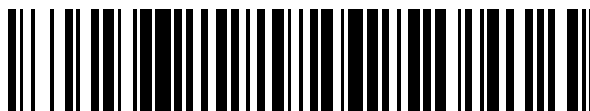


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 134**

51 Int. Cl.:

C10J 3/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2015 PCT/EP2015/078243**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091665**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2015 E 15805426 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3230416**

54 Título: **Instalación y procedimiento de combustión por oxidación-reducción en bucle química de una alimentación de hidrocarburo gaseoso con pre-reformado catalítico de la alimentación**

30 Prioridad:

12.12.2014 FR 1462319

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

07.08.2019

73 Titular/es:

**TOTAL RAFFINAGE CHIMIE (50.0%)
2 Place Jean Millier, La Défense 6
92400 Courbevoie, FR y
IFP ENERGIES NOUVELLES (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GUILLOU, FLORENT;
FISCHER, BEATRICE;
SOZINHO, TIAGO;
CLOUPET, ANN;
BERTHOLIN, STÉPHANE;
YAZDANPANAH, MAHDI y
STANTON, HÉLÈNE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 722 134 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

Instalación y procedimiento de combustión por oxidación-reducción en bucle química de una alimentación de hidrocarburo gaseoso con pre-reformado catalítico de la alimentación

5 Dominio de la invención

La presente invención se refiere al campo de la combustión de hidrocarburos química por oxidación-reducción en bucle química (CRC), en particular, a la combustión de hidrocarburos gaseosos, tal como metano.

10 Contexto general

15 Procedimiento de combustión química en bucle o CLC: En el siguiente, lo que se denomina CLC (combustión química en bucle) es un procedimiento de oxidación-reducción en bucle en masa activa. Puede observarse que, en general, los términos oxidación y reducción se utilizan en relación con el estado oxidado o reducido respectivamente de la masa activa. El reactor de oxidación es aquella en la que la masa redox se oxida y el reactor de reducción es el reactor en el que se reduce la masa redox.

20 En un contexto de creciente demanda mundial de energía, la captura de dióxido de carbono (CO₂) para su secuestro se ha convertido en un medio indispensable para limitar las emisiones de gases de efecto invernadero dañinas para el medio ambiente. El procedimiento de oxidación-reducción en bucle en masa activa, combustión química en bucle (CLC), permite producir energía a partir de combustibles de hidrocarburo, al mismo tiempo que se facilita la captura del CO₂ emitido en la combustión.

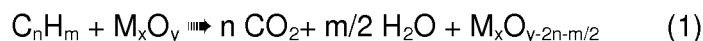
25 El procedimiento CLC consiste en implementar reacciones de oxidación-reducción de una masa activa, típicamente un óxido metálico, para descomponer la reacción de combustión en dos reacciones sucesivas. Una primera reacción de oxidación de la masa activa, con aire o un gas que actúa como oxidante, permite que la masa activa se oxide. Esta reacción es altamente exotérmica y generalmente desarrolla más energía que la combustión de la alimentación. Una segunda reacción de reducción de la masa activa oxidada de esta manera, por medio de un gas reductor, permite obtener una masa activa reutilizable, así como una mezcla de gases que comprende esencialmente CO₂ y agua, o incluso gas de síntesis que contiene hidrógeno (H₂) y monóxido de nitrógeno (CO). Esta reacción es generalmente endotérmica. Esta técnica permite aislar de este modo el CO₂ o el gas de síntesis en una mezcla de gases prácticamente libre de oxígeno y nitrógeno.

35 El equilibrio de la combustión química en bucle, es decir, las dos reacciones anteriores, es globalmente exotérmico y corresponde al poder calorífico de la alimentación tratada. Es posible producir energía a partir de este proceso, en forma de vapor o electricidad, al disponer superficies de intercambio en el bucle de circulación de masa activa o en los efluentes gaseosos aguas abajo de las reacciones de combustión u oxidación.

40 La patente US 5 447 024 describe, por ejemplo, un procedimiento químico de combustión en bucle que comprende un primer reactor de reducción de una masa activa con la ayuda de un gas reductor y un segundo reactor de oxidación que permite restaurar la masa activa en su estado oxidado a través de una reacción de oxidación con la ayuda de aire húmedo. La tecnología de lecho fluido circulante se utiliza para permitir el paso continuo de la masa activa de su estado oxidado a su estado reducido.

45 La masa activa, que pasa alternativamente de su forma oxidada a su forma reducida y, a la inversa, describe un ciclo de oxidación-reducción.

50 Por lo tanto, en el reactor de reducción, la masa activa (M_xO_y) se reduce en primer lugar al estado M_xO_{y-2n-m/2}, por medio de un hidrocarburo C_nH_m, que se oxida correlativamente en CO₂ y H₂O, de acuerdo con la reacción (1), u opcionalmente en la mezcla CO + H₂ dependiendo de las proporciones utilizadas.



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



60 En las ecuaciones anteriores, M representa un metal.

La eficiencia del método de la combustión química en bucle (CLC) de lecho fluido circulante se basa en gran medida en las propiedades físico-químicas de la masa activa de oxidación-reducción.

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

Para obtener partículas utilizables para este procedimiento, las partículas involucradas generalmente están compuestas por un par redox seleccionado de CuO/Cu, Cu₂O/Cu, NiO/Ni, Fe₂O₃/Fe₃O₄, FeO/Fe, Fe₃O₄/FeO, MnO₂/Mn₂O₃, Mn₂O₃/Mn₃O₄, Mn₃O₄/MnO, MnO/Mn, Co₃O₄/CoO, CoO/Co, o una combinación de algunos de estos pares redox, y a veces de un aglutinante que proporciona la estabilidad físico-química necesaria.

El par NiO/Ni se menciona a menudo como la masa activa de referencia para el procedimiento CLC debido a sus capacidades de transporte de oxígeno y su cinética de reducción rápida, particularmente en presencia de metano, a pesar de la alta toxicidad del óxido de níquel (que se clasifica como sustancia CMR1: carcinógena, mutagénica o tóxica para la reproducción de clase 1), lo que conlleva, en particular, restricciones significativas en el sistema de filtración de humos, a pesar de su alto coste. De hecho, dado que el óxido de níquel no se produce en el estado natural con una concentración suficiente para poder obtener propiedades interesantes para el procedimiento CLC, generalmente se utiliza concentrado en partículas de masa activa sintética cuyo coste de fabricación es alto.

De manera más general, un problema importante planteado por la implementación de un procedimiento CLC es el coste de la masa activa. Dado que el procedimiento CLC requiere la circulación del sólido en reactores en los que la velocidad del gas es relativamente alta, no se puede evitar el consumo continuo del sólido a través del desgaste. Si el coste de la masa activa es relativamente alto, entonces la posición de refuerzo en masa activa puede convertirse en una parte importante del coste operativo. Este es particularmente el caso de las partículas sintéticas cuyo coste de fabricación es alto.

Por lo tanto, es importante encontrar una masa activa económica para reducir el impacto del coste de las partículas en el precio de la captura de CO₂ por CLC.

Además, se conoce el uso de minerales naturales como masa activa para el procedimiento CLC, tal como minerales de ilmenita o manganeso, que pueden proporcionar una solución satisfactoria en términos de coste.

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

Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento CLC eficiente, particularmente en términos de conversión de alimentación, adaptado para el tratamiento de una alimentación de hidrocarburo gaseoso, y que pueda utilizar un material económico como la masa activa redox, que cumpla con los estándares ambientales en términos de toxicidad y reducción de emisiones.

Resumen de la invención

Para satisfacer particularmente esta necesidad, los solicitantes han desarrollado un reactor que comprende dos zonas térmicamente integradas: una zona de pre-reformado para la alimentación gaseosa y la zona de reducción, o la zona de oxidación, del bucle químico de combustión.

La implementación de tal reactor en el procedimiento CLC permite convertir toda o parte de la alimentación de hidrocarburo gaseoso en gas de síntesis (CO + H₂) en la zona de pre-reformado, antes de su combustión en la zona de reducción, utilizando el calor de reacción de las reacciones de CLC en bucle. La cinética de reacción del gas de síntesis con el transportador de oxígeno es más alta que la de la alimentación de hidrocarburo gaseoso con el transportador de oxígeno, mejorándose los rendimientos del procedimiento CLC. Además, el gas de síntesis tiene buena reactividad con la mayoría de los materiales que transportan oxígeno, y en particular con minerales de bajo coste, entonces es posible minimizar los costes relacionados con la masa activa redox mientras se proporciona un procedimiento CLC eficiente en términos de conversión de alimentación. De hecho, a pesar del hecho de que los minerales generalmente no tienen suficiente actividad catalítica para inducir el reformado in situ de la alimentación de hidrocarburo, es decir, un reformado en la zona de reducción, tal como será el caso del óxido de níquel, por ejemplo, la presente invención permite, no obstante, asegurar eficazmente el reformado de la alimentación.

Por lo tanto, según un primer aspecto, la presente invención se refiere a una instalación para la combustión de una alimentación de hidrocarburo gaseoso por óxido-reducción química en bucle, que comprende:

- una zona de pre-reformado que comprende una entrada para la alimentación de hidrocarburo gaseoso, una alimentación para un gas oxidante de reformado, una salida para una mezcla gaseosa que comprende gas de síntesis, y un catalizador fijo para la reacción de reformado;
- una zona de reducción dotada de medios para inyectar un gas de fluidización, una alimentación en dicha mezcla gaseosa, una entrada para una masa activa redox en forma de partículas, y una evacuación para un

efluente gaseoso y para dicha masa activa redox;

- una zona de oxidación dotada de una alimentación en dicha masa activa redox resultante de la zona de reducción, medios para inyectar un gas de fluidización oxidante, una evacuación de un gas oxidante empobrecido y dicha masa activa redox;

5 en la que dicha zona de pre-reformado y dicha zona de oxidación o dicha zona de pre-reformado y dicha zona de reducción están integradas térmicamente en el mismo reactor separándose por al menos una pared de separación térmicamente conductora.

10 De acuerdo con una realización de la invención, el reactor comprende la zona de pre-reformado y la zona de reducción.

De acuerdo con otra realización de la invención, el reactor comprende la zona de pre-reformado y la zona de oxidación.

15 De acuerdo con una realización de la invención, el reactor comprende en su centro dicha zona de reducción o dicha zona de oxidación rodeada por un revestimiento rígido, estando dicho revestimiento compuesto, desde el centro hasta la periferia del reactor, por una primera capa formada por un material antiabrasión térmicamente conductor y por una segunda capa compuesta por un material refractario, estando dicha zona de pre-reformado integrada en dicho revestimiento.

20 De acuerdo con una variante de esta realización, la pared de separación térmicamente conductora comprende al menos la primera capa del revestimiento del reactor.

25 De acuerdo con otra variante de esta realización, la zona de pre-reformado comprende al menos un recinto delimitado por una pared compuesta por una primera parte en contacto con la zona de reducción y una segunda parte en contacto con dicha primera o segunda capa del revestimiento del reactor, y en la que la primera parte en contacto con la zona de reducción constituye la pared de separación térmicamente conductora.

30 De acuerdo con esta realización, la zona de pre-reformado puede comprender un conjunto de tubos metálicos dispuestos verticalmente alrededor de la zona de reducción/oxidación.

De acuerdo con una realización de la invención, la zona de pre-reformado está integrada con los medios de inyección del gas de fluidización de la zona de reducción, y está preferiblemente constituida por una corona de inyección de gas de fluidización.

35 De acuerdo con una realización de la invención, el catalizador de la reacción de reformado es un lecho fijo de un catalizador en forma de partículas, tal como un catalizador que comprende níquel.

40 De acuerdo con una realización de la invención, el catalizador de la reacción de reformado es un producto interno fijo contenido en la zona de pre-reformado, tal como una espuma de níquel o un conjunto de aletas o deflectores dispuestos en una cara interna de la zona de pre-reformado.

Preferiblemente, la pared térmicamente conductora tiene una conductividad térmica superior a 0,1 W/(m.K), preferiblemente superior a 1 W/(m.K).

45 De acuerdo con un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la combustión de una alimentación de hidrocarburo gaseoso por oxidación-reducción química en bucle implementada en la instalación de acuerdo con la invención, en el que:

50 - se envía la alimentación de hidrocarburo gaseoso a una zona de pre-reformado que comprende un catalizador fijo para reformar catalíticamente dicha alimentación de hidrocarburo en contacto con un gas oxidante de reformado, tal como como vapor de agua o CO₂, y producir una mezcla gaseosa que comprende gas de síntesis;

- se envía dicha mezcla gaseosa a una zona de reducción que opera en un lecho fluido para realizar la combustión de dicha mezcla gaseosa en contacto con una masa activa redox en forma de partículas;

55 - se oxidan las partículas de la masa activa redox que se originan en la zona de reducción por contacto con un flujo de gas oxidante en una zona de oxidación que opera en un lecho fluido; y

- se transfiere el calor del lecho fluido de la zona de reducción o de la zona de oxidación hacia la zona de pre-reformado por medio de al menos una pared térmicamente conductora que separa dicha zona de pre-reformado de dicha zona de reducción o de dicha zona de oxidación.

60 Preferiblemente, la temperatura del lecho fluido de la zona de reducción y de la zona de oxidación, que circula entre dichas zonas de reducción y de oxidación, está comprendida entre 700°C y 1100°C, y el calor transferido de dicho lecho fluido hacia la zona de pre-reformado es de tal forma que la temperatura de dicha zona de pre-reformado es favorable a la reacción de reformado catalítico de la alimentación de hidrocarburo gaseoso, estando preferiblemente
65 dicha temperatura comprendida entre 650°C y 1000°C.

De acuerdo con una implementación de la invención, la transferencia de calor se realiza de la zona de reducción hacia la zona de pre-reformado, y se envía el gas oxidante de reformado, la alimentación de hidrocarburo gaseoso, y opcionalmente un gas complementario de fluidización, a los medios de fluidización de la zona de reducción, preferiblemente en una corona de inyección de gas, y se opera el reformado de dicha alimentación en dichos medios de fluidización que constituyen la zona de pre-reformado.

Preferiblemente, la alimentación de hidrocarburo gaseoso comprende esencialmente metano, y el reformado de la alimentación en la zona de pre-reformado se opera en presencia de un catalizador de reformado de metano que comprende níquel.

Otros objetos y ventajas de la invención se harán evidentes tras la lectura de la siguiente descripción de ejemplos de realizaciones particulares de la invención, dadas a modo de ejemplos no limitativos, haciéndose la descripción con referencia a las figuras adjuntas descritas en lo sucesivo en el presente documento.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra esquemáticamente una instalación de CLC de acuerdo con una primera realización de la invención, que incluye una zona de reducción y una zona de pre-reformado integradas en un reactor.

La Figura 2 muestra esquemáticamente una instalación de CLC de acuerdo con una segunda realización de la invención, que incluye una zona de oxidación y una zona de pre-reformado integradas en un reactor.

La Figura 3 es un diagrama que ilustra un ejemplo de un reactor de acuerdo con la primera realización de la invención.

La Figura 4 es un diagrama que ilustra un ejemplo adicional de un reactor de acuerdo con la primera realización de la invención.

La Figura 5 es un diagrama que ilustra aún un ejemplo adicional de un reactor de acuerdo con la primera realización de la invención.

La Figura 6 muestra esquemáticamente una instalación de CLC de acuerdo con la técnica anterior.

En las figuras, los mismos números de referencia designan elementos idénticos o similares.

Descripción de la invención

Se puede observar que, en la presente descripción, se entiende por "pre-reformado" de la alimentación de hidrocarburo gaseoso, un reformado que tiene lugar aguas arriba de la zona de reducción, en oposición al reformado in situ, se entiende en el presente documento como un reformado de la alimentación dentro de la zona de reducción. Cabe señalar que la zona de reducción debe entenderse aquí, en relación con la definición del procedimiento CLC dada anteriormente, como la zona de reacción en la que se reduce la masa redox. 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" y "masa activa redox" son equivalentes. La masa redox se conoce como activa en relación con las capacidades reactivas de la misma, en el sentido de que es capaz de actuar como un 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 de acuerdo con la invención, las alimentaciones de hidrocarburo usadas son alimentaciones de hidrocarburo gaseoso, preferiblemente compuestas esencialmente en metano, por ejemplo, gas natural o un biogás.

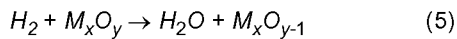
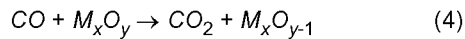
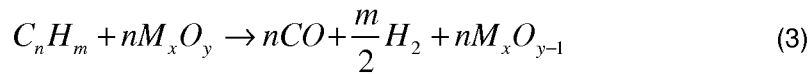
La Figura 1 es un diagrama de bloques simplificado de la instalación de CLC de acuerdo con una primera realización de la invención.

La instalación de combustión química en bucle 1000 comprende una zona de oxidación 110, también denominada reactor de oxidación o "reactor de aire", cuya función es oxidar un portador de oxígeno 10 en forma de partículas, procedente de una zona de reducción 120, también denominada reactor de reducción o "reactor de combustible", cuya función es lograr la reducción del portador de oxígeno en contacto con una alimentación gaseosa para liberar el oxígeno del portador y realizar la combustión de la alimentación. Los dos reactores funcionan en el lecho fluido, y el portador de oxígeno circula entre las dos zonas para formar el bucle de la combustión química en bucle. Las flechas entre las zonas de reacción 110 y 120 muestran esquemáticamente las líneas de transporte en las que circula el portador de oxígeno (10, 13). Se entiende que estas líneas de transporte pueden comprender diversos dispositivos, entre los cuales, a modo de ejemplo no exhaustivo, dispositivos de control de flujo sólido, tales como válvulas, dispositivos de separación de gas/sólido, dispositivos de elutriación, dispositivos de intercambio de calor, o elementos de sellado tales como sifones.

El portador de oxígeno 10 procedente de la zona de reducción 120 se encuentra total o parcialmente reducido y reacciona, dentro de la zona de oxidación 110, en contacto con un flujo de gas oxidante 11, tal como aire, de acuerdo con la reacción (2) descrita anteriormente. Esto da como resultado un flujo de gas oxidante agotada en oxígeno 12, por ejemplo, aire agotado, y un flujo de sólido portador de oxígeno que se oxida de nuevo 13. El flujo de gas oxidante

agotado en oxígeno 12 y el flujo sólido 13 generalmente se evacuan en la parte superior de la zona de oxidación a través de la misma salida, y después se envía al menos a un dispositivo de separación de gas/sólido (no mostrado) que permite separar el flujo de gas 12 del flujo de sólido 13 que se envía de nuevo a la zona de reducción 120. La zona de oxidación está dotada de este modo de una alimentación para el portador de oxígeno resultante de la zona de reducción 120, medios de inyección de gas oxidante 11 que permiten la fluidización de las partículas del portador, una evacuación de un gas oxidante agotado en oxígeno 12 y un portador de oxígeno oxidado 13.

El sólido portador de oxígeno 13 se envía a la zona de reducción 120. La función de esta zona es lograr la combustión de un combustible formado por una alimentación gaseosa 14 poniendo en contacto esta alimentación con el transportador de oxígeno 13 que libera, mediante la reducción del portador, el oxígeno que actúa como oxidante. La reacción global es la reacción (1) descrita anteriormente. Más detalladamente, en el caso de la conversión de las alimentaciones de hidrocarburo gaseoso en un procedimiento CLC, como en la presente invención, se pueden distinguir dos etapas. Primero, la molécula de hidrocarburo se transforma en un gas de síntesis en el portador de oxígeno de acuerdo con la Ecuación (3), después el gas de síntesis formado se oxida en el portador de oxígeno en CO y H₂ de acuerdo con las Ecuaciones (4) y (5). Las reacciones de conversión de gas de síntesis de acuerdo con las Ecuaciones (4) y (5) muestran una cinética muy alta en comparación con la reacción de formación de este gas de síntesis de acuerdo con la Ecuación (3).



La zona de reducción 120 se alimenta con un gas de fluidización 15, típicamente de vapor de agua, cuya función también puede ser favorecer la conversión de la alimentación. El gas de fluidización también puede ser CO₂ o una mezcla de vapor de agua y CO₂. Las reacciones en esta zona de reducción 120 dan como resultado un flujo de humos 16 que comprende casi exclusivamente CO₂ y H₂O, destinado a la captura y almacenamiento de CO₂, y un flujo de sólido que transporta oxígeno reducido 10 destinado a enviarse a la zona de oxidación 110 para oxidarse de nuevo, cerrando así el bucle de la combustión química en bucle. Los humos 16 y el flujo de sólido 10 se descargan generalmente en la parte superior de la zona de reducción a través de la misma salida, después se envían a un dispositivo de separación de gas/sólido (no mostrado) permitiendo que los humos 16 se separen del flujo sólido que se envía de nuevo a la zona de oxidación 110. Por lo tanto, la zona de reducción 120 comprende medios para inyectar gas de fluidización 15, una alimentación de combustible gaseoso, una entrada para el portador de oxígeno 13, y una evacuación para el efluente gaseoso 16 producido durante la combustión y el portador de oxígeno reducido 10.

El lecho fluido de la zona de oxidación tiene una temperatura generalmente comprendida entre 700 °C y 1100 °C. El portador de oxígeno transferido a la zona de reducción 120 también está en lecho fluido a una temperatura generalmente comprendida entre 700 °C y 1100 °C. Típicamente, los tiempos de reacción requeridos para llevar a cabo las reacciones de reducción, así como para las reacciones de oxidación en el reactor de oxidación, dependen de la naturaleza de las alimentaciones tratadas y los óxidos metálicos utilizados y pueden variar desde el segundo hasta aproximadamente diez minutos. Para la combustión de las alimentaciones gaseosas de acuerdo con la invención, el tiempo de contacto en la zona de reducción varía típicamente entre 1 segundo y 1 minuto, preferiblemente entre 1 y 20 segundos. La relación de la cantidad de masa activa en circulación y la cantidad de oxígeno a transferir entre las dos zonas de reacción varía ventajosamente entre 30 y 100, preferiblemente entre 40 y 70.

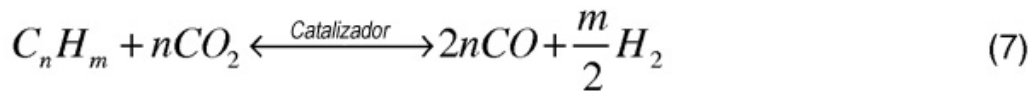
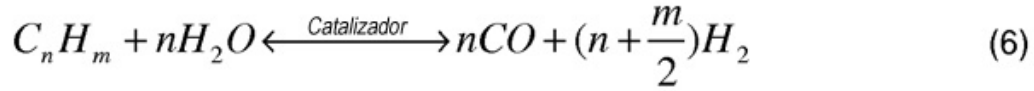
El procedimiento CLC funciona típicamente a baja presión. Esta baja presión favorece las reacciones de reformado y permite, por ejemplo, minimizar el coste energético de compresión del gas, si es necesario, por ejemplo, del aire utilizado en el reactor de oxidación, y así maximizar el rendimiento energético de la instalación.

El equilibrio térmico de las reacciones que tienen lugar en las zonas 110 y 120 es igual al poder calorífico de la alimentación 14, de la misma manera que si la combustión se hubiera realizado en un procedimiento de combustión convencional.

De acuerdo con la invención, al menos parte de esta capacidad calorífica se usa ventajosamente para realizar una reacción de reformado catalítico de la alimentación de hidrocarburo gaseoso antes de su introducción en la zona de reducción 120 del bucle químico.

Por lo tanto, se proporciona una tercera zona de reacción 130 en la instalación de CLC, y está destinada al reformado catalítico de la totalidad o parte de la alimentación de hidrocarburo gaseoso sin procesar 17. Esto implica, en la zona 130, poner contacto la alimentación de hidrocarburo gaseoso 17, en mezcla con un gas que tiene propiedades oxidantes 18, tal como vapor de agua o CO₂, y un catalizador adecuado. La reacción de reformado catalítico permite

la formación de gas de síntesis ($H_2 + CO$), por ejemplo, de acuerdo con la ecuación (6) a continuación con vapor de agua, también llamada reacción de reformado con vapor o reformado al vapor. También puede producirse la reacción de acuerdo con la Ecuación (7) a continuación con CO_2 (reformado conocido como "seco").



5 La alimentación gaseosa 14 enviada a la zona de reducción 120 se enriquece entonces en gas de síntesis con respecto a la alimentación de hidrocarburo sin procesar 17, lo que permite mejorar la cinética global de la transformación de la alimentación en vapor de agua y CO_2 en contacto con la masa activa redox en la reducción zona (véanse las Ecuaciones 3, 4, 5 a continuación). La alimentación de un gas de fluidización específico 15 puede ser opcional si el flujo de gas oxidante 18, por ejemplo, el vapor de agua, es tal que permite proporcionar una fluidización en la zona 120 cuando la alimentación 14, que comprende el gas de síntesis producido por el reformado, la alimentación de hidrocarburo sin procesar residual 17 y el gas oxidante no reaccionado 18, se envía a la zona 120.

15 El vapor de agua enviado a la zona 130 como gas oxidante 18 para la reacción de reformado puede haberse generado en zonas de intercambio de calor dentro de la instalación de CLC, por ejemplo, en un intercambiador de calor colocado en la ruta de la masa activa redox en el bucle, tal como en una línea de transporte entre los reactores de oxidación y reducción, o en zonas de intercambio de calor aguas abajo de la CLC en bucle, en contacto con los humos 12. El agua puede ser externa al procedimiento, o puede proceder, por ejemplo, de la condensación de humos 12. Si el CO_2 se utiliza como gas oxidante 18 en la zona 130, puede proceder de los humos 12 y extraerse de la misma en la cadena de compresión de CO_2 diseñada para el transporte/almacenamiento, situada aguas abajo de la zona de reducción 120. También se puede utilizar una mezcla de agua y CO_2 como gas oxidante 18 y, por ejemplo, puede proceder del reciclaje de los humos 12 a la salida de la zona de reducción.

25 Se puede usar cualquier tipo de catalizador adecuado para el reformado de la alimentación de hidrocarburo gaseoso, generalmente ya conocido por el experto en la técnica. A modo de ejemplo no limitativo, se utiliza un catalizador de fase activa a base de níquel en el caso de que se desee reformar una alimentación que comprende predominantemente metano en contacto con vapor de agua, de acuerdo con la ya conocida reacción de reformado de vapor con metano (SMR). Esta reacción es fuertemente endotérmica y requiere suministro de energía. En los procedimientos industriales convencionales dedicados al reformado, generalmente se aplican dos modos de suministro de energía: la introducción de oxígeno libre en el medio de reacción para realizar una oxidación parcial de la alimentación cuya exotermia compensa la endotermia de la reacción de reformado (reformado autotérmico), o el uso de calentamiento externo.

35 De acuerdo con la presente invención, el calor producido por la CLC en bucle, en la que la temperatura del lecho fluido circulante varía de $700\text{ }^\circ\text{C}$ a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, se utiliza para proporcionar la energía requerida para la reacción de reformado catalítico. Los niveles de temperatura del lecho fluido circulante son, de hecho, compatibles con las temperaturas operativas convencionales de las reacciones de reformado catalítico. Típicamente, la temperatura de la reacción de reformado catalítico en la zona 130 está comprendida entre $650\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente entre $700\text{ }^\circ\text{C}$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$.

40 Por lo tanto, la zona de reducción 120 y la zona de pre-reformado 130 se integran térmicamente en el mismo reactor 100 mientras están separadas por una pared de separación térmicamente conductora 140. La presencia de tal superficie de intercambio de calor permite inducir la transferencia de calor desde la zona de reducción 120 a la zona de pre-reformado 130, mostrada por una flecha entre las dos zonas en la Figura 1. Esta transferencia de calor no penaliza el procedimiento CLC, porque el balance térmico global de la combustión química en bucle, incluido el pre-reformado, es decir, el balance del calor de las reacciones en las zonas de reacción 110, 120 y 130, corresponde al poder calorífico de alimentación de hidrocarburo sin procesar 17.

50 La pared térmicamente conductora 140 tiene preferiblemente una conductividad térmica superior a $0,1\text{ W/(m.K)}$, preferiblemente superior a 1 W/(m.K) . Esta pared puede ser múltiple, estando formada, por ejemplo, por una pared específica para cada una de las dos zonas de reacción y delimitando cada zona de reacción tal cual, dos paredes. Un ejemplo de representación para tal caso se da en la Figura 3, descrita a continuación. La pared térmicamente conductora también puede ser múltiple en la medida en que está formada por varios materiales distintos, por ejemplo, en forma de capas sucesivas de naturaleza distinta.

La masa redox puede estar compuesta por óxidos metálicos tales como, por ejemplo, óxidos de Fe, Ti, Ni, Cu, Mn, Co, V, en solitario o en mezcla, que pueden proceder de minerales, por ejemplo, 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 un aglutinante, y tiene las propiedades de oxidación-reducción requeridas y las características necesarias para realizar la fluidización.

Ventajosamente, la masa redox se obtiene a partir de minerales, generalmente menos costosos que las partículas sintéticas. De acuerdo con la invención, el pre-reformado permite de hecho utilizar este tipo de masa activa, ya que el gas de síntesis resultante del reformado muestra una buena reactividad con la mayoría de los materiales transportadores de oxígeno. El mineral se puede triturar y cribar previamente para obtener una masa activa de granulometría compatible con la operación en lecho fluido.

La capacidad de almacenamiento de oxígeno de la masa redox varía ventajosamente, dependiendo del tipo de material, entre el 1 % y el 15 % en peso. Ventajosamente, la cantidad de oxígeno transferido eficazmente por el óxido de metal varía entre el 1 y el 3 % en peso, que permite utilizar solo una fracción de la capacidad de transferencia de oxígeno, idealmente menos del 30 % de la misma, para limitar los riesgos de envejecimiento mecánico o aglomeración de partículas. La utilización de una fracción solamente de la capacidad de transporte de oxígeno también ofrece la ventaja de que el lecho fluido actúa como un balasto térmico y, por lo tanto, suaviza las variaciones de temperatura impuestas por las reacciones.

La masa activa se presenta en forma de partículas fluidas, que pertenecen a los grupos A o B de la clasificación de Geldart. A modo de ejemplo, y de forma no limitativa, las partículas de masa activa redox 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 que varía entre 50 μm y 500 μm (diámetro medio de Sauter), preferiblemente entre 100 μm y 300 μm , para una densidad que varía entre 1000 kg/m^3 y 6000 kg/m^3 , preferiblemente entre 1500 kg/m^3 y 5000 kg/m^3 .

La masa activa redox se puede someter a una fase de activación para aumentar las capacidades reactivas de la misma, puede consistir en una fase de aumento de la temperatura, preferiblemente progresiva, y preferiblemente en una atmósfera oxidante, por ejemplo, al aire.

La Figura 2 muestra un diagrama de bloques simplificado de la instalación de CLC de acuerdo con una segunda realización de la invención.

La instalación de CLC 2000 es idéntica a la descrita en relación con la Figura 1, excepto que aquí la zona de oxidación 110 y la zona de pre-reformado 130 son las integradas en el mismo reactor 200, en lugar de la zona de reducción 120 y la zona de pre-reformado 130 como en la instalación 1000. De acuerdo con esta realización, la transferencia de calor se produce de la oxidación la zona 110 a la zona de pre-reformado a través de la pared de separación térmicamente conductora 140 entre las dos zonas de reacción. Una ventaja de esta realización es que permite el acceso a temperaturas en la zona de oxidación 110 generalmente superiores a las encontradas en la zona de reducción 120.

Las Figuras 3 a 5 son vistas esquemáticas en sección transversal que muestran diversas configuraciones del reactor que integran las dos zonas de reacción de pre-reformado/reducción de una instalación de CLC de acuerdo con la primera realización de la invención. En estas figuras, solo se muestra la parte inferior del reactor.

La Figura 3 ilustra un ejemplo de un reactor 300 en el que la zona de pre-reformado está incorporada en la masa del revestimiento de reactor. De acuerdo con esta realización, el reactor 300 comprende en su centro la zona de reducción 320 rodeada por un revestimiento rígido. La zona de reducción 320 comprende, en su base, una corona de fluidización 321 alimentada con gas de fluidización 15. El revestimiento es una estructura compuesta por varios materiales que pueden tener diferentes funciones. El revestimiento está compuesto, desde el centro a la periferia del reactor 300, por una capa térmicamente conductora 340 fabricada por un material antiabrasión y por una capa 322 que comprende un material refractario.

El material que forma la capa 322 es un material refractario, tal como hormigón, hormigón con bajo contenido de cemento, productos aluminosos de tipo de hormigón, productos de aluminio-sílice de tipo hormigón, papeles refractarios, paneles o capas de fibras refractarias tales como lana de roca, sílice-calcio o fibras de sílice-magnesia, fibras a granel, o incluso ladrillos refractarios tales como ladrillos de alúmina (contenido superior al 99 %), que pueden soportar temperaturas muy altas correspondientes a las temperaturas del lecho fluido, es decir, temperaturas superiores a 700 °C e incluso superiores a 1000 °C. Esta capa 322 tiene una función de aislamiento térmico, y puede tener un espesor variable, por ejemplo, del orden de 0,01 m a 1 m, dependiendo del material o materiales seleccionados, para cumplir su propósito de aislamiento térmico. Este espesor también depende de la temperatura aceptable para la pared del reactor.

La capa 340, en contacto con el lecho fluido de la zona de reducción 320, cumple una función protectora contra la abrasión causada por la circulación de las partículas del lecho fluido. Típicamente, la capa 340 está hecha de hormigón denso, que puede incluir una estructura metálica que forma una red que permite aumentar la resistencia mecánica del hormigón, tal como una estructura de tipo Hexmesh™.

La capa 340 permite el paso del calor desde la zona de reducción 320 a la zona de pre-reformado 330 para obtener, en la zona 330, las condiciones adecuadas para la reacción de reformado catalítico de la alimentación de hidrocarburo sin tratar (no mostrada). Preferiblemente, la capa 340 tiene una conductividad térmica superior a 0,1 W/(m.K), preferiblemente superior a 1 W/(m.K) con respecto a la temperatura del proceso.

De acuerdo con esta realización, la zona de pre-reformado está integrada en el revestimiento del reactor 300, y está posicionada detrás de la capa protectora anti-abrasión 340. Esta configuración permite preservar la integridad del reactor de pre-reformado 330 al no exponerlo a la abrasión del lecho fluido, mientras que apenas penaliza la transferencia térmica a la zona 330 debido a la baja resistencia a la transferencia térmica de la capa anti-abrasión.

La zona de pre-reformado consiste, por ejemplo, en un conjunto de reactores cilíndricos, tal como un conjunto de tubos metálicos dispuestos verticalmente alrededor de la zona de reducción 320. Son posibles otras formas de reactores de pre-reformado integradas en el revestimiento del reactor 300, tales como un reactor anular dispuesto alrededor de la zona de reducción 320 sobre toda su altura.

En el caso en el que la zona de pre-reformado comprenda su propio revestimiento, por ejemplo, fabricado de metal, dicho revestimiento también debe ser térmicamente conductor, como la capa antiabrasión 340, para formar la pared térmicamente conductora que proporciona la transferencia térmica de la reducción zona 320 hacia la zona 330.

La mezcla gaseosa 14 que comprende la alimentación de hidrocarburo gaseoso y el gas de síntesis producido por el reformado en la zona 330 se dirige desde la zona 330 a un interior 323 de la zona de reducción 320, dedicado a su inyección en la zona de reducción 320.

De acuerdo con otro ejemplo ilustrado en la Figura 4, el reactor es totalmente idéntico al descrito en relación con la Figura 3, excepto que la zona 330 de pre-reformado no está posicionada detrás de la capa antiabrasión, sino que está en contacto con el lecho fluido de la zona de reducción 320. La zona de pre-reformado 330, que no está abierta a la zona 320 y, por lo tanto, sigue siendo una zona de reacción distinta de la zona 320, comprende al menos un recinto delimitado por una pared, una parte de la cual está en contacto con el lecho fluido de la zona de reducción 320, y la otra parte está en contacto con la capa de material refractario 322 y/o la capa antiabrasión (no mostrada). Por lo tanto, en el caso en el que la zona de pre-reformado es un conjunto de tubos metálicos dispuestos verticalmente alrededor de la zona de reducción 320, una parte de los tubos está en contacto con el lecho fluido en 320, y otra está incorporada en la masa del revestimiento del reactor 400. La pared de la zona de pre-reformado 330 en contacto con el lecho fluido constituye así la pared de separación térmicamente conductora 440, permitiendo la transferencia de calor desde el lecho fluido de la zona 320 a la zona de pre-reformado.

De acuerdo con la presente invención, el reactor como se ilustra en la Figura 3 o en la Figura 4 también puede ser el reactor de oxidación de la CLC en bucle, de acuerdo con la segunda realización descrita anteriormente, que integra la zona de oxidación y la zona de pre-reformado. La descripción relativa a las Figuras 3 y 4 siguen siendo válidos para esta otra configuración, excepto que la zona de reducción 320 se reemplaza por la zona de oxidación 110, alimentada, a través de la corona de inyección 321, con aire 11 en lugar de un gas de fluidización 15. De acuerdo con esta configuración, la mezcla gaseosa que comprende el gas de síntesis, procedente de la zona de pre-reformado, no se inyecta en el reactor de oxidación, sino que se dirige a la zona de reducción. Por lo tanto, el interior 323 no está presente.

La Figura 5 muestra otro ejemplo de reactor en el que la zona de pre-reformado está integrada en los medios para inyectar el gas de fluidización de la zona de reducción. Este ejemplo de configuración solo es posible en una instalación de CLC de acuerdo con la primera realización de la invención, donde las zonas de reducción y pre-reformado son las integradas en el mismo reactor.

El reactor 500 es idéntico al reactor descrito en relación con las Figuras 3 y 4, excepto que la zona de pre-reformado no está incluida, al menos parcialmente, en el revestimiento del reactor 500, sino que está contenida en los medios de fluidización de la zona de reducción 520. Por lo tanto, la zona de pre-reformado 530 puede ser la corona de inyección de gas de fluidización. Esta corona se alimenta por la alimentación de hidrocarburo sin procesar 17 y por el gas con propiedades oxidantes 18, por ejemplo, vapor de agua. El flujo de gas 18 y 17 pueden ser tales que permiten la fluidización en la zona 520 y, en este caso, la inyección de un gas adicional 15 para la fluidización puede ser innecesaria. La corona de inyección puede contener deflectores internos o espuma metálica para aumentar la superficie de contacto entre los reactivos y la pared que cataliza la reacción.

En todos los ejemplos descritos de reactores que integran la zona de pre-reformado y la zona de reducción u oxidación, el catalizador de reformado de la zona de pre-reformado puede ser de varias formas.

De acuerdo con una realización preferida, el catalizador de reformado está en forma de un lecho fijo de partículas.

Las partículas pueden ser partículas catalíticas monometálicas soportadas sobre diversos óxidos metálicos tales como, a modo de ejemplo no limitativo, alúmina Al_2O_3 , óxido de calcio CaO , óxido de magnesio MgO , óxidos mixtos

como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Preferiblemente, las partículas son a base de níquel como fase activa y preferiblemente comprenden del 6 % al 25 % en peso de níquel, por ejemplo, sobre un soporte que comprende predominantemente alúmina Al_2O_3 . Un catalizador de este tipo que comprende níquel soportado en alúmina se usa típicamente para la producción de hidrógeno, y generalmente se utiliza con exceso de vapor de agua para limitar la formación de coque en el catalizador.

5 En tal contexto de producción industrial de hidrógeno, la relación molar entre el vapor y el carbono contenido en la alimentación (relación S/C para vapor/carbono) generalmente varía entre 2,5 y 3,5, preferiblemente entre 3 y 3,5, para garantizar la vida útil del catalizador. Dichas condiciones también son deseables para el pre-reformado de acuerdo con la invención. Para la pre-reformado de acuerdo con la invención, las relaciones S/C inferiores pueden ser suficientes, por ejemplo, una relación S/C de al menos 1,4.

10 En los casos en los que se usa CO_2 como gas oxidante para el reformado, también se usa preferiblemente en exceso, con una relación molar de gas oxidante con respecto a carbono de la alimentación equivalente a las relaciones S/C mencionadas anteriormente.

15 De acuerdo con otra realización, el catalizador es un interior fijo contenido en la zona de pre-reformado, que consiste, al menos en parte, en un metal que tiene una actividad catalítica para la reacción de reformado, tal como una espuma metálica, como una espuma de níquel. Como alternativa, el interior fijo puede ser un conjunto de aletas o deflectores compuestos por dicho catalizador metálico, por ejemplo, níquel o una aleación que comprende níquel, y dispuestos en una cara interna de la zona de pre-reformado.

20 EJEMPLOS

Los ejemplos que se describen a continuación se basan en simulaciones de procesos que utilizan el software Aspen Hysys versión 8.4. El método termodinámico seleccionado se basa en los modelos de Soave Redlich Kwong y Lee Kesler (Soave, Giorgio. "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state". Chemical Engineering Science 27 (6): 1197-1203; Lee B.I., Kesler M.G., "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States", AIChE J., 21(3), 510-527, 1975). El progreso de las reacciones de combustión se basa en una extrapolación de experimentos realizados a escala de laboratorio y representativos de un procedimiento CLC en el caso de la combustión con pre-reformado de la alimentación según la invención (Ejemplos 2 y 3), y en el caso de una combustión sin tal pre-reformado, a modo de comparación (Ejemplo 1).

Ejemplo 1 de acuerdo con la técnica anterior

35 El presente Ejemplo 1 se basa en la implementación de una instalación de combustión química en bucle convencional para la combustión de gas natural, sin pre-reformado de alimentación de acuerdo con la invención.

Una instalación convencional de este tipo se ilustra esquemáticamente en la Figura 6. Los elementos descritos en relación con la Figura 1 son válidos para la instalación 6000, a excepción de lo relativo a la tercera zona de reacción de pre-reformado de alimentación 130 que no existe en la instalación 6000. Los reactores de aire 610 y combustible 620 son similares a las zonas de reacción 110 y 120 de la Figura 1.

40 La instalación de CLC 6000 comprende un lecho fluido que consiste en un óxido portador de oxígeno cuya fase activa es óxido de manganeso, obtenido a partir de un mineral natural de tipo pirolusita. Este óxido tiene una capacidad dinámica de transporte de oxígeno correspondiente al 1,92 % en peso de su masa.

45 Se realiza la combustión de una alimentación de hidrocarburo gaseoso 17 de tipo de gas natural compuesta predominantemente por metano. La tabla 1 a continuación presenta la composición de la alimentación de hidrocarburo gaseoso (en fracciones molares).

Tabla 1

Metano	0,951
Etano	0,018
Propano	0,006
n-Butano	0,003
n-Pentano	0,001
Nitrógeno	0,014
Oxígeno	0,000
H ₂ O	0,000
Helio	0,000
Argón	0,000
Carbono	0,000
CO ₂	0,008
CO	0,000
H ₂	0,000

5 En este ejemplo, se considera una caldera con una potencia de calentamiento teórica de 200 MW_{th}, es decir, con un rendimiento del orden del 92 % y una potencia de entrada de 217 MW_{th}. Esto corresponde al tratamiento de un flujo de alimentación de hidrocarburo del orden de 14,9 t/h.

Para esta alimentación, se hace circular en la instalación un flujo 13 de 2943 t/h de sólido portador de oxígeno. Se compone, en su forma más oxidada, en la zona de reducción 620, casi exclusivamente por Mn₃O₄.

10 Un gas de fluidización 15, en este caso vapor de agua, se proporciona a la zona 620 a una temperatura de 500 °C y a un caudal de 23 t/h para una relación molar de vapor con respecto a carbono de 1,4.

15 El gas natural 17 reacciona en contacto con el vapor y el sólido portador de oxígeno. Se espera que la conversión de la alimentación en este sólido alcance el 41 % con respecto a los flujos molares de metano, extrapolando a la escala industrial de la instalación.

$$Conversion = \frac{\dot{n}_{CH_4 \text{ alimentación}} - \dot{n}_{CH_4 \text{ efluente}}}{\dot{n}_{CH_4 \text{ alimentación}}} = \frac{832 - 491}{832} = 0,410$$

20 Este grado de conversión conduce a la formación de un efluente gaseoso cuya composición en fracciones molares se da en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Metano	0,165
Etano	0,000
Propano	0,000
n-Butano	0,000
n-Pentano	0,000
Nitrógeno	0,004
Oxígeno	0,000
H ₂ O	0,694

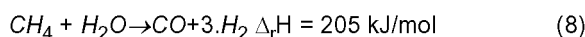
Helio	0,000
Argón	0,000
Carbono	0,000
CO ₂	0,137
CO	0,000
H ₂	0,000

Una fracción sustancial de metano permanece de este modo en el efluente de combustión 16 correspondiente a la alimentación no convertida. Esto tiene dos consecuencias en el proceso. Primero, la potencia generada por la caldera es solo una fracción de la potencia esperada de 200 MW_{th} con una producción eficaz del orden de 90 MW_{th}, lo que hace imposible mantener satisfactoriamente el procedimiento a una temperatura operativa que descienda a 798 °C, en lugar de la temperatura nominal de 900 °C. El hecho de que no se alcance esta temperatura nominal muestra que la conversión eficaz en una instalación real de acuerdo con este Ejemplo 1 sería incluso inferior al 41 %. La segunda consecuencia es que, al realizar una conversión parcial, la alimentación se desperdicia y se producen humos 16 que contienen grandes cantidades de hidrocarburos gaseosos que pueden generar una atmósfera explosiva en la salida de la instalación. Además, en dichas condiciones, ya no es posible obtener un caudal de CO₂ de acuerdo con las especificaciones requeridas por la simple condensación de agua.

Ejemplo 2 de acuerdo con la invención

Este Ejemplo 2 se basa en una instalación como se describe en relación con la Figura 1. Los objetivos expuestos en el Ejemplo 1, concretamente, la potencia objetivo, así como el portador de oxígeno y la naturaleza de la alimentación tratada, son los mismos para el Ejemplo 2.

A diferencia del Ejemplo 1, se dispone en el presente documento de una zona de pre-reformado 130 cuya función es favorecer la conversión de la alimentación en el reactor 620. Esta zona 130 se alimenta con reactivos a través del suministro de 14,9 t/h de una alimentación de hidrocarburo (gas natural) y 23 t/h de vapor de agua. La relación S/C es de 1,4. Este vapor se genera en las zonas de intercambio térmico del procedimiento, ya sea en contacto con los humos o en contacto con el lecho de sólido circulante. La zona de pre-reformado comprende un lecho catalítico fijo adecuado para el reformado con metano por vapor cuya fase activa está compuesta por níquel. El catalizador está constituido por gránulos de Ni/Al₂O₃ (BASF SG-9301 que contiene el 16,5% en peso de óxido de níquel). Esta zona 130 opera a 800 °C. Las reacciones de reformado por vapor, y principalmente las de metano, son endotérmicas. La reacción de reformado de metano por vapor y su entalpía de reacción Δ_rH se dan a continuación:



Los experimentos realizados en el laboratorio muestran que una conversión del 40 % de la alimentación aguas arriba de la zona de combustión 120 es suficiente para alcanzar una conversión global de metano superior al 98 %.

El calentamiento y el suministro de energía de reacción para el reformado parcial de la alimentación, es decir, 37,4 MW_{th}, se proporcionan por conducción a través de las paredes 140 entre la zona de combustión 120 y la zona de pre-reformado 130. Esta etapa de pre-reformado da como resultado una alimentación reformada 14 cuya la composición en fracciones molares se da en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Metano	0,169
Etano	0,000
Propano	0,000
n-Butano	0,000
n-Pentano	0,000
Nitrógeno	0,004
Oxígeno	0,000
H ₂ O	0,244
Helio	0,000

Argón	0,000
Carbono	0,000
CO ₂	0,051
CO	0,087
H ₂	0,444

5 El vapor inyectado en la zona de pre-reformado 130 es tal que permite la fluidización en la zona 120, y aquí no es necesario complementar con un flujo adicional 15. La alimentación reformada incluye una fracción significativa de CO y H₂. Estos compuestos tienen una cinética de combustión rápida en contacto con un portador de oxígeno. Esto permite alcanzar una conversión global de metano superior al 98 %, considerando la composición del efluente 12 procedente de la combustión dada en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

Metano	0,003
Etano	0,000
Propano	0,000
n-Butano	0,000
n-Pentano	0,000
Nitrógeno	0,003
Oxígeno	0,000
H ₂ O	0,766
Helio	0,000
Argón	0,000
Carbono	0,000
CO ₂	0,228
CO	0,000
H ₂	0,000

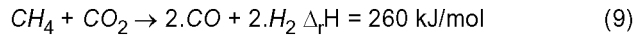
10 El metano residual representa 159 kg/h, es decir, una conversión del 98,9 %. Este nivel de conversión reduce los riesgos de formación de una atmósfera explosiva a la salida de la zona 120, y genera suficiente energía en contacto con el sólido portador de oxígeno para operar satisfactoriamente el procedimiento con una temperatura superior a 900 °C del experimento. Con respecto al ejemplo 1 de acuerdo con el estado de la técnica, la implementación de la invención permite que la combustión de gas natural en un óxido de manganeso por combustión química en bucle de
15 manera eficiente.

Ejemplo 3 de acuerdo con la invención

20 Como en el Ejemplo 2, el Ejemplo 3 se basa en una instalación como se describe en relación con la Figura 1. Los objetivos expuestos en el Ejemplo 2, concretamente, la potencia objetivo, así como el portador de oxígeno y la naturaleza de la alimentación tratada, son los mismos para el Ejemplo 3. La única diferencia en la implementación de este Ejemplo 3 es que el gas utilizado para el pre-reformado de la alimentación 17 no es vapor de agua como en el Ejemplo 2, sino CO₂.

25 La alimentación de hidrocarburo 17 de la zona de pre-reformado 130 también es de 14,9 t/h, y su composición es la que se da en el Ejemplo 1. El gas utilizado para el pre-reformado de la alimentación 17 es CO₂ extraído de la cadena de compresión de CO₂ diseñado para transporte/almacenamiento, dispuesto aguas abajo de la zona de reducción 120. Se conserva una relación molar de 1.4, pero en este caso, se expresa en CO₂ con respecto a carbono. Esto corresponde a un flujo de 56,9 t/h a 160 °C.
30

La zona de pre-reformado 130 opera a 800 °C como en el Ejemplo 2. Las reacciones de reformado, y principalmente las de metano, son endotérmicas. La reacción de reformado "seca" de metano y su entalpía de reacción Δ_rH se dan a continuación:



Los experimentos realizados en el laboratorio muestran que una conversión del 40 % de la alimentación aguas arriba del reactor de combustión es suficiente para alcanzar una conversión global de metano superior al 98 %.

El calentamiento y el suministro de energía de reacción para el reformado parcial de la alimentación, es decir, 55,6 MW_{th}, se proporcionan por conducción a través de las paredes 140 entre la zona de reducción 120 y la zona de pre-reformado 130. Esta etapa de pre-reformado da como resultado una alimentación reformada 14 cuya la composición en fracciones molares se da en la Tabla 5.

Tabla 5

Metano	0,141
Etano	0,008
Propano	0,000
n-Butano	0,000
n-Pentano	0,000
Nitrógeno	0,010
Oxígeno	0,000
H ₂ O	0,092
Helio	0,000
Argón	0,000
Carbono	0,000
CO ₂	0,195
CO	0,367
H ₂	0,187

El vapor inyectado en la zona de pre-reformado 130 permite la fluidización en la zona 120, y la inyección de un gas adicional 15 es innecesaria. La alimentación reformada incluye una fracción significativa de CO y H₂. Estos compuestos tienen una cinética de combustión rápida en contacto con un portador de oxígeno. Esto permite alcanzar una conversión global de metano por encima del 98 %, como se indica por la composición del efluente de combustión 12 como resultado de la combustión dada en la Tabla 6.

Tabla 6

Metano	0,002
Etano	0,000
Propano	0,000
n-Butano	0,000
n-Pentano	0,000
Nitrógeno	0,008
Oxígeno	0,000
H ₂ O	0,443
Helio	0,000
Argón	0,000
Carbono	0,000
CO ₂	0,547

CO	0,000
H ₂	0,000

- 5 El metano residual en el efluente 12 representa 137 kg/h, es decir, una conversión del 99,1 %. Este nivel de conversión reduce los riesgos de formación de una atmósfera explosiva y genera suficiente energía en contacto con el sólido para operar satisfactoriamente el procedimiento con una temperatura superior a los 900 °C del experimento. Con respecto al estado de la técnica, la implementación de la invención permite que la combustión de gas natural en un óxido de manganeso por combustión química en bucle de manera eficiente.

REIVINDICACIONES

1. Instalación para la combustión de una alimentación de hidrocarburo gaseoso por oxidación-reducción química en bucle, que comprende:

- una zona de pre-reformado (130,330,530) que comprende una entrada para la alimentación de hidrocarburo gaseoso, una alimentación para un gas oxidante de reformado, una salida para una mezcla gaseosa que comprende gas de síntesis, y un catalizador fijo para la reacción de reformado;
- una zona de reducción (120,320,520) dotada de medios para inyectar un gas de fluidización, una alimentación en dicha mezcla gaseosa, una entrada para una masa activa redox en forma de partículas, y una evacuación para un efluente gaseoso y para dicha masa activa redox;
- una zona de oxidación (110) dotada de una alimentación en dicha masa activa redox resultante de la zona de reducción (120,320,520), medios para inyectar un gas de fluidización oxidante, una evacuación de un gas oxidante empobrecido y dicha masa activa redox;

en la que dicha zona de pre-reformado (130,330,530) y dicha zona de oxidación (110) o dicha zona de pre-reformado (130,330,530) y dicha zona de reducción (120,320,520) están integradas térmicamente en el mismo reactor (100,200,300,400,500) separándose por al menos una pared de separación térmicamente conductora (140,340,440,540).

2. Instalación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el reactor (100,300,400,500) comprende la zona de pre-reformado (130,330,530) y la zona de reducción (120,320,520).

3. Instalación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el reactor (200) comprende la zona de pre-reformado (130) y la zona de oxidación (110).

4. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el reactor (300,400) comprende en su centro dicha zona de reducción (320) o dicha zona de oxidación rodeada por un revestimiento rígido, estando compuesto dicho revestimiento, desde el centro hasta la periferia del reactor (300, 400), por una primera capa (340) formada por un material antiabrasión térmicamente conductor y una segunda capa (322) compuesta por un material refractario, estando dicha zona de pre-reformado (330) integrada en dicho revestimiento.

5. Instalación de acuerdo con la reivindicación 4, en la que dicha pared divisoria térmicamente conductora comprende al menos dicha primera capa (340) de dicho revestimiento del reactor.

6. Instalación de acuerdo con la reivindicación 4, en la que dicha zona de pre-reformado (330) comprende al menos un recinto delimitado por una pared compuesta por una primera parte (440) en contacto con la zona de reducción (320) y una segunda parte en contacto con dicha primera o segunda capa del revestimiento del reactor, y en la que dicha primera parte en contacto con la zona de reducción (320) constituye la pared de separación térmicamente conductora.

7. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, en la que la zona de pre-reformado (330) comprende un conjunto de tubos metálicos dispuestos verticalmente alrededor de la zona de reducción/oxidación.

8. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, en la que la zona de pre-reformado (530) está integrada con los medios de inyección del gas de fluidización de la zona de reducción (520), y está preferiblemente constituida por una corona de inyección de gas de fluidización.

9. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el catalizador de la reacción de reformado es un lecho fijo de un catalizador en forma de partículas, tal como un catalizador que comprende níquel.

10. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el catalizador de la reacción de reformado es un interior fijo contenido en la zona de pre-reformado (130,330,530), tal como una espuma de níquel o un conjunto de aletas o deflectores dispuestos en una cara interna de la zona de pre-reformado.

11. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha al menos una pared térmicamente conductora (140,340,440,540) tiene una conductividad térmica superior a 0,1 W/(m.K), preferiblemente superior a 1 W/(m.K).

12. Procedimiento para la combustión de una alimentación de hidrocarburo gaseoso mediante oxidación-reducción química en bucle implementada en una instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en la que:

- se envía la alimentación de hidrocarburo gaseoso (17) a una zona de pre-reformado (130) que comprende un catalizador fijo para reformar catalíticamente dicha alimentación de hidrocarburo (17) en contacto con un gas oxidante de reformado (18), tal como como vapor de agua o CO₂, y producir una mezcla gaseosa (14) que comprende gas de síntesis;
- se envía dicha mezcla gaseosa (14) a una zona de reducción (120,320,520) que opera en un lecho fluido para

- realizar la combustión de dicha mezcla gaseosa (14) en contacto con una masa activa redox en forma de partículas (13);
- 5 - se oxidan las partículas de la masa activa redox (10) que se originan en la zona de reducción (120,320,520) por contacto con un flujo de gas oxidante (11) en una zona de oxidación (110) que opera en un lecho fluido; y
- se transfiere el calor del lecho fluido de la zona de reducción (120,320,520) o de la zona de oxidación (110) hacia la zona de pre-reformado por medio de al menos una pared térmicamente conductora (140,340,440,540) que separa dicha zona de pre-reformado (130,330,530) de dicha zona de reducción (120,320,520) o de dicha zona de oxidación (110).
- 10 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la temperatura de lecho fluido de la zona de reducción (120,320,520) y de la zona de oxidación (110), que circula entre dichas zonas de reducción y oxidación, está comprendida entre 700 °C y 1100 °C, y el calor transferido de dicho lecho fluido hacia la zona de pre-reformado (130,330,530) es de tal forma que la temperatura de dicha zona de pre-reformado (130,330,530) es favorable a la
- 15 reacción de reformado catalítico de la alimentación de hidrocarburo gaseoso, estando preferiblemente dicha temperatura comprendida entre 650 °C y 1000 °C.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 y 13, en el que la transferencia de calor se realiza de la zona de reducción (520) hacia la zona de pre-reformado (530), y en el que se envía el gas oxidante de reformado (18), la alimentación de hidrocarburo gaseoso (17), y opcionalmente un gas complementario de fluidización (15), a los
- 20 medios de fluidización de la zona de reducción (520), preferiblemente en una corona de inyección de gas, y se opera el reformado de dicha alimentación (17) en dichos medios de fluidización que constituyen la zona de pre-reformado (530).
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la alimentación de hidrocarburo gaseoso (17) comprende básicamente metano, y en el que el reformado de dicha alimentación en la zona de pre-reformado (130,330,530) se opera en presencia de un catalizador de reformado de metano que comprende níquel.
- 25

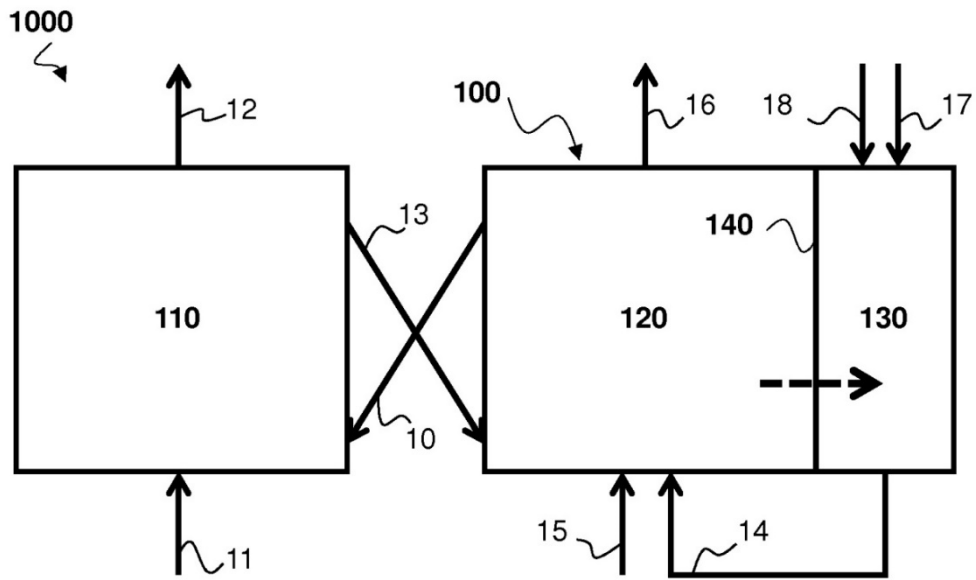


FIG. 1

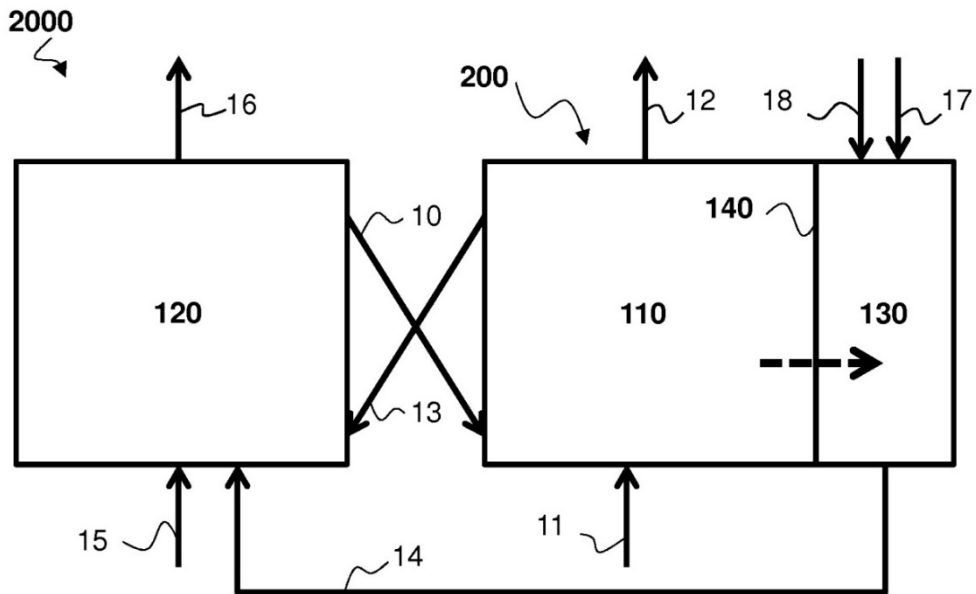


FIG. 2

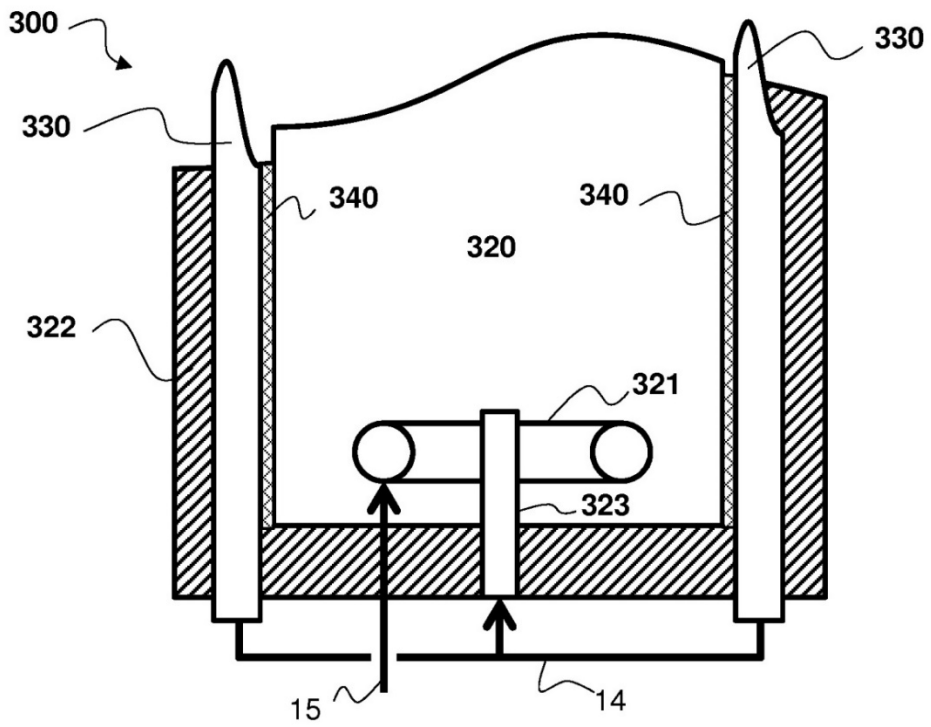


FIG. 3

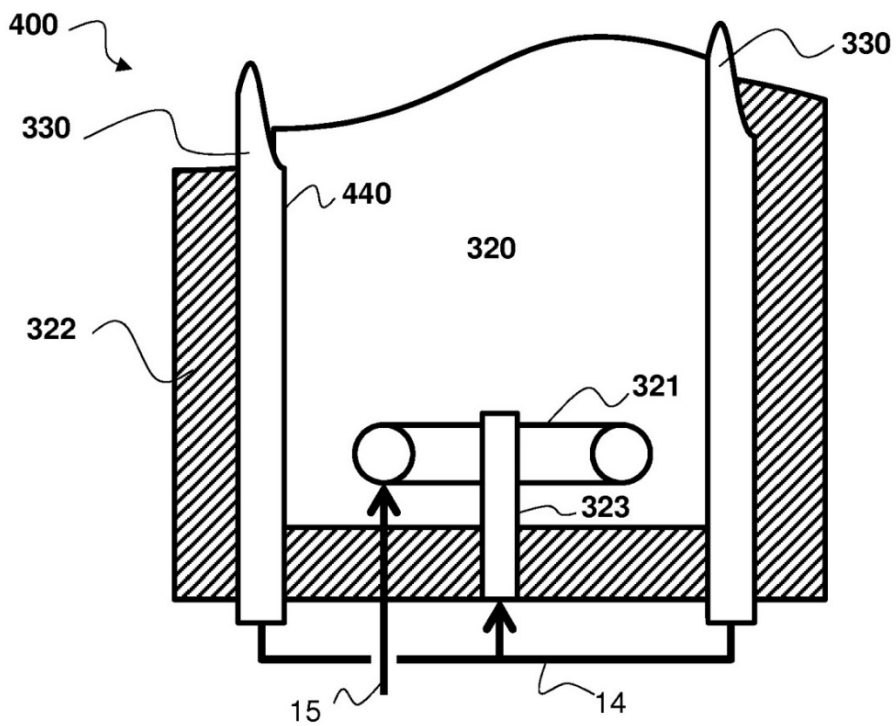


FIG. 4

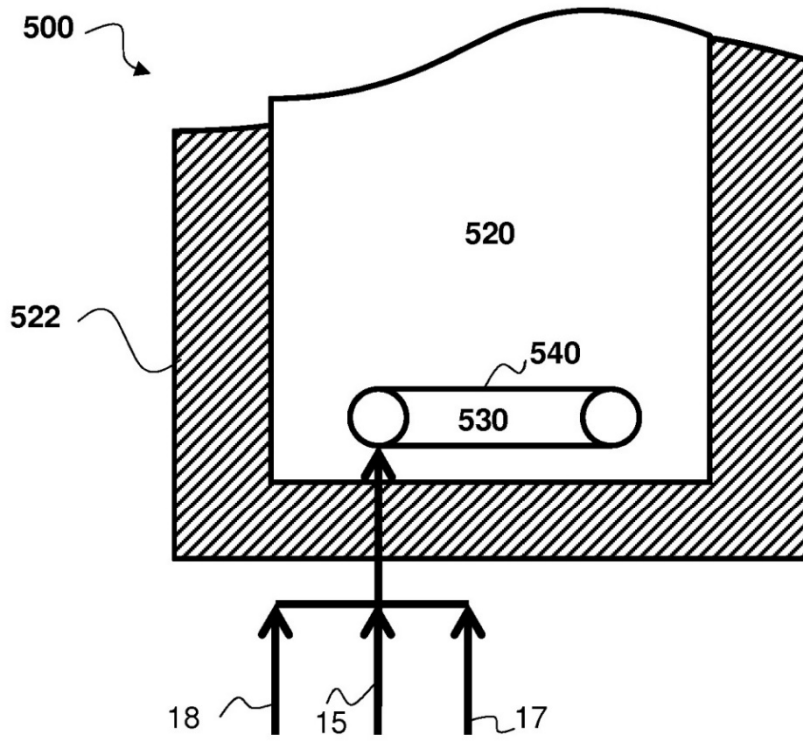


FIG. 5

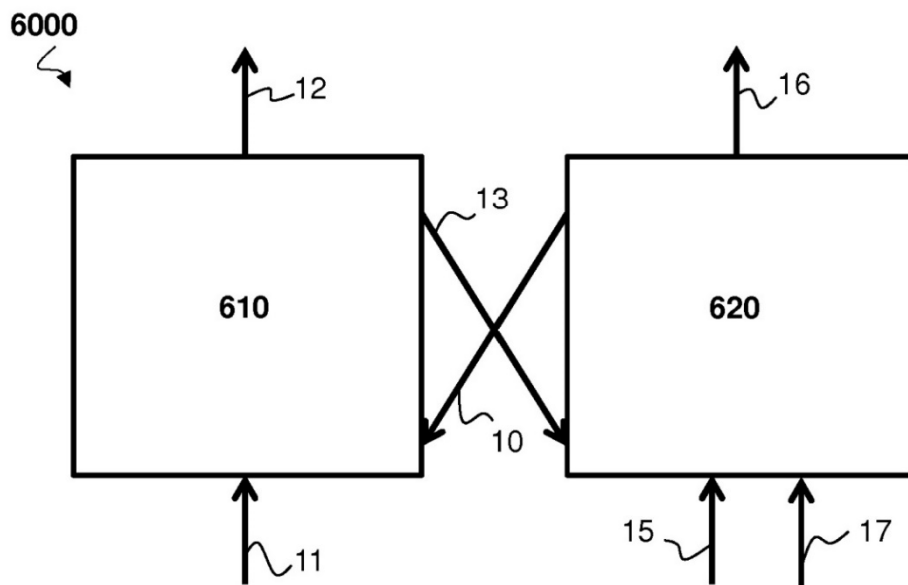


FIG. 6

TÉCNICA ANTERIOR