrógeno en medida reforzada. Según esto pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención materiales de partida con contenidos de agua claramente más altos que según el estado de la técnica e incluso son sumamente prácticos. A diferencia de esto se proporciona por ejemplo en el caso de la pirolisis lenta un límite natural con un 25 % en peso de agua, en el caso de la pirolisis ultra-rápida es necesario habitualmente incluso un contenido de agua inferior al 10 % en peso o bien un secado previo pronunciado del material de partida.

De acuerdo con otra forma de realización se realiza la etapa B) de modo que en la zona de pirolisis se haya ajustado una velocidad de calentamiento del material de entrada de 1 a 10 °C/s, en particular de 2 - 10 °C/s. Además, de acuerdo con otra forma de realización se realiza el procedimiento de modo que se usa el material de partida con un diámetro de partícula promedio superior a 1 mm, en particular de 5 a 40 mm (el tamaño de partícula se determina según esto por medio de procedimientos de tamizado). Por medio de las velocidades de calentamiento y/o tamaños de partícula mencionados anteriormente, puede realizarse una realización especialmente eficaz de la pirolisis media. A diferencia de esto se requiere para las pirolisis rápidas y pirolisis ultra-rápidas una velocidad de calentamiento claramente más rápida y acompañando a esto un tamaño de partícula claramente más pequeño.

Los objetivos definidos anteriormente se solucionan (al menos parcialmente) mediante los productos de pirolisis obtenidos con el procedimiento descrito anteriormente y la instalación descrita anteriormente. Generalmente se genera con el procedimiento descrito aproximadamente del 30 % al 50 % en peso de fase líquida (correspondiendo del 10 - 15 % en peso a aceites, que se forman además de una fase acuosa separable), del 20 % al 60 % en peso de fase gaseosa y del 15 % al 40 % en peso de sólido, en particular carbón y sólido de tipo carbón. Los estados de agregado se refieren según esto a temperatura ambiente (20 °C). En el flujo de producto de gas se encuentra, siempre que no se realice ningún acondicionamiento posterior, hasta el 20 % en peso de hidrógeno; mediante el acondicionamiento posterior por medio de reformado de vapor puede elevarse la proporción de hidrógeno en el flujo de producto de gas hasta el 50 % en peso. Esto representa, en comparación con los procedimientos comparables según el estado de la técnica, un drástico aumento que, sin querer limitarse a esto, se debe al efecto catalítico del material de pirolisis sólido reconducido. El efecto catalítico parece que consiste en este caso en que el craqueo de cadenas alquílicas se acelera. No se forma alquitrán con el procedimiento de acuerdo con la invención o sólo en volumen muy bajo y puede separarse eventualmente mediante medidas sencillas tal como un lavado de RME del flujo gaseoso.

Los aceites obtenidos de acuerdo con la invención se caracterizan sobre todo por altos poderes caloríficos, que habitualmente son mayores que 20 MJ/kg y con frecuencia son también mayores que 30 MJ/kg. Además tienen un contenido de agua bajo y índices de acidez bajos. Debido a estas propiedades pueden mezclarse no sólo con biodiesel o aceite vegetal; éstos pueden usarse incluso al menos mezclados con otras sustancias directamente como biodiesel y por consiguiente de manera motora. Los aceites de pirolisis presentan en particular contenidos de agua < 2 % en peso e índices de acidez < 15 mg de KOH/g, en particular < 4 mg de KOH/g, refiriéndose en particular a rendimientos de hasta el 15 % en peso.

Con la mayoría de materiales de partida se obtienen además aceites de pirolisis, en los que el contenido de oxígeno del aceite de pirolisis libre de agua es claramente inferior al 16 % en peso. Con frecuencia se encuentra el contenido de oxígeno en menos del 8 % en peso. La relación de oxígeno con respecto a carbono (o sea el cociente de proporción de oxígeno y proporción de carbono en cada caso en % en peso) es habitualmente inferior a 0,15 y es habitualmente también inferior a 0,12. La relación en peso de hidrógeno/carbono es por el contrario con frecuencia mayor que 0,08, en particular mayor que 0,10 y con frecuencia también mayor que 0,11. Como resultado puede determinarse que la mayor parte de los aceites de pirolisis, que pueden prepararse con el procedimiento de acuerdo con la invención, presentan un contenido de carbono superior al 75 % en peso, un contenido de hidrógeno del 6 al 11 % en peso y un contenido de oxígeno de hasta el 9 % en peso. Además asciende el contenido de nitrógeno habitualmente a del 1,5 % al 4,5 % en peso, que puede encontrarse más alto sin embargo en el caso de lodos de clarificación.

Los valores indicados en la descripción, las reivindicaciones y los ejemplos se determinaron a este respecto siempre de la siguiente manera:

índice de acidez de acuerdo con la norma DIN 51558-1: 1979-07,

contenido de oxígeno de acuerdo con la norma DIN EN 15296 (calculado);

contenido de carbono, contenido de hidrógeno y contenido de nitrógeno de acuerdo con la norma DIN EN 15104,

poder calorífico (qp, led) de acuerdo con la norma DIN EN 14918,

contenido de cenizas de acuerdo con la norma DIN EN 14775, sin embargo a 815 °C.

Se indica en este punto que (siempre que no se indique lo contrario de manera explícita) los contenidos de hidrógeno, oxígeno, carbono y nitrógeno de manera correspondiente a los procedimientos de medición habituales se refieren sólo al peso de los componentes orgánicos del aceite de pirolisis y de las cenizas; de manera correspondiente a esto no se considera el agua contenida en el aceite de pirolisis.

A modo de ejemplo se describe la invención a continuación aún de manera más detallada por medio de las figuras y de un ejemplo concreto:

La figura 1 muestra un reactor tubular, que se divide en una zona de acondicionamiento previo 20, una zona de pirolisis 30 y una zona de acondicionamiento posterior 40. La parte aguas arriba de la zona de pirolisis 30 es "el área 32 dirigida a la zona de acondicionamiento previo 20". El material que va a pirolizarse se alimenta a este reactor a través de una zona de alimentación 10 estanca al aire, por medio de un husillo transportador 21 dispuesto en la zona de acondicionamiento previo 20 se transporta éste hacia la zona de pirolisis. En la zona de pirolisis 30 se encuentran en este caso como medios de reconducción 31 ganchos de reconducción. En la zona de acondicionamiento posterior 40 está dispuesto de nuevo un husillo transportador 41. Los husillos transportadores 21 y 41 así como los medios de reconducción 31 están dispuestos en ejes 61 de marcha conjunta. Los medios de calentamiento no están mostrados. El eje longitudinal del reactor está inclinado con respecto al plano horizontal en un ángulo de 15 °. Está subordinado al reactor la unidad de separación 50, que se divide en una descarga de carbón 52 estanca a gases, un absorbedor de pulverización 52 accionado con biodiesel, unido con la descarga de carbón 52 a través de una alimentación 53 que separa la fase líquida de la fase gaseosa, así como una unidad de separación 55 para la separación del agua de pirolisis de la fase de aceite. La fase gaseosa puede recogerse a través de una salida 54. La figura 2A muestra una vista en detalle de la figura 1. En este caso se forma una parte del eje 61 con cuatro ganchos de reconducción o bien medios de reconducción 31 dispuestos en el mismo. Los ganchos de reconducción están dispuestos de manera que solapan en el eje, de modo que no esté presente ninguna pieza de eje vacía. Los otros dos ganchos no visibles se encuentran en el lado trasero del eje 61. La figura 2B muestra una sección aumentada otra vez de un gancho de reconducción o bien medio de reconducción 31.

A modo de ejemplo se realiza el procedimiento con digestato en forma de pellets como materia primera por medio de la instalación citada anteriormente de acuerdo con la figura 1, 2A y 2B. En cuanto al reactor tubular corresponden las relaciones de tamaño en la figura 1 y figura 2A aproximadamente a la realidad. El reactor tubular tiene una longitud de aproximadamente un metro y un diámetro de aproximadamente 10 a 15 cm. El eje 61 tiene un diámetro de aproximadamente 5 cm, de modo que los ganchos de reconducción llegan de manera relativamente próxima a la pared interna del reactor en la zona de pirolisis 30. Los pellets de digestato usados proceden de digestato de una instalación de biogás en Alemania y se suministraron de manera pelletizada. El diámetro de los pellets ascendía a 6 mm. Un análisis del material de partida dio como resultado los valores característicos de acuerdo con la tabla 1 (según esto designa Hu el poder calorífico inferior y Ho el poder calorífico superior) y los datos de análisis elemental de acuerdo con la tabla 2.

ES 2 666 175 T3

Tabla 1:

Sustancia seca	Pérdida por combustión	Hu	Ho	Hu	Ho
		En el estado suministrado		Seco	
[%]		[MJ/kg]			
88,9	90,3	15,7	17,1	18,0	19,3

Tabla 2:

C	H	N	O	Cl	S
[%]					
46,8	5,7	1,78	35,6	0,32	0,31

5 La temperatura se ajustó en la zona de acondicionamiento previo 20 hasta 150 °C. En la zona de pirolisis 30 se calentó posteriormente hasta 400 °C. La zona de acondicionamiento posterior 40 se ajustó a 700 °C. Toda la instalación no se solicitó con presión. Mediante la pirolisis en la zona B) impera sin embargo una ligera sobrepresión, que conduce el proceso aguas abajo. Además se seleccionó la forma de realización con dos estados de funcionamiento, siguiendo de manera alterna a 10 s en el estado de funcionamiento 1 (avance) 15 s en el estado de funcionamiento 2 (ningún avance). Tras recorrer la unidad de separación 50 tal como se muestra en la figura 1 se obtiene el espectro de producto de acuerdo con la figura 3A (datos en % en peso). La proporción gaseosa contiene a su vez los gases de acuerdo con la figura 3B (datos en % en peso).

15 Los análisis para las otras fracciones dieron como resultado:

Tabla 3 (fase acuosa)

C	H	N	O	S	Ho
[%]					[MJ/kg]
4,9	1,7	0,99	11	0,31	2,4

Tabla 4 (aceite)

C	H	N	O	S
[%]				
76,8	7,4	3,8	8,7	0,6
agua	ceniza	TAN	Hu	Ho
[%]		[mg KOH/g]	[MJ/kg]	
1,7	< 0,1	3,8	32,5	36,3

20

Tabla 5 (" carbón)

C	H	N	O	S
[%]				
65,0	1,16	1,52	1,3	0,3
agua	ceniza		Hu	Ho
[%]			[MJ/kg]	
0,8	29,1		23,4	23,7

Ha de resaltarse el bajo índice de acidez (TAN) de 3,8 mg de KOH/g y el bajo contenido de agua del aceite (1,7 % en peso).

REIVINDICACIONES

1. Instalación para el tratamiento termocatalítico de material, en particular de materiales de desecho, que comprende al menos
- 5 una zona de alimentación (10) para la alimentación del material de partida que va a tratarse, una zona de acondicionamiento previo (20), en la que a partir del material de partida se forma material acondicionado previamente, una zona de pirolisis (30), en la que a partir del material acondicionado previamente se forma material pirolizado así como una unidad de separación (50) para la separación del material pirolizado obtenido,
- 10 en la que en la zona de acondicionamiento previo (20) están previstos primeros medios de calentamiento para el calentamiento del material de partida hasta una temperatura de al menos 150 °C y en donde en la zona de pirolisis (30) están previstos segundos medios de calentamiento para el calentamiento adicional del material acondicionado previamente hasta una temperatura de al menos 350 °C y en la zona de pirolisis (30) están previstos además medios de reconducción (31), en donde con los medios de reconducción (31) puede reconducirse la proporción de sólidos al menos del material pirolizado al menos parcialmente de manera directa al área (32) de la zona de pirolisis (30)
- 15 dirigida a la zona de acondicionamiento previo (20), de modo que los medios de reconducción (31) se encuentran en contacto directo con el material reconducido por un lado y el material que va a pirolizarse por otro lado.
2. Instalación según la reivindicación anterior, **caracterizada por que** al menos en el área (32) de la zona de pirolisis (30) dirigida a la zona de acondicionamiento previo (20) están configurados los medios de reconducción (31) de modo que puede realizarse un mezclado de material pirolizado y material acondicionado previamente.
- 20 3. Instalación según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** los medios de reconducción (31) en la zona de pirolisis (30) están configurados de manera que puede verse influido con ellos el tiempo de permanencia en la zona de pirolisis del material que va a pirolizarse.
- 25 4. Instalación según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la instalación puede hacerse funcionar en un primer estado de funcionamiento y en un segundo estado de funcionamiento, en donde en el primer estado de funcionamiento se realiza un avance del material acondicionado previamente y en la zona de pirolisis (30) se desplaza el material existente hacia la unidad de separación (50) y en el segundo estado de funcionamiento se realiza sólo una reconducción del material pirolizado al área (32) de la zona de pirolisis (30) dirigida a la zona de acondicionamiento previo (20).
- 30 5. Instalación según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la zona de acondicionamiento previo (20) y la zona de pirolisis (30) se continúan una en otra y están dispuestas en un reactor tubular.
- 35 6. Instalación según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** entre la zona de pirolisis (30) y la unidad de separación (50) está dispuesta una zona de acondicionamiento posterior (40) para el ennoblecimiento del material pirolizado, en donde en la zona de acondicionamiento posterior (40) están previstos terceros medios de calentamiento para el aumento o el mantenimiento constante de la temperatura al menos de la proporción de sólidos del material pirolizado.
- 40 7. Instalación según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** al menos en la zona de acondicionamiento previo (20) están previstos medios transportadores para el transporte del material de partida hacia la zona de pirolisis (30), en donde el medio transportador es en particular un husillo transportador, en particular un husillo transportador (21) dispuesto en un eje (61), o una cinta transportadora.
- 45 8. Instalación según la reivindicación anterior, **caracterizada por que** los medios de reconducción (31) comprenden elementos de husillo de remezclado, elementos de husillo de marcha opuesta, almas de reconducción y/o ganchos de reconducción y/o, por que los medios de reconducción (31) están dispuestos en un eje (61) y/o una pared interna del reactor de la zona de pirolisis (30).
- 50 9. Instalación según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el eje longitudinal de la zona de pirolisis (30) está inclinado con respecto a un plano horizontal en un ángulo de 0 ° a 45 °, en particular de 0 ° a 25 °, por ejemplo de 0 ° a 10 °.
- 55 10. Procedimiento para el tratamiento termocatalítico de material, en particular de materiales de desecho, con las siguientes etapas
- 60 A) acondicionar previamente en una zona de acondicionamiento previo (20) el material de partida que va a tratarse, calentándose el material de partida hasta una temperatura de al menos 150 °C, formándose material acondicionado previamente,
- 65 B) pirolizar el material acondicionado previamente con ausencia de oxígeno en una zona de pirolisis (30), calentándose el material acondicionado previamente hasta una temperatura de 250 °C a 700 °C, en particular de 350 °C a 500 °C, ascendiendo el tiempo de permanencia del material que va a pirolizarse en la zona de pirolisis (30) a de un minuto a una hora, en particular a de un minuto a 30 minutos, por ejemplo a de 5 minutos a 15

- minutos, y se forma material pirolizado,
en donde la pirolisis se realiza de manera que se reconduce de manera continua o de manera parcialmente
continua material pirolizado mediante medios de reconducción (31) directamente al área (32) de la zona de
pirolisis (30) dirigida a la zona de acondicionamiento previo (20), en donde al menos en el área (32) de la zona
de pirolisis (30) dirigida a la zona de acondicionamiento previo (20) se realiza un mezclado del material pirolizado
con el material acondicionado previamente y los medios de reconducción (31) se encuentran en contacto directo
con el material reconducido por un lado y el material que va a pirolizarse por otro lado,
D) separar el material pirolizado en una unidad de separación (50).
11. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado por que** la etapa B) se realiza de modo que en un
primer estado de funcionamiento se realiza un avance del material acondicionado previamente en la zona de pirolisis
(30) y en la zona de pirolisis (30) se transporta el material existente en dirección a la unidad de separación (50) y en
un segundo estado de funcionamiento no se realiza ningún avance del material acondicionado previamente en la
zona de pirolisis (30) y se realiza una reconducción del material pirolizado al área (32) de la zona de pirolisis (30)
dirigida a la zona de acondicionamiento previo (20).
12. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** entre la etapa B) y la
etapa D) se realiza la siguiente etapa:
- C) acondicionar posteriormente al menos la proporción de sólidos del material pirolizado en una zona de
acondicionamiento posterior (40) a una temperatura de 350 °C a 800 °C.
13. Procedimiento según una de las tres reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** como material de
partida contiene al menos uno de los siguientes elementos químicos en forma elemental, en forma iónica o en forma
unida al menos en trazas: zinc, hierro, platino, renio, cromo, cobre, manganeso, níquel, titanio, aluminio, silicio.
14. Procedimiento según una de las cuatro reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** como material de
partida se usa un material con un contenido de agua superior al 10 % en peso y/o por que se usa material de partida
con un tamaño de partícula promedio superior a 1 mm, en particular de 5 a 40 mm.
15. Procedimiento según una de las cinco reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en la etapa B) en la
zona de pirolisis (30) se ajusta una velocidad de calentamiento de 1 a 10 °C/s, en particular de 2 a 10 °C/s.

FIG. 1

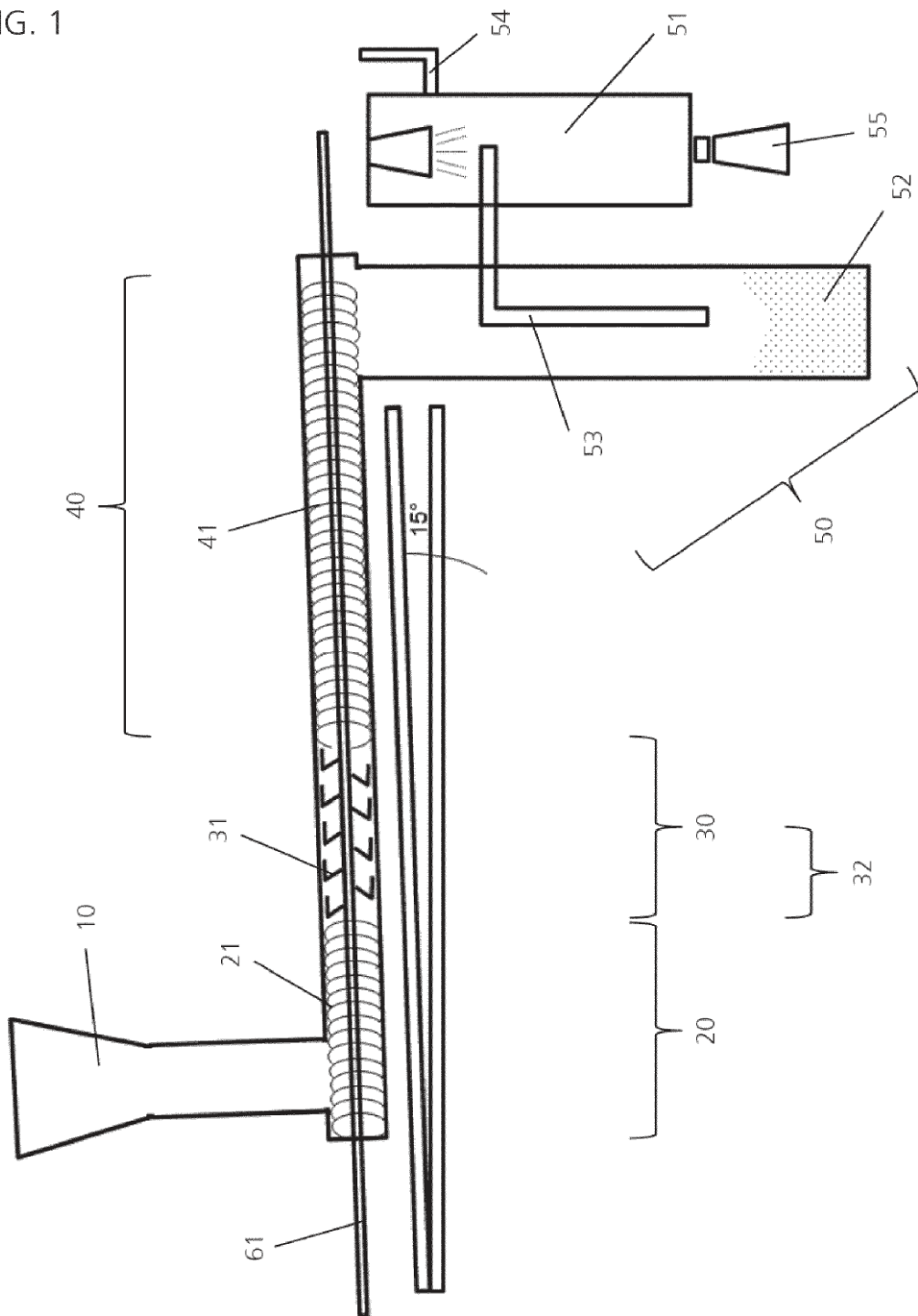


FIG. 2A

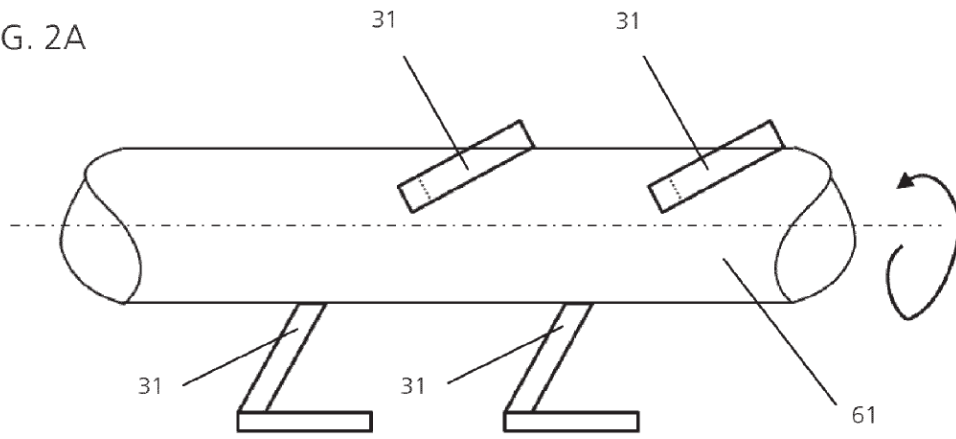


FIG. 2B

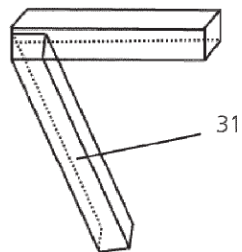


FIG. 3A

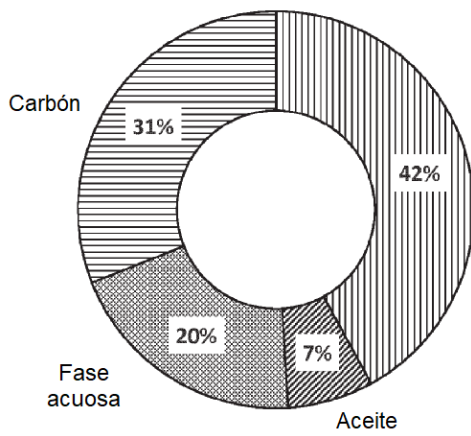


FIG. 3B

