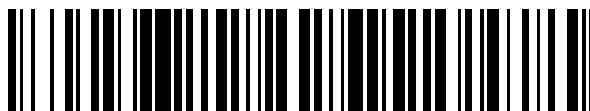


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 270**

51 Int. Cl.:

C04B 2/10 (2006.01)

C04B 7/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2017 E 17181584 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3293159**

54 Título: **Procedimiento de combustión de cal o cemento con gas de síntesis**

30 Prioridad:

09.09.2016 AT 508022016

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

13.02.2020

73 Titular/es:

**BAUMIT BETEILIGUNGEN GMBH (100.0%)
Wopfing 156
2754 Waldegg, AT**

72 Inventor/es:

**TISCH, MANFRED y
REIL, EBERHARD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 742 270 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

Procedimiento de combustión de cal o cemento con gas de síntesis

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para quemar cal o cemento, en el cual se genera y, dado el caso, se usa el gas de síntesis conjuntamente con combustibles fósiles para quemar la cal o cemento.

Estado de la técnica

10 Para operar hornos de cal y hornos tubulares giratorios de cemento cada vez con más frecuencia se emplean combustibles secundarios. Sin embargo, esto presupone que estos combustibles se preparan bien. Además, un valor del límite inferior del valor calorífico en conexión con el contenido de agua es decisivo para saber si el procedimiento puede operarse. Por debajo de un valor calorífico inferior los combustibles sólidos ya no se queman, sino que pasan a una combustión incompleta y el procedimiento ya no puede seguir operándose.

Por lo tanto, ya se ha propuesto generar un gas de alto valor calorífico a partir de combustibles secundarios. Luego, los gases pueden quemarse mejor que los combustibles sólidos incluso si tienen un calor calorífico pequeño.

15 Existe la llamada tecnología de carburador en operación con biomasa. Estos equipos generalmente son operados con trozos de leña.

Sin embargo, casi no hay intentos de convertir sustancias secundarias (desechos) en gas de síntesis y todavía menos intentos de aprovechar el gas de síntesis en hornos de combustión de cal o en hornos de combustión de cemento. Además, si bien los hornos de combustión de cal son operados con gas pobre/gas de síntesis, tales gases son referidos como corrientes de sustancia secundaria proveniente, por ejemplo, de la industria del acero.

20 La publicación WO2014/072583 divulga un procedimiento para la carburación de, por ejemplo, biomasa con gas que contiene oxígeno, el gas producto obtenible que contiene, además de hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono y también cantidades pequeñas de metano. El documento divulga además que el gas producto obtenible puede emplearse en la combustión en hornos de cemento o de cal.

Breve descripción de la invención

25 En el marco de la presente invención se ha encontrado que en los hornos de combustión de cal y de cemento es ventajoso si en el gas de síntesis la fracción de metano es de más de 12% en volumen, de preferencia más de 14% en volumen y la proporción en volumen de metano a monóxido de carbono es de al menos 6:10, de preferencia al menos 8:10.

30 En comparación con los carburadores habituales que son operados con trozos de leña, la fracción de monóxido de carbono y también la fracción de hidrógeno es reducida en beneficio de una fracción de metano más grande, de modo que en últimas aumenta no solamente la proporción de metano: monóxido de carbono, sino también la proporción de metano: hidrógeno.

35 Referido al volumen, el metano tiene un valor calorífico más alto que el hidrógeno, de modo que el valor calorífico en total es más alto. En un ensayo concreto resultó un valor calorífico de 16,3 MJ/Nm³, frente a lo cual, en los carburadores habituales, el valor calorífico se encuentra en 12 MJ/Nm³. La ventaja de una fracción de metano más alta reside, por una parte, en que se encuentra presente menos CO y, por otra parte, en que en caso de una fracción más alta de H₂, el gas en el quemador puede emplearse sólo con precauciones de seguridad adicionales. H₂ tiene una velocidad de ignición más alta y necesita, por lo tanto, precauciones particulares frente a retrocesos de la llama en los conductos de suministro. La densidad de energía más alta por m³ de entrada de gas tiene ventajas en el caso de la realización con varios quemadores (estado de la técnica en hornos de cal) debido al dimensionamiento más pequeño de los ductos tubulares.

40 Es de ventaja particular que un gas de síntesis de este tipo pueda generarse con menos combustibles de alta calidad. En calidad de combustible, pueden emplearse rechazos y/o trenzas de la industria de papel o fracciones con alto valor calorífico provenientes del tratamiento de desechos de poblados y empresas.

45 El problema en caso de combustibles secundarios reside en las impurezas que se vuelven a encontrar, eventualmente modificadas químicamente, en los gases de escape de los hornos de combustión y en el caso de rebasamiento de valores límites predefinidos prohíben su operación o hacen que se requieran etapas de purificación costosas que malogran el ahorro logrado por el uso de materias primas secundarias. Principalmente son problemáticos los compuestos de nitrógeno en el combustible ya que la fracción de nitrógeno en el combustible durante la carburación se transforma casi completamente en NH₃ el cual se oxida a óxidos de nitrógeno indeseados durante el procedimiento de combustión subsiguiente.

50

Para eliminar este problema se propone, según una característica preferida de la invención, que durante la carburación se lave el NH_3 resultante y se use para retirar los óxidos de nitrógeno resultantes durante la combustión de la cal o del cemento.

5 Lavando la fracción de NH_3 en el gas de producto con agua (absorción) o una mezcla de agua/ácido sulfúrico (quimiosorción) puede lograrse una eficiencia de purificación de más de 80%.

El amoniaco resultante no necesita desecharse, sino que puede usarse para el lavado de gas de escape después de la combustión. Los óxidos de nitrógeno reaccionan con el amoniaco para dar lugar a nitrógeno y agua, de modo que en el caso ideal no tienen que desecharse sustancias dañinas de ningún tipo y tampoco tienen que adquirirse catalizadores caros para eliminar los óxidos de nitrógeno.

10 Dado que la reacción de los óxidos de nitrógeno con amoniaco a concentraciones bajas de amoniaco es menos eficiente, según una forma preferida de realización de la invención se prevé que el líquido usado para lavar el NH_3 , agua de preferencia, se conduce en circuito hasta que se logra una concentración predefinida de NH_3 .

15 Si se hace circular el absorbente puede lograrse un enriquecimiento del material absorbido de 6-10% y, en últimas, pueden emplearse de manera eficiente en los procedimientos existentes para la calcinación como agente de desnitrificación (procedimiento SCR o SNCR).

Otro problema son los compuestos de cloro puesto que, durante la carburación, a partir de estos, se forma HCl que como consecuencia forma ácido clorhídrico con agua y, por lo tanto, contamina el ambiente.

20 Para enfrentar este problema, según otra configuración de la invención se prevé que el gas de síntesis se genere por medio de un lecho fluidificado que contiene piedra caliza y que el lecho fluidificado se agrega después a la materia prima de cemento. La piedra caliza en el lecho fluidificado reacciona con cloro para dar lugar a cloruro de calcio y, por lo tanto, puede utilizarse en la producción de cemento.

Descripción breve de las figuras del dibujo

25 Por medio del dibujo adjunto se explica más detalladamente la presente invención. La única figura muestra de manera esquemática una imagen de esquema de conexiones de una planta con la cual puede realizarse el procedimiento según la invención-

Descripción de los tipos de realización

30 Antes del empleo, el material es triturado a un tamaño de entrada de menos de 80 mm en un dispositivo de trituración 1. En el transcurso de la trituración se efectúa una reducción del contenido de agua de alrededor de 5-10% (aplicando un triturador de corriente transversal). A continuación, el material se introduce a un secador 2 que utiliza el calor residual del procedimiento de carburación. En concreto, el material se seca a 25% de contenido de agua. El secado se efectúa a temperaturas hasta de 110 °C.

35 El punto esencial de la planta es un carburador del lecho fluidificado-dos lechos. En la parte de carburación 3, el combustible sustitutivo secado y triturado es fluidificado y, con una deficiencia de nitrógeno a aproximadamente 850 °C e introduciendo vapor es carburador en un tiempo mínimo. El material del lecho (arena de olivino y piedra caliza) funge como portador de calor y proporciona una temperatura constante en el reactor.

40 De manera adicional a la parte de carburación 3, se presenta una parte de combustión 4 que está separada espacialmente y en la cual se genera el calor necesario para carburar. La transferencia de calor se efectúa conduciendo en circuito el material del lecho. En calidad de combustible para la parte de combustión 4 sirve el coque de pirólisis, el cual se deposita en la parte de carburación 3 sobre la superficie del material del lecho y conjuntamente con este es transportado a la parte de combustión 4. Para la combustión se introduce aire a la parte de combustión 4. La ventaja del procedimiento de dos etapas consiste en que el gas producto (CO , H_2 , CH_4 , CO_2) no es diluido por el nitrógeno del aire de combustión; es decir que el valor combustible por unidad de volumen es ostensiblemente más alto que en el caso de un procedimiento de una etapa. El gas de escape de la parte de combustión 4, a excepción de nitrógeno y de oxígeno no utilizado del aire de combustión, está compuesto de CO_2 y H_2O .

45 En la siguiente etapa, el gas producto resultante es refrigerado en un intercambiador de calor 5 y purificado. El calor disipado durante la refrigeración es utilizado para el secado del combustible sustitutivo suministrado húmedo en el secador 2. El aire residual del secador sale libre después de una purificación 14 del aire residual. El gas producto es desempolvado en una planta de desempolvado 6, y las fracciones de alquitrán que se condensan después del enfriamiento son lavadas en un lavador de alquitrán 7 con éster metílico de aceite de colza (RME). Las impurezas resultantes se introducen a la parte de combustión 4 y el agua condensada resultante en el lavador de alquitrán 7 del gas producto se introduce por medio de una separación de fases a un evaporador 13. Por lo tanto, el sistema no necesita agua de alimentación adicional en la operación estacionaria.

50 El gas de escape resultante durante la combustión en la parte de combustión 4 es enfriado en un refrigerador de gas de escape, una parte del calor residual se utiliza por medio de un sistema de desplazamiento de calor al evaporador

13 para generar vapor el cual se introduce a la parte de carburación 3 para el procedimiento de agua-vapor. Otra parte del calor residual se introduce a un pre-calentador de aire 11 el cual pre-calienta el aire necesario para la parte de combustión 4 y después se efectúa una purificación en una purificación de gas residual 12.

5 Durante la carburación la fracción de nitrógeno en el combustible es convertida casi completamente en NH_3 el cual se oxida a óxidos de nitrógeno no deseados en el subsiguiente procedimiento de combustión. Esto puede impedirse solamente por medio de otra etapa de purificación para el gas producto, más precisamente por medio de un lavador de amoníaco 8. Lavando la fracción de NH_3 en el gas producto con agua (absorción) o mezclas de agua/ácido sulfúrico (quimiosorción) puede lograrse una eficiencia de purificación superior a 80%. Si el absorbente se hace pasar en circuito, puede lograrse un enriquecimiento del material absorbido en 6-10% y, en últimas, puede emplearse en los procedimientos existentes para la calcinación en calidad de agentes de desnitrificación (procedimiento SCR o SNCR).

10 El gas producto o gas síntesis tiene que condensarse en un condensador 9 a una sobrepresión de al menos 1 bar para la aplicación posterior.

Como materia prima secundaria se emplean:

- fracciones con alto valor calorífico provenientes de la industria de papel (rechazos y trenzas)
- 15 • fracciones con alto valor calorífico provenientes del tratamiento de desechos de poblaciones y de industrias (combustibles con calidad asegurada)

La carburación de materiales que contienen hidrocarburos representa una posibilidad muy prometedora y sostenible para la generación eficiente de calor y energía, pero ante todo también para la producción de gas de síntesis (gas producto) para la industria.

20 Se usó un rechazo de la industria de papel con la siguiente composición:

Tabla 1

Elemento	En porcentaje en masa de sustancia seca
C	58,5
O	24,6
H	6,5
N	0,7
S	0,1
Cl	0,6
Contenido de cenizas	8,7
Hu (valor calorífico) en MJ/kg húmedo	17,247
Contenido de agua en % en peso	55%

En tal caso se obtuvo un gas de síntesis con la siguiente composición:

- Hidrógeno 35 % en volumen
- 25 Monóxido de carbono 14 % en volumen
- Dióxido de carbono 23 % en volumen
- Metano 16 % en volumen
- Nitrógeno 3 % en volumen

30 Con esta composición es posible una operación de un horno de cal con 100% de gas de síntesis. Una cementera aprobó la introducción del gas de síntesis para cubrir al 100 % la demanda de energía en el calcinador. Para la combustión primaria de un tubo giratorio son posibles tasas de sustitución hasta de 80%.

En este procedimiento especial, todas las sustancias residuales resultantes son reintroducidas en el procedimiento. Durante la purificación del gas no resultan desechos de aguas residuales; el gas producto se encuentra libre de nitrógeno y dióxido de nitrógeno. El carburador del lecho fluidificado-vapor opera de manera extraordinariamente confiable y uniforme (7.000-8.000 horas de operación por año), por lo cual también puede asegurarse un aprovisionamiento confiable.

5

En general, la composición del material de partida debe encontrarse en los siguientes intervalos:

Tabla 2

Elemento	Porcentaje en masa de sustancia seca
C	48-60
O	20-25
H	4-10
N	0,1-0,7
S	0,03 -0,1
Cl	0,4-1,5
Hu (valor calorífico) en MJ/kg	17-28

El gas producto resultante, la proporción de H₂:CH₄ debe encontrarse en el intervalo de 1,8-3,0.

10 Gracias a la fracción de metano incrementada por encima de 12% en volumen también puede lograrse un valor calorífico ostensiblemente mejor del gas producto. La elección dirigida del combustible sustitutivo en su composición, como también su consistencia permite una reacción de carburación óptima sin residuos de coque y una densidad de energía aprovechable al máximo. (Fracciones de alquitrán incrementadas conducirían a una densidad de energía más alta, aunque no permitirían una densificación del gas. Se requiere una purificación de alquitranes que, sin embargo, podrían aprovecharse nuevamente en la cámara de combustión).

15

Además, requiere una composición específica de la materia prima con respecto a las fracciones de N y S. En caso de valores incrementados, tiene que instalarse una purificación de gas de escape adicional de modo que pueda excluirse una contaminación del material que se está calcinando. Los valores no pueden exceder el ancho de banda antes citado.

20 La varianza incrementada de combustibles que van a emplearse (rechazos, trenzas, combustibles sustitutos de calidad garantizada, etc.) también permite una comercialización flexible. La composición elemental, el contenido de humedad y la geometría del combustible son decisivos.

25 Sólo gracias al desarrollo del contenido de humedad óptimo (20-25%, que puede lograrse gracias a pre-secado y una utilización de calor residual proveniente del procedimiento) y también a la geometría (estructura en 2D de menos de 80-100 mm) se hace posible una capacidad de empleo óptima de los materiales seleccionados como combustible en un carburador del lecho fluido con vapor, en combinación con un proceso de calcinación y la fabricación de cemento sin pulverizar.

30 El cloruro introducido con frecuencia de manera adicional en el combustible conduce durante la carburación a la formación de cloruro de hidrógeno. Esto a su vez causa daños por corrosión en la planta. Gracias a la composición óptima del lecho de capa fluidificada (arena de olivino y piedra caliza), debe hacerse posible la integración de cloro al material del lecho. En el caso ideal, el cloro se descarga en forma de cloruro de calcio y puede introducirse con el olivino y la cal residual quemada, por ejemplo, en la cementera, para un reciclaje.

35 Por último, la composición óptima del gas producto, una pequeña fracción de alquitranes, una alta temperatura y una óptima presión como condiciones importantes para el uso del gas producto en una planta industrial pueden verse como un reemplazo óptimo del combustible fósiles. El gas producto se elimina de manera discontinua por parte del cliente (por ejemplo, horno de cal), por lo cual se requiere una regulación de pH del gas. La fracción de carbono piogénico en el material empleado encuentra en 45-55%, por lo cual se logra un ahorro de carbono fósil hasta de 50%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para quemar cal o cemento en el cual se genera gas de síntesis y, dado el caso, se usa junto con combustibles fósiles para quemar el cal o cemento, caracterizado porque en el gas de síntesis la fracción de metano es de más de 12% en volumen, de preferencia más de 14% en volumen, y porque la proporción en volumen de metano a monóxido de carbono es de al menos 6:10, de preferencia al menos 8:10.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de combustible se emplean rechazos y/o trenzas provenientes de la industria papelera.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de combustible se emplean fracciones con altos valores caloríficos provenientes del tratamiento de desechos de poblaciones e industrias.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se lava el NH_3 resultante durante la carburación y se usa para la eliminación de los óxidos de nitrógeno resultantes durante la combustión de la cal o cemento
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el líquido usado para lavar el NH_3 , preferentemente agua, se hace pasar en circuito hasta que se alcanza una concentración pre definida de NH_3 .
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el gas de síntesis es generado por medio de un lecho fluidificado que contiene piedra caliza y porque el lecho fluidificado se agrega luego a la materia prima de cemento.

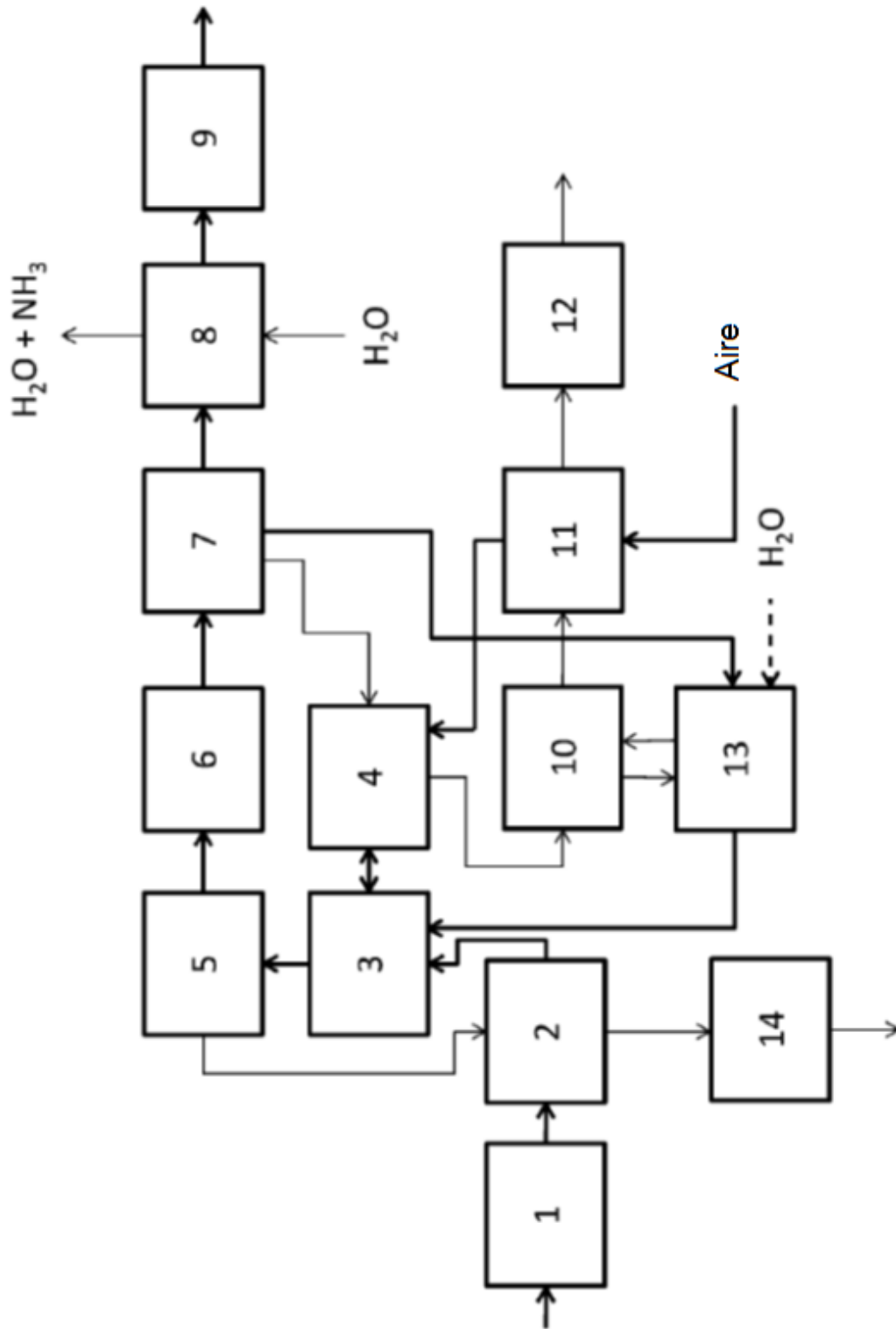


Fig. 1