

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 532**

51 Int. Cl.:

B01J 8/18 (2006.01)
B01J 8/26 (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
C01B 3/44 (2006.01)
F23C 10/01 (2006.01)
F23C 10/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2015** **PCT/EP2015/078241**
87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016** **WO16091664**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2015** **E 15802138 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018** **EP 3230414**

54 Título: **Procedimiento e instalación de combustión por óxido-reducción en bucle químico de una carga hidrocarbonada gaseosa con reformado al vapor catalítico intermedio de la carga**

30 Prioridad:

12.12.2014 FR 1462318

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.01.2019

73 Titular/es:

IFP ENERGIES NOUVELLES (50.0%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92500 Rueil-Malmaison, FR y
TOTAL RAFFINAGE CHIMIE (50.0%)

72 Inventor/es:

SOZINHO, TIAGO;
YAZDANPANAH, MAHDI;
GUILLOU, FLORENT;
FORRET, ANN;
BERTHOLIN, STEPHANE y
STANTON, HÉLÈNE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 695 532 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 e instalación de combustión por óxido-reducción en bucle químico de una carga hidrocarbonada gaseosa con reformado al vapor catalítico intermedio de la carga

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la combustión de hidrocarburos por óxido-reducción en bucle químico (CLC), y en particular a la combustión de hidrocarburos gaseosos, tales como el metano.

Contexto general

Procedimiento de *Chemical Looping Combustion* o CLC por sus siglas en inglés; combustión en bucle químico: en el resto del texto, se entiende por procedimiento CLC (*Chemical Looping Combustion*) un procedimiento de óxido-reducción en bucle en masa activa. Cabe señalar que, en general, los términos oxidación y reducción se utilizan en relación con el estado respectivamente oxidado o reducido de la masa activa. El reactor de oxidación es aquel en el que la masa óxido-reductora se oxida y el reactor de reducción es el reactor en el que se reduce la masa óxido-reductora.

En un contexto de creciente demanda global de energía, la captura de dióxido de carbono (CO₂) para su secuestro constituye una vía imprescindible para limitar la emisión de gases de efecto invernadero que son perjudiciales para el medio ambiente. El procedimiento de óxido-reducción en bucle en masa activa, o *Chemical Looping Combustion* (CLC) en la terminología anglosajona, permite producir energía a partir de combustibles hidrocarbonados al tiempo que facilita la captura de CO₂ emitido durante la combustión.

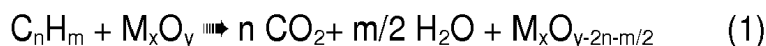
El procedimiento CLC consiste en llevar a cabo reacciones de óxido-reducción de una masa activa, normalmente un óxido metálico, para descomponer la reacción de combustión en dos reacciones sucesivas. Una primera reacción de oxidación de la masa activa, con aire o un gas que desempeña el papel de oxidante, permite oxidar la masa activa. Esta reacción es altamente exotérmica y generalmente desarrolla más energía que la combustión de la carga. Una segunda reacción de reducción de la masa activa, así oxidada por medio de un gas reductor resultante de la carga hidrocarbonada, permite obtener una masa activa reutilizable así como una mezcla gaseosa que comprende esencialmente CO₂ y agua, o incluso gas de síntesis que contiene hidrógeno (H₂) y monóxido de nitrógeno (CO). Esta reacción suele ser endotérmica. Por lo tanto, esta técnica permite aislar CO₂ o gas de síntesis en una mezcla gaseosa que está esencialmente libre de oxígeno y nitrógeno.

El balance de la combustión en bucle químico, es decir, de las dos reacciones precedentes, es generalmente exotérmico y corresponde al valor calorífico de la carga tratada. Es posible producir energía a partir de este procedimiento, en forma de vapor o electricidad, al disponer de superficies de intercambio en el circuito de circulación de la masa activa o en los efluentes gaseosos aguas abajo de las reacciones de combustión u oxidación.

La patente US 5.447.024, describe por ejemplo, un procedimiento de combustión en bucle químico que comprende un primer reactor de reducción de una masa activa que utiliza un gas reductor y un segundo reactor de oxidación que permite restaurar la masa activa en su estado oxidado por una reacción de oxidación con aire húmedo. La tecnología de lecho fluidizado circulante se utiliza para permitir la etapa continua de la masa activa desde su estado oxidado a su estado reducido.

La patente US 2011/303875 desvela un procedimiento de combustión en bucle para la producción de gas de síntesis que comprende 3 zonas de reacción. La masa activa, que pasa alternativamente de su forma oxidada a su forma reducida y viceversa, describe un ciclo de óxido-reducción.

Así, en el reactor de reducción, la masa activa M_xO_y se reduce primero al estado M_xO_{y-2n-m/2}, a través de un hidrocarburo C_nH_m, que se oxida de manera correlativa a CO₂ y H₂O, según la reacción. (1), u opcionalmente de la mezcla CO + H₂ según las proporciones utilizadas.



En el reactor de oxidación, la masa activa se restaura a su estado oxidado M_xO_y al contacto con el aire según la reacción (2), antes de regresar al primer reactor.



En las ecuaciones anteriores, M representa un metal.

La eficacia del procedimiento de combustión en bucle químico en lecho fluidizado circulante se basa en gran medida en las propiedades fisicoquímicas de la masa activa de óxido-reducción.

La reactividad del o los pares de óxido-reductores involucrados, así como la capacidad de transferencia de oxígeno asociada, son parámetros que influyen en el dimensionamiento de los reactores y en las velocidades de circulación de las partículas. La vida útil de las partículas depende tanto de la resistencia mecánica de las partículas como de su estabilidad química.

Con el fin de obtener partículas que se pueden utilizar en este procedimiento, las partículas empleadas están compuestas generalmente de un par óxido-reductor seleccionado entre CuO/Cu , $\text{Cu}_2\text{O/Cu}$, NiO/Ni , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, FeO/Fe , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$, $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$, MnO/Mn , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$, CoO/Co , o una combinación de varios de estos pares óxido-reductores y, a veces, de un aglutinante que aporta la estabilidad físico-química necesaria.

En general, y en particular en el caso de la combustión de una carga gaseosa del tipo de gas natural, se hace referencia generalmente a un alto nivel de conversión de los hidrocarburos, normalmente superior al 98 %, al tiempo que limita el tiempo de residencia de los reactivos en las zonas de reacción con el fin de mantener un tamaño de los equipos realista. Estas restricciones obligan a utilizar un par óxido-reductor muy reactivo, lo que reduce la selección de posibles materiales.

El par NiO/Ni se cita a menudo como una masa activa de referencia para el procedimiento CLC por su capacidad de transporte de oxígeno y su rápida cinética de reducción, especialmente en presencia de metano. Sin embargo, una desventaja importante es que el óxido de níquel presenta una toxicidad significativa, ya que se clasifica como sustancia CMR1: carcinogénica, mutagénica o tóxica para la reproducción de clase 1, que provoca en particular restricciones significativas en el sistema de filtración de humos. Además, presenta un coste elevado. De hecho, dado que el óxido de níquel no existe en estado natural de una manera suficientemente concentrada para poder obtener propiedades de interés para el procedimiento CLC, se utiliza generalmente de manera concentrada en partículas de masa activa sintética cuyo costo la fabricación es importante.

Cabe señalar que, además del costo de fabricación, el costo de la masa activa en un procedimiento CLC debe tener en cuenta el puesto de refuerzo en masa activa que puede convertirse en una parte significativa del costo operativo, debido a un consumo continuo de sólido por el desgaste inevitable relacionado con la circulación del sólido en reactores en los que las velocidades de los gases son relativamente elevadas. Por lo tanto, el costo relacionado con la masa activa será particularmente elevado para las partículas sintéticas, a diferencia de las partículas resultantes de ciertos minerales naturales que pueden ser más baratos.

De hecho, también se conoce el uso de minerales naturales como masa activa para el procedimiento CLC, tales como minerales de ilmenita o manganeso, que pueden ofrecer una solución satisfactoria en términos de costo.

Sin embargo, el uso de tales minerales es generalmente menos adecuado para la combustión de cargas gaseosas tales como el metano que para la combustión de cargas sólidas o líquidas, en términos de rendimiento del procedimiento y de la tasa de conversión de la carga.

También se conoce el uso de mezclas de óxidos metálicos naturales procedentes de minerales con óxido de níquel.

La solicitud de patente WO 2014/068205 se refiere a un procedimiento CLC en el que se utiliza una masa activa que comprende un mineral natural de manganeso de tipo pirolusita enriquecido con óxido de níquel, que permite en particular mejorar el rendimiento del procedimiento CLC en términos de tasa de conversión de cargas hidrocarbonadas. Sin embargo, una desventaja importante de tal procedimiento es que el óxido de níquel forma parte de la masa activa que circula en el bucle químico y produce finos por el fenómeno del desgaste. La presencia de partículas de níquel en los finos no es deseable debido a la toxicidad del óxido de níquel, que limita la cantidad de óxido de níquel que se puede utilizar, e induce restricciones significativas en la filtración de efluentes resultantes de la combustión.

Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar un procedimiento CLC de alto rendimiento, particularmente en términos de conversión de carga, adecuado para el tratamiento de una carga hidrocarbonada gaseosa, y que pueda implementar un material como una masa activa óxido-reductora económica, y que cumpla con las normas ambientales en términos de toxicidad y reducción de emisiones.

Sumario de la invención

Para satisfacer esta necesidad, y para superar al menos en parte las desventajas de la técnica anterior citadas, los solicitantes proponen llevar a cabo una etapa de reformado al vapor, también denominada reformación por vapor, catalítico de la carga gaseosa entre dos etapas sucesivas de combustión de la carga en contacto con el portador de oxígeno. El catalizador de reformado se coloca en un lecho fijo en una zona de reformado intermedia con dos zonas de reducción en las que se llevan a cabo las dos etapas de combustión de la carga en contacto con el portador de oxígeno.

La primera etapa de combustión en la primera zona de reducción permite tanto el inicio de la conversión de la carga como el aumento de la fracción de vapor presente en la carga, que luego se introduce en la zona catalítica de

reformación por vapor. La segunda etapa de combustión en la segunda zona de reducción completa la combustión de la carga reformada que comprende una cantidad significativa de gas de síntesis producido durante el reformado.

La presente invención tiene como objetivo lograr una tasa de conversión de la carga del orden del 98 % o más. La implementación de una zona de reformación por vapor intermedia permite, de hecho, convertir todo o parte de la carga hidrocarbonada gaseosa en gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) antes de su combustión en la segunda zona de reducción, mientras se utiliza el calor de las reacciones del bucle CLC. La cinética de reacción del gas de síntesis con el transportador de oxígeno es más elevada que la de la carga hidrocarbonada gaseosa con el transportador de oxígeno, los rendimientos del procedimiento CLC se mejoran, mientras limitan el tiempo de residencia de la carga en contacto con el portador de oxígeno a fin de limitar el tamaño de los reactores utilizados.

Además, el gas de síntesis tiene una buena reactividad con la mayoría de los materiales que transportan oxígeno, y en particular con minerales de bajo costo, entonces es posible minimizar los costos asociados con la masa activa óxido-reductora mientras se proporciona un procedimiento CLC eficaz en términos de conversión de la carga. De hecho, a pesar del hecho de que los minerales no presentan generalmente una actividad catalítica suficiente para inducir un reformado *in situ* de la carga hidrocarbonada, es decir, un reformado en la zona de reducción, como sería el caso por ejemplo, con óxido de níquel, la presente invención, sin embargo, permite asegurar de manera eficaz el reformado de la carga.

De este modo, la presente invención se refiere, según un primer aspecto, a un procedimiento de combustión de una carga hidrocarbonada gaseosa por oxido-reducción en bucle químico, en el que:

- se envía la carga hidrocarbonada gaseosa a una primera zona de reducción que opera en un lecho fluidizado para llevar a cabo la combustión parcial de la carga hidrocarbonada gaseosa en contacto con un primer flujo de partículas de una masa activa óxido-reductora;
- se separa las partículas de la masa activa óxido-reductora y un flujo gaseoso contenidos en una mezcla que se origina en la primera zona de reducción para enviar el flujo gaseoso a una zona de reformado;
- se lleva a cabo la reformación por vapor catalítico del flujo gaseoso en la zona de reformado que comprende un lecho fijo de catalizador de reformado para producir un efluente gaseoso que comprende gas de síntesis;
- se envía el efluente gaseoso a una segunda zona de reducción que opera en un lecho fluidizado para llevar a cabo la combustión del efluente gaseoso en contacto con un segundo flujo de partículas de masa activa óxido-reductora;
- se oxida las partículas de masa activa óxido-reductora que permanecen en las primera y segunda zonas de reducción al ponerse en contacto con un flujo de gas oxidante en una zona de oxidación que opera en un lecho fluidizado.

Según un modo de realización de la invención, se separa al menos una parte de las partículas de masa activa oxidadas de un flujo de gas oxidante empobrecido en oxígeno al final de la oxidación en la zona de oxidación para formar el primer flujo de partículas que alimenta la primera zona de reducción, y el segundo flujo de partículas que alimenta la segunda zona de reducción está formado por las partículas de masa activa resultantes de la primera zona de reducción y separadas del flujo gaseoso.

Según otro modo de realización de la invención, se separa al menos una parte de las partículas de masa activa oxidadas de un flujo de gas oxidante empobrecido en oxígeno al final de la oxidación en la zona de oxidación para formar el primer flujo de partículas que alimenta la primera zona de reducción y el segundo flujo de partículas que alimenta la segunda zona de reducción.

Según este modo de realización, se puede enviar dicha al menos una parte de las partículas de masa activa oxidadas separadas del flujo de gas oxidante empobrecido en oxígeno a un depósito, antes de dividir dicha al menos una parte de las partículas oxidadas en dicho primer flujo de partículas y dicho segundo flujo de partículas.

Ventajosamente, se controla la combustión parcial en la primera zona de reducción de manera que se produce vapor de agua en una cantidad suficiente para efectuar la reformación por vapor catalítica de dicho flujo gaseoso.

Preferentemente, la relación vapor de agua a carbono V/C es superior o igual a 1,5 en el flujo gaseoso que proviene de la primera zona de reducción.

Preferentemente, la tasa de conversión de la carga hidrocarbonada gaseosa está comprendida entre 40 % y 80 %, más preferentemente entre 40 % y 60 %, en la primera zona de reducción.

Según un modo de realización de la invención, se recoge los finos de la masa activa óxido-reductora arrastrados en dicho flujo gaseoso antes de la entrada de dicho flujo gaseoso en la zona de reformado, aplicando una reducción en la velocidad del gas en una zona de recogida ubicada entre la primera zona de reducción y la zona de reformado.

Según un modo de realización de la invención, se efectúa un intercambio de calor entre el lecho fijo del catalizador de reformado y el lecho fluidizado de la segunda zona de reducción por medio de tubos verticales formados por un material térmicamente conductor, tal como tubos metálicos, contiguo al lecho fijo y al lecho fluidizado.

Según la presente invención, la carga hidrocarbonada gaseosa comprende preferentemente de manera esencial metano, y el catalizador de reformado de metano comprende preferentemente níquel.

Ventajosamente, la masa activa óxido-reductora está compuesta de óxidos metálicos procedentes de minerales.

Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una instalación para realizar la combustión de una carga hidrocarbonada gaseosa según el procedimiento descrito. La instalación comprende:

- una primera zona de reducción provista en su base de medios de inyección de dicha carga hidrocarbonada gaseosa y de una entrada para un primer flujo de una masa activa óxido-reductora en forma de partículas, y provista en su parte superior de una evacuación para una mezcla que comprende un flujo gaseoso y las partículas de la masa activa;
- un dispositivo de separación que recibe la mezcla para separar el flujo gaseoso de las partículas de la masa activa;
- una zona de reformación por vapor que comprende un lecho fijo de catalizador de reformado, una entrada para el flujo gaseoso en la base del lecho fijo y una salida para un efluente gaseoso que comprende gas de síntesis;
- una segunda zona de reducción provista en su base de una entrada para dicho efluente gaseoso y de una alimentación en un segundo flujo de masa activa óxido-reductora en forma de partículas, y provista en su parte superior de una salida para humos;
- una zona de oxidación provista en su base de una alimentación de partículas de masa activa óxido-reductora que permanecen en la primera y segunda zonas de reducción y de medios de inyección de un gas de fluidización oxidante, y provista en su parte superior de una evacuación de un gas oxidante empobrecido en oxígeno y partículas de masa activa óxido-reductora oxidadas.

Según un modo de realización, la alimentación en dicho segundo flujo de partículas de la segunda zona de reducción está conectada a dicho dispositivo de separación.

Según otro modo de realización, la instalación comprende un segundo dispositivo de separación que recibe el gas oxidante empobrecido en oxígeno y las partículas de la masa activa óxido-reductora oxidadas que se originan en la zona de oxidación, la entrada del primer flujo de partículas de la primera zona de reducción y la alimentación en dicho segundo flujo de partículas de la segunda zona de reducción están conectadas cada una a dicho segundo dispositivo de separación, preferentemente a través de un depósito.

Según un modo de realización, la primera zona de reducción está formada por un primer reactor, la zona de reformado y la segunda zona de reducción están integradas en un mismo segundo reactor, y este segundo reactor comprende tubos verticales formados por un material térmicamente conductor, tal como tubos metálicos, contiguos al lecho fijo y a un lecho fluidizado de la segunda zona de reducción para efectuar un intercambio de calor entre dicho lecho fijo y dicho lecho fluidizado.

Según un modo de realización, la instalación comprende además una zona de recogida ubicada entre la primera zona de reducción y la zona de reformado para recoger los finos del portador de oxígeno arrastrados en el flujo gaseoso. Esta zona de recogida forma preferentemente parte de un reactor que incorpora la segunda zona de reducción, y comprende preferentemente una parte troncocónica cuyo parte superior está en contacto con la zona de reformado.

Otros objetos y ventajas de la invención serán evidentes tras la lectura de la siguiente descripción de ejemplos de realizaciones particulares de la invención, dados a modo de ejemplos no limitativos, la descripción se hace con referencia a las figuras anexas descritas a continuación.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un organigrama simplificado del procedimiento CLC según la invención, que representa las principales etapas que implican la carga hidrocarbonada gaseosa.

La figura 2 es una representación esquemática de una instalación CLC según un primer modo de realización de la invención, que comprende dos reactores de reducción sucesivos con una zona de reformado intermedio y una circulación del transportador de oxígeno en serie frente a dos reactores de reducción.

La figura 3 es una representación esquemática de una instalación CLC según un segundo modo de realización de la invención, que comprende dos reactores de reducción sucesivos con una zona de reformado intermedio y una circulación del transportador de oxígeno en paralelo frente a dos reactores de reducción.

La figura 4 es un esquema que ilustra una variante de los primer y segundo modos de realización de la instalación CLC según la invención, que muestra un segundo reactor de reducción que comprende en su base la zona de reformado y una zona de recogida de finas partículas sólidas aguas arriba de la zona de reformado.

La figura 5 es un esquema que ilustra otra variante de los primer y segundo modos de realización de la instalación CLC según la invención, que muestra un segundo reactor de reducción que comprende en su base la zona de reformado y los medios para la conducción de calor entre el lecho fijo de la zona de reformado y el lecho fluidizado de la zona de reducción.

En las figuras, las mismas referencias designan elementos idénticos o similares.

Descripción de la invención

Cabe destacar, en la presente descripción, que se entiende por "reformado intermedio" de la carga hidrocarbonada gaseosa, un reformado que tiene lugar entre dos zonas de reducción, en oposición a un reformado "*in situ*", entendido aquí como un reformado de la carga en la zona de reducción. Se recuerda que una zona de reducción debe comprenderse aquí, en relación con la definición del procedimiento CLC ya mencionado anteriormente, como una zona de reacción en la que se reduce la masa óxido-reductora. La reacción de reformado se detalla a continuación, en relación con la descripción de la figura 1.

En la presente descripción, las expresiones "material transportador de oxígeno", "portador de oxígeno", "masa óxido-reductora" y "masa activa óxido-reductora" son equivalentes. Se dice que la masa óxido-reductora está activa en relación con sus capacidades reactivas, en el sentido de que es capaz de desempeñar su papel de transportador de oxígeno en el procedimiento CLC mediante la captura y liberación de oxígeno. También se puede utilizar la expresión abreviada "masa activa" o el término "sólido".

En el procedimiento CLC según la invención, las cargas hidrocarbonadas utilizadas son cargas hidrocarbonadas gaseosas, preferentemente compuestas esencialmente de metano, por ejemplo, gas natural o un biogás.

La presente invención propone implementar un catalizador de reformación por vapor en lecho fijo en una etapa intermedia de la combustión de la carga, es decir, después de una primera etapa de reducción en una primera zona de reducción convencional, con el fin de beneficiarse, para el reformado, de la producción de vapor generada por la conversión parcial de la carga en la primera etapa de reducción.

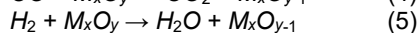
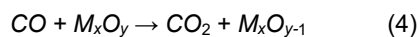
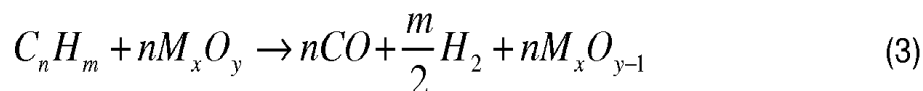
La figura 1 representa esquemáticamente la secuencia de las principales etapas del procedimiento CLC según la invención, que involucra la carga hidrocarbonada gaseosa. No se representan las otras etapas del bucle CLC, tal como la etapa de oxidación del portador de oxígeno.

La secuencia de etapas E1 a E4 ilustrada en la figura 1 se desarrolla como se describe a continuación.

E1: primera etapa de reducción

Una primera etapa de reducción E1 consiste en poner en contacto la totalidad de la carga hidrocarbonada gaseosa 1, por ejemplo gas natural, con el portador de oxígeno 2 procedente del reactor de oxidación. Este contacto se efectúa en una zona de reducción que opera en un lecho fluidizado, tal como un reactor esencialmente alargado y vertical, denominado comúnmente "elevador" según la terminología anglosajona.

La reacción global es la reacción (1) descrita anteriormente. Con más detalle, en el caso de la conversión de cargas hidrocarbonadas gaseosas en un procedimiento CLC, como en la presente invención, se pueden distinguir dos etapas. En primer lugar, la molécula de hidrocarburo se convierte en un gas de síntesis en el portador de oxígeno según la ecuación (3), y luego el gas de síntesis formado se oxida en el portador de oxígeno en CO y H₂ según las ecuaciones (4) y (5). Las reacciones de conversión de gas de síntesis según las ecuaciones (4) y (5) presentan una cinética muy elevada en comparación con la reacción de formación de este gas de síntesis según la ecuación (3).



El portador de oxígeno proporciona el calor necesario para la reacción.

La temperatura del lecho fluidizado está normalmente comprendida entre 700 °C y 1.100 °C, por ejemplo, del orden de 950 °C.

Solo se realiza una conversión parcial de la carga durante esta etapa E1. La conversión de la carga es tal que la cantidad de vapor producida es suficiente para permitir el reformado posterior de la carga en la zona de reformado intermedia, en particular la cantidad de vapor producida debe ser suficiente para proporcionar una relación de vapor de agua a carbono VIC (*Steam on Carbon* ratio en inglés) adecuado para reacciones de reformación por vapor catalítica que tienen lugar en la zona de reformación por vapor intermedia.

Preferentemente, la tasa de conversión de la carga está comprendida entre 40 % y 80 %, preferentemente entre 40 % y 60 %.

La tasa de conversión representa la fracción de reactivo i que reacciona en una reacción química. Se define de la siguiente manera:

$$X_i = (n_{i,0} - n_{i,t}) / n_{i,0}$$

con X la tasa de conversión del reactivo i , n la cantidad de material (en moles), los índices 0 y t representan respectivamente el estado inicial y un tiempo posterior dado.

Preferentemente, la relación V/C es superior a 1,5. Tal relación permite minimizar la formación de coque en el catalizador, como se explica a continuación en relación con la etapa de reformación por vapor E3.

El tiempo de contacto en esta primera zona de reducción varía normalmente entre 1 segundo y 1 minuto, preferentemente entre 1 s y 20 s.

Así, se controla preferentemente la combustión parcial en esta primera zona de reducción, de modo que se produce vapor de agua en cantidad suficiente para efectuar la posterior reformación por vapor de la carga en la zona de reformado. Con el fin de obtener la tasa de conversión de la carga y la cantidad de vapor de agua deseada, el flujo de sólidos y la temperatura del portador de oxígeno se varían, por ejemplo, en función del caudal de la carga gaseosa.

La masa óxido-reductora puede estar compuesta de óxidos metálicos, como, por ejemplo, los óxidos de Fe, Ti, Ni, Cu, Mn, Co, V, solos o en mezcla, que pueden provenir de minerales, tal como ilmenita (FeTiO_3) o un mineral natural de manganeso, como pirolusita (MnO_2), o ser sintéticos (por ejemplo, partículas de óxido de hierro soportadas en alúmina $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), con o sin aglutinante, y presenta las propiedades de óxido-reducción requeridas y las características necesarias para la implementación de la fluidización.

Ventajosamente, la masa óxido-reductora proviene de minerales, generalmente menos costosos que las partículas sintéticas. Según la invención, el reformado llevado a cabo en la etapa E3 permite de hecho utilizar este tipo de masa activa, ya que el gas de síntesis resultante del reformado presenta una buena reactividad con la mayoría de los materiales que transportan oxígeno. El mineral se puede moler y tamizar previamente para obtener una masa activa de granulometría compatible con una implementación de lecho fluidizado.

La capacidad de almacenamiento de oxígeno de la masa óxido-reductora está comprendida ventajosamente, dependiendo del tipo de material, entre 1 % y 15 % en peso. Ventajosamente, la cantidad de oxígeno efectivamente transferida por el óxido metálico está comprendida entre 1 y 3 % en peso, lo que permite utilizar solo una fracción de la capacidad de transferencia de oxígeno, idealmente menos de 30 % de ello con el fin de limitar los riesgos de envejecimiento mecánico o aglomeración de partículas. El uso de solo una fracción de la capacidad de transporte de oxígeno también tiene la ventaja de que el lecho fluidizado desempeña un papel de balasto térmico y, por lo tanto, suaviza las variaciones de temperatura impuestas por las reacciones.

La masa activa está en forma de partículas fluidizables que pertenecen a los grupos A o B de la clasificación de Geldart. A modo de ejemplo, y de manera no limitativa, las partículas de la masa activa óxido-reductora pueden pertenecer al grupo B de la clasificación de Geldart, y presentar una granulometría tal que más del 90 % de las partículas tienen un tamaño comprendido entre 50 μm y 500 μm (diámetro medio de Sauter), preferentemente comprendido entre 100 μm y 300 μm , para una densidad comprendida entre 1.000 kg/m^3 y 6.000 kg/m^3 y preferentemente entre 1.500 kg/m^3 y 5.000 kg/m^3 .

La masa activa óxido-reductora puede experimentar una fase de activación para aumentar sus capacidades reactivas, que puede consistir en una fase de aumento de la temperatura, preferentemente progresiva, y preferentemente bajo una atmósfera oxidante, por ejemplo bajo aire.

E2: etapa de separación gas/sólido

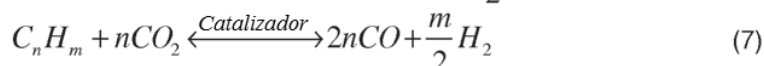
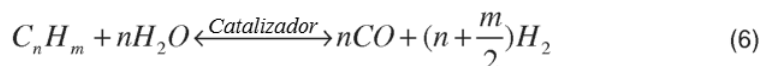
Al final de la primera etapa de reducción E1, la mezcla que comprende la carga gaseosa parcialmente convertida y las partículas del portador de oxígeno ha sido objeto de una etapa de separación que permite separar el portador de oxígeno de la fracción gaseosa en la mezcla. Para esto, la mezcla 3 resultante de la primera zona de reducción se envía a medios de separación sólido/gas bien conocidos por los expertos en la materia, tal como un ciclón colocado en el cabezal del primer reactor de reducción.

La fracción gaseosa 4, compuesta esencialmente de hidrocarburos gaseosos, vapor de agua, CO_2 y gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$), se envía a una zona de reacción intermedia para una etapa de reformación por vapor catalítica E3. La fracción sólida 5 que comprende las partículas del portador de oxígeno se envía al reactor de oxidación para ser oxidada nuevamente (etapa no representada), o se envía alternativamente a una segunda zona de reducción para llevar a cabo una segunda etapa de reducción E4 para completar la combustión de la carga hidrocarbonada gaseosa.

E3: etapa de reformación por vapor catalítica

Esta etapa consiste en llevar a cabo la reformación por vapor de la fracción gaseosa 4 en contacto con un catalizador de reformación por vapor utilizado en un lecho fijo. Esta etapa garantiza la conversión rigurosa de la carga hidrocarbonada gaseosa, por ejemplo, metano, a gas de síntesis ($H_2 + CO$).

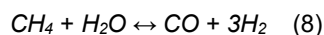
Esta reacción de reformado catalítico con vapor de agua se resume en la ecuación (6) a continuación. El vapor de agua se produjo durante la etapa anterior de reducción E1. La reacción catalítica según la ecuación (7) también puede producirse entre el CO_2 presente y la carga hidrocarbonada gaseosa para producir también gas de síntesis (reformado referido como "seco"). La reacción de reformación por vapor sigue siendo la reacción que tiene el mayor impacto en la conversión de la carga con respecto al reformado en seco.



Preferentemente, el tiempo de residencia de los reactivos en esta zona de reformación por vapor es tal que la carga hidrocarbonada gaseosa se convierte casi completamente. Normalmente, el tiempo de residencia es muy corto en esta zona de reformación por vapor, y está preferentemente comprendido entre 50 ms y 1 s, más preferentemente comprendido entre 0,1 s y 1 s. Este tiempo de residencia puede variar según la temperatura a la que se realiza la reformación por vapor, sabiendo que la reacción de reformación por vapor se ve favorecida generalmente cuando la temperatura aumenta.

El efluente gaseoso 6 producido durante esta etapa E3 consiste esencialmente en gas de síntesis, CO_2 , vapor de agua e hidrocarburos gaseosos residuales, por ejemplo, menos del 5 % de hidrocarburos gaseosos residuales, o incluso menos de 1 %.

Se utilizará cualquier tipo de catalizador adecuado al reformado de la carga hidrocarbonada gaseosa, generalmente bien conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, y sin ninguna limitación, se utiliza un catalizador de fase activa a base de níquel en el caso en el que se desee realizar el reformado de una carga que comprende principalmente metano en contacto con vapor de agua, según la reacción bien conocida de reformación por vapor de metano (RVM) o "*Steam Methane Reforming*" (SMR) en inglés. La reacción de reformación por vapor de metano se resume mediante la siguiente ecuación (8):



Esta reacción es de manera general altamente endotérmica y requiere un suministro de energía. En los procedimientos industriales convencionales dedicados al reformado, se recurre generalmente a dos modos de suministro de energía: la introducción de oxígeno libre en el medio de reacción para efectuar una oxidación parcial de la carga cuya exotermia compensa la endotermia de la reacción de reformado, es decir, el recurso de calentamiento externo.

Según la presente invención, se utiliza el calor producido por el bucle CLC para proporcionar la energía necesaria para la reacción de reformación por vapor.

En particular, el calor se transmite al lecho fijo del catalizador de la zona de reformación por vapor mediante el flujo gaseoso caliente que proviene de la primera zona de reducción que opera en lecho fluidizado, que alimenta dicha zona de reformación por vapor, así como por el calor del lecho fluidizado de la segunda zona de reducción aguas abajo de la zona de reformación por vapor catalítica, por ejemplo, como se describe a continuación en relación con la figura 5. El lecho fluidizado circulante del bucle CLC cuya temperatura está comprendida entre 700 °C y 1.100 °C. Estos niveles de temperatura del lecho fluidizado circulante son de hecho compatibles con las temperaturas de funcionamiento convencionales de las reacciones de reformado catalítico. Normalmente, la temperatura de la reacción de reformado catalítico en la zona de reformación por vapor intermedia está comprendida entre 700 °C y 900 °C.

El catalizador está en forma de un lecho fijo de partículas, preferentemente colocado en la base de un segundo reactor que también contiene, aguas abajo del lecho fijo, una zona de reducción que opera en un lecho fluidizado para una segunda etapa de reducción del portador de oxígeno en contacto con el efluente gaseoso 6 procedente de la zona de reformación por vapor (etapa E4).

Las partículas del lecho fijo pueden ser partículas catalíticas monometálicas soportadas sobre varios óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, sin ser limitantes, de alúmina Al_2O_3 , óxido de calcio CaO , óxido de magnesio MgO , óxidos mixtos como Al_2O_3 - CaO . Preferentemente, las partículas se basan en níquel como fase activa, en particular en el caso de la combustión de una carga hidrocarbonada que contienen esencialmente metano, y preferentemente comprenden de 6 % a 25 % en peso de níquel, por ejemplo en un soporte que comprende predominantemente alúmina Al_2O_3 . Tal catalizador que comprende níquel soportado en alúmina se utiliza normalmente para la producción de hidrógeno, y

generalmente se utiliza con vapor de agua en exceso con el fin de limitar la formación de coque en el catalizador. En tal marco de producción industrial de hidrógeno, la relación molar entre el vapor de agua y el carbono contenido en la carga (relación V/C para vapor/carbono, calculada en moles) está generalmente comprendida entre 2,5 y 3,5, preferentemente entre 2,5 y 3, para asegurar la vida útil del catalizador.

También es preferible un exceso de vapor para la reformación por vapor según la presente invención. Las condiciones operativas en la primera zona de reducción son tales que puede obtenerse la cantidad de vapor adecuada para las reacciones de reformado. Ventajosamente, una relación V/C superior o igual a 1,5 es suficiente para minimizar la formación de coque en el catalizador según la presente invención, que permite preservar de manera sostenible su actividad y su resistencia mecánica, mientras que los valores más elevados, comprendidos generalmente entre 2,5 y 3,5 se encuentran convencionalmente en la reformación por vapor para la producción de hidrógeno.

La presente invención no excluye la posibilidad de incluir una inyección de vapor de agua adicional, es decir, además del vapor de agua resultante de las reacciones en el primer reactor de reducción, en la zona de reformación por vapor. En este caso, esta inyección de vapor de agua adicional puede presentarse en forma de una alimentación dedicada, con vapor de agua introducido en el procedimiento, o un reciclaje de los humos resultantes de la segunda zona de reducción.

E4: segunda etapa de reducción

El efluente gaseoso 6 resultante de la etapa de reformación por vapor E3 se envía a la segunda zona de reducción para finalizar la combustión de la carga gaseosa. En esta segunda zona de reducción que opera en un lecho fluidizado, el efluente 6 se pone en contacto con un flujo de partículas portador de oxígeno 7 que se origina en la zona de oxidación, o de la primera zona de reducción después de la separación durante la etapa E2.

Esta segunda etapa de reducción tiene como objetivo convertir el gas de síntesis y los hidrocarburos residuales del efluente 6 para producir humos de combustión 8 que contienen casi exclusivamente CO_2 y H_2O .

Este efluente 6 está enriquecido en gas de síntesis con respecto a la carga hidrocarbonada en bruto 1, lo que permite mejorar la cinética general de la transformación de la carga de vapor de agua y CO_2 en contacto con la masa activa óxido-reductora, en comparación con un procedimiento CLC convencional sin reformación por vapor intermedia (véanse las ecuaciones 3, 4 y 5 anteriores).

Esta segunda zona de reducción se presenta preferentemente en forma de un reactor esencialmente alargado y vertical de tipo elevador.

El calor requerido para la reacción lo proporcionan el portador de oxígeno 7 y el efluente gaseoso 6. La temperatura del lecho fluidizado está normalmente comprendida entre 700 °C y 1.100 °C, por ejemplo, del orden de 950 °C.

Preferentemente, la tasa de conversión de la carga al final de esta segunda etapa, incluida la conversión de la carga durante la primera etapa de reducción, es superior o igual al 98 %.

El tiempo de contacto en esta segunda zona de reducción varía normalmente entre 1 s y 1 minuto, preferentemente entre 1 s y 20 segundos.

La figura 2 es un diagrama de bloques simplificado de la instalación CLC según un primer modo de realización de la invención.

La instalación de combustión en bucle químico 1000 comprende una zona de oxidación 110, también llamada reactor de oxidación o "reactor de aire", cuya función es oxidar el portador de oxígeno en forma de partículas, procedente de una zona de reducción 140, también llamada reactor de reducción o "reactor de combustible". La función de la zona 140 es, en asociación con otra zona de reducción 120, realizar la reducción del portador de oxígeno en contacto con una carga gaseosa (13, 14) para liberar el oxígeno del portador y llevar a cabo la combustión de la carga. El reactor de oxidación 110 y las dos zonas de reducción 120 y 140 operan en un lecho fluidizado, y el portador de oxígeno circula entre la zona de oxidación 110 y las dos zonas de reducción 120/140 para formar el bucle de la combustión en bucle químico.

El portador de oxígeno procedente de la zona de reducción 140, y separado de los humos de combustión 15 en un ciclón 153, se envía al reactor de oxidación 110 en un estado total o parcialmente reducido. Se transporta en una corriente ascendente co-corriente con un flujo de gas oxidante 10, como aire, en un reactor de oxidación 110, y reacciona al contacto con dicho gas oxidante según la reacción (2) descrita anteriormente. Esto da como resultado un flujo de gas oxidante empobrecido en oxígeno, por ejemplo, aire empobrecido, y un flujo de sólido portador de oxígeno que se oxida nuevamente. El flujo de gas oxidante empobrecido en oxígeno se separa del flujo de sólido portador de oxígeno en el cabezal del reactor de oxidación 110 a través de un sistema de separación gas/sólido. Para esto, se implementan dos dispositivos de separación gas/sólido 150 y 151 tales como ciclones. Una parte de la mezcla de gas/sólido evacuada en el cabezal del reactor 110 se envía al ciclón 150, para separar el gas oxidante empobrecido

en oxígeno 11 de un flujo de sólido portador de oxígeno que regresa al reactor 110 a través de un sifón 160, para ser oxidado aún más. Otra parte de la mezcla de gas/sólido evacuada en el cabezal del reactor 110 se envía al ciclón 151 para separar el gas oxidante empobrecido en oxígeno 12 de otro flujo de sólido portador de oxígeno que se envía, a través del sifón 161, al primer reactor de reducción 120.

La zona de oxidación 110 está provista así de una primera alimentación de portador de oxígeno resultante de la zona de reducción 120, de una segunda alimentación de portador de oxígeno resultante de la zona de oxidación 110, medios de inyección de gas oxidante 10 que permite la fluidización de las partículas del portador de oxígeno, y de una evacuación de una mezcla de gas/sólido para el gas oxidante empobrecido en oxígeno del portador de oxígeno oxidado. Las alimentaciones del portador de oxígeno y los medios de inyección de gas oxidante están ubicados en la base de la zona de oxidación 110. Las alimentaciones del portador se colocan en la parte inferior del reactor, sobre los medios de inyección de gas oxidante 10 ubicados en el fondo del reactor. La evacuación de la mezcla de gas/sólido se coloca en el cabezal de la zona de oxidación 110.

En el primer reactor de reducción 120 se lleva a cabo la primera etapa de reducción E1, tal como se ha descrito anteriormente: se lleva a cabo una conversión parcial de la carga hidrocarbonada gaseosa 13 por contacto con la totalidad del flujo de sólido portador de oxígeno oxidado procedente del reactor de oxidación 110 y traído por el sifón 161. La reducción del portador de oxígeno libera el oxígeno que actúa como comburente, para lograr la reacción general (1).

La zona de reducción 120 opera en un lecho fluidizado, con una corriente ascendente co-corriente de las partículas del portador de oxígeno y de la carga 13. La fluidización está asegurada por la carga gaseosa 13. Se puede utilizar un gas de fluidización adicional, cuya naturaleza es compatible con el procedimiento, tal como vapor de agua o CO₂ o una mezcla de los dos.

La primera zona de reducción 120 comprende así medios de inyección del combustible gaseoso 13, preferentemente una corona de inyección o cualquier otro medio adecuado (placa perforada, bandeja en forma de campana, boquillas de inyección, difusores, etc.), una entrada para el portador de oxígeno, y una evacuación para la mezcla que comprende el flujo gaseoso producido durante la combustión y las partículas de portador de oxígeno parcialmente reducidas.

En el cabezal del reactor 120, la mezcla de gas/sólido formada por las partículas del portador de oxígeno y el flujo gaseoso que comprende la carga hidrocarbonada gaseosa parcialmente convertida, y compuesta principalmente por la carga hidrocarbonada inicial y H₂O, CO₂, CO y H₂, se envía a un sistema de separación de gas/sólido 152 como un ciclón, para realizar la etapa de separación E2 como se ha descrito anteriormente. El flujo gaseoso 14 resultante del ciclón 152 se envía a la zona de reformado 130 que comprende un lecho fijo de catalizador de reformado, y se ubica en la base de un segundo reactor de reducción 170 que incorpora la segunda zona de reducción 140. Las partículas del portador de oxígeno resultantes de la separación en el ciclón 152 también se envían al reactor de reducción 170, a través de un sifón 162, pero por encima de la zona de reformado 130, directamente en la segunda zona de reducción 140. El sifón 162 desemboca así sobre el lecho fijo de catalizador de la zona de reformado 130, es decir, aguas abajo de esta zona si se considera el sentido de circulación de la corriente gaseosa. Por lo tanto, las partículas del portador de oxígeno no intervienen en las reacciones que tienen lugar dentro de la zona de reformado 130.

Beneficiándose de la producción de vapor generada por la conversión parcial de la carga 13 en el primer reactor de reducción 120, los compuestos del flujo gaseoso 14 reaccionan en contacto con el catalizador de reformado con una relación V/C deseada en la zona 130, como se ha descrito anteriormente en relación con la etapa de reformado E3.

La mezcla gaseosa resultante de la zona 130 desemboca hacia la segunda zona de reducción 140 en la que se finaliza la combustión de la carga gaseosa, como se describe en la etapa E4 anterior. La segunda zona de reducción 140 funciona, como el primer reactor de reducción 120, en un lecho fluidizado con una corriente ascendente co-corriente de las partículas y la carga 14. La fluidización está asegurada por la carga gaseosa 14. La conversión casi total de la carga, en CO₂ y H₂O, se alcanza en el cabezal del segundo reactor de reducción. El sólido portador de oxígeno se separa de los humos de combustión 15 en el cabezal del segundo reactor de reducción mediante un dispositivo de separación de gas/sólido 153, p. ej., un ciclón, para enviarse al reactor de oxidación 110 a través de un sifón 163 a fin de ser oxidado de nuevo.

El segundo reactor de reducción 170 comprende así una zona de reformado 130 que comprende un lecho fijo de catalizador y superado por una zona de reducción 140, una entrada para la carga gaseosa 14 en la base del lecho fijo, una entrada situada por encima del lecho fijo para el portador de oxígeno procedente del primer reactor de reducción, y una evacuación para los humos de combustión 15 y las partículas de portador de oxígeno reducidas.

Con el fin de limitar la caída de carga en el lecho fijo de catalizador dentro de la zona de reformación por vapor, la sección de paso del flujo de gas que entra en la zona de reformación por vapor puede ser más grande que el resto del segundo reactor. Por ejemplo, el diámetro del fondo del segundo reactor en el que se ubica la zona de reformación por vapor puede ser mayor que el de las otras partes aguas abajo del reactor, es decir, la segunda zona de reducción.

Por ejemplo, al multiplicar por dos el diámetro de la zona del lecho fijo del catalizador, la velocidad del gas se divide por cuatro, lo que disminuye la caída de presión que está directamente relacionada con la velocidad del gas.

5 En este primer modo de realización, la circulación del portador de oxígeno se lleva a cabo en serie con relación a los dos reactores de reducción 120 y 170, lo que lleva en la presente descripción a utilizar la expresión modo "en serie" para designarlo.

10 Preferentemente, en el contexto de la presente invención, en el que se busca una combustión total después de las dos etapas de reducción, con humos 15 que están formados casi exclusivamente de CO_2 y H_2O , y en el que el CO_2 puede ser destinado a ser transportado y almacenado, resulta ventajoso trabajar a baja presión, por ejemplo desde presión atmosférica hasta menos de 3 bar, para minimizar el costo energético de la compresión del efluente gaseoso y maximizar así la eficiencia energética de la instalación.

15 El balance térmico de las reacciones que ocurrieron en las zonas 110, 120, 130 y 140 es igual al valor calorífico de la carga 13, de la misma manera que si se hubiera efectuado la combustión en un procedimiento de combustión convencional. El calor producido por el bucle CLC se utiliza para proporcionar la energía requerida para la reacción de reformación por vapor como se ha descrito anteriormente en relación con la etapa de reformación por vapor E3.

20 Se entiende que las líneas de transporte en las que circula el portador de oxígeno, que comprenden los dispositivos de separación de gas/sólido, p. ej., los ciclones (150, 151, 152, 153) y los sifones (160, 161, 162, 163) como se representa en la figura 1, puede comprender además otros dispositivos del mismo tipo o diferentes, entre los cuales se pueden mencionar, sin ser exhaustivos, dispositivos de control del flujo de sólido, tales como válvulas mecánicas o neumáticas, dispositivos de elutriación, dispositivos de intercambio de calor, u otros elementos de estanqueidad como los sifones.

25 La figura 3 representa un diagrama de bloques simplificado de la instalación CLC según un segundo modo de realización de la invención.

30 Este segundo modo de realización difiere del primer modo de realización en que el flujo de sólido portador de oxígeno resultante de la etapa de oxidación, no reciclado en la zona de oxidación, se divide en dos subflujos, cada uno de los cuales alimenta zona de reducción. También se hace referencia a un modo "en paralelo" para designar este segundo modo de realización, en el que la circulación del portador de oxígeno tiene lugar en paralelo con respecto a los dos reactores de reducción, en oposición a un modo en serie ilustrado en la figura 2.

35 La zona de oxidación 210 y las dos zonas de reducción 220 y 240, así como la zona de reformación por vapor 230 tienen las mismas funciones y funcionan de la misma manera como se describe para la instalación 1000.

40 La zona de oxidación 210 de la instalación CLC 2000 es idéntica a la de la instalación 1000, con la excepción de que comprende una tercera alimentación de portador de oxígeno reducido que es resultante de la primera zona de reducción 220.

45 Según este segundo modo de realización, la instalación 2000 comprende, como la instalación 1000, dos dispositivos de separación de gas/sólido 250 y 251, tales como ciclones para separar el flujo de gas oxidante empobrecido en oxígeno del flujo de sólido portador de oxígeno en el cabezal del reactor de oxidación 210. El ciclón 250 permite la separación de un flujo de sólido portador de oxígeno que regresa a través del sifón de 260 a la zona de oxidación 210. El sifón 251 permite la separación de otro flujo de sólido portador de oxígeno resultante del reactor 210, que se envía a través del sifón 261 a un tanque intermedio 280 que actúa como depósito, para el almacenamiento intermedio del portador de oxígeno. Se generan dos subflujos de sólido portador de oxígeno en la salida del tanque intermedio 280, uno se envía al primer reactor de reducción 220 a través del sifón 264 y el otro se envía al segundo reactor de reducción 270 a través del sifón 262, que desemboca hacia la zona de reducción 240 por encima del lecho fijo del catalizador de la zona de reformación por vapor 230. El tanque intermedio 280 permite un manejo simple de la variación del nivel de sólidos en los tramos de los sifones, que permite manejar las variaciones de presión y la caída de presión en el procedimiento.

55 Un ciclón 252 permite separar, en la mezcla obtenida en la parte superior del reactor 220, las partículas del portador de oxígeno que se envían al reactor de oxidación 210 a través del sifón 265, del flujo gaseoso 14 enviado a la zona de reformado 230.

60 En el cabezal de la zona de reducción 240 del segundo reactor de reducción 270, un ciclón 253 permite separar los humos 15 de las partículas de portador de oxígeno que se envían al reactor de oxidación 210 a través del sifón 263.

El portador de oxígeno que se reduce en la segunda zona de reducción 240 es, por lo tanto, ventajosamente un portador "reciente" resultante del reactor de oxidación 210, que no ha pasado a través de la primera zona de reducción, como es el caso en la instalación 1000.

65

El calor disponible para la reacción de reformación por vapor en la zona 230, que puede proceder en parte del portador de oxígeno en el lecho fluidizado de la zona de reducción 240, es superior al de según el primer modo de realización.

También es posible con esta configuración regular el caudal de los dos subflujos del portador de oxígeno en función de las condiciones operativas deseadas en cada una de las dos zonas de reducción 220 y 240, independientemente o no, equipando las líneas que suministran los subflujos del sólido en los reactores con dispositivos adecuados, tales como válvulas mecánicas o neumáticas, por ejemplo válvulas en forma de L. Tal regulación puede permitir una mayor flexibilidad en el balance térmico, o puede ser útil para aumentar la conversión de la carga en la primera zona de reducción, por ejemplo, para limitar la formación de coque si es necesario.

El tanque intermedio 280 es opcional. Una variante consiste, por ejemplo, en enviar directamente desde la salida del ciclón 251 cada subflujo en su reactor de reducción a través de un sifón dedicado. Otros dispositivos de tipo sifón de doble salida, o sifón con válvula L, pueden implementarse en la salida del ciclón 251, para suministrar sólidos recientes a cada una de las dos zonas de reducción 220 y 240.

La figura 4 es una sección esquemática de un reactor de reducción 370 que integra la zona de reformación por vapor 330 y la zona de reducción 340, que puede implementarse según el primer y segundo modos de realización de la invención. Solo se muestra la parte baja del reactor. Tampoco se muestra el tramo de retorno del sifón que alimenta la zona de reducción 340.

Según este modo de realización, el reactor de reducción 370 comprende en su base, debajo del lecho fijo del catalizador de la zona 330, una zona de recogida de finas partículas sólidas 331. La carga gaseosa 14 resultante del primer reactor de reducción se envía primero a esta zona de recogida 331, antes de pasar a través del lecho fijo del catalizador de la zona 330. Esta configuración tiene la ventaja de limitar la obstrucción del lecho fijo del catalizador de reformado por cualquier fino del portador de oxígeno, que podría formarse por degradación mecánica (desgaste).

Esta zona 331 puede ser una parte del reactor 370 que tiene una forma abombada más ancha en la parte inferior que en la parte superior, es decir, más ancha desde la parte inferior del reactor a la zona de reformación por vapor, como se ilustra esquemáticamente en la figura 4. Por ejemplo, está formada por una parte troncocónica cuya parte superior está en contacto con la zona de reformación por vapor, y continúa hacia abajo por una parte con paredes verticales.

La zona 331, por ejemplo, por su forma, permite obtener una velocidad superficial del gas de tal manera que las partículas sólidas más pesadas que el gas, incluidos los finos del portador de oxígeno, no sean transportadas a la zona de reformación por vapor.

Se recoge así los finos del portador de oxígeno arrastrados en el flujo gaseoso 14 aplicando una reducción en la velocidad del gas en esta zona de recogida ubicada entre la primera zona de reducción y la zona de reformado 330.

La figura 5 es una sección esquemática de un reactor de reducción 470 que integra la zona de reformación por vapor 430 y la zona de reducción 440, que puede implementarse según el primer y segundo modos de realización de la invención. Solo se representa la parte inferior del reactor. El tramo de retorno de sifón que alimenta la zona de reducción 440 tampoco se representa.

El lecho fijo del catalizador de reformado se calienta parcialmente por el flujo gaseoso 14 procedente del primer reactor de reducción, pero también por la fuente de calor adicional formada por el lecho fluidizado de la zona de reducción 440, y más particularmente por el sólido portador de oxígeno que tiene mayor capacidad térmica que un gas.

Según este modo de realización, los medios de conducción de calor entre el lecho fijo de la zona de reformado 430 y el lecho fluidizado de la zona de reducción 440 están dispuestos en contacto con los dos tipos de lecho, que permite favorecer la transferencia de calor del lecho fluidizado al lecho fijo del catalizador de reformado.

Por ejemplo, los tubos verticales de un material térmicamente conductor, por ejemplo, tubos metálicos, se sumergen en el lecho fijo y están en contacto con el lecho fluidizado. Los tubos son por tanto contiguos a los dos tipos de lecho. Se puede implementar cualquier otro dispositivo que comprenda una superficie térmicamente conductora en contacto tanto con el lecho fijo como con el lecho fluidizado, con el fin de favorecer la conducción de calor entre los dos tipos de lecho.

Preferentemente, el material térmicamente conductor o la superficie térmicamente conductora, tiene una conductividad térmica superior a 10 W/(m.K), preferentemente superior a 20 W/(m.K).

Ejemplos

Ejemplo 1

El ejemplo 1 es un ejemplo de realización del procedimiento CLC como se implementó en la figura 2.

Se considera una instalación de combustión en bucle químico que opera gas natural que contiene casi 100 % de metano (CH₄). La composición del gas, en fracción volumétrica, es la siguiente:

CH ₄	95,05 %
C ₂ H ₆	1,77 %
C ₃ H ₈	0,57 %
C ₄ H ₁₀	0,27 %
C ₅ H ₁₂	0,11 %
CO ₂	0,76 %
N ₂	1,44 %
He	0,03 %

- 5 El portador de oxígeno es un óxido metálico a base de manganeso cuyo par óxido-reductor empleado es Mn₃O₄/MnO.

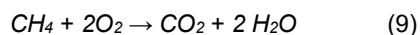
El dimensionamiento del primer reactor de reducción es una función del nivel de conversión deseado de metano para producir vapor suficiente para la etapa de reformación por vapor.

- 10 Para definir las condiciones de conversión de la carga y producción de vapor, se realiza un estudio experimental en un reactor de cuarzo de 30 mm de diámetro cargado con 25 g de catalizador de RVM. El catalizador consiste en pastillas perforadas de Ni/Al₂O₃ (BASF SG-9301 que contienen 16,5 % en peso de óxido de níquel), trituradas y tamizadas entre 1,6 mm y 3,15 mm (diámetro medio de 2,4 mm). El lecho fijo de catalizador en este reactor simula la zona de reformación por vapor.

- 15 Elevado en temperatura por un horno eléctrico, el reactor se alimenta a presión atmosférica mediante una mezcla gaseosa compuesta de metano, vapor de agua y CO₂ para reproducir los componentes principales del flujo gaseoso resultante de la primera etapa de reducción E1. Un estudio paramétrico sobre la composición de esta mezcla gaseosa pero también sobre la temperatura de reacción y el tiempo de residencia en el catalizador conduce a los siguientes elementos:

- 20
- una relación V/C de al menos 1,5 permite evitar la formación de coque en el catalizador y así preservar de forma sostenible su actividad y su resistencia mecánica. Este resultado se demostró en un ensayo a largo plazo de 300 h, al final del cual la oxidación del catalizador con vapor no reveló rastros de compuestos carbonados (CO, CO₂)
 - 25 significativos de la combustión del coque. Se observa que este valor es bajo en comparación con las condiciones operativas aplicadas convencionalmente en la reformación por vapor industrial para la producción de hidrógeno (entre 2,5 y 3,5, más a menudo entre 2,5 y 3).
 - con una relación V/C de al menos 1,5, un tiempo de residencia de 0,1 s es suficiente para convertir un 99 % del metano a temperaturas superiores a 800 °C.
- 30

Según la siguiente ecuación (9) de la combustión de metano, se deduce que se debe alcanzar un nivel de conversión del 43 % del metano en el primer reactor de reducción para obtener una relación V/C de 1,5.



35 Ejemplo 2

- El ejemplo 2 es un ejemplo numérico simplificado que ilustra la capacidad térmica del sólido portador de oxígeno disponible en el caso de una instalación según una configuración en serie, como se ilustra en la figura 2, y de una
- 40 instalación según una configuración en paralelo, como se ilustra en la figura 3.

Se considera una instalación CLC de 200 MWt que trata una carga hidrocarbonada gaseosa constituida por 100 % de metano (CH₄).

- 45 Se considera un caudal de metano $\dot{m}_{\text{CH}_4}$ de 4 kg/s (es decir, 250 mol/s) y un caudal de sólido de óxido metálico total de 805 kg/s.

- Suponiendo una tasa de conversión de metano X igual a 40 % en el primer reactor de reducción, el flujo gaseoso en la salida del primer reactor de reducción, y en la entrada en la zona de reformación por vapor en la base del segundo reactor de reducción, está compuesto de CH₄ no convertido (150 mol/s), CO₂ (100 mol/s) y vapor de H₂O (200 mol/s).
- 50

Se supone que la temperatura del sólido portador de oxígeno que sale del reactor de oxidación (110, 210) es de 1.000 °C. Se supone que:

- 55 - en la configuración en serie, la temperatura del sólido portador de oxígeno que sale del primer reactor de reducción 120 y entra en la zona de reducción 140 del segundo reactor de reducción 170 es de 800 °C,

- en la configuración paralela, la temperatura del sólido portador de oxígeno que entra en la zona de reducción 240 del segundo reactor de reducción 270 es igual a la temperatura del sólido portador de oxígeno en la salida del reactor de oxidación 210, concretamente 1.000 °C.

5 Se considera que todo el calor de la reacción endotérmica de RVM se extrae del óxido metálico que entra en el segundo reactor de reducción. Este supuesto se establece únicamente con el fin de comparar los modos en serie y en paralelo, y no debe interpretarse como contradictorio con el resto de la descripción, que indica en particular que una parte del calor requerido para la reacción de reformación por vapor pueda ser proporcionada por el flujo gaseoso que alimenta la zona de reformado.

10

Con esta hipótesis, se puede escribir:

$$\dot{m}_{CHA} \times \Delta H_{SMR} = \dot{m}_{sólido} \times C_{p,sólido} \times \Delta T_{sólido}$$

15 Con:

- la entalpía de la reacción RVM $\Delta H_{RVM} = + 206$ kJ/mol;
- $C_{p,sólido}$, el calor específico del óxido metálico, de 26 J.mol⁻¹.K⁻¹ con una masa molar de 55 g/mol;
- $\Delta T_{sólido}$ la diferencia entre la temperatura del sólido portador de oxígeno después del intercambio térmico con el lecho fijo de catalizador de RVM y la temperatura del sólido portador de oxígeno entrante en el segundo reactor de reducción (en la zona de reducción).

20

En el caso de la configuración en serie, el caudal $\dot{m}_{sólido}$ que entra en el segundo reactor de reducción 170 es igual al caudal de sólido total de 805 kg/s a una temperatura de 800 °C. En este caso, se tiene $\Delta T_{sólido} = 81$ °C, es decir, una temperatura del portador de oxígeno después del intercambio térmico con el lecho fijo de catalizador de RVM de 800 - 81 = 719 °C.

25

En el caso de la configuración en paralelo, el caudal $\dot{m}_{sólido}$ es igual al producto de (1-X), siendo X la tasa de conversión de metano, igual al 40 %, por el caudal sólido total, es decir (1 - 0,4) x 805 = 483 kg/s, a una temperatura de 1.000 °C. En este caso, se obtuvo $\Delta T_{sólido} = 135$ °C, es decir una temperatura del portador de oxígeno después del intercambio térmico con el lecho fijo del catalizador de RVM de 1.000 - 135 = 865 °C.

30

Por lo tanto, la reacción de RVM se favorece en el caso de la configuración paralela en la que la temperatura en el nivel del lecho catalítico RVM es más elevada.

35

Con el fin de favorecer la transferencia de calor entre el lecho de sólido portador de oxígeno circulante y el lecho fijo de catalizador de RVM en el fondo del segundo reactor de reducción, los tubos conductores de calor pueden colocarse de forma contigua entre estos dos sólidos (óxido metálico y catalizador RVM).

40 Ejemplo 3

El ejemplo 3 es un ejemplo numérico simplificado que ilustra la gestión de la caída de presión en una instalación según la invención.

45

Se recupera la configuración dada en el ejemplo 1, con la excepción del tiempo de residencia del metano en el lecho fijo: en este ejemplo, se considera un tiempo de residencia de 0,2 s de metano en el lecho fijo del catalizador de RVM.

Con el fin de minimizar la caída de presión en el lecho fijo de catalizador RVM, el diámetro del fondo del segundo reactor de reducción en el que se encuentra el lecho fijo se multiplica por 2. La velocidad del gas se divide por 4.

50

Considerando una velocidad del gas en el segundo reactor de reducción de 7 m/s para asegurar el transporte del sólido portador oxígeno, se estima que una velocidad de salida de gas del lecho fijo del catalizador de RVM de 1,75 m/s (velocidad de gas en el segundo reactor dividida por 4). En la entrada del lecho fijo, considerando una expansión molar del 170 % de la reacción de RVM, la velocidad del gas es 1,75/1,7 = 1,0 m/s. La velocidad media del gas a nivel del lecho fijo es por lo tanto (1 + 1,75)/2 = 1,35 m/s. Para garantizar un tiempo de residencia de 0,2 s, la altura del lecho fijo del catalizador RVM es, por lo tanto, de 0,3 m.

55

Según las mediciones de pérdidas de presión realizadas en tres tipos de catalizadores comerciales de RVM (KATALCO_{JM}TM 57-4Q y 57-4MQ de Johnson Matthey, y SG-9301 de BASF), la caída de presión se estima a partir de la ecuación de Ergun, a unos 30 mbar/m para una velocidad de gas de 1,35 m/s. Para una altura de lecho fijo de catalizador RVM de 0,3 m, la caída de presión es, por lo tanto, de unos 10 mbar.

60

Dicha caída de presión puede compensarse con una variación en la altura del sólido portador de oxígeno en los tramos de los sifones que alimentan los reactores.

- 5 A modo indicativo, una variación de presión de 100 mbar entre el primer reactor de reducción 120 y el segundo reactor de reducción 170 genera una variación de la altura del sólido en el sifón intermedio 162 de 0,5 m, utilizando por ejemplo como portador de oxígeno un mineral natural de manganeso de tipo pirolusita con una densidad de 3.300 kg/m³.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de combustión de una carga hidrocarbonada gaseosa por óxido-reducción en bucle químico, en el cual:

- se envía la carga hidrocarbonada gaseosa (13) a una primera zona de reducción (120, 220) que opera en un lecho fluidizado para llevar a cabo la combustión parcial de dicha carga hidrocarbonada gaseosa en contacto con un primer flujo de partículas de una masa activa óxido-reductora;
- se separa las partículas de la masa activa óxido-reductora y un flujo gaseoso (14) contenidos en una mezcla que se origina en la primera zona de reducción para enviar dicho flujo gaseoso (14) a una zona de reformado (130, 230, 330, 430);
- se lleva a cabo la reformación por vapor catalítica de dicho flujo gaseoso (14) en la zona de reformado (130, 230, 330, 430) que comprende un lecho fijo de catalizador de reformado para producir un efluente gaseoso que comprende gas de síntesis;
- se envía dicho efluente gaseoso a una segunda zona de reducción (140, 240, 340, 440) que opera en un lecho fluidizado para llevar a cabo la combustión del efluente gaseoso en contacto con un segundo flujo de partículas de masa activa óxido-reductora;
- se oxida las partículas de masa activa óxido-reductora que permanecen en las primera (120, 220) y segunda (140, 240, 340, 440) zonas de reducción al ponerse en contacto con un flujo de gas oxidante (10) en una zona de oxidación (110, 210) que opera en un lecho fluidizado.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se separa al menos una parte de las partículas de masa activa oxidadas de un flujo de gas oxidante empobrecido en oxígeno (12) al final de la oxidación en la zona de oxidación (110) para formar el primer flujo de partículas que alimenta la primera zona de reducción (120), y en el que el segundo flujo de partículas que alimenta la segunda zona de reducción (140) está formado por las partículas de masa activa resultantes de la primera zona de reducción (120) y separadas del flujo gaseoso (14).

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se separa al menos una parte de las partículas de masa activa oxidadas de un flujo de gas oxidante empobrecido en oxígeno (12) al final de la oxidación en la zona de oxidación (210) para formar el primer flujo de partículas que alimenta la primera zona de reducción (220) y el segundo flujo de partículas que alimenta la segunda zona de reducción (240, 340, 440).

4. Procedimiento de la reivindicación 3, en el que se envía dicha al menos una parte de las partículas de masa activa oxidadas separadas del flujo de gas oxidante empobrecido en oxígeno (12) a un depósito (280), antes de dividir dicha al menos una parte de las partículas oxidadas en dicho primer flujo de partículas y dicho segundo flujo de partículas.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se controla la combustión parcial en la primera zona de reducción (120, 220) de manera que se produce vapor de agua en una cantidad suficiente para llevar a cabo la reformación por vapor catalítica de dicho flujo gaseoso (14).

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación vapor de agua a carbono V/C es superior o igual a 1,5 en el flujo gaseoso (14) resultante de la primera zona de reducción (120, 220).

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la tasa de conversión de la carga hidrocarbonada gaseosa está comprendida entre 40 % y 80 %, preferentemente entre 40 % y 60 %, en la primera zona de reducción (120, 220).

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se recoge finos de la masa activa óxido-reductora arrastrados en dicho flujo gaseoso (14) antes de la entrada de dicho flujo gaseoso (14) a la zona de reformado (330), aplicando una disminución de la velocidad del gas en una zona de recogida (331) ubicada entre la primera zona de reducción y la zona de reformado (330).

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se realiza un intercambio de calor entre el lecho fijo del catalizador de reformado y el lecho fluidizado de la segunda zona de reducción (140, 240, 340, 440) por medio de tubos verticales (442) formados por un material térmicamente conductor, tal como tubos metálicos, contiguos al lecho fijo y al lecho fluidizado.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la carga hidrocarbonada gaseosa (13) comprende esencialmente metano, y en el que el catalizador de reformado de metano comprende níquel.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la masa activa óxido-reductora está compuesta de óxidos metálicos procedentes de minerales.

12. Instalación para llevar a cabo la combustión de una carga hidrocarbonada gaseosa (13) según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende:

- una primera zona de reducción (120, 220) provista en su base de medios de inyección de dicha carga hidrocarbonada gaseosa (13) y de una entrada para un primer flujo de una masa activa óxido-reductora en forma de partículas, y provista en su parte superior de una evacuación para una mezcla que comprende un flujo gaseoso y las partículas de la masa activa;
- un dispositivo de separación (152, 252) que recibe dicha mezcla para separar dicho flujo gaseoso (14) de dichas partículas de la masa activa;
- una zona de reformación por vapor (130, 230, 330, 430) que comprende un lecho fijo de catalizador de reformado, una entrada para dicho flujo gaseoso (14) en la base del lecho fijo y una salida para un efluente gaseoso que comprende gas de síntesis;
- una segunda zona de reducción (140, 240, 340, 440) provista en su base de una entrada para dicho efluente gaseoso y de una alimentación en un segundo flujo de masa activa óxido-reductora en forma de partículas, y provista en su parte superior de una salida para humos (15);
- una zona de oxidación (110) provista en su base de una alimentación de partículas de masa activa óxido-reductora que permanecen en las primera (120, 220) y segunda (140, 240, 340, 440) zonas de reducción y de medios de inyección de un gas de fluidización oxidante (10), y provista en su parte superior de una evacuación de un gas oxidante empobrecido en oxígeno y partículas de masa activa óxido-reductora oxidadas.

13. Instalación según la reivindicación 12, en la que la alimentación de dicho segundo flujo de partículas de la segunda zona de reducción (140) está conectada a dicho dispositivo de separación (152).

14. Instalación según la reivindicación 12, que comprende un segundo dispositivo de separación (251) que recibe el gas oxidante empobrecido en oxígeno y las partículas de la masa activa óxido-reductora oxidadas que se originan en la zona de oxidación (210), y en la que la entrada de dicho primer flujo de partículas de la primera zona de reducción (220) y la alimentación de dicho segundo flujo de partículas de la segunda zona de reducción (240) están conectadas cada una a dicho segundo dispositivo de separación (251), preferentemente por medio de un depósito (280).

15. Instalación según una de las reivindicaciones 12 a 14, en la que la primera zona de reducción (120, 202) está formada por un primer reactor, la zona de reformado (130, 330, 530) y la segunda zona de reducción (140, 240, 340, 440) están integradas en un mismo segundo reactor (170, 270, 370, 470), y en la que dicho segundo reactor (170, 270, 370, 470) comprende tubos verticales (442) formados por un material térmicamente conductor, tal como tubos metálicos, contiguos al lecho fijo y a un lecho fluidizado de la segunda zona de reducción (140, 240, 340, 440) para efectuar un intercambio de calor entre dicho lecho fijo y dicho lecho fluidizado.

16. Instalación según una de las reivindicaciones 12 a 15, que comprende además una zona de recogida (331) situada entre la primera zona de reducción y la zona de reformado (330) para recoger los finos del portador de oxígeno arrastrados en el flujo gaseoso (14), dicha zona de recogida (331) forma preferentemente parte de un reactor que incorpora la segunda zona de reducción (340), y dicha zona de recogida comprende preferentemente una parte troncocónica cuyo vértice está en contacto con la zona de reformado (330).

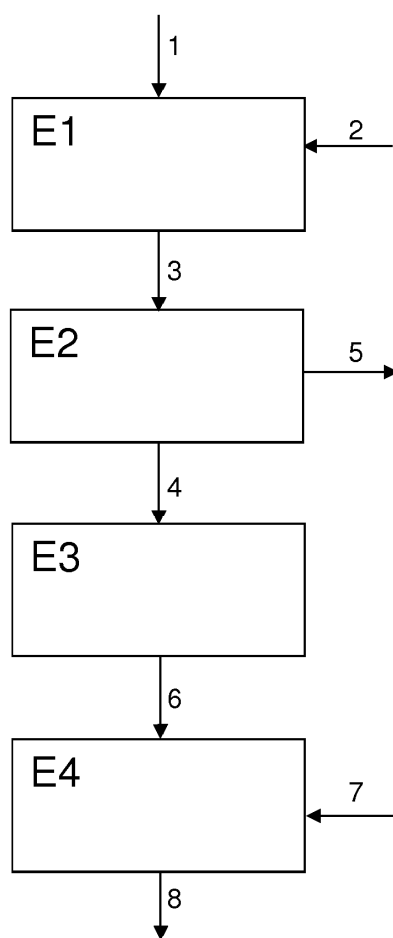


FIG. 1

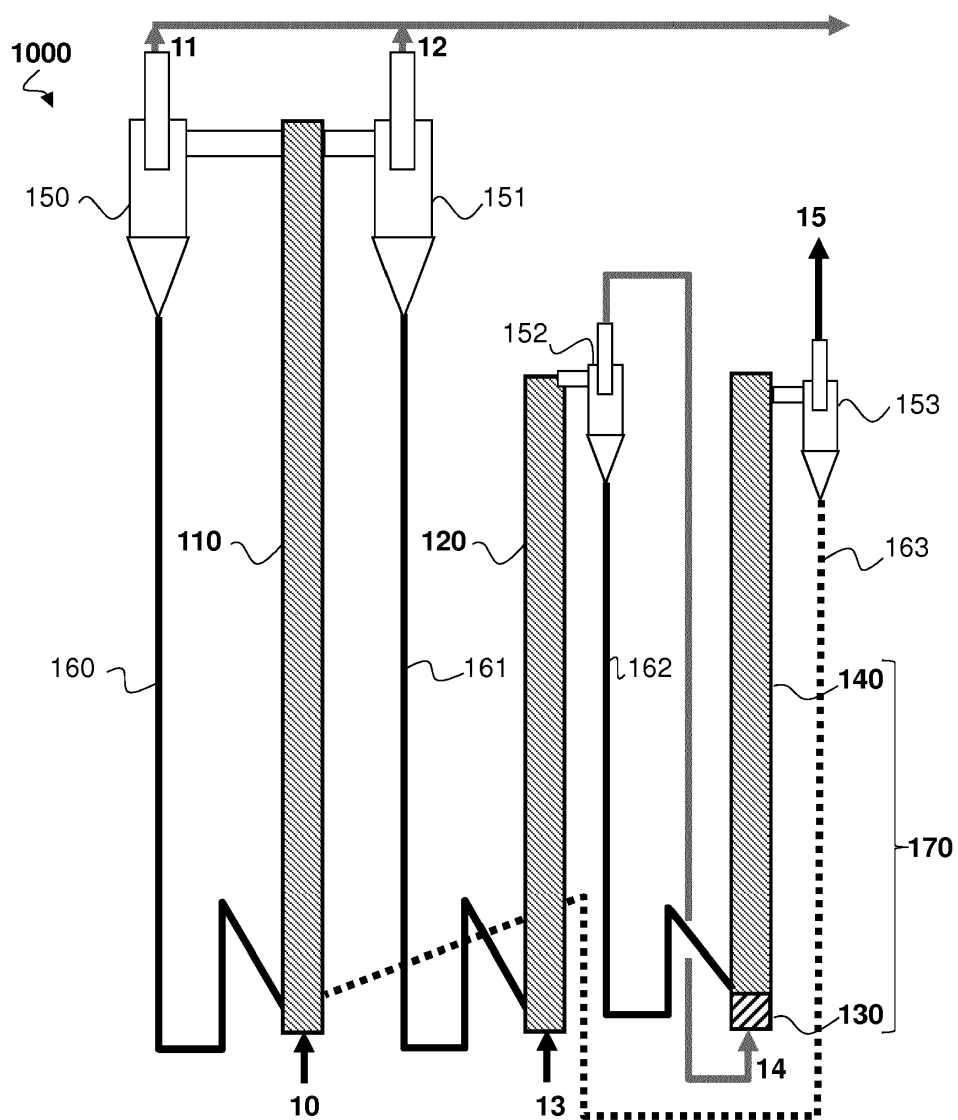


FIG. 2

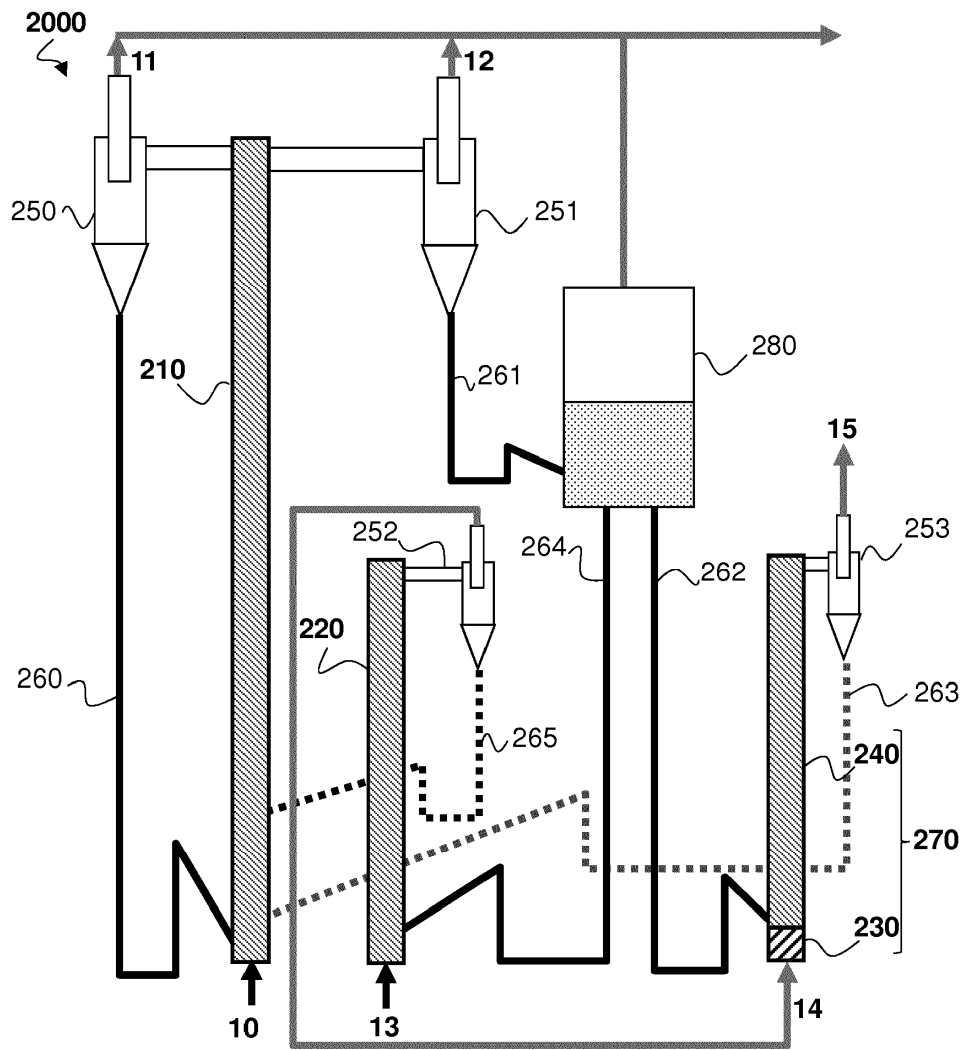


FIG. 3

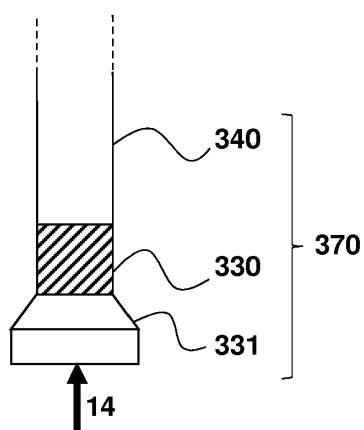


FIG. 4

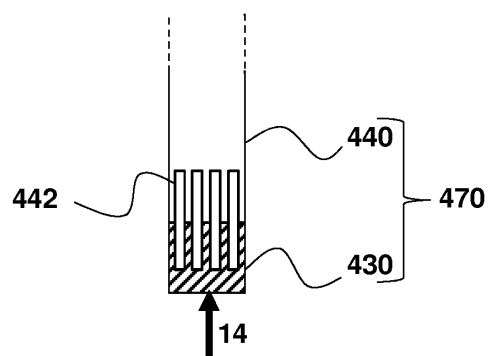


FIG. 5