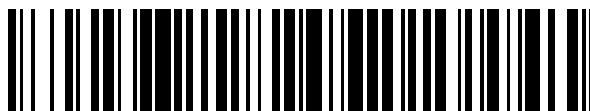


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 839**

51 Int. Cl.:

B01J 19/00	(2006.01)
B01J 20/00	(2006.01)
B01J 21/00	(2006.01)
B01J 23/00	(2006.01)
C01B 3/16	(2006.01)
C01B 3/24	(2006.01)
C01B 3/18	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2012 PCT/GB2012/000392**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012 WO12153080**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012 E 12720930 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2707130**

54 Título: **Sistema y procesamiento de gas de síntesis usando catalizador de cobre en reacciones de dos etapas a 475-525 °C y 250-290 °C**

30 Prioridad:

11.05.2011 GB 201107813

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2020

73 Titular/es:

**CHINOOK END-STAGE RECYCLING LIMITED
(100.0%)
No. 1 Nottingham Science Park, Jesse Boot
Avenue, University Boulevard
Nottingham, Nottinghamshire NG7 2RU, GB**

72 Inventor/es:

**CHALABI, RIFAT AL;
PERRY, OPHNEIL HENRY y
LI, KE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 744 839 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

Sistema y procesamiento de gas de síntesis usando catalizador de cobre en reacciones de dos etapas a 475-525 °C y 250-290 °C

5 La presente solicitud se refiere a la conversión térmica de material orgánico, por ejemplo residuos orgánicos, biomasa, etc. a gas de síntesis. En particular se refiere a la condición de gas de síntesis para alterar su contenido de H₂ y CO.

10 La composición del gas de síntesis se ve afectada principalmente por: características de la materia prima (composición elemental, valores calóricos, contenido de humedad, propiedades físicas) del material que se está convirtiendo térmicamente, condiciones de gasificación (oxidantes, temperatura, presión, tiempo de residencia) y el tipo de gasificadores utilizados (lecho fijo, lecho fluidizado, flujo arrastrado, reactor discontinuo). Sin embargo, una vez que se determinan los factores mencionados anteriormente, la composición del gas de síntesis, especialmente la relación H₂, CO, CO₂ y H₂/CO estará dictada por el equilibrio termodinámico dentro de un cierto intervalo.

15 La composición de gas de síntesis a menudo no coincide con los requisitos específicos del gas para aplicaciones industriales, por ejemplo, un motor de gas de síntesis eficaz para la conversión de gas de síntesis a energía eléctrica requerirá una composición de gas de síntesis específica para ser eficaz y funcionar de manera eficiente. El requisito exacto dependerá del proceso industrial, pero a menudo no será el mismo que la composición natural del gas producido.

20 En consecuencia, existe la necesidad de controlar o alterar adicionalmente la composición de gas de síntesis para cumplir requisitos específicos (concentración de H₂, relación H₂/CO) para aplicaciones industriales. Esto se puede lograr alterando los parámetros de proceso de la producción de gas de síntesis, pero dicha solución requiere que la producción de gas de síntesis se controle en la composición del gas y no en la eficiencia del sistema y, al hacerlo, introducirá ineficiencias en el procesamiento del material orgánico, lo cual no es deseable. La patente EP 1 445 235 A2 describe un proceso para el tratamiento de gas de síntesis para aumentar el contenido de hidrógeno y/o monóxido de carbono comprendiendo poner en contacto el gas de síntesis con un catalizador comprendiendo óxidos de manganeso y circonio.

25 La presente invención mitiga, al menos en parte, los problemas mencionados con anterioridad. Las características técnicas esenciales de la presente invención se describen en la redacción del método independiente de la reivindicación 1 y respectivamente en la redacción del aparato independiente de la reivindicación 12. Otras realizaciones de la presente invención se describen en la redacción de las reivindicaciones dependientes 2-11 y 13-18.

30 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para aumentar la relación de CO a H₂ del gas de síntesis, comprendiendo el método: hacer pasar gas de síntesis a través de un primer reactor que contiene Cu a una primera temperatura efectiva para la reacción de CO₂ dentro de la gas de síntesis con el Cu para formar óxido de cobre y CO; reducir la temperatura del gas de síntesis a una segunda temperatura eficaz para la reacción de hidrógeno dentro del gas de síntesis con óxido de cobre para formar Cu y H₂O; y; pasar el gas de síntesis por un segundo reactor que contiene óxido de cobre de manera que el H₂ dentro del gas de síntesis reaccione con el óxido de cobre.

35 Preferiblemente, el método comprende además, antes de su paso a través del primer reactor, pasar el gas de síntesis a través de un primer intercambiador de calor para reducir su calor a la primera temperatura. La primera temperatura puede estar en el intervalo de 475 °C a 525 °C, preferiblemente la primera temperatura es de 500 °C ± 5 °C.

40 Preferiblemente, reducir la temperatura del gas de síntesis a una segunda temperatura comprende pasar el gas de síntesis a través de un segundo intercambiador de calor. La segunda temperatura puede estar en el intervalo de 250 °C a 290 °C; preferiblemente la segunda temperatura es de 270 °C ± 5 °C.

45 El método puede comprender, además, hacer pasar el gas de síntesis que sale del segundo reactor a través de un tercer intercambiador de calor para aumentar su temperatura sustancialmente a la primera temperatura y la recirculación del gas de síntesis a través del primer y segundo reactor para conseguir lo deseado de uno de: el contenido de H₂, el contenido de CO o la relación de CO a H₂; y, una vez que se ha conseguido el contenido de H₂, el contenido de CO o la relación de CO a H₂ deseados, la retirada de gas de síntesis. La composición del gas de síntesis aguas abajo del segundo reactor se puede monitorizar y la recirculación del gas de síntesis se puede controlar para mantener lo deseado de uno de: el contenido de H₂, el contenido de CO o la relación de CO a H₂.

50 Una realización preferida del método puede comprender además invertir el flujo del gas de síntesis a través del sistema de modo que el gas de síntesis a la primera temperatura se dirija al segundo reactor, la temperatura del gas de síntesis se reduzca y el gas de síntesis de temperatura reducida se introduzca al primer reactor. El flujo inverso de gas a la primera temperatura a través del segundo reactor hace que el CO₂ dentro del gas de síntesis reaccione

con el Cu para formar óxido de cobre y CO, regenerando así el óxido de cobre en el segundo reactor y el flujo inverso de gas a la segunda temperatura a través del primer reactor provoca que el H₂ en el gas de síntesis reaccione con el óxido de cobre para formar Cu y H₂O, regenerando de este modo el cobre en el primer reactor.

- 5 El cambio de composición del gas de síntesis a lo largo del tiempo puede controlarse para indicar la reactividad del material dentro de los reactores y cuando la reactividad cae por debajo de una reactividad deseada, puede invertirse la dirección del flujo a través de los reactores.

- 10 El método puede comprender: monitorizar la composición del gas de síntesis para determinar si la velocidad de reacción de la oxidación de cobre es inferior a la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre, y si la velocidad de reacción de la oxidación de cobre es inferior a la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre, disminuyendo el calor extraído por el segundo intercambiador de calor para aumentar la segunda temperatura. Preferiblemente, monitorizar la composición del gas de síntesis para determinar si la velocidad de reacción de la oxidación de cobre retrasa la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre comprende identificar una combinación de la reducción de la tendencia del índice de CO con al menos uno de un bajo índice de H₂ y el aumento de H₂O.

- 20 El método puede comprender: monitorizar la composición del gas de síntesis para determinar si la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre es inferior a la velocidad de reacción de la oxidación de cobre y, si la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre es inferior a la velocidad de reacción de la oxidación de cobre, disminuyendo el calor extraído por el segundo intercambiador de calor para disminuir la primera temperatura. Preferiblemente, monitorizar la composición del gas de síntesis para determinar si la velocidad de reacción de la oxidación de cobre retrasa la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre comprende identificar una combinación de alto índice de CO con al menos una de aumentar la tendencia del índice de H₂ y la reducción de la tendencia de H₂O.

- 30 El método puede incluir un ciclo de limpieza comprendiendo: aislar los reactores y el primer intercambiador de calor del flujo del gas de síntesis; y pasar nitrógeno gaseoso a más de 650 °C a través de los reactores para eliminar los depósitos de carbono de su interior. El material dentro de los reactores puede hacerse vibrar para ayudar a eliminar los depósitos de carbono de su interior.

Preferiblemente, el método comprende material orgánico de pirolización o gasificación para producir gas de síntesis caliente que contiene CO en un exceso del 30 %, H₂ en un exceso del 20 %, CO₂ y H₂O, para usar en el método.

- 35 Según el segundo aspecto de la invención, se proporciona un aparato para realizar el método del primer aspecto de la invención, comprendiendo el aparato: un primer intercambiador de calor que tiene una entrada y una salida para gas de síntesis caliente; un primer reactor que contiene Cu que tiene una entrada para recibir gas del primer intercambiador de calor, y una salida; un segundo intercambiador de calor para recibir gas de síntesis desde la salida del primer reactor; un segundo reactor que contiene óxido de cobre y que tiene una entrada para recibir gas de síntesis desde el intercambiador de calor y una salida; y medios de control configurados para controlar el primer intercambiador de calor para reducir la temperatura del gas de síntesis que pasa a través de él a una primera temperatura efectiva para la reacción de CO₂ dentro del gas de síntesis con el Cu en el primer reactor para formar óxido de cobre y CO, y para controlar el segundo intercambiador de calor para reducir la temperatura del gas de síntesis que pasa a su través a una segunda temperatura eficaz para la reacción de H₂ dentro del gas de síntesis con el óxido de cobre para formar Cu y H₂O.

Preferiblemente, los medios de control son operativos para controlar el primer intercambiador de calor para reducir la temperatura del gas de síntesis dentro del intervalo de 475 °C a 525 °C, más preferiblemente de 500 °C ± 5 °C.

- 50 Preferiblemente, los medios de control son operativos para controlar el segundo intercambiador de calor para reducir la temperatura del gas de síntesis dentro del intervalo de 250 °C a 290 °C, más preferiblemente de 270 °C ± 5 °C.

- 55 El aparato puede comprender además: una vía de flujo de recirculación de gas de síntesis desde la salida del segundo reactor a la entrada del primer reactor para el gas de recirculación a través de los reactores; y un tercer intercambiador de calor ubicado en el flujo de recirculación de gas de síntesis; medios sensores para detectar uno o más de: el contenido de H₂, el contenido de CO, la relación de CO a H₂, y el contenido de H₂O del gas de síntesis; en el que los medios de control están configurados para controlar la recirculación de gas a través de la vía de flujo de recirculación de gas de síntesis en respuesta a lo detectado de uno o más de: el contenido de H₂, el contenido de CO, la relación de CO a H₂ para lograr lo deseado de uno o más de: el contenido de H₂, el contenido de CO, la relación de CO a H₂; el aparato comprendiendo además una salida de gas de síntesis acondicionada para extraer gas de síntesis.

- 65 El aparato puede comprender además medios de válvula operables para invertir el flujo del gas de síntesis a través del primer y segundo reactor y el segundo intercambiador de calor de modo que el gas de síntesis a la primera temperatura pase a través del segundo reactor y el gas de síntesis a la segunda temperatura pase a través del primer reactor.

Preferiblemente, los medios de control están configurados para controlar el cambio de composición del gas de síntesis a lo largo del tiempo para indicar la reactividad del material dentro de los reactores, y cuando la reactividad cae por debajo de una reactividad deseada, activa los medios de válvula para invertir la dirección del flujo a través de los reactores.

5 Preferiblemente, los medios de control están configurados además para: monitorizar la composición del gas de síntesis a lo largo del tiempo para determinar si la velocidad de reacción de la oxidación de cobre es inferior a la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre mediante la identificación de una combinación de reducción de la tendencia del índice de CO con al menos uno de un bajo índice de H₂ y el aumento de H₂O; y si la velocidad de
10 reacción de la oxidación de cobre es inferior a la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre, el control del segundo intercambiador de calor para aumentar la segunda temperatura.

El aparato puede comprender un tercer conducto de derivación del intercambiador de calor y en el que el medio de control está configurado además para: controlar la composición del gas de síntesis a lo largo del tiempo para
15 determinar si la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre es inferior a la velocidad de reacción de la oxidación de cobre mediante la identificación de un alto índice de CO en combinación con al menos uno de un incremento de la tendencia del índice de H₂ y una reducción de la tendencia H₂O; y si la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre retrasa la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre, la omisión del tercer intercambiador de calor para disminuir la primera temperatura.

20 En una realización preferida, el aparato comprende además: medios de válvula operativos para aislar los reactores y el primer intercambiador de calor del flujo del gas de síntesis; un conducto de suministro de N₂; medios de válvula operativos para pasar nitrógeno gaseoso a más de 650 °C a través de los reactores para eliminar los depósitos de carbono de su interior. Preferiblemente, el aparato comprende además un vibrador para hacer vibrar el material
25 dentro de los reactores para ayudar en la eliminación de depósitos de carbono de su interior.

En una realización preferida, el aparato también incluye un pirolizador para pirolizar material orgánico para producir gas de síntesis caliente que contiene CO en exceso del 30 %, H₂ en exceso del 20 %, CO₂ y H₂O.

30 A continuación se describe una realización de la invención, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos en los que:

La Figura 1 muestra un diagrama esquemático de un aparato de la invención en un primer modo de funcionamiento;

35 La Figura 2 muestra un diagrama esquemático de un aparato de la invención en un segundo modo de funcionamiento que regenera los reactores;

40 La Figura 3 muestra un diagrama esquemático de un aparato de la invención en un tercer modo de funcionamiento; y

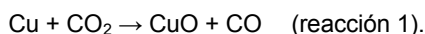
La Figura 4 muestra un diagrama esquemático de un aparato de la invención en un cuarto modo de funcionamiento, que limpia el carbono del sistema.

45 En referencia a la Figura 1 se muestra un diagrama esquemático del aparato de la invención. El aparato comprende un primer reactor 10 y un segundo reactor 12 en comunicación fluida entre sí a través del conducto 14. Interpuesto entre los reactores 10 y 12 hay un intercambiador de calor 16.

50 El aparato también comprende un intercambiador de calor 18 que tiene una entrada 20 para recibir gas de síntesis caliente y un conducto de salida 22 para suministrar gas de síntesis desde el intercambiador de calor 18 al reactor 10. Un conducto 24 que tiene un ventilador de circulación 26 en su interior y que pasa a través de un intercambiador de calor 28 forma una vía de flujo de recirculación entre los reactores 10 y 12.

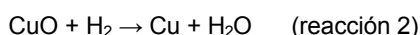
55 Los reactores 10 y 12 contienen una mezcla que contiene cobre y óxido de cobre. Uno de los reactores 10 contendrá más cobre y el otro reactor 12 contendrá más óxido de cobre al comienzo del proceso.

60 El gas de síntesis caliente a una temperatura de aproximadamente 900 °C, rico en CO (superior al 30 %) y H₂ (superior al 20 %), con el resto de CO₂, H₂O, y los gases de hidrocarburos, junto con otros componentes de gas menores, ingresan al primer intercambiador de calor 18, que puede ser de cualquier tipo de intercambiador de calor conocido adecuado para usar con la composición de gas caliente. A medida que el gas de síntesis caliente pasa a través del intercambiador de calor 18, cede parte de su calor, de modo que cuando sale del intercambiador de calor 18 a través del conducto 22 se encuentra a aproximadamente 500 °C. El gas a 500 °C tiene una presión de
65 aproximadamente una atmósfera y pasa a través del reactor 10 de modo que tiene un tiempo de residencia de menos de dos segundos en su interior. Estas condiciones favorecen la reacción que ocurre dentro del reactor 10 hacia la oxidación del cobre, siendo la reacción:



En consecuencia, en el primer reactor 10, el cobre se oxida en óxido de cobre y, en el proceso, el oxígeno es arrastrado del dióxido de carbono y lo convierte en monóxido de carbono, que es un gas combustible.

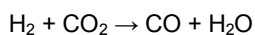
El gas de síntesis que contiene un componente de CO_2 más bajo y un componente de CO más alto sale del reactor 10 a través del conducto 14 y pasa a través del intercambiador de calor 16. El intercambiador de calor 16 extrae el calor del gas de síntesis que fluye a través del mismo de manera que la temperatura del flujo de salida del gas de síntesis desde el intercambiador de calor 16 es de aproximadamente 270°C . Este gas de síntesis a menor temperatura pasa a través del reactor 12 a una presión de aproximadamente una atmósfera y tiene un tiempo de residencia de menos de dos segundos. Estas condiciones favorecen la reacción que ocurre dentro del reactor 12 hacia la reducción del óxido de cobre, siendo la reacción:



A esta temperatura más baja, el hidrógeno dentro del flujo de gas reacciona con el óxido de cobre dentro del reactor para formar cobre y vapor.

Las reacciones que ocurren en los reactores 10, 12 son reacciones redox reversibles (reducción-oxidación) en las que el gas que fluye a través de ellas reaccionará de acuerdo con una de las reacciones indicadas anteriormente. La reacción que tiene lugar dentro del reactor estará determinada por la temperatura y otras condiciones del gas que pasa a través del mismo. En el reactor que recibe el gas de síntesis a una temperatura más alta, las condiciones favorecen fuertemente la reacción redox hacia la oxidación y, en el otro reactor, cuando la temperatura del gas de síntesis es de aproximadamente 270°C , las condiciones allí favorecen fuertemente la reacción redox hacia la producción.

Las dos reacciones que ocurren en los reactores dan lugar a un aumento en el contenido de monóxido de carbono del gas que pasa a través de ellas y a una reducción en el contenido de hidrógeno del gas de síntesis. El objetivo de este proceso es controlar el contenido de H_2 y, más específicamente, disminuirlo continuamente pero a una velocidad controlada, mientras se produce CO adicional desplazando por tanto el contenido general de gas de síntesis para reducir la relación de H_2/CO sin reducir el valor calorífico por simple agotamiento de H_2 , ya que el proceso enriquece el CO en el gas de síntesis a través de la reacción 1. La reacción 1 y la reacción 2 combinadas actuarán de manera similar a la Reacción de desplazamiento de gas y agua por reversión de la siguiente manera:



Se puede considerar que el Cu y el CuO actúan como catalizadores en la reacción general anterior. El proceso en dos etapas está diseñado para lograr una mayor eficiencia de reducción de H_2 mediante la selección de diferentes temperaturas del reactor y composiciones de catalizador preferidas. Además, este proceso en dos etapas permite un mayor control sobre las reacciones que ocurren y aleja el equilibrio de la reacción de la formación de productos líquidos, como el metanol y otros hidrocarburos pequeños.

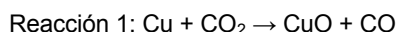
El sistema está provisto de un conducto de recirculación 24 que conduce desde una salida del reactor 12 a la entrada del reactor 10. Este conducto pasa a través de un tercer intercambiador de calor 28 que eleva la temperatura de los gases a aproximadamente 500°C . Los intercambiadores de calor 18 y 28 pueden formar parte del mismo intercambiador de calor, y el calor extraído de los gases entrantes en el intercambiador de calor 18 se usa para elevar la temperatura del gas de síntesis en el intercambiador de calor 28, evitando así la necesidad de la entrada de calor adicional al sistema para elevar nuevamente la temperatura del gas de recirculación a los aproximadamente 500°C requeridos.

Se proporciona un ventilador de recirculación 26 dentro del conducto 24 para recircular el gas a través de los reactores 10, 12 y el intercambiador de calor 16. Un monitor de gases 30 monitoriza la calidad del gas que circula dentro del sistema, por ejemplo detectando las cantidades de uno o más de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, relación hidrógeno a monóxido de carbono o vapor. El ventilador de recirculación 26 está controlado por un controlador (32, Figura 3) dependiendo de la calidad del gas detectado. En uso, el controlador controla el ventilador 26 para hacer recircular internamente una cantidad variable del gas que pasa a través del sistema, de modo que se pueda lograr una calidad de gas de síntesis requerida.

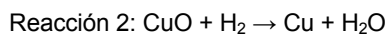
Regeneración de flujo inverso

Con el tiempo, el cobre dentro del reactor 10 se oxidará para formar óxido de cobre y el óxido de cobre dentro del reactor 12 se reducirá a cobre dando como resultado, con el tiempo, una reducción en el efecto del sistema. El sensor 30 detectará esto monitorizando constantemente la calidad del gas. Esto, por ejemplo, se puede hacer monitorizando los valores de monóxido de carbono e hidrógeno a lo largo del tiempo en combinación con la cantidad de gas que se ha reciclado y, si se requiere una cantidad cada vez mayor de gas a reciclar para dar el CO y H_2 requeridos, o si, a pesar de la recirculación del gas, los valores de hidrógeno y monóxido de carbono comienzan

lentamente a volver a los del gas de síntesis entrante, entonces se puede determinar que las reacciones se han ralentizado o detenido:



5 ... Retraso/ausencia de reacción



10 ... Retraso/ausencia de reacción y que la mayoría del material dentro de los reactores ha reaccionado, o al menos ha reaccionado una cantidad suficiente de material dentro de los reactores 10, 12 de tal manera que la velocidad de reacción del material restante en su interior ya no produce el efecto requerido, y entonces, como se muestra en la Figura 2, las válvulas 32 y 36 se pueden operar para invertir la dirección del flujo del gas de síntesis a través de los reactores 10 y 12 para regenerar el cobre y el óxido de cobre en los reactores.

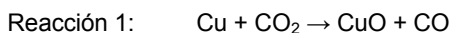
15 Esta regeneración inversa convierte el cobre que se ha acumulado en el reactor 12 en óxido de cobre y el óxido de cobre que se ha acumulado en el reactor 10 en cobre. Esto se efectúa por la inversión del flujo del gas de síntesis de tal manera que el gas que pasa a través del reactor 12 está a una temperatura a la que la reacción en su interior está dominada por la oxidación y a la que la reacción en el otro reactor 10 que recibe el gas de síntesis a una temperatura más baja después de que haya pasado a través del intercambiador de calor 16 está dominada por la reducción. De esta manera, se regeneran los dos reactores 10, 12.

20 A medida que el sistema continúa monitorizando la calidad del gas, la dirección del flujo a través del sistema puede moverse de una dirección a otra para agotar y regenerar constantemente el cobre y el óxido de cobre en los dos reactores 10, 12.

El ventilador de recirculación 26 opera en una dirección inversa, de modo que parte del gas de síntesis se recircula a través de los reactores en la dirección opuesta a la mostrada en la Figura 1.

30 **Recuperación de la velocidad de reacción**

Es posible que durante el proceso la reacción en uno de los reactores 10, 12 pueda retrasarse respecto a la reacción en el otro reactor, de modo que, por ejemplo, si la reacción de oxidación va a la zaga respecto a la reacción de reducción, se verá que el nivel de monóxido de carbono en el gas no aumenta, o no aumenta tanto, y el contenido de hidrógeno en el gas disminuye en un primer escenario de la siguiente manera.



40 Disminución de la velocidad



Todavía funcionando

45 Por otro lado, si la reacción de reducción va a la zaga de la reacción de oxidación, se verá que el contenido de hidrógeno del gas ya no se reduce o no se reduce tanto, mientras que el contenido de monóxido de carbono del gas continúa aumentando en un primer escenario de la siguiente manera:



50 ... Todavía funcionando



55 ... Disminución de la velocidad

En referencia a la Figura 3, si la reacción de oxidación (reacción 1) va a la zaga de la reacción de reducción (reacción 2) como se indica en el primer escenario, entonces un sistema de control comprendiendo un controlador 32 reduce la cantidad de calor que se extrae del gas de síntesis por el segundo intercambiador de calor 16, de modo que la temperatura del gas que sale está entre 270 °C y 500 °C. Se apreciará que el sistema de control mostrado en la Figura 3 está presente en la invención pero se omite en las otras figuras por razones de claridad. El controlador recibe señales del monitor en línea 30 y envía señales a las diversas válvulas e intercambiadores de calor del aparato. A medida que el gas caliente que fluye hacia el reactor 12 se encuentra entonces a una temperatura dentro de esta región, por encima de los 270 °C utilizados para favorecer fuertemente la reacción hacia la reacción de reducción, el aumento en la temperatura de este gas alejará la reacción de reducción hacia la reacción de oxidación y, por lo tanto, complementan los efectos del reactor 10. En dicho modo de funcionamiento, el

gas en el intervalo de 270 °C a 500 °C que pasa a través del reactor 12 tendrá reacciones de oxidación y reducción que se producen en su interior. Esto efectivamente permite que la reacción de oxidación se recupere con respecto a la reacción de reducción a medida que las condiciones favorecen las reacciones en ambos reactores más hacia la oxidación.

5 Si, por otro lado, la reacción de reducción (reacción 2) va a la zaga detrás de la reacción de oxidación (reacción 1) como se muestra en el segundo escenario, entonces se abre la válvula de derivación 34, al menos en parte, de modo que no todo el gas de recirculación en el conducto de recirculación 24 pase a través del intercambiador de calor 28. De esta manera, la mezcla de gas entrante y gas recirculado que se introduce al reactor 10 tiene una
10 temperatura inferior a 500 °C, en particular entre 270 °C y 500 °C. A medida que se reduce la temperatura del gas de síntesis que ingresa al reactor 10, se favorece la reacción redox en su interior alejándola de la oxidación en la dirección de reducción, aunque se producirán reacciones de oxidación y reducción dentro del reactor 10. En este modo de funcionamiento, se dispone de una mayor cantidad de material para la reacción de reducción y una menor cantidad de material para la reacción de oxidación, lo que permite que la reacción de reducción alcance la reacción
15 de oxidación.

La medida en que una reacción se queda retrasada respecto de la otra puede determinarse midiendo la calidad del gas que circula dentro del sistema. Si una de las reacciones comienza a disminuir su velocidad mientras la otra reacción todavía está funcionando, entonces se puede determinar que una de las reacciones va a la zaga de la otra
20 y el controlador toma las medidas apropiadas.

Se apreciará que este control puede efectuarse independientemente de la dirección del flujo a través de los reactores 10, 12.

25 Limpieza de carbono

La reacción de pirólisis producirá inevitablemente al menos un poco de hollín que será arrastrado dentro del gas que fluye a través de él y, por defecto, el gas que fluye hacia los reactores 10, 12. Este carbono fluye sobre el interior de los reactores y forma un recubrimiento sobre las superficies del material dentro de los reactores por lo que, con el
30 tiempo, reduce la efectividad del sistema.

En referencia a la Figura 4, si se detecta una reducción global de la eficiencia del sistema, por el sensor 30, por ejemplo menor conversión de H₂ a CO independientemente de la inversión de la vía de flujo a través de los reactores, el sistema se puede desconectar aislando el suministro de gas de síntesis al mismo. Un conducto de suministro de nitrógeno 40 suministra nitrógeno gaseoso caliente al sistema y lo hace circular a través del mismo. Simultáneamente, los intercambiadores de calor 16, 28 se desconectan y, por lo tanto, el gas que fluye a través de ellos tiene una mayor temperatura preferiblemente de 600 °C aproximadamente. A medida que el nitrógeno pasa a través de los reactores 10, 12, fuerza el arrastre o la gasificación de cualquier material de carbono que forre el sistema. Para ayudar a la separación eficiente del carbono del material en el reactor 10, 12, el lecho del suelo del reactor puede hacerse vibrar para hacer vibrar el cobre y/o el óxido de cobre en su interior. Aunque los conductos restantes se muestran como fuera de línea, se apreciará que el nitrógeno puede circular a través de otros conductos del sistema para ayudar a limpiarlos.
40

De acuerdo con la invención, es posible, como se ha descrito anteriormente, disminuir el contenido de hidrógeno en el gas de síntesis y enriquecer el monóxido de carbono mediante la disociación de dióxido de carbono y cobre de una manera controlada en la que las reacciones de reducción y oxidación de la reacción redox ocurren simultáneamente en serie entre sí en reactores separados. Esto logra un mayor control de las reacciones redox al permitir la selección individual de temperaturas favorables del reactor de la reacción en cada reactor.
45

Al controlar las temperaturas y presiones del reactor, la reacción redox de cobre en dos etapas reivindicada en este documento es totalmente controlable para favorecer la reacción en los dos reactores que simula la reacción de desplazamiento reversible de gases. Sin embargo, el proceso en dos etapas descrito en este documento promueve la reacción de desplazamiento reversible de gases sin operar a alta temperatura o presiones más altas, y aun así logra una mayor conversión de dióxido de carbono a monóxido de carbono y una mayor eficacia de reducción de H₂.
50

Al separar las dos etapas de la reacción descrita y alterar las temperaturas del gas que fluye a través de los dos reactores donde tienen lugar estas dos reacciones, el sistema es operativo simplemente para obtener una relación requerida de hidrógeno a monóxido de carbono dentro del gas de síntesis.
55

Además, al dividir los reactores de modo que en cada reactor tenga lugar la mitad de la reacción redox y al invertir el flujo de gas a través de los dos reactores, se regenera el material catalítico dentro de ambos reactores. Como se ha descrito anteriormente, esto se puede hacer automáticamente sin tener que desconectar los reactores o reemplazarlos con reacciones regeneradas separadas, es decir, el material dentro de los reactores se agota y se regenera constantemente a medida que la dirección del flujo a través de ellos cambia de una dirección a otra. El aparato y el método permiten que la energía química en el hidrógeno se transforme en energía química dentro del monóxido de carbono de una manera que no comprometa la eficiencia del proceso de gasificación o pirólisis.
60
65

REIVINDICACIONES

1. Un método para aumentar la relación de CO a H₂ de gas de síntesis, comprendiendo el método:
 - 5 pasar gas de síntesis que contienen CO en un exceso del 30 %, H₂ en un exceso del 20 %, CO₂ y H₂O a través de un primer reactor que contiene Cu a una primera temperatura en el intervalo de 475 °C a 525 °C a una presión de aproximadamente una atmósfera durante un tiempo de residencia de menos de dos segundos, efectivo para la reacción de CO₂ dentro del gas de síntesis con el Cu para formar óxido de cobre y CO;
 - 10 posteriormente reducir la temperatura del gas de síntesis a una segunda temperatura en el intervalo de 250 °C a 290 °C, eficaz para la reacción de hidrógeno dentro del gas de síntesis con óxido de cobre para formar Cu y H₂O; y a continuación;
 - 15 pasar el gas de síntesis a temperatura reducida a través de un segundo reactor que contiene óxido de cobre a una presión de aproximadamente una atmósfera durante un tiempo de residencia en su interior de menos de dos segundos para que el H₂ dentro del gas de síntesis reaccione con el óxido de cobre.
 2. El método de la reivindicación 1 que comprende además, antes de su paso a través del primer reactor, pasar el gas de síntesis a través de un primer intercambiador de calor para reducir su calor a la primera temperatura.
 3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la primera temperatura es de 500 °C y/o la
 - 20 segunda temperatura es de 270 °C.
 4. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que reducir la temperatura del gas de síntesis a una segunda temperatura comprende hacer pasar el gas de síntesis a través de un segundo intercambiador de calor.
 5. El método de cualquier reivindicación anterior que comprende, además, pasar el gas de síntesis que sale del
 - 25 segundo reactor a través de un tercer intercambiador de calor para aumentar su temperatura a sustancialmente la primera temperatura y hacer recircular del gas de síntesis a través del primer y del segundo reactor para conseguir lo deseado de uno de: el contenido de H₂, el contenido de CO o la relación de CO a H₂; y
 - 30 una vez que se ha conseguido el contenido de H₂, el contenido de CO o la relación de CO a H₂ deseados, retirar el gas de síntesis y opcionalmente monitorizar la composición del gas de síntesis aguas abajo del segundo reactor y controlar la recirculación del gas de síntesis para mantener lo deseado de uno de: el contenido de H₂, el contenido de CO o la relación de CO a H₂.
 6. El método de cualquier reivindicación anterior que comprende, además, invertir el flujo del gas de síntesis a través
 - 35 del sistema de modo que el gas de síntesis a la primera temperatura se dirija al segundo reactor, la temperatura del gas de síntesis se reduzca entonces y el gas de síntesis de temperatura reducida se introduzca al primer reactor y, opcionalmente, en donde el flujo inverso de gas a la primera temperatura a través del segundo reactor hace que el CO₂ dentro del gas de síntesis reaccione con el Cu para formar óxido de cobre y CO, regenerando así el óxido de cobre en el segundo reactor y el flujo inverso de gas a la segunda temperatura a través del primer reactor provoca
 - 40 que el H₂ en el gas de síntesis reaccione con el óxido de cobre para formar Cu y H₂O, regenerando de este modo el cobre en el primer reactor.
 7. El método de la reivindicación 6, que comprende, además, controlar el cambio de composición del gas de síntesis
 - 45 a lo largo del tiempo para indicar la reactividad del material dentro de los reactores y cuando la reactividad cae por debajo de una reactividad deseada, invertir la dirección del flujo a través de los reactores.
 8. El método de cualquier reivindicación anterior que comprende, además:
 - 50 monitorizar la composición del gas de síntesis para determinar si la velocidad de reacción de la oxidación de cobre retrasa la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre, y si la velocidad de reacción de la oxidación de cobre retrasa la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre, disminuir el calor extraído por el segundo intercambiador de calor para aumentar la segunda temperatura, preferiblemente mediante la identificación de una combinación de la tendencia del índice de CO a disminuir con al menos uno de un bajo índice de H₂ y el aumento de H₂O.
 9. El método de cualquier reivindicación anterior, que comprende, además:
 - 55 monitorizar la composición del gas de síntesis para determinar si la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre retrasa la velocidad de reacción de la oxidación de cobre y, si la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre retrasa la velocidad de reacción de la oxidación del cobre, disminuir el calor extraído por el segundo intercambiador de calor para disminuir la primera temperatura, preferiblemente identificando una combinación de alto
 - 60 índice de CO con al menos uno de un incremento de la tendencia del índice de H₂ y reducción de la tendencia de H₂O.
 10. El método de cualquier reivindicación anterior que comprende, además:
 - 65 aislar los reactores y el primer intercambiador de calor del flujo del gas de síntesis; y pasar nitrógeno gaseoso a más de 650 °C a través de los reactores para eliminar los depósitos de carbono de su

interior y opcionalmente hacer vibrar el material dentro de los reactores para ayudar a eliminar los depósitos de carbono de su interior.

5 11. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende, además, pirolizar o gasificar material orgánico para producir el gas de síntesis caliente.

12. Un aparato para realizar el método de la reivindicación 1, comprendiendo el aparato:

10 un primer intercambiador de calor que tiene una entrada para recibir el gas de síntesis caliente que contienen CO en un exceso del 30 %, H₂ en un exceso del 20 %, CO₂ y H₂O, y una salida para el gas de síntesis;
un primer reactor que contiene Cu que tiene una entrada para recibir gas del primer intercambiador de calor, y una salida;
un segundo intercambiador de calor para recibir gas de síntesis de la salida del primer reactor; y
15 un segundo reactor que contiene óxido de cobre y que tiene una entrada para recibir gas de síntesis del intercambiador de calor y una salida; y
medios de control configurados para controlar el primer intercambiador de calor para reducir la temperatura del gas de síntesis que pasa a través de él a una primera temperatura en el intervalo de 475 °C a 525 °C, efectiva para la reacción de CO₂ dentro del gas de síntesis con el Cu en el primer reactor para formar óxido de cobre y CO, y para controlar el segundo intercambiador de calor para reducir la temperatura del gas de síntesis que
20 pasan a su través a una segunda temperatura en el intervalo de 250 °C a 290 °C, eficaz para la reacción de H₂ dentro del gas de síntesis con el óxido de cobre para formar Cu y H₂O.

13. El aparato de la reivindicación 12 que comprende, además:

25 una vía de flujo de recirculación de gas de síntesis desde la salida del segundo reactor a la entrada del primer reactor para la recirculación de gas de síntesis a través de los reactores; y
un tercer intercambiador de calor situado en el flujo de recirculación de gas de síntesis;
medios sensores para detectar una o más de: el contenido de H₂, el contenido de CO, la relación de CO a H₂, y el contenido de H₂O del gas de síntesis; en donde
30 los medios de control están configurados para controlar la recirculación de gas a través de la vía de flujo de recirculación de gas de síntesis en respuesta a lo detectado de uno o más de: el contenido de H₂, el contenido de CO, la relación de CO a H₂ para lograr lo deseado de uno o más de: el contenido de H₂, el contenido de CO, la relación de CO a H₂; el aparato comprendiendo además
una salida de gas de síntesis acondicionada para retirar el gas de síntesis.

35 14. El aparato según las reivindicaciones 12 o 13, que comprende, además, medios de válvula operables para invertir el flujo del gas de síntesis a través del primer y el segundo reactor y del segundo intercambiador de calor de modo que el gas de síntesis a la primera temperatura pase a través del segundo reactor y el gas de síntesis a la segunda temperatura pase a través del primer reactor.

40 15. El aparato de las reivindicaciones 13 o 14 en el que el medio de control está configurado para controlar el cambio de composición del gas de síntesis a lo largo del tiempo para indicar la reactividad del material dentro de los reactores, y cuando la reactividad cae por debajo de una reactividad deseada, activa el medio de válvula para invertir la dirección del flujo a través de los reactores.

45 16. El aparato de la reivindicación 13 en el que el medio de control está configurado además para:

50 monitorizar la composición del gas de síntesis a través del tiempo para determinar si la velocidad de reacción de la oxidación de cobre retrasa la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre mediante la identificación de una combinación de la tendencia del índice de CO a disminuir con al menos uno de un bajo índice de H₂ y aumento de H₂O; y
si la velocidad de reacción de la oxidación de cobre retrasa la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre, controlar el segundo intercambiador de calor para aumentar la segunda temperatura.

55 17. El aparato de la reivindicación 13, o cualquier reivindicación dependiente de la misma, que comprende, además, un tercer conducto de derivación del intercambiador de calor y en el que el medio de control además está configurado para:

60 monitorizar la composición del gas de síntesis a través del tiempo para determinar si la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre retrasa la velocidad de reacción de la oxidación de cobre mediante la identificación de un alto índice de CO en combinación con al menos uno de la tendencia del índice de H₂ a aumentar y de la tendencia de H₂O a disminuir; y
si la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre retrasa la velocidad de reacción de la reducción de óxido de cobre, omitir el tercer intercambiador de calor para disminuir la primera temperatura.

65 18. El aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, que comprende, además:

medios de válvula operativos para aislar los reactores y el primer intercambiador de calor del flujo del gas de síntesis;

un conducto de suministro de N₂;

- 5 medios de válvula operativos para pasar nitrógeno gaseoso a más de 650 °C a través de los reactores para eliminar los depósitos de carbono de su interior y opcionalmente
un vibrador para hacer vibrar el material dentro de los reactores para ayudar a eliminar los depósitos de carbono de su interior.

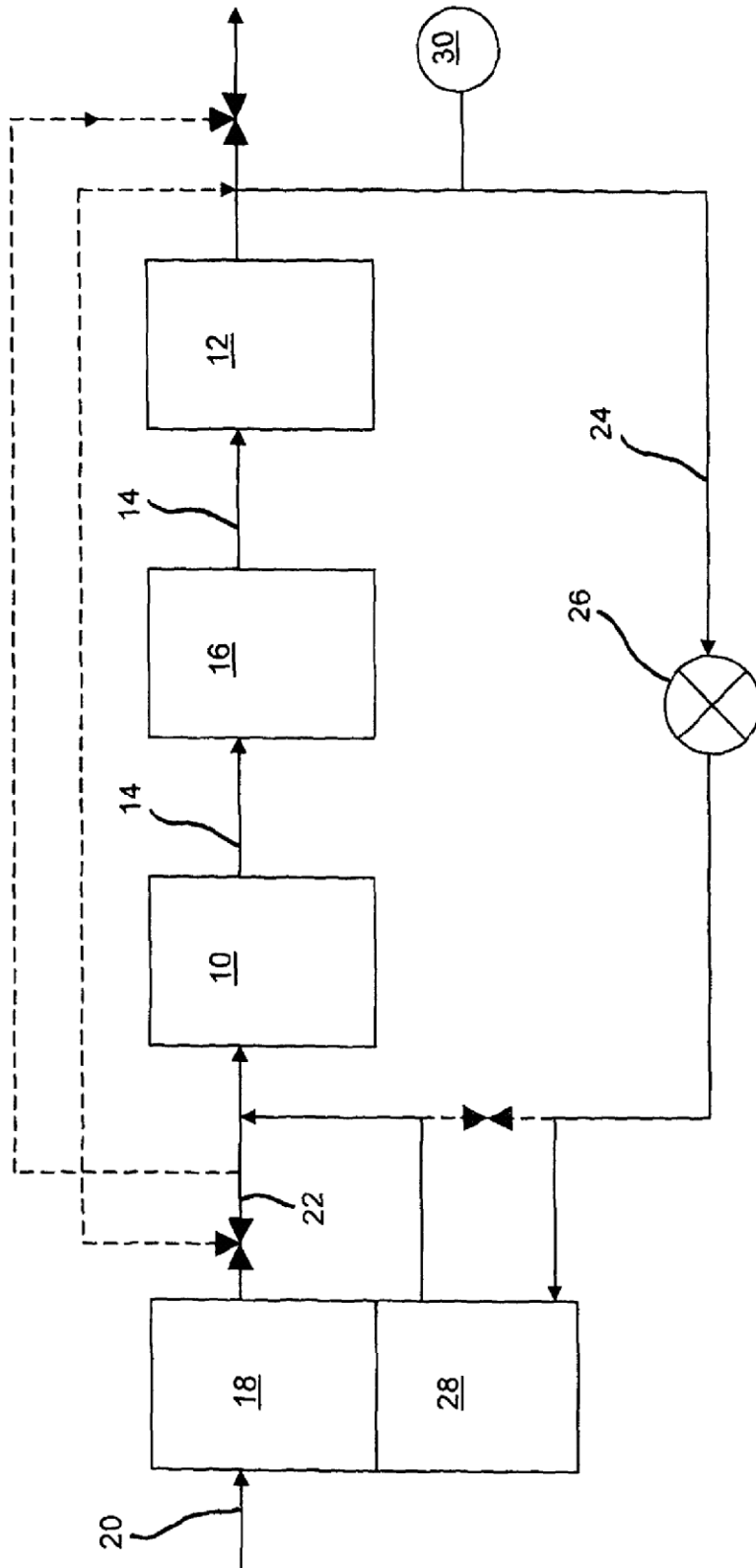


Figura 1

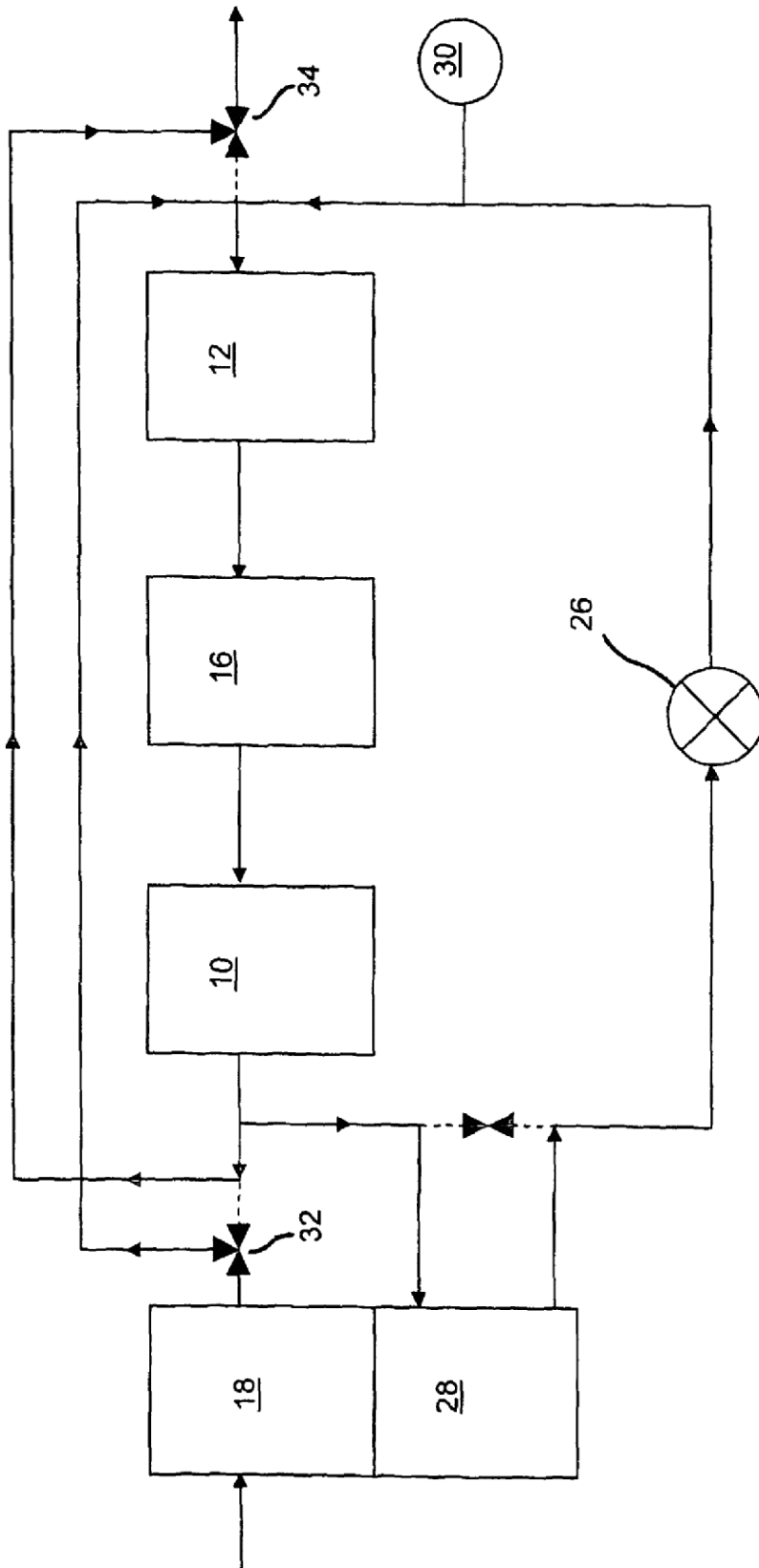


Figura 2

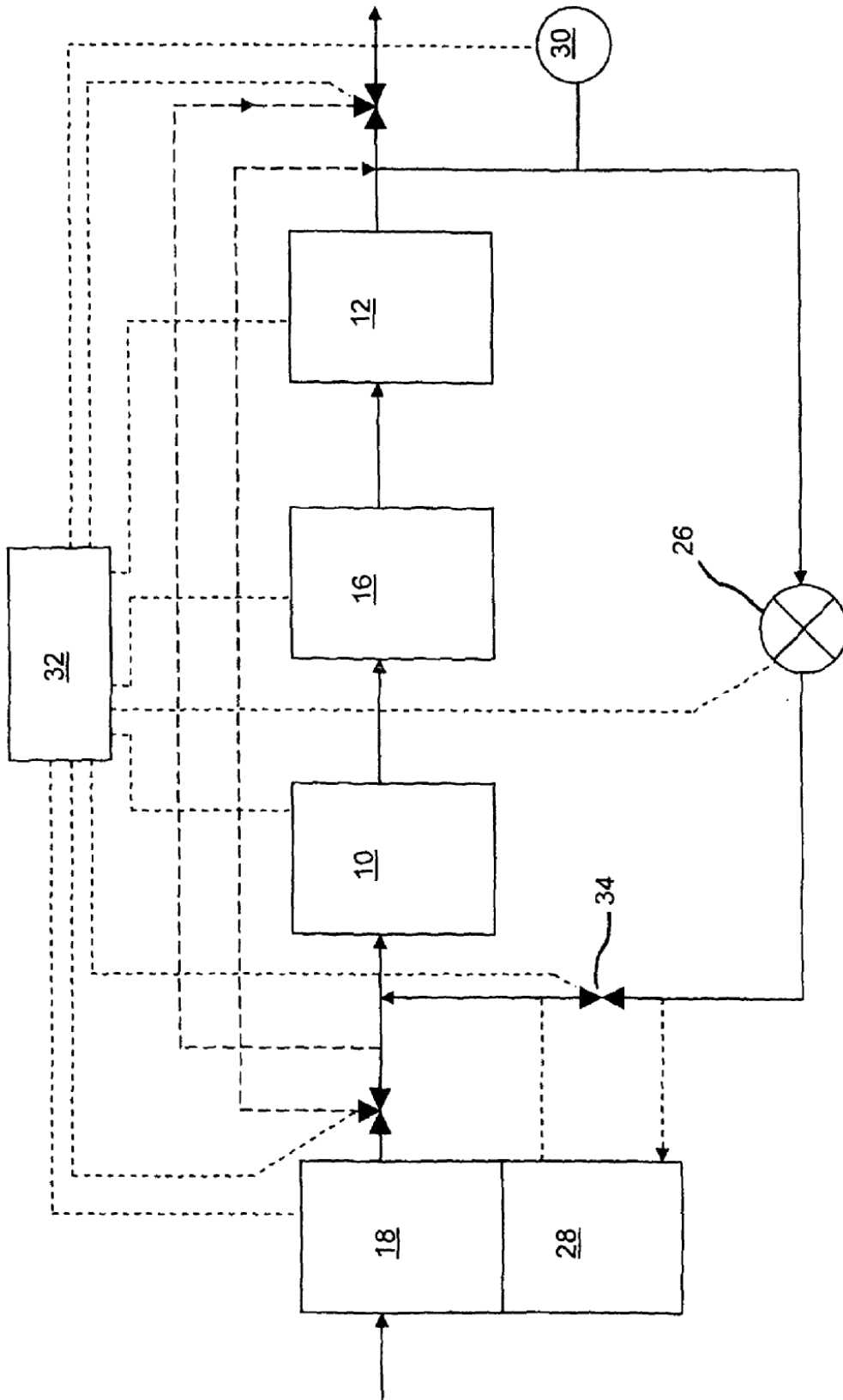


Figura 3

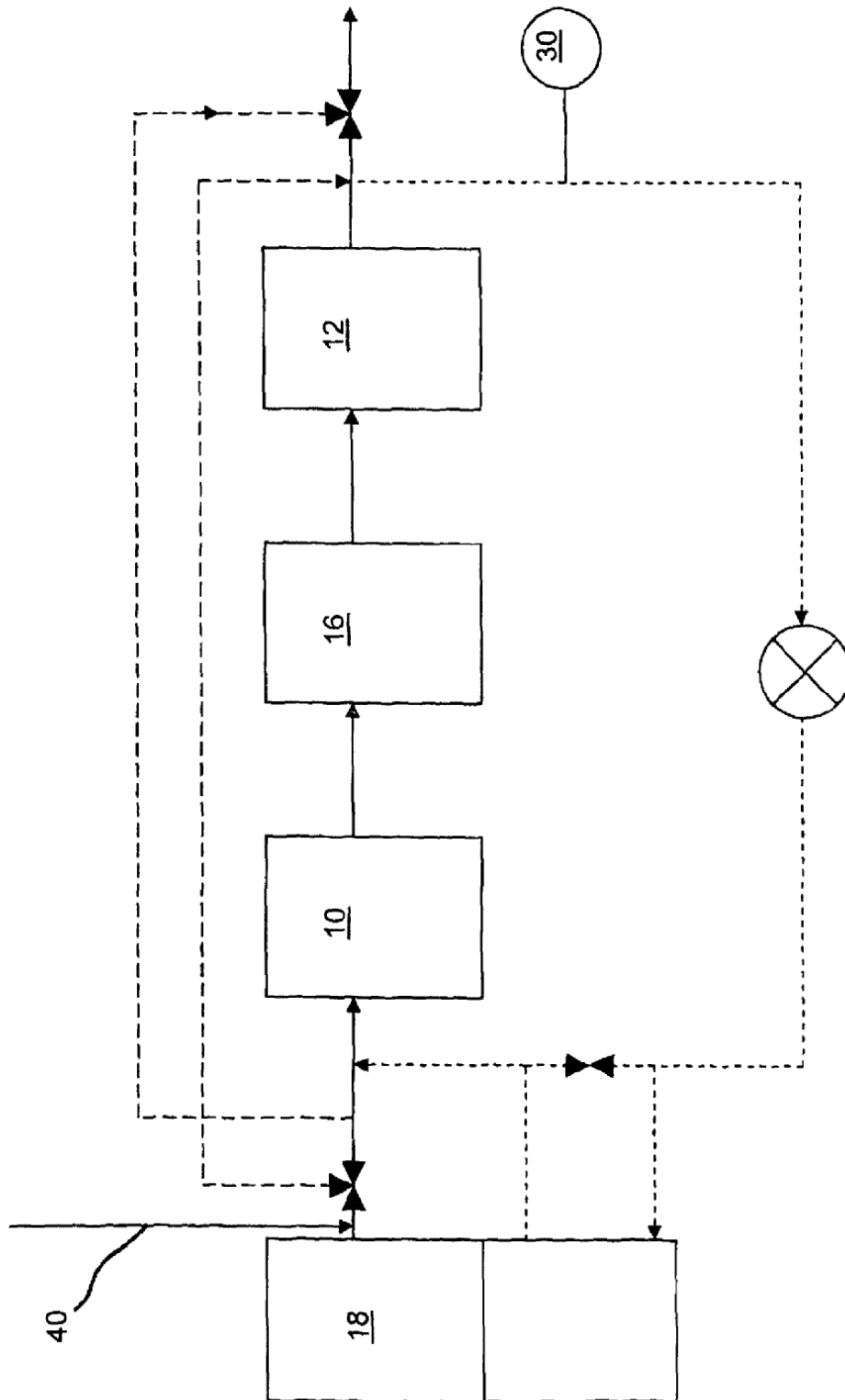


Figura 4