

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 802**

51 Int. Cl.:

C01B 3/42 (2006.01)

C01B 3/48 (2006.01)

C10J 3/72 (2006.01)

C10J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2010 E 10705901 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2013 EP 2391695**

54 Título: **Procedimiento integrado de oxidación, reducción y gasificación para la producción de gas de síntesis y de energía en bucle químico**

30 Prioridad:

30.01.2009 FR 0900390

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

08.10.2013

73 Titular/es:

**IFP (50.0%)
1 et 4 Avenue de Bois Préau
92852 Rueil-Malmaison Cédex, FR y
TOTAL S.A. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HOTEIT, ALI;
GUILLOU, FLORENT;
FORRET, ANN y
GAUTHIER, THIERRY**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 424 802 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 integrado de oxidación, reducción y gasificación para la producción de gas de síntesis y de energía en bucle químico

5 Teniendo en cuenta las evoluciones climáticas observadas estos últimos decenios y las previsibles a largo plazo, el control de las emisiones de gases con efecto invernadero se convierte en una exigencia cada vez mayor para todos los sectores económicos, y en particular los concernientes a la producción de energía. Una de las diferentes vías posibles para controlar las emisiones de gases con efecto invernadero a la atmósfera es la captación y el secuestro del carbono. Esta opción está especialmente adaptada en el caso de la utilización centralizada de energías fósiles. La mayor parte de las soluciones contempladas inducen una penalización energética importante, con un autoconsumo del orden del 20 al 30%.

15 Entre los medios que permiten la captura del CO₂ en las unidades de combustión, el bucle químico, en curso de desarrollo y que se puede clasificar en la categoría de las técnicas de oxidación, presenta la ventaja de producir humos de combustión libres de nitrógeno procedente del aire de combustión.

20 Así, en la hipótesis de que el gas, el sólido y el líquido se quemen por completo con el oxígeno aportado por partículas como óxidos metálicos, los humos estarían únicamente compuestos por CO₂ y por vapor de agua, los cuales, una vez enfriados por debajo de 100°C y liberados del agua condensada, consistirían en CO₂ puro, que puede ser secuestrado.

25 La combustión en bucle químico (o en inglés CLC para Chemical Looping Combustion) presenta un potencial importante en términos de eficacia energética y de reducción de los costes. Este procedimiento evita la penalización energética ligada a la separación del oxígeno del aire. Se basa en la capacidad de transferencia de oxígeno de ciertos materiales, tales como los óxidos metálicos. Un reactor de aire sirve para oxidar los transportadores de oxígeno preparados en forma de finas partículas, que son entonces transferidas a un reactor de combustible, donde se reducen por la combustión del combustible. Este procedimiento es generalmente ideado y realizado a escala piloto en forma de dos lechos fluidizados que intercambian flujos de sólidos, siendo entonces el reactor de aire un reactor de tipo fluidización rápida en cuya cúspide se separan el flujo de aire empobrecido en oxígeno y las partículas por un ciclón, descendiendo las partículas por gravedad al reactor de combustible constituido por un lecho fluidizado denso, donde un desbordamiento realiza la reinyección de los sólidos en la parte baja del tubo ascendente, mientras que los gases de combustión, compuestos esencialmente por CO₂ y H₂O son evacuados por el dosel de este lecho fluidizado denso. Cuando la estequiometría de oxígeno está en exceso con respecto a las necesidades requeridas para realizar la combustión, el bucle químico permite efectuar una combustión total del combustible y producir humos que contienen esencialmente CO₂, maximizando la energía producida. Limitando el aporte de oxígeno, por ejemplo gracias a un control de la circulación de las masas oxidantes, es también posible realizar una combustión parcial del carburante y producir humos constituidos al menos en parte por una mezcla de CO y H₂ que, tras tratamiento y purificación posteriores, puede servir de carga para procedimientos de transformación o de producción de energía. Esta combustión parcial limita la producción energética, pero permite luego valorizar los humos producidos que contienen hidrógeno.

Técnica anterior

45 Se han realizado ensayos de integración del bucle químico en instalaciones de conversión de hidrocarburos.

La patente FR 2.850.156 describe el principio de la combustión en bucle químico en un procedimiento dedicado a la combustión del carbón.

50 El documento US 2007/703526 describe un mejoramiento del bucle químico en una instalación de conversión de hidrocarburos del petróleo de combustión integrada que permite la captura de CO₂ y que lleva un reactor de craqueo catalítico en presencia de los catalizadores fluidizados y un regenerador de los catalizadores por combustión de coque depositados sobre estas partículas. El regenerador es un reactor de reducción de un soporte de oxígeno y se alimenta con combustible sólido y/o igualmente con residuos del petróleo que incluyen los catalizadores provistos de coque. El reactor de reducción se asocia a un reactor de oxidación. El soporte de oxígeno circula entre los dos reactores. El reactor de reducción es un lecho fluidizado circulante, que se fluidiza mediante vapor de agua y/o CO₂ reciclado y/o SO₂. Esta patente describe un procedimiento con una disposición de tres reactores. Sin embargo, las masas oxidantes no circulan más que entre dos reactores y el objetivo es la combustión total del combustible.

60 El documento W02007/082089A2 consiste en un procedimiento en tres etapas, que pone en evidencia la utilización de una recirculación de los óxidos metálicos para la producción de hidrógeno. En primer reactor, una combustión total del combustible permite producir CO₂ y H₂O. Se realiza la producción de hidrógeno por reoxidación del óxido metálico con ayuda de vapor de agua. Esta realización impone caudales de vapor importantes y, por lo tanto, la

necesidad de calentar y de evaporar una cantidad importante de agua antes de la introducción en el reactor de oxidación, lo que conlleva límites a nivel del balance energético.

5 La producción de hidrógeno puede ser efectuada por gasificación: la solicitud de patente W02008/036902 describe, por ejemplo, un procedimiento de gasificación de hidrocarburos, que es llevado a cabo en una disposición clásica de dos zonas de reacción. Sin embargo, un problema al que se enfrenta el experto en la materia que quiere producir gas de síntesis (y, por lo tanto, hidrógeno) por gasificación es la cinética de las reacciones que tienen lugar en el reactor de gasificación, así como las temperaturas elevadas de las reacciones en el reactor de gasificación. El tiempo de permanencia necesario de los reactivos es, pues, importante. Esto afecta directamente a los tamaños de las instalaciones y más específicamente a los tamaños de los reactores en juego, lo que conlleva costes de inversión elevados.

Descripción de la invención

15 La presente invención permite resolver la mayor parte de los inconvenientes mencionados anteriormente y propone un procedimiento integrado optimizado en términos de coste energético y de equipamientos para la producción simultánea de gas de síntesis y de energía.

20 La invención se basa en la producción de gas de síntesis en una zona de reacción de gasificación situada entre el reactor de aire (o zona de reacción de oxidación) y el reactor de fuel (o zona de reacción de reducción) utilizando la capacidad catalítica de los óxidos metálicos para bajar la temperatura, así como la endotermia de la gasificación, y aumentar la velocidad de las reacciones que favorecen la producción de una mezcla H_2/CO concentrada a la salida.

25 El reactor de aire R1 es aquí utilizado para oxidar los óxidos metálicos reducidos y proporcionar energía, en una cantidad al menos igual a la energía necesaria para la activación de las reacciones de reducción y de gasificación. No hay ninguna producción de gas de síntesis o de hidrógeno en este reactor.

30 Las reacciones de reducción y de gasificación tienen lugar en dos zonas de reacción distintas del bucle químico del procedimiento según la invención, respectivamente R2 y R3

35 Por otro lado, la utilización de la capacidad catalítica de los transportadores de oxígeno, y más específicamente de los metales que contienen, permite acelerar la cinética de las reacciones que tienen lugar en el reactor de gasificación y reducir las temperaturas de las reacciones en el reactor de gasificación, disminuyendo la energía de activación. El tiempo de permanencia necesario de los reactivos resulta de ello reducido. Esto afecta directamente a los tamaños de las instalaciones, y más específicamente a los tamaños de los reactores en juego. La reducción de las temperaturas de funcionamiento en el reactor de gasificación induce un mejor balance energético y una reducción de los costes de inversión debido a la disminución de las restricciones termomecánicas sobre los materiales.

40 Resumen de la invención

La invención se relaciona con un procedimiento de producción de gas de síntesis en al menos un bucle químico que incluye al menos tres zonas de reacción distintas de oxidación, reducción y gasificación, en el cual:

- 45 a) se efectúa la oxidación de los óxidos metálicos reducidos MeO_{1-x} en una zona de reacción de oxidación R1 alimentada por aire;
- b) se efectúa la combustión de una carga hidrocarbonada sólida y/o líquida y/o gaseosa por reducción al menos parcial de los óxidos metálicos MeO en una zona de reacción de reducción R2, para producir una mezcla gaseosa CO_2/H_2O ;
- 50 c) se efectúa la gasificación catalítica de una carga hidrocarbonada sólida y/o líquida por medio de los óxidos metálicos al menos parcialmente reducidos procedentes de R2 en una zona de reacción de gasificación R3, para producir un gas de síntesis $CO+H_2$;

55 y en el cual la energía desprendida por la oxidación de los óxidos metálicos en la zona de reacción de oxidación R1 permite la activación de las reacciones de gasificación y de reducción.

60 Las dos zonas de reacción R2 y R3 pueden estar situadas en dos reactores distintos o ser dos zonas de reacción distintas en un mismo reactor. El oxígeno O_2 necesario para la gasificación puede ser aportado al menos en parte por los óxidos metálicos cuando se reducen parcialmente y/o por aporte de la mezcla gaseosa CO_2/H_2O que viene de la zona de reacción de reducción R2.

En un modo de realización, se recupera excedente de energía exportable por intercambio de calor en el interior de las zonas de reacción o sobre los efluentes gaseosos.

En caso de que la carga que alimenta la zona de gasificación R3 sea una carga sólida, se efectúa ventajosamente una separación entre las cenizas y las partículas de óxido metálico procedentes de la zona de gasificación R3 y se alimenta la zona de reducción R1 con las partículas de óxidos metálicos separadas.

5 En un modo de realización, se introduce al menos una parte del gas de síntesis $\text{CO}+\text{H}_2$ producido en la zona de gasificación R3 en el reactor de reducción.

10 En una variante del procedimiento, al menos una parte del gas de síntesis $\text{CO}+\text{H}_2$ producido en la zona de gasificación R3 y al menos una parte del agua procedente de la condensación del flujo de $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ procedente de la zona de combustión R2 alimentan una unidad de water gas shift WGS para producir $\text{CO}_2 + \text{H}_2$.

En otra variante, los gases producidos en la zona de gasificación están destinados, tras purificación, a alimentar al menos en parte una pila de combustible.

15 En una última variante, los gases producidos en la zona de gasificación están destinados, tras purificación, a alimentar al menos en parte una unidad de síntesis de hidrocarburos de tipo Fischer Tropsch o una unidad de síntesis de metanol o una unidad de síntesis de éter dimetílico.

20 Descripción detallada de la invención

La invención se relaciona con un procedimiento integrado de oxidación, reducción y gasificación para producción de gas de síntesis en bucle químico.

25 Este procedimiento optimizado de combustión en bucle químico (o CLC: Chemical Looping Combustion) está adaptado a la combustión de los hidrocarburos líquidos, y sobre todo de los residuos pesados y/o extrapesados o bituminosos, e integra una gasificación de los combustibles líquidos o sólidos, lo que permite la producción, simultánea o no, de hidrógeno (o de gas de síntesis) y de energía en el mismo bucle químico. La producción de energía puede limitarse a las necesidades energéticas del bucle químico (autosuficiencia energética) o exceder estas necesidades y permitir una valorización externa del excedente de energía producido.

30 Principio de la combustión en bucle químico

35 La combustión por bucle químico consiste en poner en contacto una carga hidrocarbonada con un óxido metálico a alta temperatura. El óxido metálico cede entonces una parte del oxígeno que contiene, el cual participa en la combustión de los hidrocarburos. Después de esta combustión, los humos contienen mayoritariamente óxidos de carbono, agua y eventualmente hidrógeno. En efecto, no es necesario poner en contacto el aire con el hidrocarburo y los humos están, por lo tanto, mayoritariamente compuestos por los gases de combustión y eventualmente por un gas de dilución que sirve para el transporte y para la fluidización de las partículas (por ejemplo vapor de agua). Es, pues, así posible producir humos libres mayoritariamente de nitrógeno y que tienen contenidos en CO_2 elevados (superiores al 90% en volumen), que permiten contemplar la captación y después el almacenamiento de CO_2 . El óxido metálico que ha participado en la combustión es luego transportado hacia otro recinto de reacción, donde se le pone en contacto con aire para ser reoxidado. Si las partículas que regresan de la zona de combustión están libres de combustible, los gases procedentes de esta zona de reacción están mayoritariamente libres de CO_2 -que no está entonces presente más que en estado de trazas, por ejemplo en concentraciones inferiores al 1 al 2% en volumen- y consisten esencialmente en aire empobrecido en oxígeno, como consecuencia de la oxidación de las partículas metálicas.

50 Las cargas utilizables para la combustión en bucle químico son, en general, los hidrocarburos (gas natural, cargas petroleras líquidas, preferiblemente los residuos petroleros caracterizados por tener menos de un 10% de estos residuos un punto de ebullición en condiciones atmosféricas más allá de 350°C , o también residuos de conversión, generalmente procedentes de los procedimientos de hidroconversión, o los asfaltos, residuos del procedimiento de desasfaltado, o cargas sólidas, tales como el carbón o el coque procedente de los procedimientos de coquización).

55 La realización de un procedimiento de combustión en bucle químico requiere cantidades de óxidos metálicos importantes en contacto con el combustible. Estos óxidos metálicos están generalmente, o bien contenidos en partículas de mineral, o bien en partículas resultantes de tratamientos industriales (residuos de la industria siderúrgica o minera, catalizadores de la industria química o del refinado utilizados). También se pueden utilizar materiales sintéticos, tales como, por ejemplo, soportes de alúmina o de silicoalúmina, sobre los cuales se habrán depositado metales que pueden oxidarse (óxido de níquel, por ejemplo).

60 Los óxidos metálicos utilizables para realizar la combustión en bucle químico son generalmente óxidos de Fe, Ti, Ni, Cu, Mg, Mn, Co y V, utilizados solos o en mezcla. Estos metales pueden estar en forma de minerales naturales (como la ilmenita) o depositados sobre un soporte sintético o sobre un catalizador usado. Preferentemente, estos

sólidos están acondicionados en forma de polvo, con un diámetro de Sauter comprendido preferiblemente entre 30 y 500 micras y con una masa volúmica de grano comprendida entre 1.400 y 8.000 kg/m³, preferiblemente entre 1.400 y 5.000 kg/m³.

5 De un óxido metálico al otro, la cantidad de oxígeno teóricamente disponible varía considerablemente y puede alcanzar valores elevados próximos al 30%. Según los materiales, sin embargo, la capacidad máxima de oxígeno realmente disponible no excede, en general, en más de un 20% del oxígeno presente. La capacidad de estos materiales para ceder oxígeno no excede, pues, de manera global, en más de varios porcentajes en peso de las partículas y varía considerablemente de un óxido a otro, generalmente de un 0,1 a un 15% y frecuentemente entre 10 un 0,3 y un 13% en peso. La realización en lecho fluidizado es por ello particularmente ventajosa para realizar la combustión. En efecto, las partículas de óxidos finamente divididas circulan más fácilmente en los recintos de reacción de combustión y de oxidación, y entre estos recintos, si se confieren a las partículas las propiedades de un fluido (fluidización).

15 Un portador de oxígeno se caracteriza por su capacidad de transporte de oxígeno, es decir, la cantidad de oxígeno que este portador podrá intercambiar con el medio de reacción entre su estado más oxidado y el menos oxidado de manera reversible. Se define X como la fracción de la capacidad total de transferencia de oxígeno restante en el óxido y ΔX como una fracción de la capacidad total de transferencia de oxígeno. Un transportador de oxígeno es un sólido que, además de su capacidad para transportar oxígeno, podrá liberar espontáneamente su oxígeno en forma 20 gaseosa al medio de reacción sin que este último sea necesariamente reductor.

La combustión por bucle químico permite producir energía, en forma de vapor o de electricidad, por ejemplo. El calor de combustión de la carga es similar al que se encuentra en la combustión clásica. Éste corresponde a la suma de los calores de reducción y de oxidación en el bucle químico. El reparto entre los calores de reducción y de oxidación 25 depende en gran medida de los óxidos metálicos utilizados para realizar la combustión por bucle químico. En ciertos casos, la exotermia se reparte entre la oxidación y la reducción del metal. En otros casos, la oxidación es fuertemente exotérmica y la reducción es endotérmica. En todos los casos, la suma de los calores de oxidación y de reducción es igual al calor de combustión del combustible. Se extrae el calor mediante intercambiadores situados en el interior, en la pared o en el apéndice de los recintos de combustión y/o de oxidación, sobre las conducciones de humos o sobre las conducciones de transferencia de óxidos metálicos. 30

Descripción general del procedimiento integrado según la invención

El procedimiento integrado según la invención permite la producción simultánea de gas de síntesis y de energía en 35 el mismo bucle químico.

El procedimiento según la invención es llevado a cabo en al menos un bucle químico que comprende al menos tres zonas de reacción distintas de oxidación R1, de reducción R2 y de gasificación R3.

40 Ventajosamente, para permitir una valorización energética externa, la energía desprendida por la oxidación de los óxidos metálicos en la zona de reacción de oxidación R1 es superior a las sumas de las energías necesarias para las reacciones de gasificación y de reducción que intervienen, respectivamente, en la zona de gasificación R3 y la zona de reducción R2.

45 El bucle químico que permite la realización del procedimiento según la invención comprende tres zonas de reacción distintas:

1. al menos una zona de reacción de oxidación R1, alimentada con aire, llamada reactor de "aire", donde se desarrolla la reacción de oxidación de los óxidos metálicos tras la reducción;
- 50 2. al menos una zona de reacción de reducción por combustión R2, llamada reactor de "fuel", donde se desarrolla la reacción de combustión de las cargas en presencia del oxígeno presente en los óxidos metálicos, y
3. al menos una zona de reacción de gasificación R3, llamada "reactor de gasificación", de las cargas sólidas y/o líquidas para producir un gas de síntesis, estando catalizada dicha gasificación por los óxidos metálicos al 55 menos parcialmente reducidos procedentes de R2.

El dispositivo de bucle químico puede comprender igualmente:

4. uno o más órganos de separación partículas-gas (ciclón);
- 60 5. uno o más órganos de estanqueidad en los conductos de unión entre cada uno de los reactores que permiten la circulación de los óxidos metálicos (como por ejemplo dispositivos tales como sifones), y
6. en el caso de la gasificación de los combustibles sólidos, al menos un órgano de separación entre las partículas de óxidos metálicos y las partículas de naturaleza diferente (cenizas, incombustibles), necesario

entre el reactor de gasificación y el reactor de aire para evitar una posible mezcla del CO₂ con el nitrógeno en el reactor de aire.

5 En una variante del procedimiento, es posible efectuar la reacción de gasificación y la reacción de reducción en el mismo reactor, en dos zonas de reacción distintas.

10 En el procedimiento según la invención, la energía desprendida por la oxidación del transportador de oxígeno en el "reactor de aire" R1 es al menos igual a las sumas de las energías necesarias para las reacciones de gasificación y de reducción: así, la energía desprendida por la oxidación del transportador de oxígeno en el "reactor de aire" R1 permite aportar la energía necesaria para la activación de las reacciones de gasificación (R3) y de reducción (R2), pero también aportar eventualmente una energía explotable tanto a nivel del procedimiento como desde un punto de vista de producción de energía hacia el exterior (calor y/o electricidad).

15 En el caso particular de que se aporte gas de síntesis al reactor de reducción, las reacciones en este reactor se vuelven exotérmicas, favoreciendo de este modo el balance energético global del bucle químico.

Lista de las figuras

20 Se ilustra el procedimiento de la invención a título no limitativo mediante las figuras 1 a 5.

La figura 1 representa la secuencia de circulación de sólidos entre las zonas de reacción (en este caso constituidas por reactores).

25 Un caudal de óxidos metálicos circula desde el reactor de oxidación (o "reactor de aire") (R1), alimentado con aire por una conducción (1), hacia el reactor de reducción (o "reactor de fuel") (R2), donde se desarrolla la combustión de la carga por reducción de los materiales transportadores de oxígeno MeO en su estado de oxidación máxima, es decir, $0,8 \leq X \leq 1$ y preferentemente $0,95 \leq X \leq 1$, durante un tiempo preciso que va generalmente de 1 a 15 minutos. Los óxidos metálicos a la salida del reactor de reducción R2 (MeO_{1-x}) están en parte en forma metálica, donde $0 \leq X \leq 0,5$ y preferentemente $0 \leq X \leq 0,1$, tras reacción entre el oxígeno existente en su estructura y el combustible sólido y/o líquido y/o gaseoso que llega por una conducción (2). Estas formas reducidas MeO_{1-x} de los óxidos metálicos circulan por una conducción (3) del reactor de combustible (R2) hacia el reactor de gasificación (R3), donde tiene lugar una reacción de gasificación de un combustible sólido y/o líquido que llega por una conducción (4). Esta etapa de gasificación está catalizada por los óxidos metálicos en forma reducida MeO_{1-x}, para los cuales $0 \leq X \leq 0,5$, y preferentemente $0 \leq X \leq 0,1$. El reactor de gasificación es alimentado con un gas oxidante, tal como CO₂ o H₂O y/o una mezcla de H₂O/CO₂ procedente al menos en parte de la reacción de combustión que tiene lugar en el reactor R2. El reactor de gasificación (R3) es así alimentado por una conducción (5) con al menos una parte del CO₂, del H₂O y/o de la mezcla CO₂/H₂O procedente de la chimenea del reactor de reducción (R2). La parte restante del CO₂, del H₂O y/o de la mezcla CO₂/H₂O es enviada por una conducción (6) hacia un condensador C con el fin de separar el CO₂ del agua. El agua así separada puede de este modo alimentar por una conducción (7) una unidad de water gas shift WGS que permite producir una mezcla CO₂/H₂ a partir del gas de síntesis que llega por una conducción (8) desde el reactor R3. A la salida del reactor R3, las partículas sólidas son enviadas por una conducción (10) hacia un separador S con el fin de separar las cenizas de los óxidos metálicos MeO_{1-x}, que son enviados hacia el reactor R1.

45 El dispositivo puede completarse igualmente con unidades de tratamiento de azufre en forma de H₂S y/o de SO₂ si el combustible contiene azufre, así como con una unidad de separación CO₂ - H₂. Estos dispositivos no están representados en las figuras. En función del destino de los gases resultantes del procedimiento, se purificarán los gases para desulfurar los humos utilizando los procedimientos conocidos por el experto en la materia para alcanzar las especificaciones requeridas para las aplicaciones secuencia abajo del procedimiento descrito en la invención.

50 En el reactor llamado "reactor de fuel" R2, se efectúa la reducción de los materiales llamados "materiales transportadores de oxígeno" por contacto entre los materiales y el combustible líquido y/o gaseoso y/o sólido que llega por la conducción (2).

55 En el reactor llamado "reactor de gasificación" R3, se efectúa la gasificación de un residuo líquido o sólido (a modo de ejemplo), que se valoriza en forma de gas de síntesis CO/H₂ en las condiciones (temperatura, presión, número de moles de agua por mol de combustible) necesarias para la gasificación y en presencia de los materiales MeO_{1-x} reducidos que tienen propiedades catalíticas.

60 En el reactor llamado "reactor de aire" R1, se oxidan los materiales MeO_{1-x} reducidos por el aire, para recuperar su estado más oxidado, para el cual $0,8 \leq X \leq 1,0$, y preferentemente $0,95 \leq X \leq 1$.

La figura 2 representa una utilización del procedimiento según la invención, en la cual el flujo (8) procedente de R3 es enviado hacia una unidad Fischer-Tropsch FT con el fin de producir un flujo hidrocarbonado HC. En este caso, el

agua procedente del condensador C es evacuada por la conducción (7).

La figura 3 representa una variante del procedimiento descrito en la figura 1, en la cual una parte del flujo procedente de la unidad de water gas shift WGS alimenta una pila de combustible PC. Eventualmente, una parte del gas de síntesis procedente del reactor R3 por la conducción (8) alimenta igualmente la pila de combustible con el fin de producir electricidad y/o calor.

La figura 4 representa la configuración en la cual la reacción de gasificación y la reacción de reducción son llevadas a cabo en el mismo reactor, en dos zonas de reacción distintas R3 y R2.

En esta configuración, la masa oxidante en su forma más oxidada (12) entra en la zona de reducción R2, donde contacta con los gases (19) procedentes de la zona R3 que contienen al menos en parte una mezcla (CO, H₂) que se oxidará a CO₂ y H₂O. Las masas oxidantes culminarán por otra parte la combustión de los hidrocarburos procedentes de la zona R3 presentes en la fase gaseosa (19). Los humos de R2 son evacuados por un conducto (16) y contienen esencialmente agua y CO₂. Se puede condensar entonces el agua y enviar el CO₂ por transporte hacia un lugar de almacenamiento después de un postratamiento eventual que permita, por ejemplo, purificar el CO₂ desulfurando los humos.

Las masas oxidantes de la zona R2 se dirigen entonces hacia la zona R3, en la cual se efectúa la combustión parcial del combustible (4) por las conducciones (15) o (14). Una parte de las masas oxidantes puede opcionalmente ser reenviada al reactor de aire (R1).

Una de las características de la invención consiste en disponer las zonas R2 y R3 una encima de la otra. Es entonces posible, gracias a dispositivos particulares, permitir a todos los gases procedentes de R3 pasar a R2 y a los sólidos procedentes de R2 verterse en R3 para que el combustible contacte con la masa oxidante a contracorriente, como se representa en la figura 4. Estos dispositivos particulares, bien conocidos por el experto en la materia, son, por ejemplo, dispositivos internos, tales como placas perforadas o chicanas.

El sólido procedente de R3 es reciclado hacia R1 por la conducción (20).

La figura 5 representa el procedimiento según la invención en la misma configuración que la figura 1, en el caso del ejemplo que se da a continuación.

Condiciones operativas

Ventajosamente, las reacciones en los reactores de "aire" (R1), fuel (R2) y gasificación (R3) tienen lugar a una temperatura comprendida entre 700°C y 1.200°C, muy preferiblemente entre 750 y 950°C.

El tiempo de permanencia de los óxidos metálicos en el reactor de fuel (R2) depende de la naturaleza del combustible y puede estimarse de manera general entre 30 s y 10 minutos, preferiblemente entre 1 y 8 minutos.

El tiempo de permanencia de los óxidos metálicos en el reactor de aire (R1) depende del estado de oxidación y/o reducción de estos óxidos y puede estimarse de manera general entre 30 s y 10 minutos, preferiblemente entre 1 y 3 min.

El tiempo de permanencia de los óxidos metálicos en el reactor de gasificación depende de la naturaleza del combustible que se ha de gasificar y puede estimarse de manera general entre 1 y 20 minutos, preferiblemente entre 1,5 minutos y 10 minutos.

Ventajas específicas

A continuación, se citan varias ventajas específicas del procedimiento según la invención a título no limitativo.

La invención permite, gracias a la utilización de masas oxidantes en bucle químico, combinar la producción de energía y la producción de hidrógeno (o más en general de gas de síntesis) en el mismo bucle químico.

El bucle químico del procedimiento según la invención permite no sólo producir la energía necesaria para la producción de gas de síntesis, sino eventualmente producir también energía explotable en forma de calor y/o de electricidad.

Por otra parte, en un modo de realización particular de la invención, el aporte opcional de una parte del gas de síntesis producido en el reactor de gasificación hacia el reactor de reducción induce reacciones exotérmicas en este reactor, lo que favorece también el balance energético global de la invención (Figura 1, (11)).

El procedimiento según la invención permite la utilización de la capacidad catalítica de los óxidos metálicos reducidos a la salida del reactor de reducción (R2) en la reacción de gasificación (R3). La reacción de gasificación está, pues, catalizada por los óxidos metálicos, sin aporte externo de catalizador.

- 5 Por otra parte, el procedimiento según la invención permite inyectar directamente cargas pesadas en contacto con el transportador de oxígeno en el reactor de reducción ("reactor de fuel" R2).

10 El procedimiento integrado según la invención permite por último evitar tiempos de permanencia de los combustibles sólidos/óxidos metálicos importantes en el reactor de reducción ("reactor de fuel"), los cuales son generalmente del orden de 15 a 20 minutos. En efecto, estos tiempos de permanencia son importantes e implican habitualmente reactores de tamaños importantes.

Ejemplo

15 El ejemplo siguiente (representado en la figura 5) pone en práctica el principio del funcionamiento en tres reactores distintos de la presente invención tal como se representa en la figura 1:

- 20 - en el reactor llamado "reactor de fuel", se efectúa la reducción de los materiales llamados "materiales transportadores de oxígeno" por contacto entre los materiales y un combustible líquido y/o gaseoso y/o sólido;
- en un reactor distinto, llamado "reactor de gasificación", se efectúa la gasificación de un combustible (un residuo líquido o sólido, a modo de ejemplo), que se valoriza en forma de gas de síntesis en las condiciones (T y P, número de moles de agua por 1 mol de combustible) de gasificación y en presencia de los materiales reducidos que tienen propiedades catalíticas;
- 25 - en el reactor llamado "reactor de aire", los materiales reducidos se oxidarán por medio del aire.

30 En este ejemplo, se calculan un balance energético y un balance de materia que representan el sistema en el equilibrio energético, es decir, en una situación en la que la energía desprendida por la oxidación del transportador de oxígeno en el "reactor de aire" es suficiente no sólo para activar las reacciones de gasificación y de reducción, sino también para aportar un calor explotable tanto a nivel del procedimiento como desde un punto de vista de producción de calor.

Las condiciones operativas consideradas en cada etapa son las siguientes:

35 Gasificación

- 1) la reacción de gasificación es completa: CO y H₂ son los productos únicos de la reacción;
- 2) los parámetros de fluidización no son tomados en cuenta;
- 3) los reactivos son combustibles sólidos y/o líquidos y el vapor de agua, y
- 4) la reacción es endotérmica.

Reducción del óxido metálico

- 45 1) la reacción de reducción es completa con respecto al combustible. Los productos de la reacción son CO₂ y H₂O;
- 2) el intercambio es ideal entre el transportador de oxígeno y el combustible líquido: no hay limitación de difusión, ni formación de carbono, ni pérdida de reactividad, y
- 3) la reacción es endotérmica.

50 Oxidación del óxido metálico

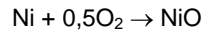
- 7. la reacción de oxidación es completa;
- 8. intercambio ideal entre el transportador de oxígeno y el aire, y
- 9. la reacción es exotérmica.

55 De una forma más particular, el presente ejemplo considera:

- la combustión del combustible líquido C₁₉H₃₀, que constituye en una primera aproximación un caso similar al fuel doméstico;
- 60 - la elección de NiO como transportador de oxígeno; la reacción completa de reducción es entonces:



- siendo la forma reducida del transportador de oxígeno Ni, la reacción completa de oxidación es entonces:



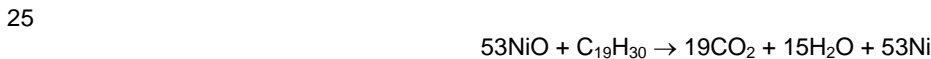
5 - la gasificación es conducida a presión atmosférica.

Se considera que el sistema está en el equilibrio energético; sin embargo, el sistema tiene un carácter dinámico, ya que el transportador de oxígeno sólido circula de manera continua entre los diferentes reactores del sistema. En los cálculos, existe un interés por la evolución de las propiedades de la cantidad de transportador de oxígeno sólido necesaria para la conversión de 100 Nm³/h de carga líquida de C₁₉H₃₀ vaporizada.

Valores numéricos:

	Calor de formación	kJ.mol ⁻¹
15	$\Delta H_f (\text{H}_2\text{O})$	-241,6
	$\Delta H_f (\text{CO}_2)$	-393,12
	$\Delta H_f (\text{CO})$	-110,5
	$\Delta H_f (\text{H}_2)$	0
20	$\Delta H_f (\text{O}_2)$	0
	$\Delta H_f (\text{NiO})$	-240
	$\Delta H_f (\text{C}_{19}\text{H}_{30})$	-640

En el reactor de fuel



$$\Delta H_r (\text{fuel}) = 2.266 \text{ kJ/mol}_{\text{C}_{19}\text{H}_{30}} = 52,7 \text{ kJ/mol}_{\text{NiO}}$$

30 Cálculo de la cantidad de sólido \dot{m}_{NiO} requerida para convertir 100 Nm³/h de combustible vaporizado: en las condiciones estequiométricas (C/O=0,36)

$$\dot{n}_{\text{NiO}} = 53 \dot{n}_{\text{C}_{19}\text{H}_{30}} = 237 \text{ kmol.h}^{-1}$$

$$\dot{n}_{\text{O}} = \dot{n}_{\text{NiO}} = 237 \text{ kmol.h}^{-1} \text{ soit } \dot{m}_{\text{O}} = M_{\text{O}} \cdot \dot{n}_{\text{O}} = 3,792 \text{ t.h}^{-1}$$

\dot{m}_i el flujo másico del compuesto i
 \dot{n}_i el flujo másico del compuesto i
 M_i la masa molar del compuesto i

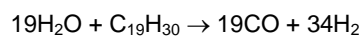
Con un RoDX (masa de oxígeno movilizable por gramo de catalizador) de 0,01 g O/g NiO.

$$\dot{m}_{\text{NiO}_{\text{total}}} = \frac{\dot{m}_{\text{O}}}{\text{RoDX}} = 379,2 \text{ t.h}^{-1}$$

45 potencia necesaria para la conversión de los 100 Nm³/h

$$P_{\text{fuel}} = \dot{n}_{\text{C}_{19}\text{H}_{30}} \cdot \Delta H_r (\text{fuel})_{\text{C}_{19}\text{H}_{30}} = 2,81 \text{ MW}$$

50 En el reactor de gasificación:



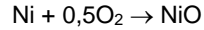
55 ΔH_r (gasificación) = 3.130 kJ/mol_{C₁₉H₃₀}
 potencia necesaria para la conversión de 50 Nm³/h

$$P_{\text{gas}} = \dot{n}_{\text{C}_{19}\text{H}_{30}} \cdot \Delta H_r (\text{gasificación})_{\text{C}_{19}\text{H}_{30}} = 1,94 \text{ MW}$$

Este valor no tiene en cuenta la actividad catalítica del sólido y representa una estimación alta de la energía necesaria para la gasificación.

En el reactor de aire:

5



ΔH_r (oxidación) = -240 kJ/mol_{Ni}

potencia proporcionada por la regeneración de 65,7 mol/s de catalizador por oxidación:

10

$$P_{\text{aire}} = \dot{n}_{\text{Ni}} \cdot \Delta H_r (\text{oxidación})_{\text{Ni}} = -15,8 \text{ MW}$$

Balance:

15

El cálculo así detallado (véase lo anterior) permite establecer un balance energético de las reacciones que tienen lugar en los diferentes reactores de la invención. Este balance no tiene en cuenta más que los calores de las reacciones. Teniendo en cuenta el balance global los calores necesarios para calentar los reactivos, así como el calor recuperable sobre los fluidos a la salida de los reactores puestos en juego, o bien:

20

$$P = -6,7 \text{ MW}_{\text{th}} \text{ para una cantidad de sólido circulante de } 379,2 \text{ t/h,}$$

o bien un rendimiento térmico del 25% (fuera de la valorización del H₂ y del CO), cálculo de rendimiento basado en el PCI del fuel doméstico (26,8 MW). La producción de hidrógeno en paralelo es de 152 kg/h. El diferencial de temperatura entre la temperatura del sólido oxidado que sale del reactor de oxidación y la temperatura del sólido que entra en él parcialmente reducido tras la utilización del calor es del orden de 70°C para una temperatura máxima del orden de 1.100°C.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de gas de síntesis en al menos un bucle químico que comprende al menos tres zonas de reacción distintas de oxidación, reducción y gasificación, en el cual:
- 5
1. se efectúa la oxidación de los óxidos metálicos reducidos MeO_{1-x} en una zona de reacción de oxidación R1 alimentada con aire;
 2. se efectúa la combustión de una carga hidrocarbonada sólida y/o líquida y/o gaseosa por reducción al menos parcial de los óxidos metálicos MeO en una zona de reacción de reducción R2 para producir una
 - 10 mezcla gaseosa de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$;
 3. se efectúa la gasificación catalítica de una carga hidrocarbonada sólida y/o líquida por medio de los óxidos metálicos al menos parcialmente reducidos procedentes de R2 en una zona de reacción de gasificación R3 para producir un gas de síntesis $\text{CO}+\text{H}_2$;
- 15 y en el cual la energía desprendida por la oxidación de los óxidos metálicos en la zona de reacción de oxidación R1 permite la activación de las reacciones de gasificación y de reducción.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual las dos zonas de reacción R2 y R3 están situadas en dos reactores distintos.
- 20
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual las dos zonas de reacción R2 y R3 son dos zonas de reacción distintas en un mismo reactor.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el oxígeno O_2 necesario para la gasificación es aportado al menos en parte por los óxidos metálicos cuando están parcialmente reducidos y/o por aporte de la mezcla gaseosa de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ que viene de la zona de reacción de reducción R2.
- 25
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual se recupera excedente de energía exportable por intercambio de calor en el interior de las zonas de reacción o sobre los efluentes gaseosos.
- 30
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde, en caso de que la carga que alimenta la zona de gasificación R3 sea una carga sólida, se efectúa una separación entre las cenizas y las partículas de óxido metálico procedentes de la zona de gasificación R3 y se alimenta la zona de reducción R1 con las partículas de óxidos metálicos separadas.
- 35
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde al menos una parte del gas de síntesis $\text{CO}+\text{H}_2$ producido en la zona de gasificación R3 es introducida en el reactor de reducción.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde al menos una parte del gas de síntesis $\text{CO}+\text{H}_2$ producido en la zona de gasificación R3 y al menos una parte del agua procedente de la condensación del flujo de $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ que sale de la zona de combustión R2 alimentan una unidad de water gas shift WGS para producir $\text{CO}_2 + \text{H}_2$.
- 40
9. Utilización del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, según la cual los gases producidos en la zona de gasificación están destinados, tras purificación, a alimentar al menos en parte una pila de combustible.
- 45
10. Utilización del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, según la cual los gases producidos en la zona de gasificación están destinados, tras purificación, a alimentar al menos en parte una unidad de síntesis de hidrocarburos de tipo Fischer Tropsch o una unidad de síntesis de metanol o una unidad de síntesis de éter dimetílico.
- 50

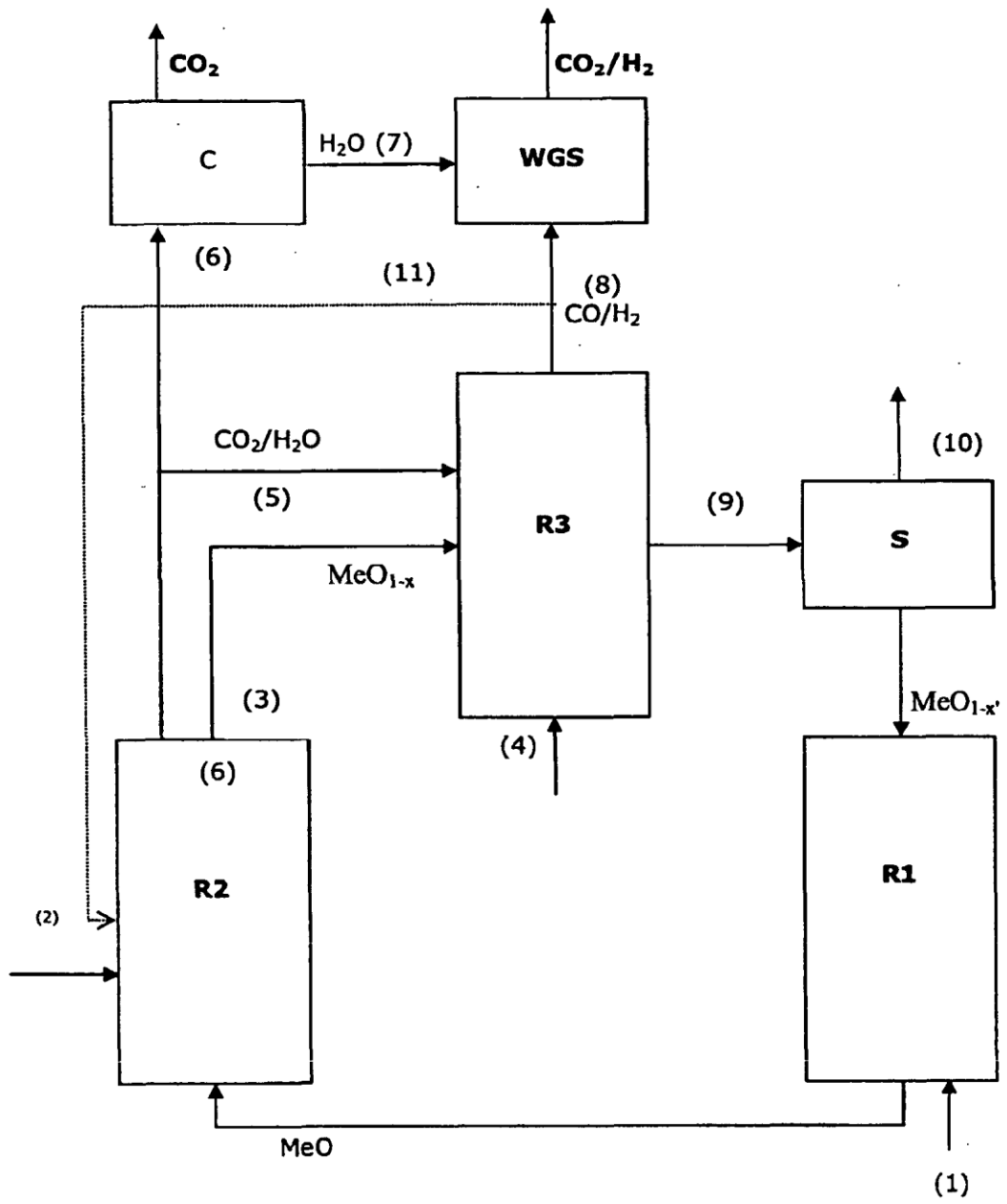


FIG. 1

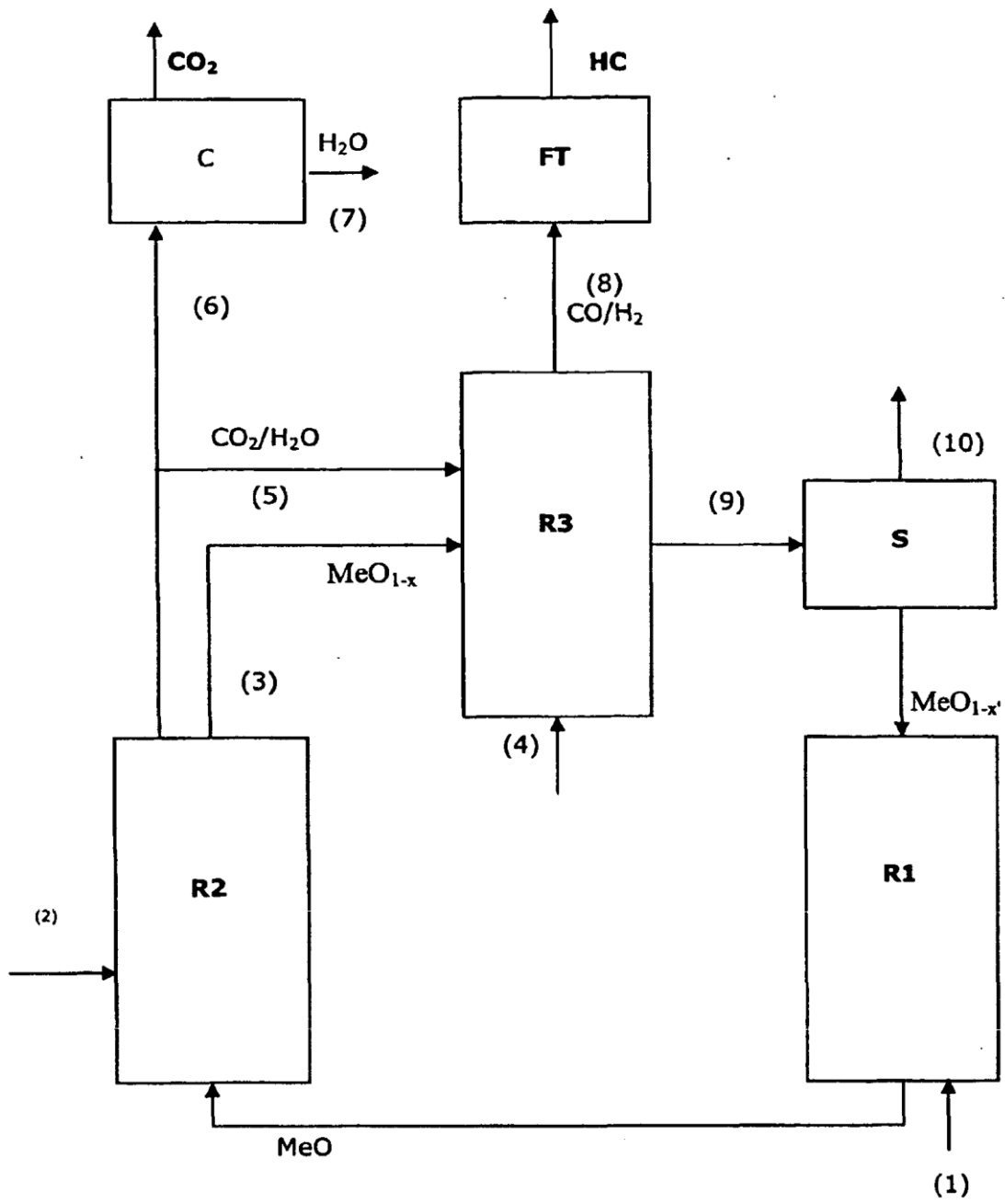


FIG. 2

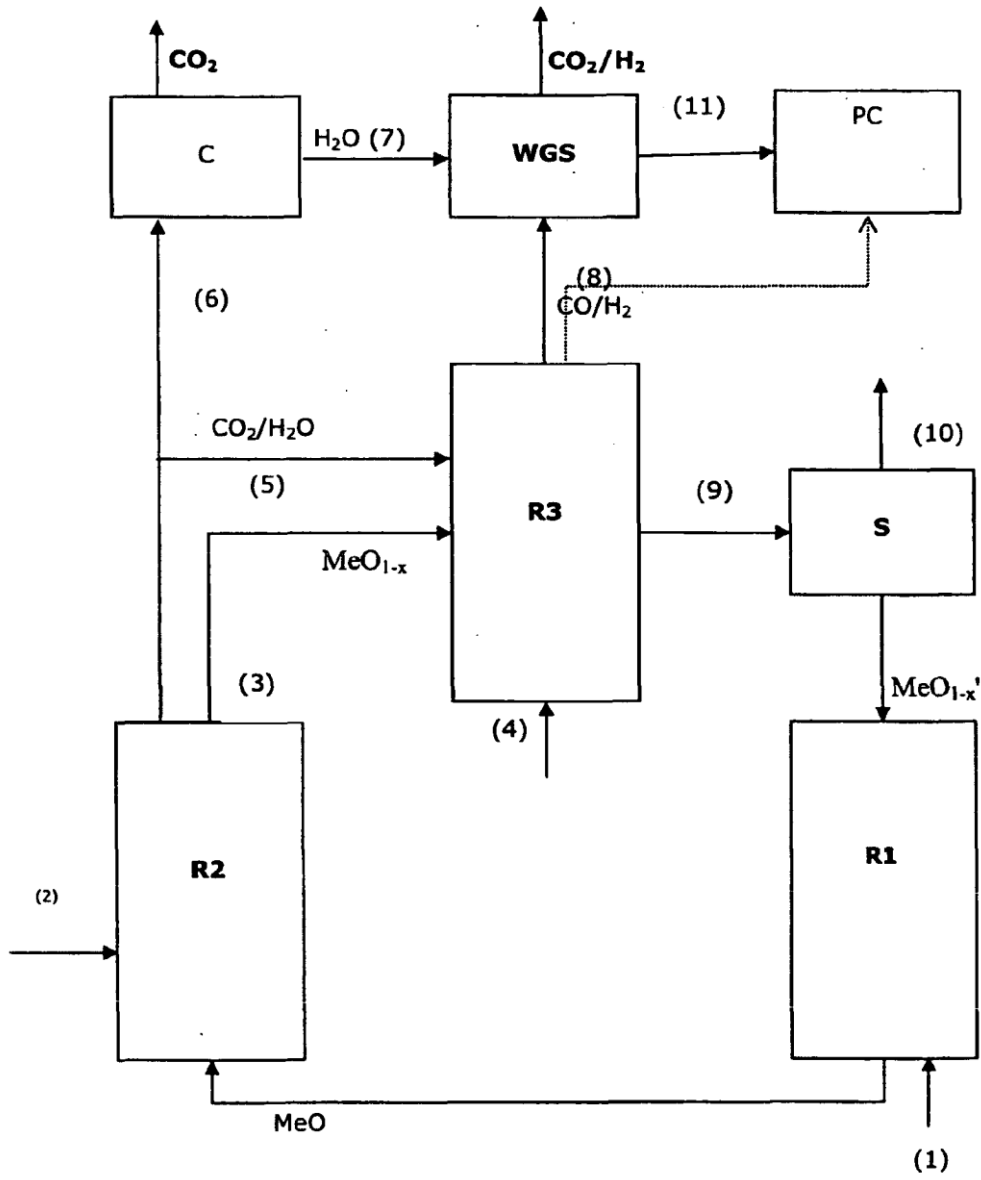


FIG. 3

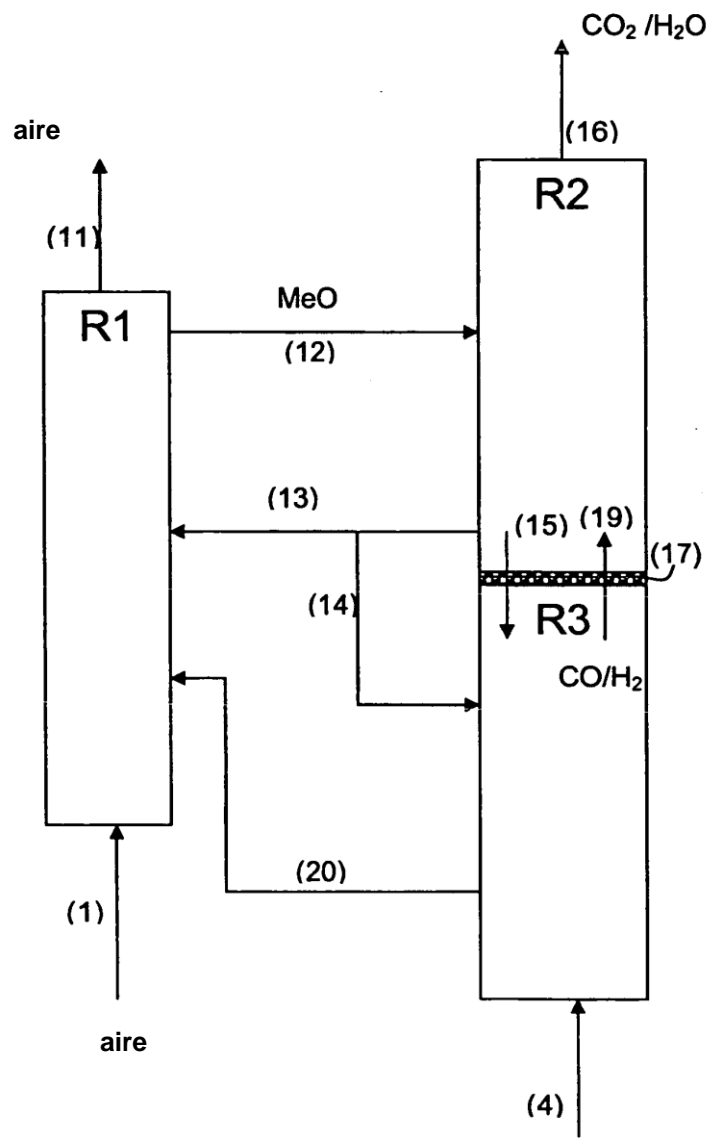


FIG. 4

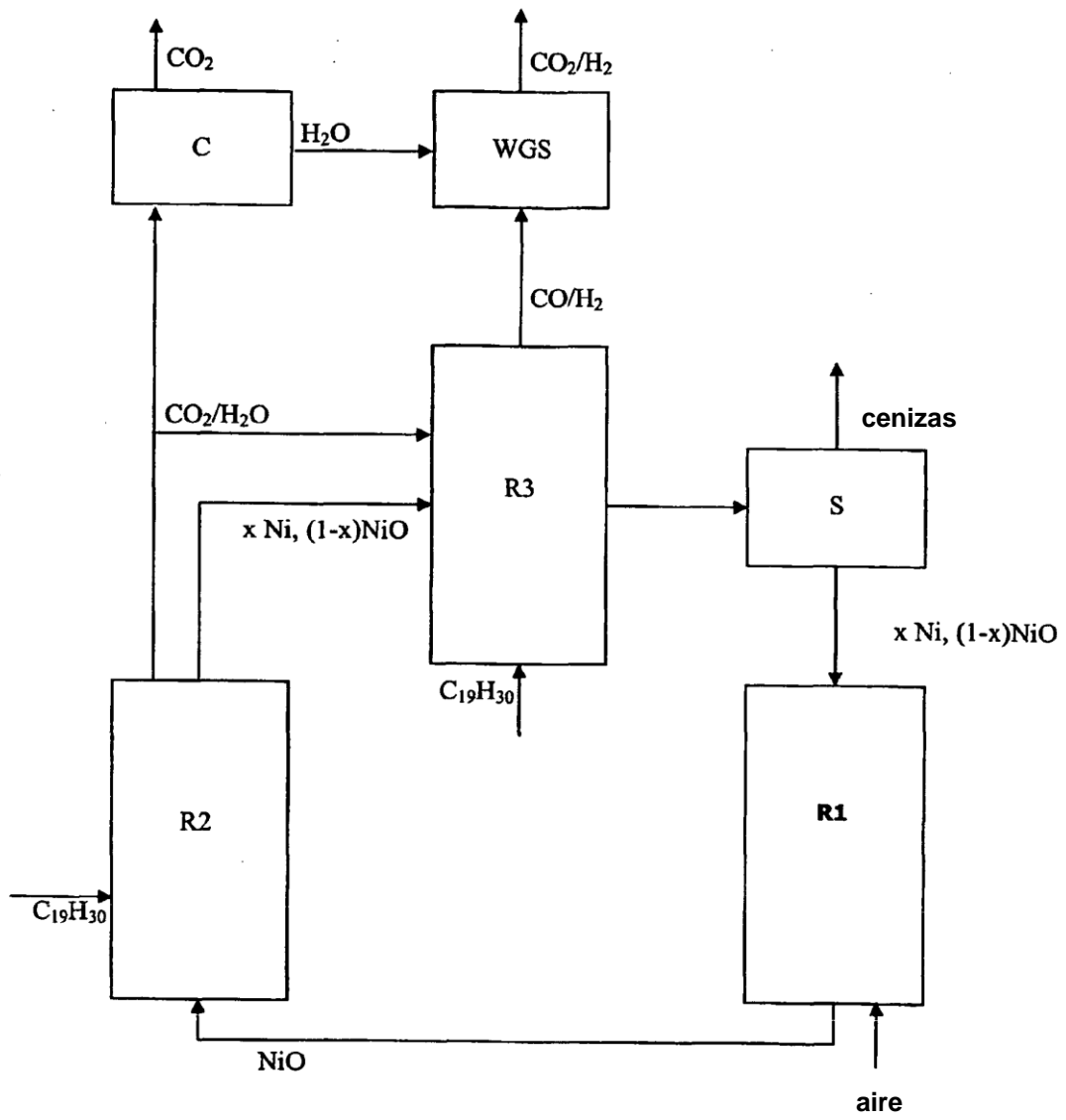


FIG. 5