



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(1) Número de publicación: 2 677 601

51 Int. Cl.:

C10G 47/26 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 01.06.2010 PCT/EP2010/003345

(87) Fecha y número de publicación internacional: 16.12.2010 WO10142397

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 01.06.2010 E 10723935 (2)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 18.04.2018 EP 2440635

(54) Título: Procedimiento para recuperar metales a partir de una corriente rica en hidrocarburos y residuos carbonosos

(30) Prioridad:

10.06.2009 IT MI20091023

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 03.08.2018

(73) Titular/es:

ENI S.P.A. (100.0%) Piazzale E. Mattei 1 00144 Rome, IT

(72) Inventor/es:

BARTOLINI, ANDREA; CORNARO, UGO; POLLESEL, PAOLO y OUDENNE, PAUL, DOMINIQUE

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P** 

#### **DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para recuperar metales a partir de una corriente rica en hidrocarburos y residuos carbonosos

5

35

40

La presente invención se refiere a un procedimiento para recuperar metales a partir de una corriente rica en hidrocarburos y residuos carbonosos, en donde los metales pueden estar dispersados en forma de aglomerados que tienen dimensiones sustancialmente menores de un milímetro, tal como por ejemplo en corrientes de purga de procesos de hidrotratamiento en fase de suspensión.

En la bibliografía de patentes se conocen diversos procedimientos para la conversión de materias primas pesadas, tales como crudos densos y muy densos, y residuos de destilación de crudo, mediante hidrotratamiento en fase de suspensión.

- Algunos procedimientos comprenden el uso combinado de tres unidades de proceso: hidrotratamiento con catalizadores en fase de suspensión de la materia prima densa, destilación o *flash* del producto que abandona el hidrotratamiento, desasfaltado en presencia de disolventes del residuo o líquido de destilación que abandona la unidad *flash* que contiene el catalizador en fase dispersa, rico en sulfuros metálicos producidos por desmetalización de la materia prima y posiblemente coque (IT-MI95A1095; IT-MI2001A001438; IT-MI2004A2446).
- 15 En los procedimientos anteriormente descritos, por lo general es necesario efectuar una purga para impedir que los compuestos tales como sulfuros de los metales presentes en la materia prima de partida se acumulen en exceso en el reactor de hidrotratamiento, que puede efectuarse de acuerdo con el procedimiento en la corriente de asfalteno que abandona la sección de desasfaltado o en el residuo o líquido de destilación que abandona la unidad *flash*.
- Con el fin de reducir significativamente la entidad y posibilitar un reciclado de al menos parte del catalizador que aún está activo, la solicitud de patente IT-MI2003A000693 propone la inserción de una sección de tratamiento posterior secundario de la corriente de purga.

En esta solicitud de patente, la corriente de purga se envía a una sección de tratamiento con un disolvente adecuado para la separación del producto en una fracción sólida y una fracción líquida, de las que posteriormente puede eliminarse dicho disolvente.

- La sección de tratamiento del efluente de purga, preferiblemente en una cantidad que oscila entre un 0,5 y un 10 % en volumen con respecto a la materia prima fresca, consiste en una etapa de desaceitado con un disolvente (tolueno o gasóleo u otras corrientes ricas en compuestos aromáticos) y una separación de la fracción sólida de la fracción líquida.
- La fracción sólida puede eliminarse como tal o, más ventajosamente, puede enviarse a un tratamiento de recuperación selectiva del metal o los metales de transición contenidos en el catalizador de transición (por ejemplo Mo) con respecto a los demás metales presentes en el residuo de partida (por ejemplo Ni y V), para lograr el posible reciclado de la corriente rica en el metal de transición (Mo) al reactor de hidrotratamiento.
  - La etapa de desaceitado consiste en el tratamiento de la corriente de purga, que representa una fracción mínima de la corriente de asfalteno procedente de la sección de desasfaltado (SDA) a la planta principal de hidrotratamiento de la materia prima densa, con un disolvente capaz de llevar la mayor cantidad posible de compuestos orgánicos a la fase líquida, dejando los sulfuros metálicos, el coque y residuos carbonosos más refractarios (productos insolubles en tolueno o productos similares) en fase sólida.
  - Una vez completada la fase de mezcla entre el disolvente y la corriente de purga, el efluente, que se mantiene bajo agitación, se envía a una sección en la que se separa la fase líquida de la fase sólida, por ejemplo mediante decantación, centrifugación o filtración.

La fase líquida puede enviarse entonces a una fase de arrastre y recuperación del disolvente, que se recicla a la primera etapa de tratamiento (desaceitado) de la corriente de purga, o puede reciclarse al reactor de hidrotratamiento.

- Otras solicitudes de patente recientes (IT-MI2007A1045, IT-MI2007A1044) sobre la hidroconversión de aceites pesados describen procedimientos que comprenden enviar el aceite pesado a una etapa de hidrotratamiento efectuada en un reactor de acumulación de sólido adecuado con un catalizador de hidrogenación en fase de suspensión, en el que se introduce hidrógeno, obteniéndose los productos de conversión en fase de vapor, y en el que los sólidos alimentados y producidos por los aceites pesados que se han de convertir se eliminan mediante purga.
- Otra solicitud de patente reciente (IT-MI2007A1198) sobre la hidroconversión de aceites pesados describe un procedimiento que comprende enviar el aceite pesado a una zona de hidroconversión efectuada en uno o más reactores de lecho ebullente en los que se introduce hidrógeno, en presencia tanto de un catalizador de hidroconversión heterogéneo soportado como de un catalizador de hidroconversión adecuado nanodispersado en el aceite pesado, y enviar la corriente de efluente de la zona de hidroconversión a una zona de separación en la que la

fracción líquida separada, que contiene el catalizador nanodispersado, se recicla a los reactores de lecho ebullente, excepto por una purga.

En estas solicitudes recientes también es necesaria siempre una purga para impedir que los compuestos antes indicados se acumulen excesivamente en el reactor de hidrotratamiento.

5 En todos los procedimientos anteriormente mencionados, los volúmenes de la corriente de purga, aunque son extremadamente limitados con respecto a otras tecnologías de hidrotratamiento, crean en cualquier caso considerables problemas en relación con su uso o eliminación.

Las solicitudes US-2002/0183403 y EP 0304682 muestran procedimientos para regenerar catalizador en suspensión que comprenden un desparafinado por disolvente del catalizador para obtener un producto clarificado y una torta, un calentamiento del producto sólido y una oxidación en un lecho fluidizado del producto sólido tratado para obtener el catalizador regenerado.

Se ha descubierto ahora que las corrientes de purga de los procedimientos de hidrotratamiento en fase de suspensión, de los cuales se han descrito anteriormente algunos, pueden tratarse por medio de un procedimiento que se compone de un tratamiento primario, en el que al menos un 50 % del componente de hidrocarburo se separa por medio de un tratamiento físico y se pone a disposición para un reciclado a la unidad de hidrotratamiento o un mejoramiento energético, y un tratamiento térmico secundario subsiguiente, en el que la fracción que contiene la parte metálica se somete inicialmente a una pirólisis sin llama seguida de una oxidación en condiciones de temperatura controlada para retirar el residuo carbonoso, obteniéndose de este modo un producto final que consiste esencialmente en sulfuros/óxidos inorgánicos, adecuado para recuperar los componentes metálicos de manera selectiva.

El procedimiento reivindicado permite también el tratamiento de materias primas que contienen cantidades significativas de metales que podrían producir compuestos volátiles, por ejemplo óxido de molibdeno (VI).

La ventaja estratégica consiste en la recuperación y la reutilización del principio activo del catalizador de proceso.

También se recuperan grandes cantidades de metales valiosos tales como, por ejemplo, níquel y vanadio, que se utilizan en la industria metalúrgica.

Finalmente, el tratamiento primario pone de nuevo a disposición para el procedimiento ciertas cantidades de hidrocarburos, que de lo contrario se enviarían a la eliminación, reduciendo así significativamente el volumen de bitúmenes que se ha de eliminar y aumentando al mismo tiempo el rendimiento total del procedimiento de hidrotratamiento.

- 30 El procedimiento, objeto de la presente invención, para recuperar metales a partir de una corriente rica en hidrocarburos y residuos carbonosos por medio de una sección de tratamiento está caracterizado por que comprende las etapas siguientes:
  - enviar dicha corriente a un tratamiento primario, efectuado en una o más etapas, en donde dicha corriente se trata en presencia de un fluidificante en un aparato, a una temperatura que oscila entre 80 y 180 °C, preferiblemente entre 100 y 160 °C, y se somete a una separación líquido/sólido con el fin de obtener un producto clarificado que consiste esencialmente en líquidos y una torta (torta de aceite);
  - posiblemente someter la torta separada a un secado, con el fin de retirar de la torta el componente de hidrocarburo que tiene un punto de ebullición menor que una temperatura que oscila entre 300 y 350 °;
  - enviar la torta, posiblemente secada, a un tratamiento térmico secundario que comprende:
    - una pirólisis sin llama de la torta efectuada entre 400 y 800 °C, en presencia de aire, vapor y gas natural o un gas equivalente, donde el aire se halla en una cantidad subestequiométrica, durante la cual se añade un sólido inerte;
    - una oxidación del residuo de pirólisis efectuada en un entorno oxidante y a temperaturas que oscilan entre 400 y 800 °C, preferiblemente entre 500 y 700 °C, efectuando dicho tratamiento térmico secundario en uno o más hornos de tipo MHF, trabajando con los dientes de los brazos de remoción de caldo sumergidos al menos parcialmente en el lecho inerte.

Las corrientes que se han de tratar, tales como corrientes de purga, pueden en general ser mezclas bituminosas consistentes, por ejemplo, en:

- sólidos (es decir componentes no solubles en tetrahidrofurano);
- especies metálicas (predominantemente sulfuros de Ni, V, Fe, Mo, Cr);
  - residuos carbonosos;

10

15

20

25

35

40

45

3

- líquidos (es decir componentes solubles en tetrahidrofurano);
- hidrocarburos (sustancialmente con un punto de ebullición mayor de 170 °C)
- asfaltenos
- especies orgánicas sulfurizadas
- especies orgánicas nitrogenadas

El fluidificante, cuya función es:

- reducir el contenido de asfaltenos asociados con la fase de torta por medio de una simple mezcla
- reducir la viscosidad de la corriente enviada para enriquecer los "sólidos" en la fase de torta,

está preferiblemente seleccionado de las corrientes disponibles en la planta que tienen un punto de fluidez menor de 150 °C, por ejemplo GOV (gasóleo de vacío) y ACL (aceite cíclico ligero).

La etapa de tratamiento primario, que se efectúa con el objetivo de:

- reducir el peso de los "líquidos" asociados con los "sólidos" en un factor de al menos 2
- mantener al menos un 80 % de los sólidos en la fase de torta,

puede efectuarse en una sola etapa o en varias etapas, preferiblemente entre 2 y 5.

Una ventaja del tratamiento de varias etapas es una reducción más marcada del contenido de asfaltenos e hidrocarburos con un punto de ebullición mayor de 300 °C en la fase de torta y una torta más fácil de transportar.

En el caso de una sola etapa de fluidificante, éste está preferiblemente en equicorriente con respecto a la corriente que se ha de tratar.

En el caso de varias etapas, el fluidificante está preferiblemente en contracorriente con respecto a la corriente que se ha de tratar, ya que, en todas las etapas, el sólido separado en la separación se envía a la etapa de tratamiento subsiguiente, el líquido separado en la separación se recicla, como fluidificante, a la etapa de tratamiento anterior.

Este tratamiento primario se efectúa en aparatos que permiten una separación por medio de tratamientos físicos basados en la diferencia de densidad/dimensiones líquido-sólido, tal como, en particular, filtros prensa, centrífugas y centrífugas decantadoras. El aparato preferido es una centrífuga decantadora.

25 En el caso de varias etapas, los aparatos pueden ser diferentes, siendo preferible no obstante elegir para la primera etapa una centrífuga decantadora.

La etapa de secado opcional está destinada a retirar por completo de la fase de torta la fracción de hidrocarburo que tiene un punto de ebullición menor de 300-350 °C.

Ésta se lleva a cabo preferiblemente moviendo la torta final bajo calor y en una atmósfera inerte, a temperaturas preferiblemente de hasta 350 °C, más preferiblemente de hasta 280 °C, y a presiones preferiblemente de 1 bar o bajo vacío hasta 0,05 bares, y en un posible fluidificante de gas inerte (por ejemplo nitrógeno).

Entre las ventajas de la operación de secado se halla la formación de un producto final que puede transportarse y almacenarse fácilmente.

La etapa de tratamiento térmico secundario se efectúa en condiciones de transporte de flujo tipo tapón o próximas a éstas. Como aparatos para efectuar este tratamiento resultan adecuados los hornos de tipo *Multiple Hearth Furnace* (MHF, horno con hogares múltiples).

El tratamiento consiste en las siguientes etapas, que pueden efectuarse en el mismo recipiente o en una sucesión de hornos:

- pirólisis
- 40 oxidación

La etapa de pirólisis sin llama permite retirar de la fase de torta las últimas trazas de hidrocarburos, mientras que los asfaltenos y los productos densos se descomponen y forman otro residuo carbonoso.

Esta etapa se efectúa en presencia de aire, vapor y gas natural o un gas equivalente, donde el aire se halla más preferiblemente en una cantidad subestequiométrica.

### ES 2 677 601 T3

Durante la pirólisis se añade un sólido inerte (por ejemplo sílice, aluminosilicatos, alúmina, alúmina modificada con sílice o tierras raras, óxidos de tierras raras) para facilitar el movimiento del sólido en el horno y la fase de oxidación subsiguiente; a continuación, este sólido es separado del producto final (por ejemplo mediante cribado) y finalmente reciclado.

5 Los hornos MHF se hacen funcionar con los dientes de los brazos de remoción de caldo sumergidos al menos parcialmente en el lecho inerte, preferiblemente al menos un 30 % con respecto a la altura del diente.

Trabajando de esta manera se controlan las dimensiones del residuo de pirólisis, impidiendo el crecimiento de aglomerados con dimensiones tales que bloqueen los pasos internos del horno.

La oxidación se lleva a cabo para reducir el residuo carbonoso hasta el contenido deseado (preferiblemente menos de un 10 % en peso). Durante la misma operación, la mayor parte de los sulfuros metálicos se convierten en los óxidos correspondientes.

Entre la etapa de pirólisis y la etapa de oxidación puede efectuarse opcionalmente una etapa de enfriamiento.

La etapa de pirólisis y la etapa de oxidación pueden efectuarse en más de un horno o en el mismo aparato: en el último caso, preferiblemente se efectúa también una etapa de arrastre por enfriamiento entre la etapa de pirólisis y la etapa de oxidación.

Esta etapa de arrastre por enfriamiento se efectúa para impedir la entrada de hidrocarburos procedentes de la pirólisis en la fase de oxidación, para impedir la entrada de oxígeno procedente de la oxidación en la fase de pirólisis y reducir la temperatura de los sólidos a valores dentro del intervalo de 450-600 °C, preferiblemente a valores dentro del intervalo de 500-630 °C. La operación se efectúa enviando vapor u otro gas inerte.

Si se utiliza un solo recipiente, es preferible prever la etapa en la que tiene lugar la pirólisis con un número de brazos de remoción de caldo mayor que el presente en las etapas en las que tiene lugar la oxidación.

En el caso de una sucesión de hornos, es preferible aumentar la velocidad de rotación del horno de pirólisis en comparación con la del horno de oxidación, con el fin de obtener un residuo de pirólisis que tenga dimensiones más homogéneas.

De nuevo en el caso de una sucesión de hornos, es posible introducir una etapa de separación de los polvos finos (<0,5 mm) de los aglomerados, antes de enviar el producto a la etapa de oxidación; los productos finos así recuperados pueden reciclarse a la etapa de pirólisis o a las etapas situadas aguas arriba, por ejemplo el secado.

A continuación se proporcionan algunas realizaciones de la presente invención con la ayuda de las figuras adjuntas, que sin embargo no deberían considerarse como limitativas del alcance de la invención misma.

30 En la figura 1 está esquematizado en general el procedimiento objeto de la presente invención.

15

45

50

La mezcla bituminosa (MB) se somete a un tratamiento primario (TP) en presencia de un fluidificante (F), separando así una corriente sustancialmente líquida (BL), el bitumen lavado (que se ha de reciclar a la unidad de hidrotratamiento), y un sólido (P), la torta, que preferiblemente se envía al secado (E) antes de ser sometido a un tratamiento térmico secundario (TS).

Los hidrocarburos con un punto de ebullición de menos de 300-350 °C (HC) se recuperan mediante secado y pueden reciclarse a la etapa de tratamiento primario (TP) y/o enviarse a la antorcha.

La torta, posiblemente secada (ES), se envía a la etapa de tratamiento térmico secundario (TS) efectuada en presencia de aire, vapor y gas natural o un gas equivalente (GN), de la que se obtienen cenizas inorgánicas (CI) que se han de someter a un tratamiento adicional.

40 En la figura 2 están esquematizados el tratamiento primario efectuado con una sola etapa y la posible etapa de secado subsiguiente.

La mezcla bituminosa (MB) se somete a un tratamiento primario (TP) en un equipo adecuado (por ejemplo una centrífuga decantadora (S)), después de mezclarla en un recipiente con agitación (D) adecuado con un fluidificante (F) en corriente paralela con respecto a la mezcla bituminosa, separándola en el separador (S) en un líquido (L), el producto clarificado, en el que pueden estar presentes pequeñas cantidades de sólidos, y en un sólido (P), la torta, que se envía a un secador (E) al que se alimentan también un gas inerte (I), por ejemplo nitrógeno, y un medio de calentamiento (R) (vapor, aceite térmico, etc.), con el fin de obtener una torta secada (T) y un producto evaporado (V).

En la figura 3 están esquematizados el tratamiento primario efectuado en varias etapas (2 etapas) y el posible secado subsiguiente.

La mezcla bituminosa (MB) se somete a una primera etapa de tratamiento primario (TP1) en un aparato adecuado (por ejemplo una centrífuga decantadora (S1)) con un fluidificante (F1) en contracorriente con respecto a la mezcla bituminosa, separándola en el separador (S1) en un líquido (L1), el producto clarificado final, y en un sólido (P1), la torta intermedia, que se envía a la segunda etapa de tratamiento primario (TP2) efectuada en otro aparato adecuado (por ejemplo una centrífuga decantadora (S2)), con un fluidificante (F2), de nuevo en contracorriente, separándola en un líquido (L2), el producto clarificado intermedio, que se recicla y se utiliza, posiblemente después de la adición de más fluidificante fresco, como el fluidificante (F1) de la primera etapa, y en un sólido (P2), la torta final, que se envía a un secador (E) al que se alimentan también un gas inerte (I), por ejemplo nitrógeno, y un medio de calentamiento (R) (vapor, aceite térmico, etc.), con el fin de obtener una torta secada (T) y un producto evaporado (V).

La figura 4 esquematiza el tratamiento térmico secundario efectuado en un solo recipiente.

5

10

La torta (T), posiblemente secada, se envía a un aparato (A) en el que se llevan a cabo las fases de pirólisis y de oxidación. Se alimenta conjuntamente al mismo aparato un sólido inerte.

La torta se somete en primer lugar a una pirólisis (X) en presencia de aire subestequiométrico, gas natural o un gas equivalente (GN) y vapor, a continuación a un arrastre por enfriamiento (AE) por medio de vapor y después a una oxidación (Y) por medio de aire superestequiométrico, gas natural o un gas equivalente y vapor.

El producto sólido que abandona el aparato se somete a una separación (SF) con el fin de separar de las cenizas inorgánicas (CI) los productos inertes (I), que se reciclan aguas arriba de la pirólisis.

Los gases que abandonan la sección de pirólisis, el gas de pirólisis (GP), (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, etc.), el vapor que abandona la sección de arrastre por enfriamiento (VS) y el gas que abandona la sección de oxidación (G), después de retirar las partículas reintroducidas (Z) en la oxidación y/o posiblemente recicladas (W) aguas arriba de la pirólisis, se someten a un tratamiento de efluente (EF) (por ejemplo poscombustión más retirada de SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub>).

La figura 5 esquematiza el tratamiento térmico secundario efectuado en dos recipientes.

La torta (T), posiblemente secada, se somete a una pirólisis en un horno de pirólisis (X) en presencia de aire subestequiométrico, gas natural o un gas equivalente (GN) y vapor y después a una oxidación (Y) en un segundo horno por medio de aire, gas natural o un gas equivalente y vapor.

La torta tratada que abandona el segundo horno se somete a una separación (S/F) con el fin de separar de las cenizas inorgánicas (CI) los productos inertes (I), que se reciclan aguas arriba de la pirólisis.

Los gases que abandonan la sección de pirólisis, el gas de pirólisis (GP), (H2, CH<sub>4</sub>, CO, etc.), y el gas que abandona la sección de oxidación (G), después de retirar las partículas reintroducidas (Z) en la oxidación y/o posiblemente recicladas (W) aguas arriba de la pirólisis, se someten a un tratamiento de efluente (EF) (por ejemplo poscombustión más retirada de SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub>).

#### **REIVINDICACIONES**

- 1. Un procedimiento para recuperar metales a partir de una corriente rica en hidrocarburos y residuos carbonosos por medio de una sección de tratamiento, **caracterizado por que** comprende las etapas siguientes:
- \* enviar dicha corriente a un tratamiento primario, efectuado en una o más etapas, en donde dicha corriente se trata en presencia de un fluidificante en un aparato, a una temperatura que oscila entre 80 y 180 °C, preferiblemente entre 100 y 160 °C, y se somete a una separación líquido/sólido con el fin de obtener un producto clarificado que consiste esencialmente en líquidos y una torta (torta de aceite);
- \* posiblemente someter la torta separada a un secado, con el fin de retirar de la torta el componente de hidrocarburo que tiene un punto de ebullición menor que una temperatura que oscila entre 300 y 350 °;
- 10 \* enviar la torta, posiblemente secada, a un tratamiento térmico secundario que comprende:

5

- \* una pirólisis sin llama de la torta efectuada entre 400 y 800 °C, en presencia de aire, vapor y gas natural o un gas equivalente, donde el aire se halla en una cantidad subestequiométrica, durante la cual se añade un sólido inerte:
- \* una oxidación del residuo de pirólisis efectuada en un entorno oxidante y a temperaturas que oscilan entre 400 y 800 °C, preferiblemente entre 500 y 700 °C, efectuando dicho tratamiento térmico secundario en uno o más hornos de tipo MHF, trabajando con los dientes de los brazos de remoción de caldo sumergidos al menos parcialmente en el lecho inerte.
  - 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el fluidificante está seleccionado entre GOV (gasóleo de vacío) y ACL (aceite cíclico ligero).
- 20 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el tratamiento primario se efectúa a una temperatura de 100 a 160 °C.
  - 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la etapa de tratamiento primario se efectúa en una sola etapa, en donde el fluidificante está en corriente paralela con respecto a la corriente que se ha de tratar.
- 5. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la etapa de tratamiento primario se efectúa en más etapas, en donde el fluidificante está en contracorriente con respecto a la corriente que se ha de tratar, enviándose en todas las etapas el sólido separado en la etapa de separación a la etapa de tratamiento subsiguiente, reciclándose el líquido separado en la separación, como fluidificante, a la etapa de tratamiento anterior.
  - 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el equipo adecuado de la etapa o de cualquiera de las etapas del tratamiento primario está seleccionado entre filtros prensa, centrífugas, centrífugas decantadoras.
- 30 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la única etapa o la primera etapa del tratamiento primario se efectúa en una centrífuga decantadora.
  - 8. El procedimiento según la reivindicación 5, en donde hay entre 2 y 5 etapas de tratamiento primario.
  - 9. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la pirólisis se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 500 y 670 °C.
- 35 10. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la pirólisis se efectúa en presencia de aire, vapor, gas natural o un gas equivalente, hallándose el aire en una cantidad subestequiométrica.
  - 11. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la oxidación se efectúa a una temperatura que oscila entre 500 y 700 °C.
- 12. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la oxidación se efectúa en presencia de aire, vapor y gas natural o un gas equivalente.
  - 13. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la etapa de pirólisis y la etapa de oxidación se llevan a cabo en el mismo equipo.
  - 14. El procedimiento según la reivindicación 2, en donde, entre la etapa de pirólisis y la etapa de oxidación, se efectúa también una etapa de arrastre por enfriamiento.
- 45 15. El procedimiento según la reivindicación 14, en donde el arrastre por enfriamiento se efectúa por medio de vapor.
  - 16. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde, entre la etapa de pirólisis y la etapa de oxidación, se lleva a cabo una etapa de enfriamiento.

## ES 2 677 601 T3

- 17. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el secado se lleva a cabo moviendo la torta bajo calor y en una atmósfera inerte, a temperaturas de hasta 350 °C y a presiones de 1 bar o bajo vacío hasta 0,05 bares.
- 18. El procedimiento según la reivindicación 17, en donde el secado se lleva a cabo también por medio de un fluidificante con gas inerte.
- 5 19. El procedimiento según la reivindicación 14, en donde el número de brazos de remoción de caldo de las etapas en las que tiene lugar la pirólisis es mayor que el número de brazos de remoción de caldo de las etapas en las que tiene lugar la oxidación.
  - 20. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde, en el caso de una sucesión de hornos, la velocidad de rotación de los hornos de pirólisis es mayor que la velocidad de rotación del horno de oxidación.
- 10 21. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la etapa de tratamiento térmico secundario se efectúa en uno o más hornos de tipo MHF, trabajando con los dientes de los brazos de remoción de caldo sumergidos al menos parcialmente en el lecho inerte.









