

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 113**

51 Int. Cl.:

C10L 9/08 (2006.01)

C10L 5/44 (2006.01)

C10B 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2017 E 17156932 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3363881**

54 Título: **Procedimiento para llevar a cabo una reacción de carbonización hidrotermal**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.12.2020

73 Titular/es:
**HTCYCLE AG (100.0%)
Libnower Landstraße 1
17390 Murchin, DE**

72 Inventor/es:
KUSCHE, STEPAN NICOLJA

74 Agente/Representante:
VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester

ES 2 797 113 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 para llevar a cabo una reacción de carbonización hidrotermal

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo una reacción de carbonización hidrotermal, en la que se suministra biomasa a un tanque de reacción, y las condiciones de reacción con respecto a la presión y la temperatura necesarias para llevar a cabo una reacción de carbonización hidrotermal se proporcionan mediante la introducción de vapor y se mantienen durante un período de reacción.

10 Tales procedimientos ya son ampliamente conocidos en la técnica anterior, por ejemplo, del documento de patente DE 10 2011 001 954 A1. Este documento de patente establece que, mientras se lleva a cabo la carbonización hidrotermal, la biomasa y el vapor suministrado a dicha biomasa se mezclan con el fin de proporcionar una gran superficie de reacción y, por lo tanto, una gran superficie de contacto para la presión y el calor debido a la mezcla. Se ha demostrado que, como resultado, se produce una reacción de carbonización que comienza notablemente más rápido y se lleva a cabo de manera más uniforme.

15 La base de la reacción de carbonización hidrotermal es la biomasa suministrada que generalmente contiene lignina en la que está unida la celulosa provista para la carbonización. Al comienzo del proceso de HTC (proceso de carbonización hidrotermal), primero se lleva a cabo la hidrólisis, por medio de la cual la celulosa se convierte en glucosa. La glucosa se disuelve aquí en el agua de proceso. La hidrólisis solo toma un corto tiempo en el proceso, aproximadamente uno o dos minutos. Después de la hidrólisis de la celulosa y su conversión en glucosa, se produce la reacción de carbonización real.

20 Como se describe en el caso especial del documento de patente mencionado anteriormente, la reacción de carbonización real se acelera allí ya que se produce una mezcla de la biomasa. Esto asegura que las condiciones de reacción necesarias, es decir, una presión de aproximadamente 2500 kPa (25 bar) y una temperatura de aproximadamente 230 °C están disponibles de la manera más uniforme posible para todo el material que se va a procesar.

25 Después de la carbonización real, la denominada condensación se produce prácticamente como el último paso significativo, en el que los constituyentes de carbono solubles en agua se combinan para formar moléculas más grandes. Como resultado, se forma el carbono HTC. Una medición de la proporción sólida en la mezcla de biomasa, la llamada suspensión, es el residuo seco. Esto se define como la proporción de materia seca en toda la masa de un lodo.

30 En la última etapa del procedimiento, el biocarbón resultante se separa del agua de proceso resultante de manera similar, de modo que el residuo seco se pueda eliminar como biocarbón y el agua de proceso se suministre para otro uso o se reutilice para la reacción. En este caso, generalmente se debe considerar que una cierta proporción de carbono permanece en el agua de proceso.

35 También se debe considerar que un tiempo de residencia relativamente largo en el tanque de reacción, que permite un gran rendimiento de biocarbón, conduce lógicamente a una menor capacidad del tanque de reacción, de modo que el tiempo de residencia más corto posible sería útil en este caso en el sentido de una solución económica.

40 El objeto de la presente invención es, en el contexto de estas consideraciones, proponer un procedimiento para llevar a cabo una reacción de carbonización hidrotermal que permita una reducción notable en el tiempo de residencia de la suspensión en el tanque de reacción y que también implique un mayor rendimiento de biocarbón y, por lo tanto, una mayor eliminación del agua de proceso.

45 Esto se consigue mediante un procedimiento de acuerdo con las características de la reivindicación 1. Otras configuraciones apropiadas de dicho procedimiento pueden deducirse a partir de las siguientes reivindicaciones dependientes.

50 De acuerdo con la invención, similar al enfoque en la técnica anterior, una reacción de carbonización hidrotermal se produce en un tanque de reacción en el que se combinan biomasa y vapor de agua. Bajo presión y temperatura elevada, la biomasa se carboniza y forma un residuo seco aquí como resultado que se puede obtener del lodo separándolo del agua de proceso que se genera.

55 Sin embargo, se ha demostrado que la proporción de carbono insoluble en agua, que puede separarse de la suspensión o del agua de proceso, no es constante y tampoco funciona de manera monótonamente creciente. De hecho, inicialmente por un momento está presente la materia seca de la biomasa agregada que, sin embargo, primero debe dividirse y carbonizarse. El residuo seco disminuye notablemente cuando comienza la reacción de carbonización ya que la biomasa original está dividida. Con la condensación de puesta en marcha, el efecto, sin embargo, se invierte nuevamente y el residuo seco aumenta nuevamente, en el que el biocarbón deseado ahora

está contenido como un flujo másico en la suspensión. Sin embargo, en un punto, el biocarbón comienza a desintegrarse nuevamente y el residuo seco disminuye notablemente nuevamente para luego permanecer más o menos constante en el caso de una extensión notable del procedimiento.

5 Por lo tanto, con el fin de obtener el mayor rendimiento posible de residuo seco del biocarbón, debe buscarse el tiempo en el que el residuo seco alcanza su máximo. Sin embargo, esto es problemático ya que el residuo seco no puede determinarse fácilmente como un valor durante la operación en curso. Aunque se puede determinar un tiempo ideal para ciertos materiales por series de pruebas, los biomateriales que se pueden suministrar varían tanto que las series de pruebas requeridas representarían un esfuerzo poco económico. Esto particularmente
10 porque incluso los mismos materiales de diferentes lotes ya pueden tener valores completamente diferentes.

Sin embargo, se ha demostrado que la variación en el pH de la suspensión a lo largo del tiempo en el tanque de reacción tiene un máximo aproximado al mismo tiempo que la variación en el residuo seco. Sin embargo, en
15 contraste con el residuo seco, el pH también se puede medir durante la reacción de carbonización en curso, de modo que se puede generar una señal de interrupción para la reacción prácticamente en tiempo real en un momento en que el residuo seco es mayor en la suspensión y, por lo tanto, los rendimientos son más altos. Por lo tanto, de acuerdo con la invención, la variación en el residuo seco ni siquiera tiene que monitorizarse, sino más bien la variación en el pH a lo largo del tiempo. Tan pronto como se determina durante la reacción de carbonización que se ha excedido un máximo del pH, la reacción se interrumpe. La suspensión que luego se
20 eliminará del tanque de reacción tiene el mayor residuo seco posible.

Específicamente, esto se puede lograr mediante la variación en el pH de la suspensión a lo largo del tiempo que se registra en ciertos momentos y se almacena en una base de datos, y los valores medidos se comparan con
25 los valores anteriores. Para este fin, se utilizan una o una pluralidad de sondas de medición asociadas con el tanque de reacción directamente o en una línea de derivación. Un controlador de proceso evalúa los valores medidos de al menos una sonda de medición y, como resultado de la comparación con los valores anteriores, se encuentra un máximo del pH. Tan pronto como se alcanza esto, la reacción se detiene.

La al menos una sonda de medición puede basarse en diferentes soluciones técnicas que se conocen en la
30 técnica anterior. Las dos soluciones esenciales se relacionan con el potenciómetro y la medición mediante transistores de efecto de campo sensibles a los iones.

El potenciómetro utiliza el hecho de que los iones de hidrógeno se depositan en la superficie de un recipiente de
35 vidrio de manera que se acumula una tensión galvánica entre el lado interno y externo del recipiente de vidrio. Esto depende de la diferencia en los valores de pH en ambos lados de la superficie y se puede medir con electrodos de referencia.

En el caso de la medición por medio de los transistores de efecto de campo, se utiliza el mismo efecto, en el que
40 los iones de hidrógeno se depositan, de forma similar a la descrita anteriormente, en una membrana de compuerta sensible a los iones de un transistor de efecto de campo sensible a los iones. El potencial resultante aquí se puede registrar a su vez utilizando equipos de medición técnicos.

Ventajosamente, tales sondas de medición están situadas en las proximidades del piso del tanque de reacción
45 para asegurar que siempre esté en contacto con la suspensión y que resulte en una serie de medición utilizable.

A través de una mezcla adicional, la suspensión también se puede mover en el tanque de reacción, idealmente
50 en espiral para exponer la biomasa lo más posible en todos los lados a la presión y a la temperatura en el tanque de reacción lo más directamente posible. Aquí se produce una reacción más uniforme y, por lo tanto, también una medición más confiable del pH. La mezcla puede realizarse a través de boquillas de mezcla que agitan la suspensión o mediante un agitador.

Con el fin de no distorsionar las mediciones y no activar los criterios de interrupción demasiado pronto, una
55 medición puede comenzar en particular cuando se alcanzan las condiciones de reacción de la carbonización hidrotermal con respecto a la presión y la temperatura, y la biomasa y el vapor sobrecalentado ya han sido introducidos en el recipiente de reacción. Solo cuando estas operaciones hayan concluido, comenzará la medición lo que, sin embargo, en cualquier caso, ocurre al comienzo de la reacción.

Si la reacción se termina cuando se alcanza el máximo de pH, esto se puede producir prácticamente mediante la
60 suspensión ubicada en el tanque de reacción que se lleva a un tanque de enfriamiento. Como resultado, las condiciones de reacción se pueden mantener continuamente en el tanque de reacción de manera que la pérdida de energía permanezca lo más baja posible. La suspensión puede bombearse con este fin, por ejemplo, fuera del tanque de reacción a un tanque de enfriamiento o, preferentemente, en función de la presión significativamente más alta en el tanque de reacción, se expulsa al tanque de enfriamiento con una presión notablemente menor debido a la compensación de presión.

65

La invención descrita anteriormente se explica con mayor detalle a continuación sobre la base de una realización ejemplar. La Figura 1 aquí muestra un gráfico de una variación ejemplar 1 del residuo seco en % en una línea continua y, en relación directa a la misma, la variación 2 en el pH a lo largo del tiempo en una línea discontinua. El eje vertical izquierdo designado con pH calcula el pH, el eje vertical derecho designado con TR [%] calcula el residuo seco en porcentaje. El eje horizontal es un eje de tiempo, en el que las cifras indicadas en el mismo representan datos en minutos.

La reacción representada aquí comienza en el tiempo $t = 0$ min. En primer lugar, se puede determinar que al comienzo de la reacción el pH cae bruscamente y ya alcanza un mínimo a $t = 15$ min. El residuo seco, por el contrario, cae más lentamente y alcanza su mínimo solo aproximadamente a $t = 60$ min. A partir de aquí, tanto el residuo seco como el pH aumentan monótonamente y ambos alcanzan un máximo a $t = 180$ min. El gráfico también muestra el desarrollo adicional de los dos valores, para el caso en el que la reacción no se realiza de acuerdo con la invención. Entonces, a saber, el pH y el residuo seco caerán notablemente y adoptarán un valor más o menos constante aproximadamente a $t = 240$ min. Si bien el residuo seco es de hasta el 17% en su máximo, tiene una duración más prolongada del 12 al 13%, es decir, un buen cuarto debajo del mismo. Sin embargo, una interrupción de la reacción de acuerdo con la invención cuando se alcanza el máximo de la variación en el pH a lo largo del tiempo asegura que el residuo seco caiga en ausencia de una reacción adicional. En este punto, de acuerdo con la invención, la suspensión se retira del tanque de reacción, se enfría y luego se separa del agua de proceso.

Por lo tanto, se propone un procedimiento para llevar a cabo una reacción de carbonización hidrotermal como se ha descrito anteriormente, el cual permite una reducción notable en el tiempo de residencia de la suspensión en el tanque de reacción y, al mismo tiempo, implica un mayor rendimiento de biocarbón y, por lo tanto, una mayor eliminación del agua de proceso.

Lista de números referencia

- 1 Variación del residuo seco en %
- 2 Variación en el pH a lo largo del tiempo
- pH Escala de del primer eje vertical
- TR [%] Escala del segundo eje vertical
- t [min] Escala del eje horizontal

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para llevar a cabo una reacción de carbonización hidrotermal, en el que se suministra biomasa a un tanque de reacción, y las condiciones de reacción con respecto a la presión y la temperatura necesarias para llevar a cabo una reacción de carbonización hidrotermal se proporcionan introduciendo vapor y se mantienen durante un período de reacción,
10 **caracterizado porque** durante el período de reacción, se forma una suspensión a partir del vapor introducido y la biomasa, y se monitoriza con respecto a la variación en su pH (2) a lo largo del tiempo, en el que la reacción se termina tan pronto como se determine un exceso de un máximo de este pH.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la variación en el pH (2) de la suspensión a lo largo del tiempo se determina continuamente o en intervalos de tiempo discretos mediante el uso de al menos una sonda de medición asociada con el tanque de reacción y se registra en una base de datos, en el que un controlador de proceso compara un pH instantáneo con valores medidos previos de la misma serie de medición dentro del período de reacción, y establece una señal de interrupción en caso de una disminución en el pH que sigue a una fase en aumento.
- 20 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la variación en el pH (2) de la suspensión a lo largo del tiempo se determina continuamente o en intervalos de tiempo discretos mediante el uso de al menos una sonda de medición asociada con un tubo de derivación del tanque de reacción, y los valores de pH se registran en una base de datos, en el que un controlador de proceso compara un pH instantáneo con valores medidos previos de la misma serie de medición dentro del período de reacción, y establece una señal de interrupción en caso de una disminución en el pH que sigue a una fase en aumento.
- 25 4. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 o 3, **caracterizado porque** la al menos una sonda de medición está situada en las proximidades del piso del tanque de reacción.
- 30 5. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la suspensión se mezcla en el tanque de reacción durante el período de reacción.
- 35 6. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la medición comienza cuando se alcanzan las condiciones de reacción de la carbonización hidrotermal con respecto a la presión y la temperatura, y ya se ha introducido biomasa y vapor sobrecalentado en el recipiente de reacción.
- 40 7. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la reacción se termina llevando la suspensión del tanque de reacción a un tanque de enfriamiento por bombeo o en función de una compensación de presión.

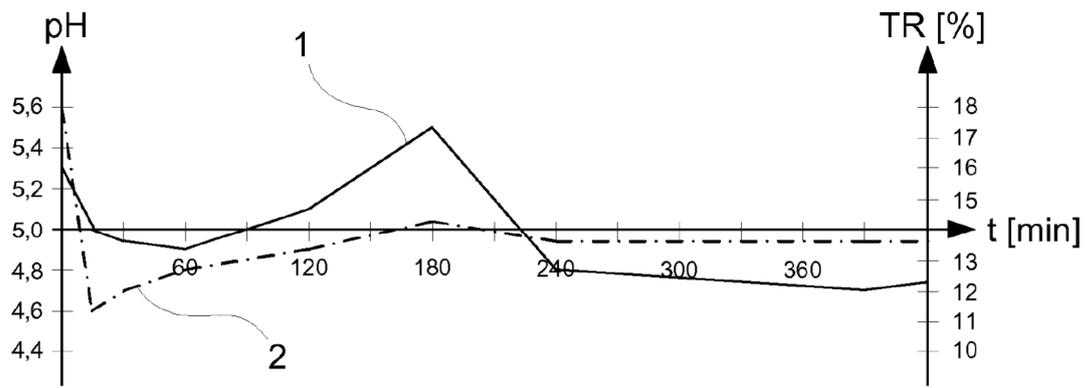


Fig. 1