

19



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 546**

21 Número de solicitud: 201630602

51 Int. Cl.:

C01B 3/22 (2006.01)
C10J 3/00 (2006.01)
C10B 53/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

10.05.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

14.12.2017

Fecha de concesión:

11.09.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

18.09.2018

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070288

73 Titular/es:

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
C/ Serrano, nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES

72 Inventor/es:

MENÉNDEZ DÍAZ, José Ángel;
ARENILLAS DE LA PUENTE, Ana;
BENEROSO VALLEJO, Daniel;
BERMÚDEZ MENÉNDEZ, José Miguel y
MONTES MORÁN, Miguel Ángel

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCESO PARA LA OBTENCION DE GAS DE SINTESIS POR CALENTAMIENTO CON MICROONDAS DE SUSTRATOS ORGANICOS**

57 Resumen:

Proceso para la obtención de gas de síntesis por calentamiento con microondas de sustratos orgánicos.

El proceso para producir gas de síntesis por calentamiento con microondas de residuos orgánicos se basa en la producción de gas de síntesis mediante calentamiento por microondas en dos etapas.

Inicialmente, el sustrato orgánico, junto con un susceptor de microondas, se somete a un calentamiento por microondas, en ausencia de oxígeno, a temperaturas entre los 400°C y 800°C. Se obtiene un gas de síntesis, un residuo carbonoso y una fracción líquida de aceites de pirólisis.

Posteriormente, los aceites procedentes de la primera etapa se mezclan y se calientan en un horno microondas, en ausencia de oxígeno, a una temperatura superior a 700°C, obteniéndose un gas de síntesis y el susceptor enriquecido en carbono.

El proceso en su conjunto da lugar únicamente a gas de síntesis y a un residuo carbonoso.

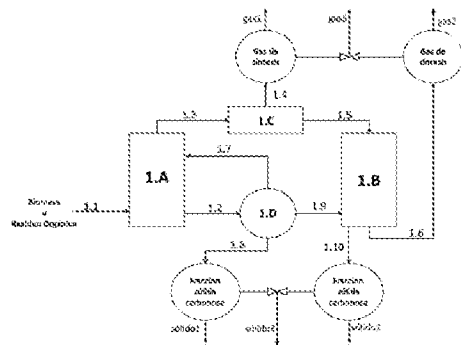


Figura 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 646 546 B1

**PROCESO PARA LA OBTENCION DE GAS DE SÍNTESIS POR CALENTAMIENTO CON
MICROONDAS DE SUSTRATOS ORGÁNICOS**

DESCRIPCIÓN

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

El objeto de la presente invención es un proceso para la producción de una mezcla de gases, denominada gas de síntesis, compuesta mayoritariamente de H₂ y CO, en proporciones superiores al 70% en volumen, a partir de biomasa o residuos orgánicos (sustrato orgánico). El proceso está basado en un calentamiento por microondas en dos etapas.

Por tanto, la presente invención se enmarca dentro del sector químico, medioambiental y particularmente del sector energético, más concretamente en el ámbito de los procedimientos de producción de combustibles más respetuosos con el medio ambiente.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La preocupación social por el cambio climático y su relación con las emisiones de CO₂ procedentes de procesos de generación de energía es cada vez mayor. Sin embargo, los recursos fósiles continúan siendo la fuente primaria para la generación de energía, por lo que es necesario desarrollar tecnologías competitivas basadas en fuentes renovables. La pirólisis de biomasa es una de las tecnologías que tienen un papel clave en dicho desarrollo.

La pirólisis es un proceso en el que se somete a altas temperaturas (entre 400°C y 800°C) a un material orgánico (por ejemplo, un sustrato orgánico) utilizando una atmósfera inerte. Estas condiciones permiten obtener tres fracciones con un contenido energético notable: un residuo sólido carbonoso, una fracción líquida rica en compuestos orgánicos y una fracción gaseosa, rica en H₂ y CO, que puede ser utilizada como materia de partida para la síntesis de productos químicos tales como alcoholes, olefinas o incluso plásticos biodegradables [Griffin *et al.*, Environmental Progress & Sustainable Energy, 31(2), 219-224 (2012)].

La pirólisis de residuos orgánicos inducida por microondas ha sido propuesta como alternativa para producir gas de síntesis (H₂+CO) frente a procesos convencionales de gasificación, con el fin de evitar el uso de agentes gasificantes, tales como el vapor de agua.

La producción de gas de síntesis mediante pirólisis inducida por microondas de residuos sólidos urbanos orgánicos ha demostrado ser prometedora ($0,64 \text{ L}_{\text{gas de síntesis}}/\text{g}_{\text{residuo}}$), con un rendimiento en gas de 48,3% en masa, además de reducir el rendimiento en aceites hasta un 7,8% en masa [D. Beneroso *et al.*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 111, 55-63 (2015)]. En el caso de residuos agrícolas, como la paja de arroz, se han obtenido rendimientos en gas de hasta 53,9% en masa, con una proporción de gas de síntesis del 70% en volumen [Zhang *et al.*, Bioresource Technology, 191, 17-23 (2015)]. No obstante, estos procesos producen una cierta cantidad de líquidos o aceites de pirólisis.

El uso de radiación microondas para inducir un proceso de pirólisis de residuos orgánicos se recoge en los documentos de las patentes US8354005 y US8808507. Dichas invenciones proponen un sistema para llevar a cabo la pirólisis *flash* inducida por microondas a escala industrial. Sin embargo, estos sistemas no se encuentran diseñados para la producción de gas de síntesis, ya que producen una corriente consistente en la fracción líquida de aceites de pirólisis.

La producción de un gas rico en hidrógeno a partir de pirólisis de biomasa utilizando un reactor de lecho fluidizado seguido de un lecho catalítico calentado con microondas se recoge en el documento de la patente CN 102963866. En este proceso, la pirólisis de la biomasa tiene lugar en un reactor de lecho fluidizado y los volátiles generados (aceites y gas de síntesis) se introducen en un lecho catalítico basado en óxidos de níquel, que se calienta mediante radiación microondas y que, junto a la alimentación de una corriente de vapor de agua, permite reformar la fracción líquida de aceites de pirólisis hacia gas de síntesis.

El estudio recogido en el artículo científico de Zhang *et al.* [Zhang *et al.*, Bioresource Technology, 191, 17-23 (2015)] propone el uso de catalizadores carbonosos basados en níquel y cobre durante la pirólisis inducida por microondas de la paja de arroz, lo que ha permitido reducir el rendimiento en aceites desde 22% hasta 10% en masa.

El estudio recogido en el artículo científico de Xie *et al.* [Xie *et al.*, Bioresource Technology, 156, 291-296 (2014)] hace uso de vapor de agua en la conversión de la biomasa en gas de síntesis mediante pirólisis inducida por microondas, permitiendo una reducción en el rendimiento en aceites hasta un 5,1% en masa durante la pirólisis catalítica de rastrojo de maíz sobre $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La producción de gas de síntesis mediante gasificación de biomasa utilizando un reactor de lecho fijo con plasma de microondas se recoge en el documento de solicitud de patente US20140306161A1. Este sistema emplea como agentes gasificantes vapor de agua u oxígeno.

5 El uso de materiales carbonosos como material de lecho catalítico para la pirólisis de tolueno inducida por microondas ha permitido una conversión del 92,8% de dicho compuesto [L. Li *et al.*, Chemical Engineering Journal, 284, 1308-1316 (2016)]. Sin embargo, el tolueno es un compuesto modelo de los aceites de pirólisis; en dicho estudio no se ha
10 utilizado un aceite de pirólisis real que esté compuesto por una mezcla compleja de decenas de compuestos orgánicos como en el caso del proceso propuesto en la presente invención. Además, dicho proceso no está pensado para tratar sustratos orgánicos sólidos como el proceso propuesto en esta invención, sino tolueno. Por otro lado, el tolueno no es un buen modelo para los aceites de biomasa que poseen un alto contenido en oxígeno.

15 Otros documentos en los que se describe también el calentamiento en microondas para la obtención de gas de síntesis son:

- la patente ES2310127 recoge un procedimiento de obtención de gas de síntesis a partir de un gas rico en CH₄ y CO₂.

20 - en el modelo de utilidad CN202482282 se describe una instalación formada por diversos equipos de microondas para pirolisis y gasificación que se interconectan entre sí y permiten la reutilización de subproductos de una unidad a otra.

- en el artículo de A. Domínguez *et al.* "Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge"; Fuel Processing Technology, Vol. 86, Issue 9 (2005), 1007–1020, se describe la composición de los aceites obtenidos por pirólisis
25 en microondas de lodos de depuradora, utilizando residuos carbonosos como catalizador. En este caso el proceso de calentamiento es en una única etapa y la temperatura de 1000°. Se obtiene agua, sólidos, aceite y gases.

- en el artículo de Su Shiung Lama *et al.* "Production of hydrogen and light hydrocarbons as a potential gaseous fuel from microwave-heated pyrolysis of waste automotive engine oil"; International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, Issue 6, (2012), 5011–5021, se describe
30 la pirólisis por microondas de aceites usados de vehículos para la obtención de gas de síntesis. Se emplean partículas de carbono como susceptor de microondas y el proceso de pirólisis transcurre en una única etapa a una temperatura. Son interesantes los comentarios
35 incluidos en el apartado 3.2 de este documento, donde se indica que a mayores

temperaturas se obtiene una mayor proporción de gas de síntesis y menor cantidad de material residual en el reactor, siendo 700° la temperatura a la que se obtiene un mayor rendimiento de gases, aunque no se emplea porque en esta temperatura se obtienen PAHs (hidrocarburos aromáticos policíclicos) y metales.

5 - en el artículo de revisión, “A Review on Waste to Energy Processes Using Microwave Pyrolysis”; Su Shiung Lam *et al.* Energies 2012, 5(10), 4209-4232, se recoge una extensa lista de tecnologías y proyectos que se están desarrollando para la aplicación de microondas en el tratamiento de residuos y obtención de subproductos con valor energético como biocombustibles o gas de síntesis. No se menciona ningún proyecto con una doble
10 pirólisis.

- en la publicación de D. Beneroso *et al.* “Oil fractions from the pyrolysis of diverse organic wastes: The different effects of conventional and microwave induced pyrolysis”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 114 (2015), 256–264 se compara la obtención de aceites y gases de síntesis a partir de diversos tipos de residuos orgánicos (agroresiduos,
15 lodos de depuradora, basuras municipales) a partir de un tratamiento de pirólisis por microondas a 800° en presencia de un suscepter de microondas.

Como conclusión, en el estado de la técnica no se han encontrado referencias a procesos que combinen una doble pirólisis y permitan obtener exclusivamente gas de síntesis y
20 residuos sólidos, sin presencia de aceites. Un proceso de estas características permitiría evitar el uso de catalizadores metálicos y agentes gasificantes.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

25 Se definen a continuación diferentes términos utilizados a lo largo de la descripción de la presente invención:

Se define *sustrato orgánico* como cualquier residuo o subproducto compuesto mayoritariamente por compuestos orgánicos, como por ejemplo fracciones procedentes de
30 biomasa lignocelulósica o fracciones orgánicas procedentes de residuos sólidos urbanos.

Se define *pirólisis* como el proceso en el que tiene lugar la descomposición térmica de un sustrato orgánico a altas temperaturas (400°C – 800°C) en ausencia de atmósfera oxidante.

Se define *gas de síntesis* como una mezcla de gases compuesta mayoritariamente por hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO). Entendiéndose por mayoritariamente que la proporción de H₂ + CO sea superior a un 70% en volumen. No obstante esta mezcla de gases también puede incluir de forma minoritaria otros compuestos como: CO₂, CH₄ o hidrocarburos ligeros tales como etano o etileno.

Se define *aceite de pirólisis* como un producto líquido derivado del proceso de pirólisis, que consta de multitud de compuestos orgánicos, tales como ácidos orgánicos, alcoholes, cetonas, aldehídos o fenoles. Además, también puede llegar a contener una cantidad apreciable en agua.

Se define *susceptor de microondas* como un material capaz de convertir radiación microondas en calor. Por ejemplo, los carbones activados, el grafito, los carbonizados o el residuo carbonoso obtenido en el presente proceso son materiales susceptores de microondas.

Se define *residuo carbonoso o carbonizado* como un producto sólido derivado del proceso de pirólisis, que consta principalmente de carbono (20% – 70% en masa) y compuestos inorgánicos, generalmente óxidos y sales metálicas (30% – 80% en masa). El residuo carbonoso es un material susceptor de microondas, lo que permite elevar la temperatura del medio hasta la temperatura de pirólisis cuando se mezcla con el sustrato orgánico a pirolizar.

Se define *agente gasificante* como un reactivo capaz de oxidar parcialmente un sustrato orgánico y que permite la producción de gas de síntesis. Por ejemplo, el vapor de agua, el oxígeno, el aire o el dióxido de carbono son agentes gasificantes.

Se define *horno microondas* como un dispositivo capaz de generar microondas con una potencia suficiente como para alcanzar las temperaturas del proceso de pirólisis y que son transmitidas hasta una cavidad donde se encuentra el sustrato orgánico a pirolizar.

Se define *craqueo térmico* como el proceso de rotura de enlaces de las moléculas por acción de las altas temperaturas y que produce como resultado moléculas más ligeras.

La presente invención describe un proceso basado en el calentamiento con energía microondas, mediante el cual puede producirse gas de síntesis (H_2+CO) a partir de un sustrato orgánico, sin utilizar agentes gasificantes y sin generar aceites de pirólisis como subproducto.

5

El proceso consta de dos etapas de pirólisis inducida por microondas para llevar a cabo, durante la primera etapa, la pirólisis de un sustrato orgánico y, posteriormente en la segunda etapa, la pirólisis de los aceites producidos para convertirlos en gas de síntesis.

10 El proceso permite el máximo aprovechamiento de la materia volátil de un sustrato orgánico para su conversión en gas de síntesis. Esto supone una gran ventaja con respecto a otros procesos, dado que no es necesario utilizar agentes gasificantes, como ocurre en los procesos convencionales de gasificación, y no se producen aceites no deseados. Además, no es necesario el uso de catalizadores metálicos. Por otra parte, este proceso presenta una
15 mayor versatilidad que los procesos convencionales de gasificación ya que presenta una mayor tolerancia a la humedad de un sustrato orgánico, así como a su grado de molienda.

El proceso consiste en someter un sustrato orgánico a una radiación de microondas de intensidad controlada durante un determinado tiempo. Esto hace que tenga lugar la pirolisis
20 del material orgánico y se produzcan un residuo carbonoso y una fracción de volátiles que, tras pasar por un condensador, proporciona una fracción de gas de síntesis y una fracción líquida de aceites de pirolisis. Posteriormente, los aceites de pirolisis se pasan a través de un lecho irradiado con microondas que contiene el residuo carbonoso obtenido anteriormente. Esto hace que tenga lugar el craqueo térmico de los compuestos orgánicos
25 contenidos en los aceites de pirolisis, dando lugar a más gas de síntesis.

En un primer aspecto constituye el objeto de la presente invención un proceso para la obtención de gas de síntesis a partir de un sustrato orgánico, que comprende las siguientes etapas:

30 a) pirólisis inducida por microondas del sustrato orgánico para obtener gas de síntesis, un residuo carbonoso y una fracción líquida de aceites

b) pirólisis inducida por microondas de la fracción líquida de aceites obtenida en la etapa anterior para producir gas de síntesis.

El sustrato orgánico es cualquier material que contenga mayoritariamente compuestos orgánicos y particularmente se selecciona entre residuos sólidos urbanos y biomasa lignocelulósica o mezcla de ambos.

- 5 En cada una de las etapas se utiliza un lecho de material susceptible de microondas que se selecciona entre carbón activado, grafito, carbonizados, partículas metálicas o residuo carbonoso producido en las etapas del proceso.

10 En un modo preferente de realización, la etapa de pirólisis del sustrato orgánico se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 400 y 800°C, más preferentemente a 400°C. En cuanto a la etapa de pirólisis de la fracción líquida de aceites se lleva a cabo preferentemente a temperaturas superiores a 700°C, más preferentemente a una temperatura de 800°C.

- 15 En otro modo preferente de realización, en la etapa de pirólisis del sustrato orgánico se utiliza como susceptible el residuo carbonoso de una pirólisis anterior en una proporción en masa igual o superior a 0,3 susceptible de microondas/1 sustrato orgánico y en la etapa de pirólisis de la fracción líquida de aceites se utiliza como susceptible el residuo carbonoso de una pirólisis anterior en una proporción en masa igual o inferior a 0,3 fracción líquida de
20 aceites/1 susceptible de microondas.

Las etapas de pirólisis, tanto del sustrato orgánico como de la fracción líquida de aceites se llevan a cabo en un horno microondas, que puede operarse a cualquier banda de frecuencias permitida entre 9 kHz y 400 GHz. Preferentemente, las bandas de frecuencia a
25 las que opera el horno microondas son 915 MHz y 2,45 GHz.

Opcionalmente, se incluye una etapa previa de mezcla del sustrato orgánico y el material susceptible de microondas antes de la pirólisis del sustrato orgánico.

30 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

Para complementar la descripción y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción:

- 35 Figura 1.- Muestra el diagrama del proceso global.

Figura 2.- Muestra el balance de materia del proceso cuando se opera a 800°C en la primera etapa y a 800°C en la segunda etapa.

Figura 3.- Muestra el balance de materia del proceso cuando se opera a 400°C en la primera etapa y a 800°C en la segunda etapa.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso de producción de gas de síntesis, caracterizado porque las etapas de pirólisis de un sustrato orgánico y la posterior pirólisis de los aceites producidos tienen lugar mediante un proceso de calentamiento con microondas.

El proceso descrito se representa en el diagrama de flujo recogido en la Figura 1.

El proceso de producción de gas de síntesis consta de dos etapas principales:

i) Pirólisis inducida por microondas, donde un sustrato orgánico (1.1) se degrada térmicamente con la asistencia de un material susceptible de microondas (1.7), para producir un residuo carbonoso (1.2), una fracción líquida de aceites de pirólisis (1.5) y una fracción de gas de síntesis (1.4), representada en el bloque 1.A.

ii) Pirólisis inducida por microondas de la fracción líquida de aceites de pirólisis producidos en la anterior etapa (1.5), donde ésta se craquea térmicamente sobre un lecho que contiene el residuo carbonoso obtenido en la anterior etapa (1.9), para producir una fracción de gas de síntesis (1.6), representada en el bloque 1.B.

En una realización preferida, la primera etapa del proceso (1.A) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 400°C y 800°C. Más preferiblemente, la primera etapa del proceso (1.A) se lleva a cabo a una temperatura de 400°C.

Preferiblemente, durante la primera etapa del proceso (1.A) se utiliza el residuo carbonoso procedente de un proceso de pirólisis anterior (1.7) como material susceptible de microondas en una proporción igual o superior a 0,3 kg por cada 1 kg de sustrato orgánico alimentado al proceso. Más preferiblemente, se utiliza el residuo carbonoso de un proceso de pirólisis anterior (1.7) en una relación másica de 0,3 kg de susceptible por cada 1 kg de sustrato orgánico.

En otra realización preferida, la segunda etapa del proceso (1.B) se lleva a cabo a una temperatura superior a 700°C. Más preferiblemente, la segunda etapa del proceso (1.B) se lleva a cabo a una temperatura de 800°C.

5 En una realización preferida, la masa de fracción líquida de aceites de pirólisis (1.5) alimentada a la segunda etapa (1.B) es de 0,3 kg por cada 1 kg de lecho formado por el residuo carbonoso (1.9). Más preferiblemente, la masa de fracción líquida de aceites de pirólisis (1.5) alimentada a la segunda etapa (1.B) es menor de 0,3 kg por cada 1 kg de lecho formado por el residuo carbonoso (1.9).

10 En primer lugar, se mezcla el sustrato orgánico (1.1) con un material susceptible de microondas (1.7), procedente de un sistema distribuidor de sólidos (1.D), en una relación másica adecuada en un reactor que tiene que ser capaz de aguantar la temperatura a la que se va a producir la pirólisis, normalmente inferior a los 1000°C. Si bien en determinados dispositivos no sería necesario, es aconsejable que el reactor sea de un material transparente a las microondas, por ejemplo, cuarzo o alúmina. Es conveniente someter esta mezcla a agitación antes de introducirla en el reactor, de forma que la mezcla sea lo más homogénea posible.

15 Las proporciones en las que se mezcla el sustrato orgánico con el material susceptible de microondas, que dará lugar a la producción de gas de síntesis, son importantes. El sustrato orgánico y el material susceptible de microondas han de mezclarse, normalmente, en unas proporciones predeterminadas para que tenga lugar una producción máxima de gas de síntesis.

25 En la siguiente etapa del proceso objeto de la presente invención se somete la mezcla de un sustrato orgánico y material susceptible de microondas a la acción de las microondas, lo que produce un calentamiento de la misma e induce el proceso de pirólisis. Para ello se utiliza un dispositivo, un horno microondas (1.A). Normalmente el horno microondas opera a una frecuencia de 2,45 GHz, aunque también puede operar a una frecuencia de 915 MHz.

30 Preferiblemente, en dicha etapa el proceso de pirólisis inducida por microondas (1.A) se realiza a una temperatura comprendida entre 400°C y 800°C. Más preferiblemente, en dicha etapa el proceso de pirólisis inducida por microondas (1.A) se realiza a una temperatura de 400°C. La temperatura utilizada influye directamente sobre el consumo energético del

proceso. La mezcla de sustrato orgánico con el material susceptible de microondas se somete a un proceso de calentamiento en el horno microondas. En cuestión de minutos, a veces segundos, el sustrato orgánico comienza a degradarse a medida que el material susceptible de microondas absorbe la energía microondas y la transforma en calor, que es transmitido por conducción a dicho sustrato orgánico. Una parte del sustrato orgánico permanece como fracción sólida carbonosa (1.2), transportada al sistema distribuidor de sólidos (1.D), que es, a su vez, un material susceptible de microondas, por lo que el proceso de pirólisis inducida por microondas puede sostenerse. Otra parte del sustrato orgánico se transforma en compuestos volátiles que salen del reactor (1.3). Estos compuestos volátiles se hacen pasar por un condensador (1.C) a una temperatura inferior a 20°C, de tal forma que se separan en una fracción de gas de síntesis (1.4), que se almacena en un tanque, y en una fracción líquida de aceites de pirólisis (1.5).

La segunda etapa del proceso objeto de la presente invención consiste en someter la fracción líquida de aceites de pirólisis obtenida a la salida del condensador (1.5) a la acción de las microondas, lo que producirá un craqueo térmico de la misma. Para ello se utiliza un dispositivo, un horno microondas (1.B), en el que se encuentra un reactor hecho de un material transparente a las microondas; por ejemplo, cuarzo o alúmina. Dicho reactor contiene un lecho formado por parte del residuo carbonoso obtenido en la etapa anterior (1.9), la cual es un material susceptible de microondas que actúa como catalizador de la pirólisis inducida por microondas de la fracción líquida de aceites. La fracción líquida de aceites se hace circular a través del lecho formado por el residuo carbonoso, el cual alcanza temperaturas locales muy altas que favorecen las reacciones de descomposición de moléculas orgánicas, presentes en la fracción líquida de aceites en: un residuo sólido o coque, que es esencialmente carbono (C); y una mezcla de gases, entre los que se encuentran mayoritariamente (más del 70% en volumen) el hidrógeno (H₂) y el monóxido de carbono (CO) y, forma minoritaria (menos del 30% en volumen) dióxido de carbono (CO₂), metano y otros hidrocarburos ligeros. De esta forma la corriente líquida es eliminada por completo del proceso en su conjunto y, convertida en gas de síntesis (1.6). Este gas de síntesis se almacena en otro tanque, y puede mezclarse total o parcialmente con el gas de síntesis producido en la primera etapa 1.A. Por otra parte, el residuo carbonoso del lecho, cuyo contenido en carbono se ha incrementado durante la pirólisis inducida por microondas de los aceites en dicha etapa, se extrae de la misma (1.10) y se reemplaza por fracción sólida carbonosa fresca procedente del sistema distribuidor de sólidos (1.9). El residuo

carbonoso extraído de la etapa 1.B puede mezclarse, total o parcialmente, con el residuo carbonoso procedente de la corriente 1.8.

5 Preferiblemente, el proceso de pirólisis inducida por microondas de la fracción líquida de aceites (1.B) se realiza a una temperatura superior a 700°C. Más preferiblemente, el proceso de pirólisis inducida por microondas de la fracción líquida de aceites (1.B) se realiza a una temperatura de 800°C.

10 Preferiblemente, la masa de fracción líquida de aceites de pirólisis (1.5) alimentada a dicha etapa (1.B) es de 0,3 kg por cada 1 kg de lecho formado por el residuo carbonoso (1.9). Muy preferiblemente, la masa de fracción líquida de aceites de pirólisis (1.5) alimentada a dicha etapa (1.B) es menor de 0,3 kg por cada 1 kg de lecho formado por el residuo carbonoso (1.9).

15 Como resultado del proceso propuesto en la presente invención, se obtienen dos corrientes de gas de síntesis (gas1, gas2) que pueden mezclarse, total o parcialmente (gas3), y dos corrientes de fracción sólida carbonosa (sólido1, sólido2) que pueden mezclarse, total o parcialmente (sólido3).

20 El proceso objeto de la presente invención, basado en el uso de la radiación microondas para producir gas de síntesis, es netamente superior a los procesos convencionales en lo que se refiere al aprovechamiento íntegro de un sustrato orgánico, sin que ello vaya en detrimento de la calidad del gas de síntesis obtenido. Además, no se utilizan agentes gasificantes propios de procesos convencionales ni catalizadores metálicos para convertir
25 los aceites de pirólisis en gas de síntesis.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

30 El presente ejemplo describe el proceso de producción de gas de síntesis a partir de una fracción orgánica de residuos sólidos urbanos sometida al proceso descrito en la presente invención (Figura 2). Las corrientes están referidas a una base de 1 kg de fracción orgánica de residuos sólidos urbanos, aunque el proceso experimental se llevó a cabo con 5 g. La Figura 2 representa los balances de materia del proceso completo y la Tabla 1 muestra los
35 balances de energías del proceso completo.

Tabla 1. Consumos y balances energéticos del proceso cuando se opera a 800°C en la primera etapa y a 800°C en la segunda etapa.

Etapa 1	kWh por kg de alimentación	kWh por m ³ de gas producido
Energía consumida	3,00	4,43
Energía contenida en el gas	2,63	3,89
Energía contenida en el sólido	0,32	--
Balance	-0,05	-0,54
Etapa 2		
Energía consumida	0,85	9,61
Energía contenida en el gas	0,25	2,82
Energía contenida en el sólido	0,55	--
Balance	-0,05	-6,79
Proceso global		
Energía consumida	3,85	5,04
Energía contenida en el gas	2,88	3,77
Energía contenida en el sólido	0,88	--
Balance	-0,09	-1,27

Se alimenta 1 kg de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos a la primera etapa del proceso junto a 0,30 kg del residuo carbonoso, procedente de un sistema distribuidor de sólidos, que se utiliza como material susceptible de microondas. En otros experimentos (no mostrados) se ha determinado que la relación en masa 0,3/1 (susceptor/fracción orgánica) es la relación mínima y preferible para maximizar la producción de gas de síntesis. La temperatura en esta etapa es de 800°C y la energía utilizada de 3 kWh/kg_{residuo}, aunque este consumo energético depende de la escala del proceso y del equipo utilizado. Como resultado de dicho proceso, se obtienen 0,48 kg de gas de síntesis (con una proporción H₂+CO>80% en volumen) y 0,08 kg de la fracción líquida de aceites de pirólisis que se alimentan a la segunda etapa del proceso. En otros experimentos (no mostrados) se ha

determinado que por debajo de 700°C la conversión de los aceites no es completa y que la temperatura preferida para llevar a cabo esta etapa es de 800°C. En otros experimentos (no mostrados) se ha determinado que la relación en masa 0,3/1 (aceite/residuo carbonoso) es la relación máxima para que la conversión de los aceites sea completa, siendo la relación preferida de 0,3/1. La temperatura en esta etapa es de 800°C y la energía utilizada de 0,85 kWh/kg_{residuo}, aunque este consumo energético depende de la escala del proceso y del equipo utilizado. Como resultado de dicha etapa, se obtienen 0,06 kg de fracción de gas de síntesis (con una proporción H₂+CO=90% en volumen).

5

10 En resumen, a partir de 1 kg de fracción orgánica de residuos sólidos urbanos, se obtienen 0,54 kg de fracción de gas de síntesis (que tiene un poder calorífico de 2,88 kWh/kg_{residuo}) y 0,46 kg de fracción sólida carbonosa (que tiene un poder calorífico de 0,88 kWh/kg_{residuo}). El coste de producción del gas de síntesis es de 5,04 kWh/m³.

15 Ejemplo 2

El presente ejemplo describe el proceso de producción de gas de síntesis a partir de una fracción orgánica de residuos sólidos urbanos sometida al proceso descrito en la presente invención (Figura 3). Las corrientes están referidas a una base de 1 kg de fracción orgánica de residuos sólidos urbanos, aunque el proceso experimental se llevó a cabo con 5 g. La

20 Figura 3 representa los balances de materia del proceso completo y la Tabla 2 muestra los balances de energías del proceso completo.

Tabla 2. Consumos y balances energéticos del proceso cuando se opera a 400°C en la primera etapa y a 800°C en la segunda etapa.

Etapas	kWh por kg de alimentación	kWh por m ³ de gas producido
Etapas 1		
Energía consumida	0,83	2,35
Energía contenida en el gas	1,52	4,32
Energía contenida en el sólido	0,49	--
Balance	+1,18	+1,97
Etapas 2		
Energía consumida	1,36	9,18

Energía contenida en el gas	0,34	2,35
Energía contenida en el sólido	1,32	--
Balance	+0,30	-6,83
Proceso global		
Energía consumida	2,19	4,42
Energía contenida en el gas	1,85	3,75
Energía contenida en el sólido	1,80	--
Balance	+1,46	-0,67

Se alimenta 1 kg de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos a la primera etapa del proceso junto a 0,30 kg del residuo carbonoso, procedente de un sistema distribuidor de sólidos, que se utiliza como material susceptible de microondas. La temperatura en dicha etapa es de 400°C y la energía utilizada de 0,83 kWh/kg_{residuo}, aunque este consumo energético depende de la escala del proceso y del equipo utilizado. Como resultado de dicho proceso, se obtienen 0,27 kg de gas de síntesis (con una proporción H₂+CO=79% en volumen) y 0,13 kg de la fracción líquida de aceites de pirólisis que se alimentan a la segunda etapa del proceso. La temperatura en dicha etapa es de 800°C y la energía utilizada de 1,36 kWh/kg_{residuo}, aunque este consumo energético depende de la escala del proceso y del equipo utilizado. Como resultado de dicha etapa, se obtienen 0,10 kg de fracción de gas de síntesis (con una proporción H₂+CO>90% en volumen).

En resumen, a partir de 1 kg de fracción orgánica de residuos sólidos urbanos, se obtienen 0,37 kg de fracción de gas de síntesis (que tiene un poder calorífico de 1,85 kWh/kg_{residuo}) y 0,63 kg de fracción sólida carbonosa (que tiene un poder calorífico de 1,80 kWh/kg_{residuo}). El coste de producción del gas de síntesis es de 4,42 kWh/m³.

Comparativa entre los Ejemplos 1 y 2

Al comparar el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2, el coste energético para la producción de gas de síntesis es 14% superior al utilizar 800°C en la primera etapa (4,42 kWh/m³ frente a 5,04

kWh/m³). Sin embargo, al utilizar 800°C en la primera etapa, la producción de gas de síntesis es 1,5 veces mayor (0,54 kg frente a 0,37 kg).

5 Por otra parte, y sin tener en cuenta la energía calorífica del residuo carbonoso producido, al utilizar una temperatura de 400°C en la primera etapa (Ejemplo 2), la energía contenida en el gas de síntesis es el 85% de la energía consumida en el proceso completo. Sin embargo, al utilizar una temperatura de 800°C en la primera etapa (Ejemplo 1), la energía contenida en el gas de síntesis disminuye hasta un 75% de la energía consumida en el proceso completo. Esta recuperación de energía es positiva si se valoriza el residuo sólido.

10 Esto permite establecer las condiciones de operación preferibles para llevar a cabo el proceso entre 400°C, temperatura por debajo de la cual no tendría lugar la pirólisis o los rendimientos en volátiles serían muy bajos y 800°C, temperatura por encima de la cual los costes energéticos serían demasiado elevados.

15 Conversiones y rendimientos energéticos de la segunda etapa o etapa de craqueo térmico de los aceites

20 La segunda etapa de este proceso merece particular atención dado que podría ser usada para craquear otros aceites u otras mezclas complejas de hidrocarburos, no necesariamente provenientes de la primera etapa del proceso de esta invención.

25 En las condiciones de temperatura y relación aceite/residuo carbonoso anteriormente descritas (es decir: >700°C y <0,3/1 en masa) el proceso convierte todos los aceites en gases y residuo carbonoso, de forma tal que se produce aproximadamente entre un 75% y un 77% en masa de gases y entre un 23% y un 25% en masa de coque o residuo carbonoso. Además, la proporción de gas de síntesis (H₂+CO) de estos aceites es superior al 90% en volumen, con una relación molar H₂/CO de aproximadamente 1,4. Por otro lado, la energía consumida en el horno microondas para producir este gas de síntesis es de 3,2 kWh por cada kg de lecho de residuo carbonoso, aunque este consumo energético depende de la escala del proceso y del equipo utilizado, y la energía contenida en el gas producido es de entre 2,3 - 2,8 kWh por cada m³ de gas de síntesis producido.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la obtención de gas de síntesis a partir de un sustrato orgánico, que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) pirólisis inducida por microondas del sustrato orgánico para obtener gas de síntesis, un residuo carbonoso y una fracción líquida de aceites
- b) pirólisis inducida por microondas de la fracción líquida de aceites obtenida en la etapa anterior para producir gas de síntesis.
- 10 2. Proceso según reivindicación 1, donde el sustrato orgánico es cualquier material que contenga mayoritariamente compuestos orgánicos.
3. Proceso según la reivindicación 2 donde el sustrato orgánico se selecciona entre residuos sólidos urbanos y biomasa lignocelulósica o mezcla de ambos.
- 15 4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde se utiliza un lecho de material susceptible de microondas en cada una de las etapas.
5. Proceso según la reivindicación 4, donde el susceptible de microondas se selecciona entre carbón activado, grafito, carbonizados, partículas metálicas o residuo carbonoso producido en las etapas del proceso.
- 20 6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la etapa de pirólisis del sustrato orgánico se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 400 y 800°C.
- 25 7. Proceso según la reivindicación 6, donde la etapa de pirólisis del sustrato orgánico se lleva a cabo a una temperatura de 400°C.
- 30 8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la etapa de pirólisis de la fracción líquida de aceites se lleva a cabo a temperaturas superiores a 700°C.
- 35 9. Proceso según la reivindicación 8, donde la etapa de pirólisis de la fracción líquida de aceites se lleva a cabo a una temperatura de 800°C.

- 5 10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde en la etapa de pirólisis del sustrato orgánico se utiliza como susceptor el residuo carbonoso de una pirólisis anterior en una proporción en masa igual o superior a 0,3 susceptor de microondas/1 sustrato orgánico.
- 10 11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde en la etapa de pirólisis de la fracción líquida de aceites se utiliza como susceptor el residuo carbonoso de una pirólisis anterior en una proporción en masa igual o inferior a 0,3 fracción líquida de aceites/1 susceptor de microondas.
- 15 12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la etapa de pirólisis del sustrato orgánico se lleva a cabo en un horno microondas operando a una frecuencia que se selecciona entre 915 MHz y 2,45 GHz.
- 20 13. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la etapa de pirólisis de la fracción líquida de aceites se lleva a cabo en un horno microondas operando a una frecuencia que se selecciona entre 915 MHz y 2,45 GHz.
14. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde se incluye una etapa previa de mezcla del sustrato orgánico y el material susceptor de microondas antes de la pirólisis del sustrato orgánico.

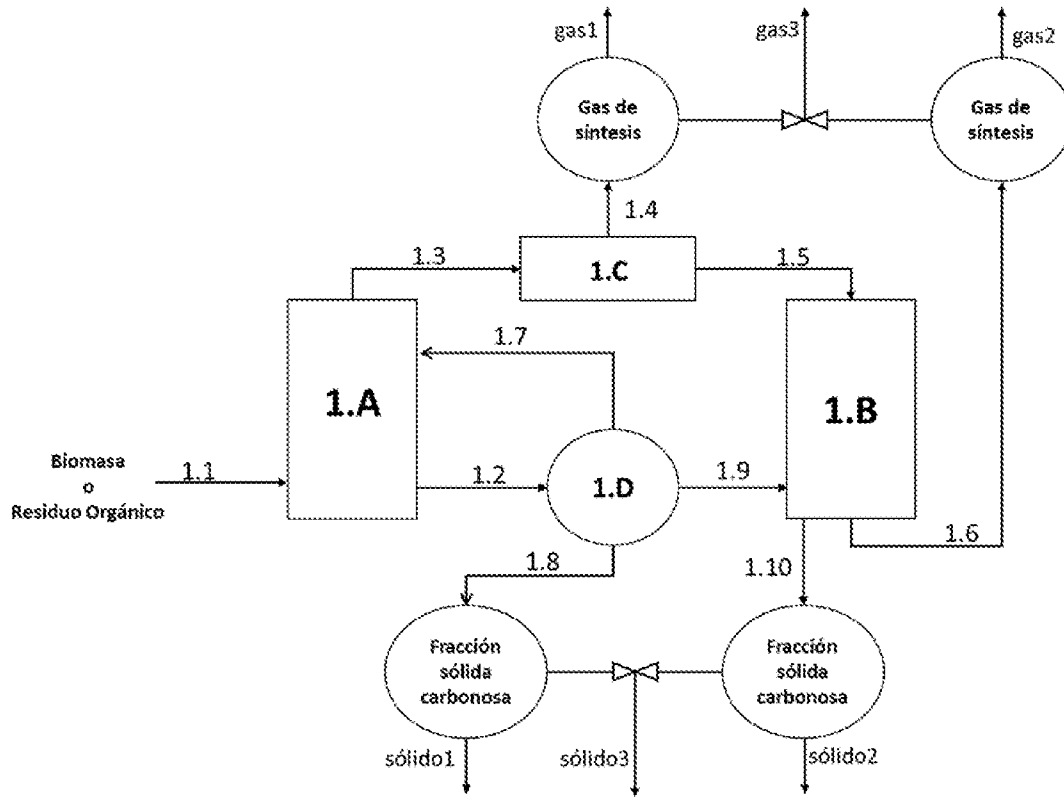


Figura 1

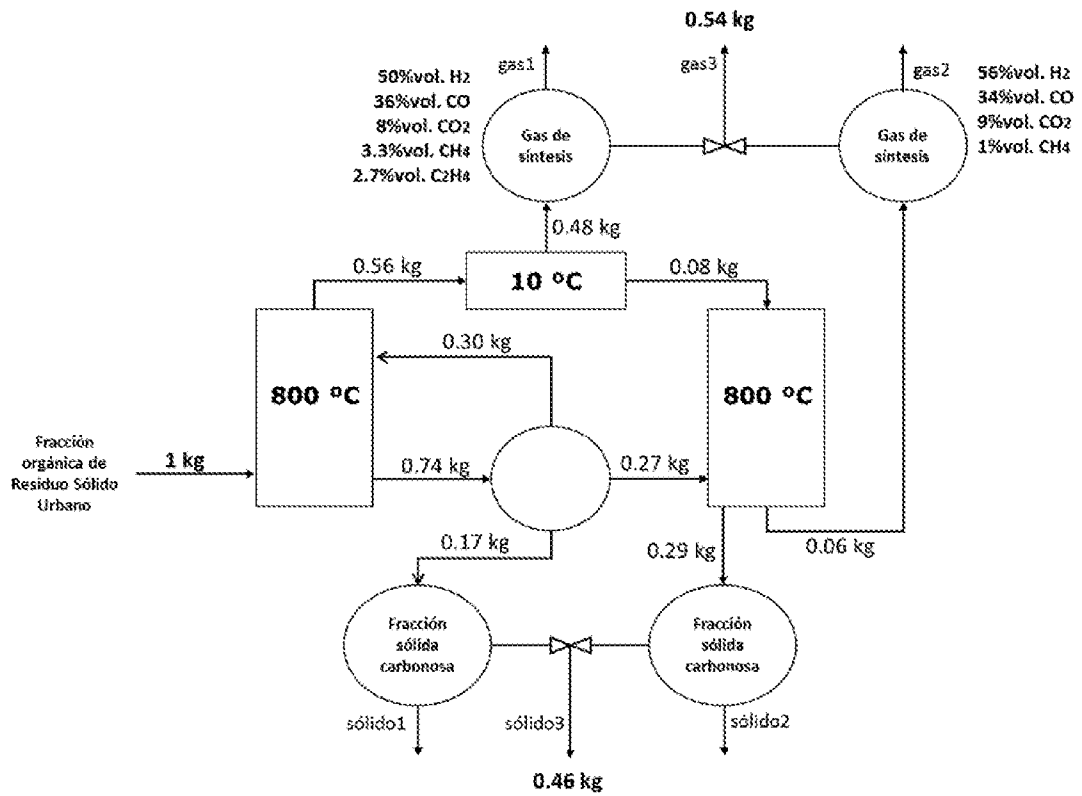


Figura 2

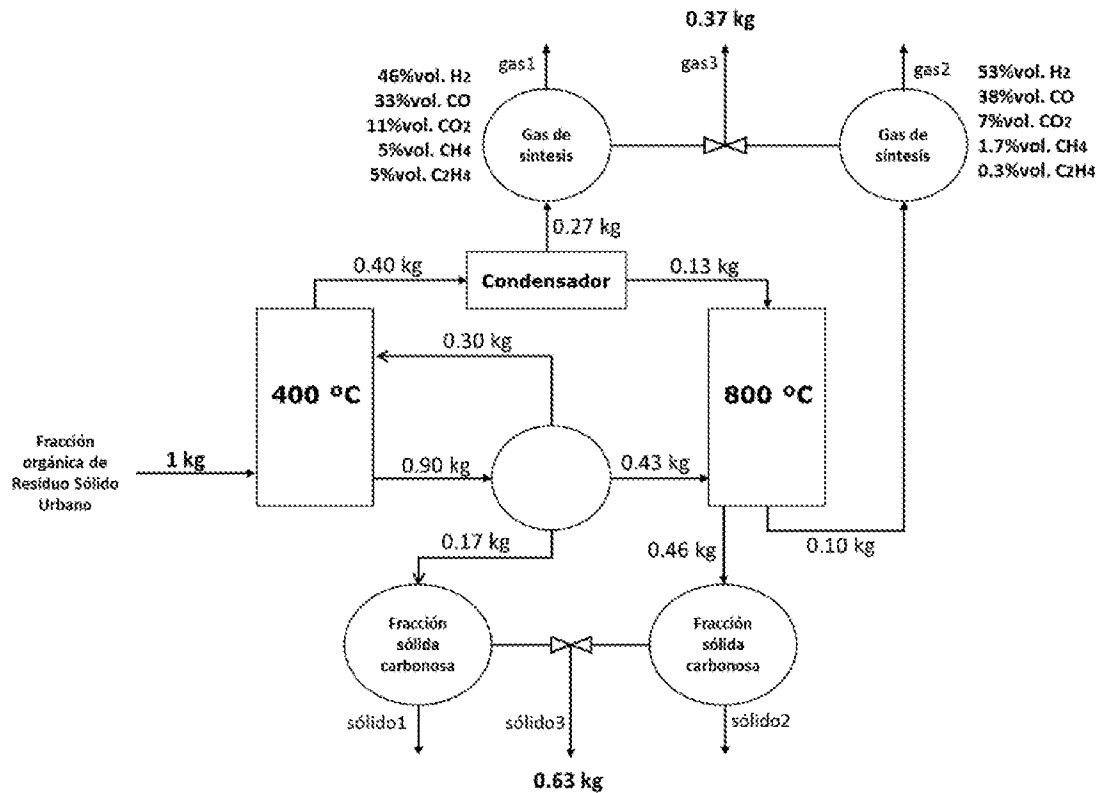


Figura 3