

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 598**

51 Int. Cl.:

C10L 3/08 (2006.01)

C10L 5/40 (2006.01)

C10B 7/10 (2006.01)

C10B 53/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2017 PCT/NL2017/050049**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.08.2017 WO17131517**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2017 E 17704318 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3408359**

54 Título: **Método de producción de combustible gaseoso**

30 Prioridad:

28.01.2016 NL 2016172
22.07.2016 NL 2017212

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.09.2020

73 Titular/es:

NEXT RENEWABLE GROUP B.V. (100.0%)
6 Westplein
3016 BM Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

MORANG, JAN ANTOON CORNELIS y
VISSER, LEO

74 Agente/Representante:

MANRESA MEDINA, José Manuel

ES 2 781 598 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de producción de combustible gaseoso

5 La presente invención se refiere a un método de producción de combustible gaseoso, un material de partida para uso en dicho método de producción que comprende una composición de partículas de flujo libre de combustible secundario, y un invernadero.

10 En general, existe la necesidad de economías sustentables. Esto se aplica al consumo de recursos naturales, la producción de energía, el procesamiento de los residuos, y similares. Se sabe que se producen vectores de energía, en particular los combustibles gaseosos y/o aceitosos obtenidos a partir de biomasa, pero también a partir de combustibles secundarios. En la producción de vectores de energía gaseosos a partir de combustibles secundarios, la composición del gas producido y su valor calórico son parámetros importantes, y, en general se busca que sean similares a los del gas natural. Por una parte, esto permite la inyección del gas producido a las redes de distribución de gas ya existentes. Por otra parte, permite quemar el combustible directamente en equipos que operan a gas natural sin que se requieran modificaciones importantes. Asimismo, el rendimiento se considera un factor de importancia.

15 Por ejemplo, del documento US 2014/0284198 A1 surge una instalación para la pirólisis de sólidos divididos, tales como residuos plásticos, gomas o elastómeros; dicha instalación comprende un dispositivo de pretratamiento para preparar los sólidos divididos para permitir la pirólisis en un reactor de pirólisis de uso posterior. Este reactor de pirólisis está conectado de manera estanca al dispositivo de pretratamiento. El reactor está provisto de un elemento de transferencia que está hecho de un material asociado con medios de calentamiento mediante el efecto Joule. En el dispositivo de pretratamiento los sólidos divididos son sometidos a licuefacción y de ese modo llevan los sólidos a un estado líquido, y se pirolizan para obtener aceites pirolíticos y gas de pirólisis. Se dice allí que los sólidos divididos por licuefacción son capaces de producir aceites pirolíticos particulares por re-condensación del gas cuando los sólidos se pirolizan a 400-600 °C. Dichos aceites pueden ser reciclados. Se obtiene un gas de pirólisis que contiene componentes industrialmente útiles como metano, hidrógeno y acetileno cuando se pirolizan los sólidos a temperaturas en el rango de 600-900 ° C. En un ejemplo de tratamiento de residuos de polietileno de muy alta densidad utilizando una temperatura de pirólisis en el núcleo del reactor de pirólisis de 600 ° C, se logra una relación de gas de más del 75% con un contenido de metano de más del 40%. Se dice que estos resultados son espectaculares en términos del contenido de metano en el gas de pirólisis. Por pirolisis se entiende un tratamiento térmico que se efectúa en ausencia de oxígeno, es decir, con un contenido de oxígeno que se mantiene por debajo de aproximadamente el 5% de acuerdo con el documento US2012/0043194 A1, al que hace referencia el documento US 2014/0284198 A1 respecto de la pirolisis y del reactor de pirólisis. También se afirma que, a mayor temperatura de pirolisis, mayor será la proporción de gas.

20 El documento US7188571 B2 describe un método para procesar material polimérico con contenido de carbono, en donde el material polimérico con contenido de carbono se introduce en la retorta de un grupo de retortas. La retorta está dispuesta al menos parcialmente dentro de la cámara de combustión y contiene un medio de transferencia del calor inerte y un medio de agitación. La cámara de combustión está provista con un medio de calentamiento para calentar indirectamente la retorta. El material polimérico con contenido de carbono se calienta mediante el medio de transferencia de calor inerte para producir al menos parcialmente una descomposición parcial. El material polimérico con contenido de carbón procesado se elimina de la retorta. La invención en general apunta a mejorar el rendimiento de metano a partir de la descomposición térmica de material plástico, mejorando así la calidad y/o el valor del combustible gaseoso crudo producido. Un objeto de la invención es proporcionar un método para producir un combustible gaseoso similar al gas natural holandés respecto de su composición y valor calorífico a partir de combustibles secundarios de alto rendimiento.

25 En un primer aspecto, la invención proporciona un método para producir un combustible gaseoso a partir de combustible secundario, que comprende los pasos de

- proporcionar un material de partida, que comprende una composición de partículas de flujo libre de combustible secundario, en donde el combustible secundario es un producto clasificado según la norma europea EN 15359, en donde las partículas tienen un tamaño de partícula de hasta 20 mm, preferentemente ≤ 15 mm, como ser de aproximadamente 10 mm o menos, la composición tiene una densidad de más de 500 kg/m³ y un contenido de humedad de menos de 2% en peso y un valor calorífico neto de más de 35 MJ/kg,
- descomponer térmicamente el material de partida mediante calentamiento por contacto directo a una temperatura en el rango de 550-800 °C bajo condiciones de presión atmosférica en una atmósfera anaerobia.
- recoger el combustible gaseoso producido.

30 En este aspecto, el término "combustible secundario" define un producto que se clasifica según la norma europea EN

15359, convenientemente en las clases 1 respecto de las propiedades de valor calorífico neto (≥ 25 MJ/kg (como se recibió)), cloro (≤ 0.2 %) y mercurio (mediana: ≤ 0.02 mg/MJ (como se recibió); percentil 80: ≤ 0.04 mg/MJ (como se recibió)) en contenido y no ha llegado a lo que se conoce como el status de "fin de la condición de residuo" de acuerdo con la Directiva 2008/98/EC, Art. 6.

5 Al parecer, una composición que comprende partículas de combustible secundario que adicionalmente tienen el tamaño específico y la densidad y la sequedad que se definen en el párrafo anterior permite producir un combustible gaseoso en un modo económico, mediante la descomposición térmica a través de calentamiento por contacto directo, en particular la gasificación en presencia de un modo económico mediante la descomposición térmica a través del
 10 calentamiento por contacto directo, en particular la gasificación en presencia de una atmósfera anaerobia, en condiciones atmosféricas predominantes respecto de la presión de temperatura elevada de acuerdo con el método de la invención. En particular, ha sido posible lograr un rendimiento en gas de más de 80 % vol. con un contenido de metano de más de 70 % vol., aún más de 80 % vol. La composición comprende un material granular que está compuesto por partículas, preferentemente aquellas que se consideran termoplásticos no reciclables que, de otra
 15 manera, se incineran en un incinerador adecuado en, por ejemplo, la industria del cemento, o bien se desechan en vertederos de residuos. En general, la composición de acuerdo con la invención comprende cualquier componente no reciclable, incluyendo polialquenos, policarbonato, poliamida y poliéster, de los cuales se prefieren los polialquenos basados en alquenos más bajos (C₁-C₄), en particular polietilenos y polipropilenos.

20 El tamaño de la partícula puede alcanzar hasta 20 mm, preferentemente ≤ 15 mm. Convenientemente, las partículas tienen un tamaño máximo de aproximadamente 10 mm en razón de las limitaciones al transporte en el proceso. La densidad de las mismas es de por lo menos 500 kg/m³ en razón de las restricciones de capacidad del reactor. El contenido de humedad debería ser inferior al 2%, ya que de otro modo el reactor se utiliza como un vaporizador en lugar de proporcionar soporte a la cinética de la reacción.

25 Las partículas del combustible secundario, según se definen en los párrafos anteriores, preferentemente satisfacen más condiciones, que el contenido de compuestos con contenido halógeno, en particular compuestos de cloro o fluoruro sea mínimo, en particular, están completamente ausentes (% en peso = 0). Preferentemente hay ausencia de metales pesados también. Ventajosamente, si hay alguna presencia de Hg y Cd, lo es en una cantidad inferior a 1 mg Hg/kg y menos de 2 mg Cd/kg, respectivamente. La ausencia de estas contaminaciones y/o impurezas asegura la
 30 producción de un combustible gaseoso limpio, que puede además quemarse en un quemador de gas convencional, o en un horno.

35 Un material plástico de partida preferido tiene la siguiente composición química:

Agua	% en peso	≤ 2
Cont. de cenizas	% en peso	≤ 20
S	% en peso	≤ 0.16
Cl	% en peso	≤ 0.1
F	% en peso	≤ 0.1

45 Metales pesados:

d	mg/kg	≤ 4
l	mg/kg	≤ 4
g	mg/kg	≤ 0.6
s	mg/kg	≤ 5
o	mg/kg	≤ 6
i	mg/kg	≤ 80
e	mg/kg	≤ 10
b	mg/kg	≤ 100
b	mg/kg	≤ 190
r	mg/kg	≤ 125
u	mg/kg	≤ 350
n	mg/kg	≤ 250
'	mg/kg	≤ 10
n	mg/kg	≤ 30
n	mg/kg	≤ 1000
e	mg/kg	≤ 2

El resto es plástico y tiene un tamaño de partícula máximo de 20 mm, una densidad de 500-600 kg/m³, un valor de calentamiento más bajo (*lower heating value*: LHV) de 35.41 MJ/kg, media LHV de > 38.35 MJ/kg.

5 El material de partida puede prepararse a partir de una materia prima primaria de plásticos no reciclables, ventajosamente termoplásticos no reciclables, utilizando un aglomerador. Entre otros, la película plástica, la fibra, el filamento y la espuma pueden fácilmente convertirse en una composición granular de flujo libre de acuerdo con la invención. Los materiales compuestos son otra fuente adecuada de materia prima para la composición según la invención.

10 En el proceso de acuerdo con la invención, la composición granular antes descrita es sometida a descomposición térmica (gasificación directa) a una temperatura en el rango de 550-800 °C y a una presión atmosférica en presencia de un ambiente anaerobio. Contrariamente a los procesos a alta presión y alta temperatura conocidos, como la pirólisis, el método de gasificación directa de acuerdo con la invención se realiza en condiciones atmosféricas predominantes.

15 A temperaturas por debajo de este rango de temperatura, la eficiencia de conversión es baja y el rendimiento en términos de metano no es satisfactorio. A temperaturas por encima del límite de temperatura, no se logran mejoras respecto de la composición y el rendimiento. El método no necesita del uso de recipientes de presión especialmente diseñados y similares como reactor(es). La atmósfera anaerobia en el contexto de esta aplicación significa 3 % vol. O₂ o inferior. Preferentemente el contenido de O₂ es a lo sumo 2.5 % vol.

20 Normalmente el proceso de acuerdo con la invención produce un combustible gaseoso que tiene la siguiente composición (% vol.)

CO	0-4.5
CO ₂	2.0-11.0
CH ₄	70-90
C _n H _n	2-16
H ₂	0-5.0
O ₂	0-0.5
Otros, princip. N ₂	0-0.1
Cloro	< 1 mg/kg
Flúor	< 1 mg/kg
Densidad	0.8-1.1 kg/m ³
Valor calorífico bruto	30.0-40.0
Valor calorífico neto	32.0-42.0

25

El proceso de acuerdo con la invención se realiza mediante calentamiento por contacto directo, preferentemente en un reactor, como se describe en el documento WO 9939549 A1. Básicamente, dicho reactor comprende por lo menos un elemento de transferencia que tiene un eje longitudinal y una parte helicoidal montada para rotar alrededor de su propio eje longitudinal dentro de un compartimiento del reactor que se extiende desde la entrada del reactor hasta la salida del mismo. El elemento de transferencia es accionado por un motor adecuado. Al menos la parte de la hélice del elemento de transferencia está constituida en su mayor parte por un material eléctricamente conductivo y el elemento de transferencia tiene un medio de conexión a una fuente de energía eléctrica, de modo que en sí mismo constituye el medio de calentamiento.

Surge que el uso de este calentamiento directo para la gasificación de la composición de acuerdo con la invención permite producir combustible gaseoso que tiene un contenido de metano que es considerablemente mayor que el gas de pirólisis que se produce según el documento US 2014/0284198 A1.

El combustible gaseoso es adecuado para ser quemado posteriormente en una cámara de combustión y similar, en cuyo caso el combustible gaseoso producido de ese modo es alimentado a una planta de cogeneración (*combined heat and power plant* (CHP)), en donde el combustible gaseoso se convierte en calor, electricidad y dióxido de carbono. A su vez dicho calor, electricidad y dióxido de carbono podrían ser consumidos en un invernadero.

La invención además se ilustra mediante la única figura que muestra un modo de realización del proceso de acuerdo con la invención, como así también un invernadero, que no es objeto de la presente invención.

En la Fig. 1, una unidad de aglomeración para producir una composición de acuerdo con la invención se indica mediante el número de referencia 10. En este aglomerador, el material del combustible secundario de residuos se sintetiza o plastifica mediante fricción y se presiona a través de una matriz cilíndrica. El material que sale de la matriz en la periferia exterior de la misma se corta con cuchillos que rotan alrededor de la matriz. El material que ha sido cortado de ese modo se alimenta a un granulador de fusión caliente, en donde los cuchillos cooperan adicionalmente para reducir el tamaño del material. Luego el material se hace pasar a través de un filtro en donde el tamaño de las aberturas del filtro determina las dimensiones del granulado. El polvo y similar puede ser fácilmente separado mediante otro filtrado, por ejemplo, utilizando un separador ciclónico y reciclando de nuevo. Si fuera necesario, el material granular producido puede ser enfriado. Opcionalmente, después de almacenarse temporariamente en un contenedor 11, la composición de partículas de flujo libre del combustible secundario se alimenta mediante la tolva 12 como material de partida a un reactor 20 por la entrada 22 del mismo. El reactor 20 comprende un alojamiento cilíndrico 24. En el alojamiento, hay dispuesto un transportador de tornillo helicoidal 26, del cual la parte de la hélice 28 está hecha de material eléctricamente conductivo. En un extremo del alojamiento 24 hay dispuesto un motor 30 para accionar el transportador helicoidal sinfín 26. El alojamiento 24 tiene una salida superior del gas 34 en el extremo opuesto al extremo en donde está dispuesta la entrada 22 y una salida inferior 36 para los residuos de las partículas tratadas. El residuo se enfría en el refrigerador 35. En este modo de realización, la salida superior del gas 34 está conectada a un condensador 38 para condensar la fracción del líquido (aceite) del gas producido. Esta fracción puede ser recogida en 40 y, por ejemplo, ser usada después del tratamiento en un separador de aceite/agua 42 como combustible diésel en un generador de motor diésel 44 que produce electricidad, por ejemplo, puede ser usado para el reactor 20 y/o para cualquier otro equipo, por ejemplo, en la planta. Normalmente, el diésel producido de esa manera comprende hidrocarburos (98-99.5 % en peso), el resto es principalmente agua y tiene un valor calorífico neto de alrededor de 39 MJ/kg (38.5-42.0 MJ/kg). Opcionalmente, la fracción de gas no condensada después de la separación de sólidos en el ciclón 45 se purifica adicionalmente, por ejemplo, en el filtro con carbono activo 46 y/o filtro de CaCO₃ 48. Los sólidos del ciclón 45 pueden combinarse con los sólidos producidos por el refrigerador 35. El gas producido de esta manera puede ser usado como un combustible en un motor de cogeneración (calor y potencia) 50, como se ilustra. Otra opción es el almacenaje temporario en un contenedor de almacenamiento adecuado 52. El motor de cogeneración combinado 50 produce un gas CO₂ que contiene gas de escape, que puede ser usado para condicionar el clima en el invernadero 54. La electricidad generada por el motor 50 también puede ser usada en el invernadero 54, por ejemplo, para la iluminación 55, como se ilustra. El calor producido en el motor 50 también puede usarse, por ejemplo, por intercambio de calor en el termo intercambiador 56 con un líquido de intercambio de calor que fluye en un sistema de calentamiento 58 que comprende un bucle cerrado para este fluido, cuyo bucle pasa por lo menos parcialmente a través del invernadero 54. También se alimenta CO₂ al invernadero 54 para condicionar la atmósfera interna del mismo. El gas de escape excedente puede descargarse en la atmósfera mediante el escape 59, preferentemente después de refrigerarse en el intercambiador de calor 68 con el líquido de intercambio de calor pasando por el sistema de calentamiento 58. Si el generador de motor diésel 44 lo permite y si es necesario, puede asimismo alimentarse el gas producido a este dispositivo.

En un ejemplo, se preparó material de partida para combustible secundario de plástico en un aglomerador. Los datos característicos del mismo comprendían un tamaño de partícula de alrededor de 10 mm, un LHV (BG SBS 10/2013;L) de 36360 kJ/kg, un contenido de cloro (DIN 51727;L) < 0.1 % en peso y contenido de Hg (DIN EN 1483;L) < 0.1 % en

peso.

El análisis químico detallado (entre otros, de acuerdo con la norma DIN 51727; L y la norma DIN EN ISO 17294-2; L) ofrecieron los siguientes datos.

5

Contenido de cenizas	0.62 % en peso
Azufre (total)	< 0.1
Flúor (total)	< 0.1
Cloro (total)	< 0.1
Sb	104 mg/kg
As	< 1
Pb	1.1
Cd	<0.1
Cr (total)	2.9
Co	<1
Cu	1.9
Mn	39.1
Hg	< 0.1
Tl	<0.4
Sn	<1

El aglomerado fue sometido a descomposición térmica en el reactor de descomposición térmica 20 según se lo describió antes haciendo referencia a la Fig. 1 en presencia de una atmósfera anaerobia en condiciones atmosféricas respecto de la presión, a varias temperaturas. El Cuadro 1 siguiente muestra los resultados del gas que se obtuvo de esta manera en términos de la composición, con referencia a los principales componentes y su rendimiento.

10

Tabla 1. Datos del analisis del gas (en %)

15

Componente (%)	Temperatura (°C)			
	650	700	750	800
CO	3.24	2.98	1.71	1.69
CO2	5.17	6.38	3.73	2.47
CH4	76.7	74.8	78.6	82.4
CnHn	14.8	15.2	15.9	13.4
H2	0.00	0.00	0.00	0.00
O2	0.06	0.56	0.01	0.00
LHV (MJ/m3)	37.5	37.03	38.7	38.4
LHV= Valor Calorífico Neto				

20

25

30

Como es evidente, se alcanza un rendimiento de CH4 superior al 70% a todas las temperaturas.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un combustible gaseoso a partir de combustible secundario, que comprende los pasos de

- 5 - proporcionar un material de partida, que comprende una composición de partículas de flujo libre de combustible secundario, en donde el combustible secundario es un producto clasificado según la norma europea EN 15359, en donde las partículas tienen un tamaño de partícula de hasta 20 mm, la composición tiene una densidad de más de 500 kg/m³ y un contenido de humedad de menos de 2% en peso y un valor calorífico neto de más de 35 MJ/kg,
- 10 - descomponer térmicamente el material de partida mediante calentamiento por contacto directo a una temperatura en el rango de 550-800 °C bajo condiciones de presión atmosférica en una atmósfera anaerobia.
- recoger el combustible gaseoso producido.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el combustible secundario es un producto que se clasifica según la norma EN 15359 en la clase 1 respecto de las propiedades del valor calorífico neto (≥ 25 MJ/kg (como se recibió)), cloro (≤ 0.2 %) y mercurio (mediana: ≤ 0.02 mg/MJ (como se recibió); percentil 80: ≤ 0.04 mg/MJ (como se recibió)) en contenido y no ha llegado a lo que se conoce como el status de "fin de la condición de residuo" de acuerdo con la Directiva 2008/98/EC, Art. 6.

3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se realiza el calentamiento por contacto directo en un reactor (20) que comprende un alojamiento del reactor (24) que tiene una entrada al reactor (22) y una salida del reactor (34; 36), en donde el material de partida pasa desde la entrada del reactor (22) a la salida del reactor (36) por medio de por lo menos un elemento accionado combinado de transferencia y calentamiento por al menos un elemento combinado de transferencia y calentamiento combinado (26) que tiene un eje longitudinal y una porción helicoidal (28) montados como para girar alrededor de su propio eje longitudinal dentro del alojamiento del reactor (20), cuyo elemento está constituido por material eléctricamente conductivo, conectado a una fuente de energía (30), en donde el material de partida se calienta por contacto directo con por lo menos la parte helicoidal (28) del elemento de transferencia (26).

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de partida es un material de partida plástico que tiene una composición química:

35	Agua	% en peso	≤ 2
	Cont. de cenizas	% en peso	≤ 20
	S	% en peso	≤ 0.16
	Cl	% en peso	≤ 0.1
40	F	% en peso	≤ 0.1

Metales pesados:

Cd	mg/kg	≤ 4
Tl	mg/kg	≤ 4
Hg	mg/kg	≤ 0.6
As	mg/kg	≤ 5
Co	mg/kg	≤ 6
Ni	mg/kg	≤ 80
Se	mg/kg	≤ 10
Sb	mg/kg	≤ 100
Pb	mg/kg	≤ 190
Cr	mg/kg	≤ 125
Cu	mg/kg	≤ 350
Mn	mg/kg	≤ 250
V	mg/kg	≤ 10
Sn	mg/kg	≤ 30

ES 2 781 598 T3

Zn	mg/kg	≤ 1000
Be	mg/kg	≤ 2

el resto es plástico y tiene un tamaño de partícula máximo de 20 mm, una densidad de 500-600 kg/m³, un valor de calentamiento más bajo (*lower heating value*: LHV) de 35.41 MJ/kg, media LHV de > 38.35 MJ/kg.

- 5 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el combustible gaseoso producido tiene una composición (% en volumen)

CO	0-4.5
CO ₂	2.0-11.0
CH ₄	70-90
C _n H _n	2-16
H ₂	0-5.0
O ₂	0-0.5
Otros, princip. N ₂	0-0.1
Cloro	< 1 mg/kg
Flúor	< 1 mg/kg
Densidad	0.8-1.1 kg/m ³
Valor calorífico bruto	30.0-40.0
Valor calorífico neto	32.0-42.0

- 10 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el combustible gaseoso producido se alimenta a una planta combinada de calefacción y energía (50), en el que el combustible gaseoso se consume para generar calor, electricidad y gases de escape que comprenden dióxido de carbono
- 15 7. Método según la reivindicación 6, que comprende además la etapa de proporcionar la electricidad, el calor y el dióxido de carbono generados a un invernadero (54) para cultivar plantas, flores, cultivos y similares.

