

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 548**

51 Int. Cl.:

C10L 3/08 (2006.01)

C10L 3/10 (2006.01)

C25B 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2016 PCT/FR2016/051790**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2017 WO17009575**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2016 E 16757276 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3322776**

54 Título: **Dispositivo y procedimiento de producción de gas de síntesis**

30 Prioridad:

16.07.2015 FR 1556743

21.01.2016 FR 1650498

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.02.2021

73 Titular/es:

**ENGIE (100.0%)
1 Place Samuel de Champlain
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**FORTIN, STÉPHANE;
KARA, YILMAZ y
RICARD, JULIA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 804 548 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

Dispositivo y procedimiento de producción de gas de síntesis

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a un dispositivo y un procedimiento de producción de gas de síntesis. Se aplica, en particular, al sector de la producción de gas natural de síntesis o "SNG" (del inglés *Synthesis Natural Gas*, traducido como gas natural de síntesis)

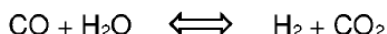
Estado de la técnica

10 La producción de biometano, un "SNG" (de *Synthesis Natural Gas*, traducido como gas natural de síntesis) se puede llevar a cabo mediante la implementación de procedimientos *Power-to-SNG* (traducido como "transformación de energía en SNG"), abreviados a "P2G", que tienen como objetivo convertir el agua, el CO₂ y la energía eléctrica en un gas combustible de calidad similar a la del biometano y el gas natural.

Para generar una rentabilidad económica satisfactoria, el P2G se basa en la utilización de energía eléctrica de fuentes renovables durante los periodos de sobreproducción de esta energía. La tecnología de metanización, por lo tanto, requiere una gran flexibilidad operativa en términos de potencia, rendimiento y procesamiento.

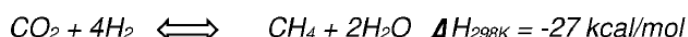
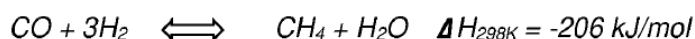
15 Existen varias opciones tecnológicas dentro de este sector.

20 La primera opción consiste en electrolizar directamente de forma conjunta el agua, en forma de vapor, y el CO₂ de origen antropogénico para producir CO y H₂. En general, esta conversión se lleva a cabo a alta temperatura y el gas producido es un gas de síntesis cuyas características de composición son cercanas a las de la gasificación de biomasa (CO, H₂, CO₂ y H₂O). La principal diferencia se debe a un mejor control de la relación H₂/CO sin la etapa de reacción de gas a agua, abreviada "WGS" (para *Water Gas Shift*, traducido como reacción de gas a agua), conocida como "reacción de Dussan". Esta reacción de WGS tiene la fórmula:



25 La segunda opción consiste en convertir el agua por electrólisis, alcalina o con una membrana de electrolito polimérico, para producir H₂ en el cátodo y O₂ en el ánodo. El H₂ producido de este modo se mezcla a continuación con CO₂ para formar el gas de síntesis que es la fuente de gas natural de síntesis.

30 La producción de biometano a partir del gas de síntesis se basa en la reacción catalítica de metanización (o de hidrogenación) de CO o CO₂ conocida como "reacción de Sabatier". La metanización consiste en convertir monóxido de carbono o dióxido de carbono en presencia de hidrógeno y un catalizador, en general a base de níquel u otro metal de transición más o menos noble, para producir metano. Se rige por las siguientes reacciones equilibradas competitivas de hidrogenación:



La primera opción implementa, para producir SNG a partir del gas de síntesis, una reacción de metanización de CO, mientras que la segunda opción implementa una reacción de metanización de CO₂.

35 La reacción de metanización es una reacción exotérmica con una disminución del número de moles; de acuerdo con el principio de Le Chatelier, la reacción se ve favorecida por el aumento de la presión y perjudicada por el aumento de la temperatura.

Estas reacciones equilibradas altamente exotérmicas requieren un buen control del enfriamiento del reactor en el que tienen lugar.

40 El calor liberado durante la conversión de CO es de aproximadamente 2,7 kWh durante la producción de 1 Nm³ de metano. El control de la temperatura dentro del reactor y, por lo tanto, la eliminación del calor producido por la reacción, es uno de los puntos clave para minimizar la desactivación del catalizador, por sinterización, y maximizar las tasas de conversión a metano.

45 La recuperación del calor producido durante la metanización, ya sea dentro de la unidad propiamente dicha o bien mediante la venta de calor, constituye uno de los puntos clave del equilibrio técnico-económico del procedimiento de producción de SNG. La producción de vapor es una forma clásica de obtener esta recuperación.

Las reacciones de metanización, cuya cinética es rápida a las temperaturas aplicadas, se caracterizan por una exotermicidad muy alta.

Para maximizar la producción de CH₄ por hidrogenación del dióxido de carbono, y minimizar el exceso de CO₂, el H₂ y el CO₂ deben estar en una relación estequiométrica de alrededor de 4 a 1. Incluso respetando esta relación, la reacción permanece incompleta debido a equilibrios químicos.

5 Entre las tecnologías del reactor de metanización, algunas implementan un reactor de lecho fluidizado denso, estando formado el lecho por el catalizador de la reacción de metanización. La eliminación del calor producido por la reacción se efectúa entonces mediante intercambiadores sumergidos en el lecho fluidizado. Sin embargo, debido a la exotermicidad muy alta de la reacción, las cantidades de calor que se tienen que disipar, y, por tanto, las superficies de intercambio requeridas, son significativas. Por lo tanto, el volumen ocupado por este intercambiador da lugar a un sobredimensionamiento general del tamaño del reactor y, sobre todo, a una complejidad creciente de su diseño.

10 La implementación de un reactor fluidizado es una solución simple para limitar la temperatura de reacción. La fluidización del catalizador por la mezcla de reacción permite una homogeneización casi perfecta de las temperaturas en todos los puntos de la capa catalítica y el reactor se puede equiparar a un reactor isotérmico. La eliminación del calor producido por la reacción se efectúa por medio de intercambiadores sumergidos dentro de la capa fluidizada. Los coeficientes de intercambios térmicos entre la capa fluidizada y una pared sumergida en el lecho son muy grandes (del orden de 400 a 600 vatios por Kelvin y por metro cuadrado, representado como W/K.m², comparables a los observados entre un líquido y una pared) y permiten minimizar las dimensiones del intercambiador y, por lo tanto, el tamaño total del reactor.

20 En el intervalo de temperatura implementado en los reactores de metanización en un lecho fluidizado, la cinética de la reacción de metanización es muy rápida y, en consecuencia, la cantidad de catalizador requerida únicamente debido a la reacción química es baja. Además, el tamaño del reactor y la cantidad de catalizador utilizada se derivan de la dimensión del intercambiador implantado dentro del lecho fluidizado y de la superficie de transferencia requerida.

25 Debido al intercambio térmico y al régimen de fluidización, se atribuye un inconveniente importante a esta tecnología para su funcionamiento a alta presión. De hecho, la caída en el volumen de gas debido al aumento de la presión da lugar a una sección disponible más pequeña para situar el intercambiador (a la misma potencia). Sin embargo, existen soluciones del experto en la técnica para paliar el ajuste de la superficie efectiva o el régimen de fluidización. Las soluciones no exhaustivas son, por ejemplo:

30 - la disminución del número de tubos y, en consecuencia, el aumento en la altura de la capa de catalizador con un límite alto vinculado al fenómeno de "slugging" (traducido como globalización) con propiedades reducidas de intercambio térmico, el slugging corresponde al desplazamiento de sólido por paquete con, entre dos paquetes, una bolsa de gas que obstruye toda la sección de un reactor, lo que tiene el efecto de obtener una alternancia entre paquetes sólidos y gaseosos en lugar de una mezcla de gases y sólidos como se esperaba y

- la modificación de las características físicas del catalizador (granulometría, densidad del soporte) para mantener una fluidización equivalente para un caudal volumétrico menor.

35 Para la optimización de la flexibilidad operativa, el lecho fluidizado permite por naturaleza una mayor flexibilidad en términos de caudal y, por lo tanto, de potencia del reactor en torno a las condiciones de dimensionamiento.

Las soluciones propuestas actualmente para esta familia tecnológica no se distinguen realmente entre ellas en términos de eficacia de conversión, sino principalmente en términos de la metodología implementada para enfriar el reactor.

40 Los principios de enfriamiento, en el contexto de la metanización del CO₂ actualmente son los mismos que para la metanización del CO cuando la conversión se lleva a cabo en un reactor "isotérmico". Además, incluso cuando se ajusta a la relación estequiométrica cuatro a uno de los reactivos H₂/CO₂, el SNG producido todavía contiene H₂, CO₂ y agua que debe eliminarse para cumplir con las especificaciones para inyección en la red de gas natural. El diagrama esquemático general para los sistemas actuales de P2G comprende, por tanto, las siguientes etapas:

- una electrólisis del agua,
- 45 - una metanización de CO₂ y de hidrógeno producido por la electrólisis y
- una adaptación a las especificaciones para separar el H₂O y el H₂/CO₂ residuales.

50 La etapa de adaptación a las especificaciones tiene la función de separar los componentes del gas resultante de la metanización con el fin de obtener un biometano que cumpla las especificaciones para la inyección en la red de gas natural. Por lo tanto, esta separación genera subproductos que son H₂O, CO₂ y H₂. La mayoría de las veces se llevan a cabo en equipos separados con condiciones de funcionamiento a veces muy diferentes.

Antes del acondicionamiento y la inyección del SNG producido, se debe eliminar una fracción significativa del H₂ residual de la reacción de metanización con el fin de cumplir las especificaciones. La técnica más comúnmente utilizada para esta separación es la permeación en membranas que puede presentar un nivel de complejidad y costes, en términos de inversión y funcionamiento, significativos con un impacto significativo en la cadena de valor.

5 La composición del SNG bruto a la salida del reactor está estrechamente relacionada con las condiciones de funcionamiento del reactor, en términos de presión, temperatura, modo de funcionamiento adiabático o isotérmico del reactor; estas condiciones rigen el equilibrio químico de las reacciones de metanización. Estas reacciones forman, en general, agua y, como consecuencia, se requiere una separación de esta especie. Con respecto a las otras especies (CO₂ y H₂), sus respectivos contenidos se pueden modificar modificando, por un lado, el modo de funcionamiento del reactor (adiabático o isotérmico) y, por otro lado, la temperatura o la presión. Una presión elevada y una temperatura baja permitirán, por tanto, reducir considerablemente el contenido de estos compuestos. Cuando la operación se lleva a cabo en un reactor "adiabático", también es necesaria una sucesión de etapas para alcanzar una calidad de conversión equivalente al reactor isotérmico. En cualquier caso, para una presión de funcionamiento inferior a 40

10 bares, la composición del gas producido es, en general, incompatible con las especificaciones de inyección o de utilización de gas natural y son necesarias etapas de mejora para eliminar el CO₂ y/o el H₂ residual. Por tanto, el modo de funcionamiento constituye un obstáculo para la simplificación de la cadena de procedimientos.

15 Se conocen soluciones como las que se describen en el documento US 2013/0317126. En estos sistemas, se implementa un reactor de metanización adiabática y una parte de los productos de metanización se recircula a la entrada de dicho reactor.

Esta recirculación de productos de metanización tiene como objetivo, de acuerdo con este documento, ajustar la temperatura de los reactivos que entran en el reactor de metanización adiabática para moderar la exotermicidad de la reacción adiabática que se produce en el reactor.

20 En estas soluciones, la temperatura alcanzada a la entrada del reactor de metanización es del orden de 310 a 330 °C y la temperatura a la salida de este reactor es del orden de 620 °C, lo que induce una conversión poco eficaz limitada por la termodinámica de la reacción y, por lo tanto, la presencia de compuestos indeseables, como, por ejemplo, H₂, CO₂ en exceso, en el flujo salido del reactor. Esta presencia de compuestos indeseables, en particular dihidrógeno, requiere una etapa de separación del dihidrógeno corriente abajo del reactor para cumplir, por ejemplo, las especificaciones de inyección en la red de distribución o de transporte del gas natural.

25 El flujo se indica en las especificaciones de inyección cuando presenta criterios de:

- Poder calorífico superior, conocido como "PCS",
- Índice de Wobbe y
- contenido de dihidrógeno

30 incluidos en intervalos de valores predeterminados correspondientes a las particularidades de la red de distribución o de transporte del gas natural.

Se conocen también soluciones tales como las descritas en el documento US 3 967 936. En estos sistemas, se implementa una sucesión de reactores de metanización adiabáticos y una parte de los productos de metanización se recircula a la entrada de cada reactor en la sucesión.

35 Esta recirculación de productos de metanización tiene como objetivo, de acuerdo con este documento, ajustar la temperatura de los reactivos que entran en el reactor de metanización adiabática para moderar la exotermicidad de la reacción adiabática que se produce en el reactor.

Del mismo modo, estas soluciones requieren la separación, corriente abajo del reactor, de compuestos indeseables, tales como el dihidrógeno, para cumplir, por ejemplo, las especificaciones de inyección en la red de distribución o de transporte del gas natural.

40 Finalmente, se conocen sistemas tales como los descritos en el documento US 2009/0247653. En estos sistemas, se implementa una sucesión de tres reactores de metanización adiabáticos, siendo el objetivo del último reactor de la sucesión producir metano de síntesis complementario. En estos sistemas, una parte de los productos de la metanización de CO y H₂ se recircula después del segundo reactor hacia el flujo de entrada del primer reactor de la sucesión para ajustar la relación de CO y H₂ y ajustar la temperatura del flujo de entrada del primer reactor para moderar la exotermicidad de la reacción adiabática que se produce en el primer reactor. El documento WO

45 2015/011503 A1 describe un dispositivo y un procedimiento que comprende un reactor isotérmico de metanización conectado a un conducto de suministro de gas de síntesis producido por gasificación, estando la salida del reactor conectada a un medio de separación de agua, seguido de una separación de CO₂ por adsorción por oscilación de presión, antes de enviar este gas natural de síntesis producido para que se inyecte en una red de distribución de gas.

50 No obstante, estas soluciones también requieren la separación, corriente abajo del reactor, de compuestos indeseables, tales como el dihidrógeno.

Los reactores adiabáticos, si no implican un enfriamiento interno en el reactor de metanización, presentan varios inconvenientes:

- es necesaria una pluralidad de reactores en sucesión para obtener un rendimiento de metanización satisfactorio y
- en el caso de la metanización del CO, es necesaria una preparación específica del gas de síntesis, mediante la adición de una etapa catalítica conocida como gas de agua, para obtener una estequiometría satisfactoria.

5 Como contrapartida, el diseño de los reactores adiabáticos es más sencillo, ya que consisten esencialmente en un recipiente que debe resistir presiones en general altas (>30 bar) para alcanzar una conversión satisfactoria.

En el caso de la metanización en un reactor isotérmico, la presión de funcionamiento no necesita ser tan alta (<20 bar) sino que requiere la disposición de superficies sumergidas dentro de la capa catalítica, lo que genera una complejidad de diseño y un sobre coste ligado al sistema de enfriamiento.

10 Por lo tanto, los sistemas actuales no permiten controlar la temperatura de reacción en un reactor de metanización isotérmico.

En conclusión, las técnicas actuales del estado de la técnica no permiten un control satisfactorio de la exotermicidad de la reacción isotérmica de metanización y no dan al dispositivo una flexibilidad que responda a las fluctuaciones de potencia directamente relacionadas con la sobreproducción eléctrica. Además, estas técnicas actuales requieren una separación sistemática de H₂ y/o CO₂, para cumplir las especificaciones de inyección o de utilización en sustitución del gas natural de la red.

15 Por tanto, los sistemas actuales no permiten la adaptación a las especificaciones de inyección en una red de distribución o de transporte de gas natural sin que tenga lugar una etapa de separación del dihidrógeno, corriente abajo de la reacción de metanización.

20 **Objetivo de la invención**

La presente invención tiene como objetivo remediar todos o parte de estos inconvenientes.

Con ese fin, de acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a un dispositivo de producción de gas de síntesis, de acuerdo con la reivindicación 1.

25 El medio de separación del agua que enfría el gas natural de síntesis, el suministro de una parte de este gas natural de síntesis a la entrada al reactor, permite un enfriamiento del gas de síntesis en la mezcla de entrada, y permite que el reactor no requiera un intercambiador de calor. El diseño de dicho reactor, en particular en términos de dimensionamiento, se simplifica aún más. Además, el suministro de gas natural de síntesis deshidratado en el conducto de suministro mejora el índice de Wobbe y el PCS de los productos de la reacción de metanización mediante la modificación favorable de los equilibrios de la reacción. Por tanto, el dispositivo objeto de la presente invención

30 permite un dimensionamiento reducido del reactor, así como una adaptación a las especificaciones para la red de distribución de gas que necesita poco o ningún tratamiento corriente abajo de la reacción de metanización.

Además, la implementación de un reactor isotérmico permite la realización de una sola etapa de metanización para obtener una conversión eficaz en gas natural de síntesis y obtener un gas de calidad cercano a las especificaciones de inyección en la red de distribución o de transporte del gas natural.

35 En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende un conducto de desviación, de una parte de los productos calientes de las reacciones de metanización, que comprende:

- una entrada situada entre la salida del reactor y el medio de separación de agua y
- una salida situada corriente arriba de la entrada del reactor.

40 Estos modos de realización permiten regular el caudal que entra en el reactor para darle al dispositivo una gran flexibilidad, sea cual sea la cantidad de energía eléctrica producida corriente arriba.

En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende:

- un medio de medición del caudal de dihidrógeno producido por electrólisis, y
- un medio de regulación del caudal de dióxido de carbono en el conducto de alimentación de carbono en función del caudal de dihidrógeno medido.

45 Estos modos de realización permiten regular la composición de gas de síntesis que entra en el reactor de metanización.

En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende:

- corriente abajo del reactor, un sensor de temperatura del gas natural de síntesis y

- corriente arriba de la entrada del reactor, un medio de precalentamiento de la mezcla en función de la temperatura detectada.

Estos modos de realización permiten controlar la temperatura del reactor y garantizar la isothermicidad de este reactor.

En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende:

- 5
- un sensor de una magnitud física representativa del poder calorífico de combustible o de una composición de gas natural de síntesis deshidratado y
 - un recirculador, del gas natural introducido en la derivación, controlado en función de un valor de la magnitud física detectado.

En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende:

- 10
- un medio de medición del caudal del gas de síntesis corriente abajo del lugar de la mezcla y
 - un recirculador, del gas natural caliente introducido en el conducto de derivación, controlado en función del caudal de gas de síntesis medido.

Estos modos de realización permiten regular el caudal que entra en el reactor en función del caudal de gas de síntesis medido.

- 15
- En modos de realización, el medio de separación de agua está configurado para enfriar los gases naturales de síntesis a una temperatura comprendida entre -5 °C y +60 °C.

Estos modos de realización permiten la separación de casi toda el agua contenida en el SNG a la salida del reactor de metanización.

- 20
- En modos de realización, el medio de separación de agua está configurado para enfriar los gases naturales de síntesis a una temperatura inferior a la temperatura del punto de rocío en las condiciones de funcionamiento del reactor consideradas.

En modos de realización, el reactor isotérmico es un reactor de lecho fluidizado.

En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende al menos una superficie de intercambio de calor situada en el lecho fluidizado.

- 25
- Estos modos de realización permiten regular la temperatura en el interior del reactor de metanización.

Estos modos de realización permiten homogeneizar simplemente la temperatura en la capa catalítica del reactor isotérmico.

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de producción de gas de síntesis, que comprende:

- 30
- una etapa de electrólisis de agua para producir dioxígeno y dihidrógeno,
 - una etapa de alimentación de dióxido de carbono,
 - una etapa de inyección de dihidrógeno, procedente de la etapa de electrólisis, en un conducto de suministro alimentado por dióxido de carbono, procedente de la etapa de suministro de dióxido de carbono, formando dicho dióxido de carbono y dicho dihidrógeno un gas de síntesis,
- 35
- una etapa de reacción de metanización que comprende:
 - una etapa de entrada, en un reactor isotérmico de metanización, del gas de síntesis, por el conducto de suministro del gas de síntesis y
 - una etapa de salida para el gas natural de síntesis,
 - una etapa de separación de agua que comprende:
- 40
- una etapa de entrada para el gas natural de síntesis y
 - una etapa de salida para el gas natural de síntesis deshidratado y
 - una etapa de derivación de una parte del gas natural de síntesis deshidratado a la salida de la etapa de separación de agua hacia el conducto de suministro de gas de síntesis para que una mezcla, del gas de síntesis y del gas natural de síntesis derivado, sea suministrada al reactor.

El procedimiento objeto de la presente invención correspondiente al dispositivo objeto de la presente invención, los objetivos, ventajas y características particulares de este procedimiento son idénticos a los del dispositivo objeto de la presente invención. Estos objetivos, ventajas y características no se recuerdan en el presente documento.

5 En modos de realización, el procedimiento objeto de la presente invención comprende una etapa de desviación de una parte de los productos calientes de las reacciones de metanización hacia corriente arriba de la etapa de metanización.

Breve descripción de los dibujos

10 Otras ventajas, objetivos y características particulares de la invención se colegirán de la siguiente descripción no limitativa de al menos un modo de realización particular del dispositivo y del procedimiento para la producción de gas de síntesis, objetos de la presente invención, en comparación con los dibujos adjuntos, en los cuales:

- la figura 1 representa, esquemáticamente, un modo de realización particular del dispositivo objeto de la presente invención,
- la figura 2 representa, esquemáticamente y en forma de un diagrama de flujo, una sucesión de etapas particulares del procedimiento objeto de la presente invención,
- 15 - la figura 3 representa, en forma de curva, el índice de Wobbe del gas de síntesis obtenido por el modo de realización del dispositivo de la figura 1 y el procedimiento objeto de la presente invención,
- la figura 4 representa, en forma de curva, el PCS del gas de síntesis obtenido por el modo de realización del dispositivo de la figura 1 y el procedimiento objeto de la presente invención,
- 20 - la figura 5 representa, en forma de curva, la disminución del flujo molar de dihidrógeno en los gases naturales a la salida del reactor de metanización durante la implementación del modo de realización del dispositivo de la figura 1 y del procedimiento objetos de la presente invención,
- la figura 6 representa, en forma de curva, la exotermicidad de la reacción de metanización durante la implementación del modo de realización del dispositivo de la figura 1 y del procedimiento objetos de la presente invención y
- 25 - la figura 7 representa esquemáticamente un ejemplo de un sistema implementado en el estado de la técnica.

Descripción de ejemplos de realización de la invención

La presente descripción se da sin limitación, pudiendo combinarse cada característica de un modo de realización con cualquier otra característica de cualquier otro modo de realización de una manera ventajosa.

Se señala desde ya que las figuras no están a escala.

30 Se observa, en la figura 7, una vista esquemática de un ejemplo de un sistema 80 implementado en el estado de la técnica.

En estos sistemas 1600, los reactivos de metanización entran en un reactor de metanización 1605 que puede ser parte de una serie (no representada) de dichos reactores.

35 A la salida de la etapa de metanización, el agua se separa de los productos de metanización a través de un medio de separación 1625 de esta agua, tal como un intercambiador de calor, por ejemplo.

El gas natural de síntesis deshidratado se trata luego por un medio de separación 1645 del dióxido de carbono.

Finalmente, el gas natural de síntesis se trata por un medio de separación 1655 del dihidrógeno para que este gas natural de síntesis cumpla las especificaciones de inyección en una red de distribución.

Las etapas de separación de agua, dióxido de carbono y dihidrógeno se pueden llevar a cabo en cualquier orden.

40 Se observa, en la figura 1, que no está a escala, una vista esquemática de un modo de realización del dispositivo 1000 que es objeto de la presente invención. Este dispositivo 1000 de producción de gas de síntesis comprende:

- un medio 1105 de electrólisis de agua para producir dioxígeno y dihidrógeno,
- un conducto 1110 de suministro de dióxido de carbono,
- un medio 1115 de inyección de dihidrógeno en un conducto 1015 de suministro alimentado por dióxido de carbono, formando dicho dióxido y dicho dihidrógeno un gas de síntesis,
- 45 - un reactor 1005 isotérmico de metanización que comprende:

- una entrada 1010 para el gas, conectada al conducto 1015 de suministro de gas de síntesis y
 - una salida 1020 para gas natural de síntesis,
 - un medio 1025 de separación de agua que comprende:
 - una entrada 1030 para gas natural de síntesis,
 - una salida 1035 para gas natural de síntesis deshidratado y
 - una salida 1027 para el agua separada del gas natural de síntesis y
 - una derivación 1040 de parte del gas natural de síntesis deshidratado desde la salida del medio de separación de agua hacia el conducto de suministro de gas de síntesis para que una mezcla, gas de síntesis y gas natural de síntesis derivado, se suministre al reactor.
- 5
- 10 El reactor 1005 es, preferentemente, un reactor isotérmico de metanización de lecho fluidizado que funciona a una temperatura predeterminada. La fluidización del catalizador por la mezcla de reacción permite una homogeneización casi perfecta de las temperaturas en todos los puntos de la capa catalítica y el reactor 1005 se puede equiparar a un reactor isotérmico.
- 15 En variantes, este reactor 1005 puede ser un reactor de agua en ebullición, conocido por los expertos en la técnica con la abreviatura "BWR" (para *Boiling Water Reactor*). En otras variantes, este reactor 1005 puede ser un reactor de lecho enfriado por las paredes o un reactor intercambiador.
- En modos de realización, el reactor 1005 comprende al menos una superficie 1006 de intercambio de calor situada en el lecho fluidizado del reactor 1005 isotérmico.
- 20 Esta superficie 1006 es, por ejemplo, un tubo configurado para formar un circuito de circulación de un fluido desde el exterior del reactor 1005 hacia el interior de este reactor 1005, enfriándose el fluido en el exterior del reactor 1005.
- Este fluido es, por ejemplo, vapor saturado o sobrecalentado.
- Este reactor 1005 está configurado para llevar a cabo la metanización de monóxido de carbono y/o dióxido de carbono.
- Este reactor 1005 comprende la entrada 1010 para gas de síntesis que es, por ejemplo, un orificio del reactor 1005 provisto de una conexión (no representada) compatible con el conducto de alimentación 1015 de gas de síntesis.
- 25 Los gases naturales de síntesis salen del reactor 1005 por la salida 1020 del reactor. Esta salida 1020 es, por ejemplo, un orificio conectado a una conexión (no representada) que permite la fijación de un conducto estanco de transporte de gas natural de síntesis.
- 30 El medio de separación 1025 de agua es, por ejemplo, un intercambiador de calor para enfriar los gases naturales de síntesis a una temperatura inferior a la temperatura del punto de rocío del agua. Esta temperatura está preferentemente comprendida entre -5 °C y +60 °C. Preferentemente, esta temperatura está comprendida entre 5 °C y 40 °C.
- En modos de realización preferentes, el medio 1025 de separación está configurado para enfriar los gases naturales de síntesis a una temperatura inferior a la temperatura del punto de rocío del agua en las condiciones de funcionamiento del reactor 1005 considerada.
- 35 El agua así separada se recoge por una salida 1027 para agua y se puede utilizar por el medio de compresión 1105 de electrólisis del agua.
- El medio de separación 1025 de agua comprende la entrada 1030 para gas natural de síntesis. Esta entrada 1030 es, por ejemplo, un orificio asociado a una conexión (no representada) para conectarse al conducto estanco de transporte del gas natural de síntesis procedente del reactor 1005.
- 40 El medio de separación 1025 de agua comprende la salida 1035 para gas natural de síntesis deshidratado. Esta salida 1035 es, por ejemplo, un orificio asociado a una conexión (no representada) para conectarse a un conducto (no referenciado) estanco de transporte del gas natural de síntesis deshidratado.
- La derivación 1040 es, por ejemplo, un conducto estanco conectado al conducto de transporte del gas natural de síntesis deshidratado para captar una parte del flujo que pasa a través de este conducto de transporte.
- 45 Esta derivación 1040 inyecta los gases naturales de síntesis deshidratados en el conducto de suministro 1015 de gas de síntesis.
- De esta manera, el gas de síntesis y el gas natural de síntesis deshidratado, enfriados por el procedimiento de separación del agua, forman una mezcla que, en el reactor 1005, reduce la exotermicidad de la reacción de

metanización y mejora de este modo las especificaciones del gas natural de síntesis procedente del reactor 1005.

En particular, la mezcla producida permite evitar la separación corriente abajo de H₂ en el SNG.

El conducto de suministro 1015 es estanco y recibe, por ejemplo, CO₂ y H₂ procedente de un medio de electrólisis de agua.

- 5 El medio de electrólisis 1105 es, por ejemplo, un electrolizador para agua, configurado para separar moléculas de agua en moléculas de dióxido de carbono y en moléculas de hidrógeno.

El dióxido de carbono en el conducto de suministro 1110 está acondicionado por compresión y por tratamiento de las impurezas corriente arriba del dispositivo 1000.

- 10 El medio de inyección 1115 es, por ejemplo, una válvula de inyección de hidrógeno en el conducto de alimentación 1015.

En modos de realización preferentes, como la representada en la figura 1, el dispositivo 1000 comprende

- un medio de medición 1120 del caudal de hidrógeno producido por electrólisis y
- un medio 1125 de acondicionamiento del dióxido de carbono en el conducto 1015 de suministro de carbono en función del caudal de hidrógeno medido.

- 15 El medio 1125 de acondicionamiento de dióxido de carbono es, por ejemplo, un circuito electrónico de control que multiplica el caudal de hidrógeno medido por un coeficiente 1126 establecido determinado. El resultado de esta multiplicación se comunica a una válvula de regulación del caudal de dióxido de carbono, correspondiendo dicho resultado a una consigna de caudal.

- 20 Para una producción óptima de CH₄, la proporción H₂/CO₂ se debe ajustar en un valor gradual estequiométrico, es decir, comprendido entre 3,9 y 4,1 para limitar el exceso de reactivos. Esta proporción se controla por el desvío de una regulación del caudal de CO₂ en función de la medición del caudal del flujo de H₂ y de un factor estequiométrico.

En modos de realización preferentes, tales como el representado en la figura 1, el dispositivo 1000 comprende:

- corriente abajo del reactor 1005 y corriente arriba del medio 1025 de separación del agua, un sensor 1062 de temperatura del gas natural de síntesis y
- 25 - corriente arriba de la entrada del reactor, un medio 1060 de precalentamiento, de la mezcla en función de la temperatura detectada.

El medio 1060 de precalentamiento calienta preferentemente la mezcla a una temperatura superior a la temperatura del punto de rocío de la mezcla para evitar toda condensación previa de la mezcla e inferior a la temperatura de funcionamiento del reactor para permitir el enfriamiento del reactor 1005.

- 30 En modos de realización preferente, como el representado en la figura 1, el medio 1060 de precalentamiento de la mezcla calienta esta mezcla a una temperatura comprendida entre 50 °C y 300 °C. Preferentemente, el medio 1060 de precalentamiento de la mezcla calienta esta mezcla a una temperatura superior a 50 °C e inferior a la temperatura de funcionamiento del reactor 1005.

Este medio de precalentamiento 1060 es, por ejemplo, un intercambiador de calor para calentar el gas de síntesis.

- 35 La temperatura del medio de precalentamiento 1060 varía en función de la temperatura detectada y de una temperatura establecida predeterminada. Si la temperatura detectada es superior a la temperatura establecida, la potencia del medio de precalentamiento 1060 se reduce. Inversamente, la potencia del medio de precalentamiento 1060 se aumenta cuando la temperatura detectada es inferior a la temperatura establecida.

- 40 En modos de realización preferentes, como el representado en la figura 1, el dispositivo 1000 comprende un conducto 1070 de desviación, de una parte de los productos calientes de las reacciones de metanización, que comprende:

- una entrada 1075 situada entre la salida del reactor 1005 y el medio 1025 de separación de agua y
- una salida 1080 situada corriente arriba de la entrada 1010 del reactor 1005.

- 45 El conducto de desviación 1070 es, por ejemplo, un conducto estanco. La entrada 1075 es, por ejemplo, un orificio que se abre en el interior del conducto de transporte de gas natural de síntesis, corriente arriba del medio de separación 1025 de agua. La salida 1080 es, por ejemplo, un orificio de inyección del gas natural sintético en la mezcla, corriente abajo del medio de precalentamiento 1060.

Los gases naturales de síntesis, calientes, permiten mantener el caudal en el reactor 1005.

El caudal de gas de síntesis es enteramente una función de las cantidades de electricidad disponibles. Para mantener la estabilidad de conversión durante la operación de metanización, las condiciones hidrodinámicas se deben mantener tan constantes como sea posible. Sin embargo, si la potencia eléctrica disponible es insuficiente y, en consecuencia, se reduce el caudal de gas de síntesis, es aconsejable mantener un caudal general que entre en el reactor 1005 constante u optar por una tecnología muy flexible. Incluso en el caso del lecho fluidizado capaz de funcionar en un intervalo de caudales de uno a seis, caudales demasiado bajos pueden causar una degradación del enfriamiento y, por tanto, de la conversión. Para paliar esta dificultad, en el caso de una caída significativa del caudal de gas de síntesis, el flujo a la salida del medio de precalentamiento 1060 se completa mediante una recirculación en caliente que procede directamente de la salida 1020 del reactor 1005 por medio del conducto de desviación 1070. El hecho de utilizar un fluido de recirculación caliente no provoca un desequilibrio térmico del reactor 1005 pero permite que el dispositivo 1000 se vuelva muy flexible.

En modos de realización preferentes, como la representada en la figura 1, el dispositivo 1000 comprende:

- un medio de medición 1085 del caudal del gas de síntesis corriente abajo del lugar de mezcla y corriente arriba del reactor 1005 y
- un recirculador 1090, del gas natural introducido en el conducto 1070 de desviación, controlado en función del caudal medido.

El medio de medición 1085 del caudal puede ser de cualquier tipo conocido por el experto en la técnica que sea adecuado para medir el caudal de gas, tal como un anemómetro, un caudalímetro de efecto Coriolis, un caudalímetro de efecto vórtice o un caudalímetro electromagnético, por ejemplo.

El recirculador 1090 es similar al recirculador 1055 en términos estructurales. El control de este recirculador 1090 se lleva a cabo en función del caudal medido por el medio de medición 1085 del caudal y de un valor de caudal establecido 1087. Si el caudal medido es inferior a un caudal establecido predeterminado 1087, el recirculador 1090 se acciona para compensar la diferencia entre el caudal medido y el caudal establecido 1087 por un caudal equivalente de gas natural de síntesis.

En modos de realización preferentes, tales como el representado en la figura 1, el dispositivo 1000 comprende:

- un sensor 1050 de una magnitud física representativa del poder calorífico del combustible o de una composición del gas natural de síntesis deshidratado y
- un recirculador 1055, del gas natural caliente introducido en la derivación, controlado en función de un valor de la magnitud física detectada.

El sensor 1050 es, por ejemplo, un circuito electrónico de estimación del PCS asociado a un cromatógrafo de gases que determina una composición del SNG en la derivación 1040 o a la salida 1035.

El recirculador 1055 tiene por objeto compensar las pérdidas de carga, o de presión, sucesivamente en el medio de precalentamiento 1060, el reactor 1005, el medio de separación 1025 de agua, en particular para el dispositivo 1000 descrito en relación con la figura 1, y del conjunto de canalizaciones de conexiones de estos diferentes equipos.

Una pérdida de carga de este tipo se estima entre 200 y 800 mbar, por ejemplo. El recirculador 1055 es, por ejemplo, un ventilador, un sobrepresor o un eyector.

En el modo de realización de la figura 1, el dispositivo 1000 comprende un medio de medición 1085 del caudal del gas de síntesis corriente abajo del lugar de la mezcla, estando controlado el recirculador 1090, del gas natural introducido en el conducto 1070 de derivación, en función del caudal de gas de síntesis medido.

Gracias a las características descritas en relación con la figura 1, y a una presión de funcionamiento próxima a diez bares, y para un caudal dado, este modo de realización permite eliminar las etapas sucesivas de separación de H₂ y de CO₂.

La implementación del dispositivo 1000, el objeto de la presente invención, permite obtener gas de síntesis próximo a las especificaciones de la red de distribución de gas que requiere pocas operaciones adicionales.

Además, el dispositivo 1000 se puede implementar así para un intervalo de presión comprendido entre 1 bar y 100 bar y un intervalo de temperaturas predeterminadas comprendido entre 150 °C y 700 °C.

Se observa, en la figura 2, en forma de diagrama de flujo de etapas, un modo de realización particular del procedimiento 1600 objeto de la presente invención. Este procedimiento 1600 de producción de gas de síntesis comprende:

- una etapa 1640 de agua para producir dioxígeno y dihidrógeno,
- una etapa 1645 de alimentación de dióxido de carbono,

- una etapa 1650 de inyección de dihidrógeno, procedente de la etapa 1640 de electrólisis, en un conducto de suministro alimentado por dióxido de carbono, procedente de la etapa 1645 de suministro de dióxido de carbono, formando dicho dióxido de carbono y dicho dihidrógeno un gas de síntesis,
- una etapa 1605 de reacción de metanización que comprende:
 - 5 - una etapa de entrada 1610 en un reactor isotérmico de metanización, del gas de síntesis, por el conducto de suministro de gas de síntesis y
 - una etapa 1615 de salida para gas natural de síntesis,
 - una etapa 1620 de separación de agua que comprende:
 - una etapa 1625 de entrada para gas natural de síntesis y
 - 10 - una etapa 1630 de salida para gas natural de síntesis deshidratado,
 - una etapa 1635 de derivación de una parte del gas natural de síntesis deshidratado a la salida de la etapa de separación de agua hacia el conducto de suministro de gas de síntesis para que una mezcla, del gas de síntesis y del gas natural de síntesis derivados, sea suministrada al reactor, y
 - 15 - preferentemente, una etapa 1655 de derivación, de una parte de los productos calientes de las reacciones de metanización, procedentes de la etapa de reacción 1605, desde corriente arriba de la etapa de metanización.

Este procedimiento 1600 se implementa, por ejemplo, mediante el dispositivo 1000 objeto de la presente invención y descrito con referencia a la figura 1.

20 Se observa, en las figuras 3 a 6, el resultado de simulaciones realizadas para el dispositivo 1000 objeto de la presente invención.

Se observa, en la figura 3, en el eje de ordenadas, el índice de Wobbe del gas natural de síntesis producido por el dispositivo, 1000, en función de la tasa de recirculación, en el eje de abscisas, y de la naturaleza del gas natural de síntesis recirculado a la entrada del reactor 1005 de metanización. Se llama "tasa de recirculación" la cantidad de gas salido del medio de separación 1025 reinyectada en el conducto 1015 dividida entre la cantidad total de gas salido del medio de separación 1025.

25 Se observa, en particular, que la recirculación del gas natural de síntesis húmedo 1205 no tiene ningún efecto sobre el índice de Wobbe del gas natural de síntesis producido por el dispositivo.

Se observa, además, que la recirculación del gas natural de síntesis deshidratado 1210 mejora el índice de Wobbe del gas natural de síntesis producido por el dispositivo.

30 Se observa, en la figura 4, en el eje de ordenadas, el PCS del gas natural de síntesis producido por el dispositivo 1000, en función de la tasa de recirculación, en el eje de abscisas, y de la naturaleza del gas natural de síntesis recirculado a la entrada del reactor 1005 de metanización.

Se observa, en particular, que la recirculación del gas natural de síntesis húmedo 1305 no tiene ningún efecto sobre el PCS del gas natural de síntesis producido por el dispositivo.

35 Se observa, además, que la recirculación del gas natural de síntesis deshidratado 1310 mejora el PCS del gas natural de síntesis producido por el dispositivo.

Se observa en la figura 5, en el eje de ordenados, la variación relativa del flujo molar de H₂ a la salida del dispositivo 1000 en función de la tasa de recirculación, en el eje de abscisas, y de la naturaleza del gas natural de síntesis recirculado a la entrada de la reactor 1005 de metanización con respecto al flujo molar de H₂ en un dispositivo sin recirculación.

40 Se observa, en particular, que la recirculación de gas natural de síntesis húmedo 1405 no tiene ningún efecto sobre el flujo molar de H₂ a la salida del dispositivo.

Se observa, además, que la recirculación de gas natural de síntesis deshidratado 1410 provoca una reducción del flujo molar de H₂ a la salida del dispositivo.

45 La figura 6 permite visualizar la evolución de la exotermicidad normalizada del reactor, es decir, el calor que se va a eliminar con respecto a un caso sin recirculación, en función de la tasa de recirculación para la configuración de referencia y el dispositivo 1000, descritos anteriormente.

Se observa, en la figura 6, en el eje de ordenadas, la exotermicidad de la reacción de metanización del dispositivo 1000 en función de la tasa de recirculación, en el eje de abscisas, y de la naturaleza del gas natural de síntesis

recirculado a la entrada del reactor 1005 de metanización.

Se observa, en particular, que la recirculación de gas natural de síntesis húmedo 1505 reduce la exotermicidad de la reacción de metanización.

5 Se observa, además, que la recirculación del gas natural de síntesis deshidratado 1510 reduce también la exotermicidad del reactor de metanización.

10 Parece que el aumento de la tasa de recirculación da lugar a una disminución lineal de la exotermicidad del reactor. Aquí, el SNG recirculado desempeña el papel de volante térmico que es más marcado en presencia de H₂O debido a una mayor capacidad calorífica. El hecho de alcanzar un nivel de recirculación correspondiente a una temperatura ideal de funcionamiento del dispositivo 1000 permite liberarse del intercambiador interno del reactor y de la separación de H₂ de adaptación a las especificaciones. Más allá de eso, el reactor es alotérmico y, por tanto, requiere calor adicional para mantener las reacciones.

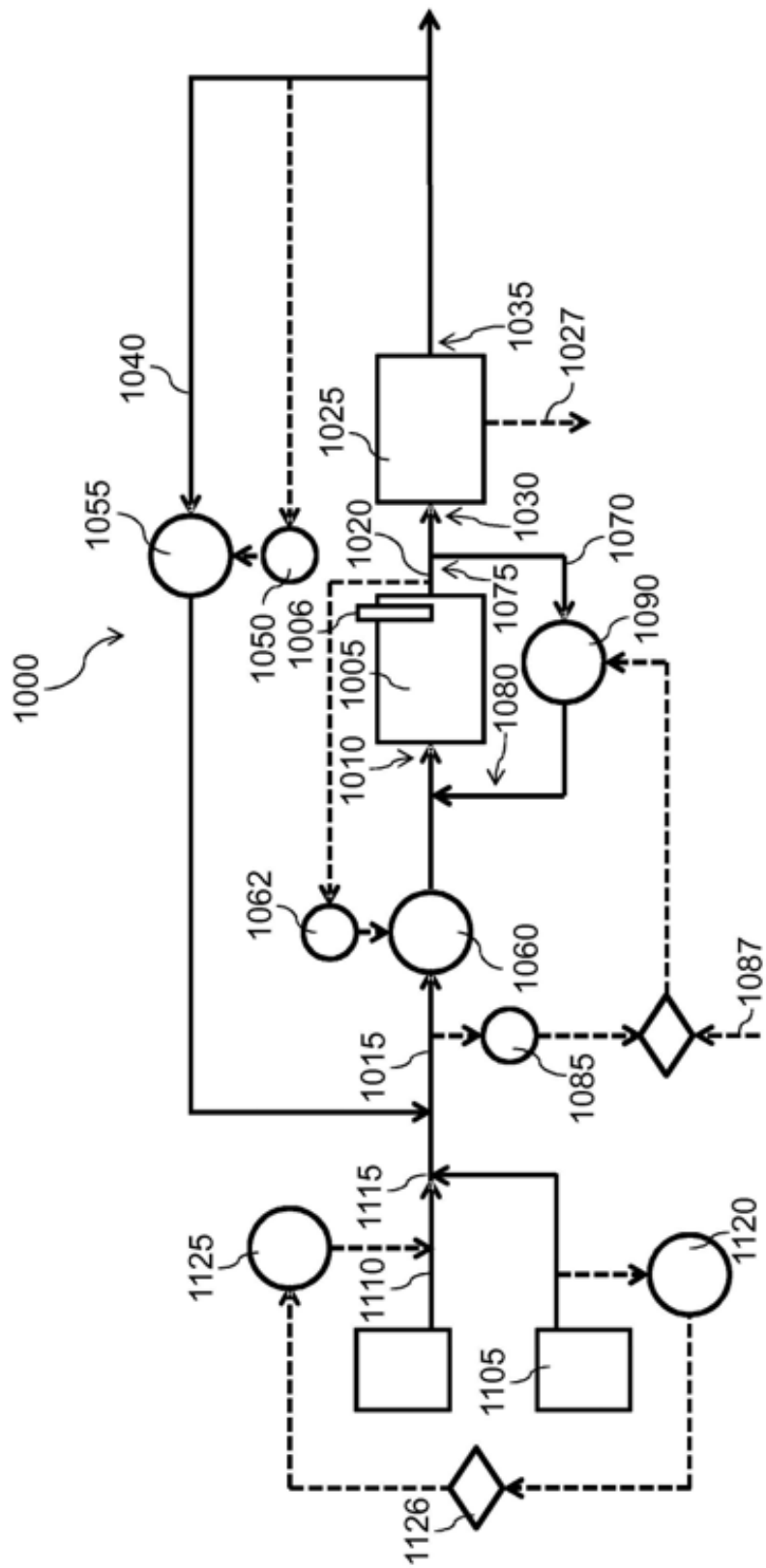
Las fracciones molares de las especies H₂, CO₂ y CH₄ en función de la tasa de recirculación para la configuración simulada evoluciona en el sentido de mejorar la calidad del SNG con el dispositivo 1000 de recirculación del SNG deshidratado.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo (1000) de producción de gas de síntesis, caracterizado por que comprende:
 - un medio (1105) de electrólisis de agua para producir dióxigeno y dihidrógeno,
 - un conducto (1110) de suministro de dióxido de carbono,
- 5 - un medio (1115) de inyección de dihidrógeno procedente del medio de electrólisis en un conducto (1015) de suministro alimentado por dióxido de carbono por el conducto de suministro de dióxido de carbono (1110), formando dicho dióxido de carbono y dicho dihidrógeno un gas de síntesis,
- 10 - un reactor (1005) isotérmico de metanización que comprende:
 - una entrada (1010) para el gas de síntesis, conectada al conducto (1015) de suministro de gas de síntesis y
 - una salida (1020) para gas natural de síntesis,
- 15 - un medio (1025) de separación de agua que comprende:
 - una entrada (1030) para gas natural de síntesis conectada a la salida para gas natural de síntesis y
 - una salida (1035) para gas natural de síntesis deshidratado, y
- 15 - una derivación (1040) de una parte del gas natural de síntesis deshidratado desde la salida del medio de separación de agua hacia el conducto de suministro (1015) de gas de síntesis para que una mezcla, de gas de síntesis y de gas natural de síntesis derivados, sea suministrada al reactor.
2. Dispositivo (1000) de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
 - un medio de medición (1120) del caudal de dihidrógeno producido por electrólisis y
- 20 - un medio (1125) de acondicionamiento del caudal de dióxido de carbono en el conducto (1015) de suministro de carbono en función del caudal de dihidrógeno medido.
3. Dispositivo (1000) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende:
 - corriente abajo del reactor (1005) y corriente arriba del medio (1025) de separación del agua, un sensor (1062) de temperatura del gas natural de síntesis y
- 25 - corriente arriba de la entrada del reactor, un medio (1060) de precalentamiento, de la mezcla en función de la temperatura detectada.
4. Dispositivo (1000) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:
 - un sensor (1050) de una magnitud física representativa del poder calorífico del combustible o de una composición del gas natural de síntesis deshidratado y
- 30 - un recirculador (1055), del gas natural introducido en la derivación, controlado en función de un valor de la magnitud física detectada.
5. Dispositivo (1000) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende un conducto (1070) de desviación, de una parte de los productos calientes de las reacciones de metanización, que comprende:
 - una entrada (1075) situada entre la salida del reactor (1005) y el medio (1025) de separación de agua y
- 35 - una salida (1080) situada corriente arriba de la entrada del reactor.
6. Dispositivo (1000) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende:
 - un medio de medición (1085) del caudal del gas de síntesis corriente abajo del lugar de mezcla y
 - un recirculador (1090), del gas natural caliente en el conducto (1070) de derivación, controlado en función del caudal de gas de síntesis medido.
- 40 7. Dispositivo (1000) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el medio (1025) de separación está configurado para enfriar los gases naturales de síntesis a una temperatura comprendida entre -5 °C y +60 °C.

8. Dispositivo (1000) de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el medio (1025) de separación de agua está configurado para enfriar los gases naturales de síntesis a una temperatura inferior a la temperatura del punto de rocío del agua en las condiciones de funcionamiento del reactor (1005) considerada.
- 5 9. Dispositivo (1000) de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 8, en el que el medio (1025) de separación está configurado para enfriar los gases naturales de síntesis a una temperatura por debajo de la temperatura del punto de rocío en las condiciones de funcionamiento del reactor (1005).
10. Dispositivo (1000) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el reactor (1005) isotérmico es un reactor de lecho fluidizado.
- 10 11. Dispositivo (1000) de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende al menos una superficie (1006) de intercambio de calor situada en el lecho fluidizado.
12. Procedimiento (1600) de producción de gas de síntesis, caracterizado por que comprende:
- una etapa (1640) de electrólisis de agua para producir dióxígeno y dihidrógeno,
 - una etapa (1645) de suministro de dióxido de carbono,
 - 15 - una etapa (1650) de inyección de dihidrógeno, procedente de la etapa de hidrólisis, en un conducto de suministro alimentado por dióxido de carbono, procedente de la etapa de suministro de dióxido de carbono, formando dicho dióxido de carbono y dicho dihidrógeno un gas de síntesis,
 - una etapa (1605) de reacción de metanización que comprende:
 - una etapa de entrada (1610) en un reactor isotérmico de metanización, del gas de síntesis, por un conducto de suministro de gas de síntesis y
 - 20 - una etapa (1615) de salida para gas natural de síntesis,
 - una etapa (1620) de separación de agua que comprende:
 - una etapa (1625) de entrada para gas natural de síntesis y
 - una etapa (1630) de salida para gas natural de síntesis deshidratado,
 - 25 - una etapa (1635) de derivación de una parte del gas natural de síntesis deshidratado a la salida de la etapa de separación de agua hacia el conducto de suministro de gas de síntesis para que una mezcla, del gas de síntesis y del gas natural de síntesis derivados, sea suministrada al reactor.
13. Procedimiento (1600) de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende una etapa 1655 de desviación de una parte de los productos calientes de metanización hacia corriente arriba de la etapa de metanización.

Figura 1



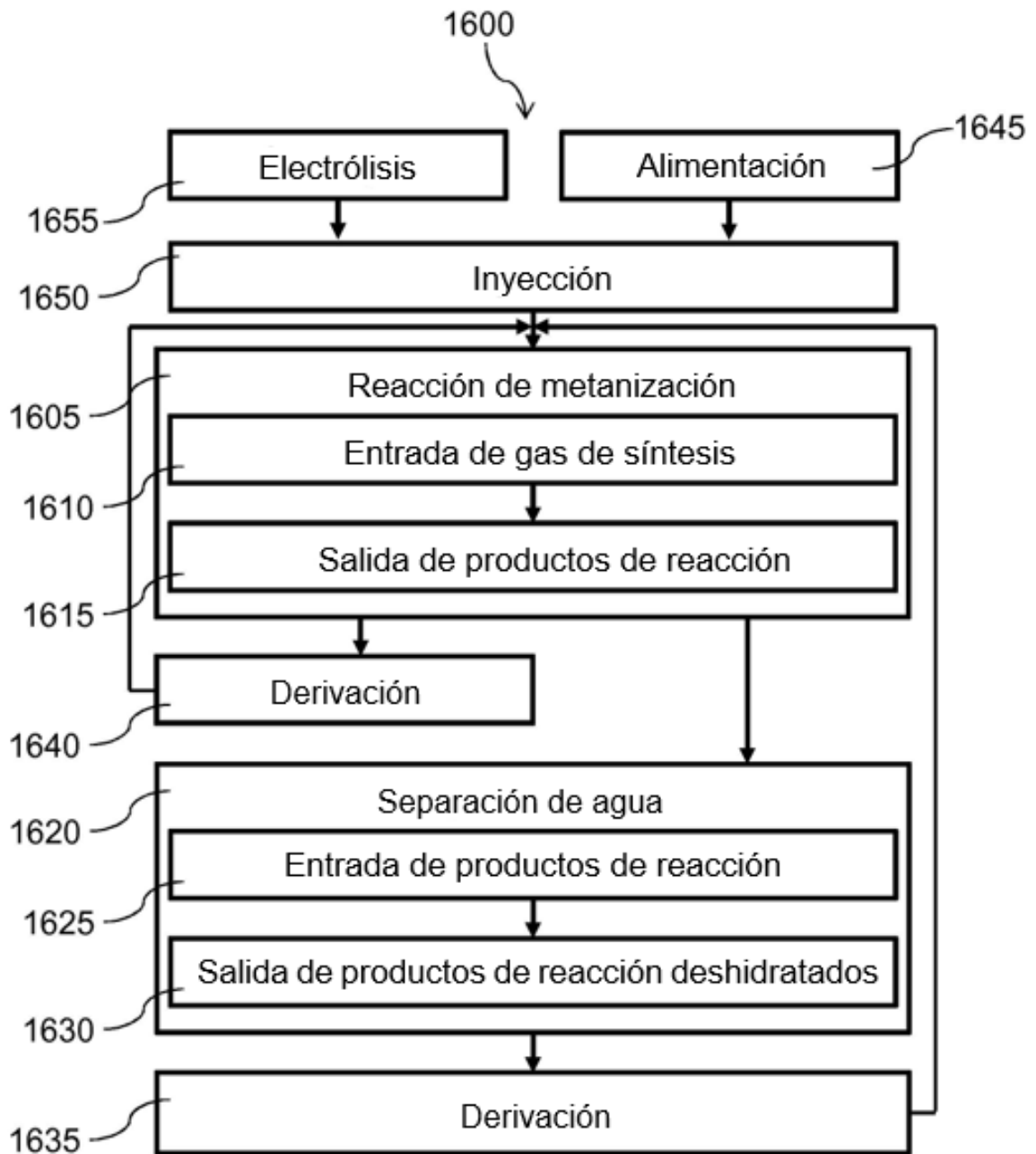


Figura 2

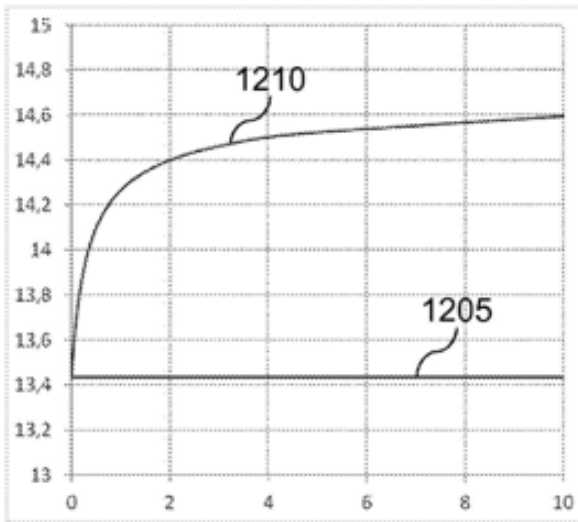


Figura 3

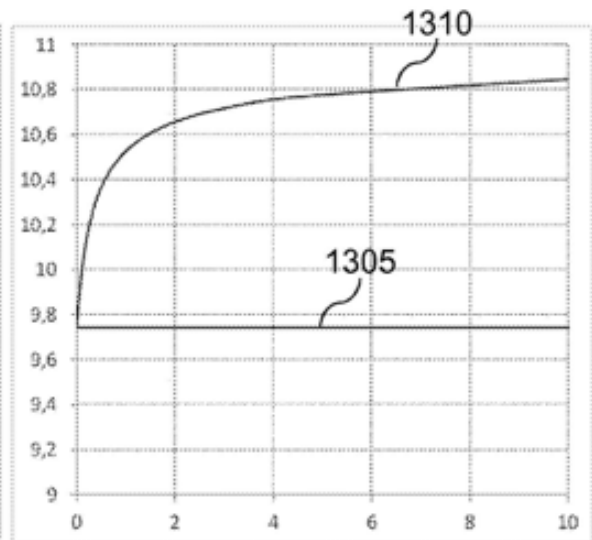


Figura 4

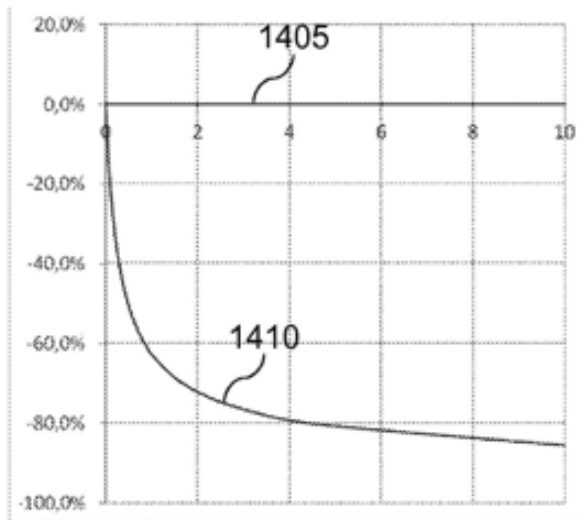


Figura 5

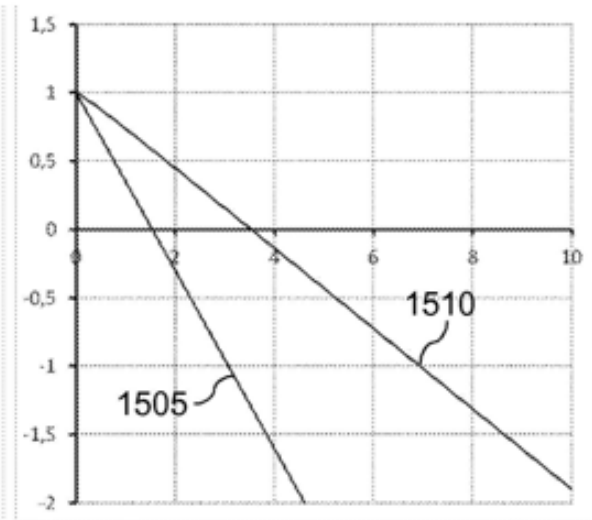


Figura 6

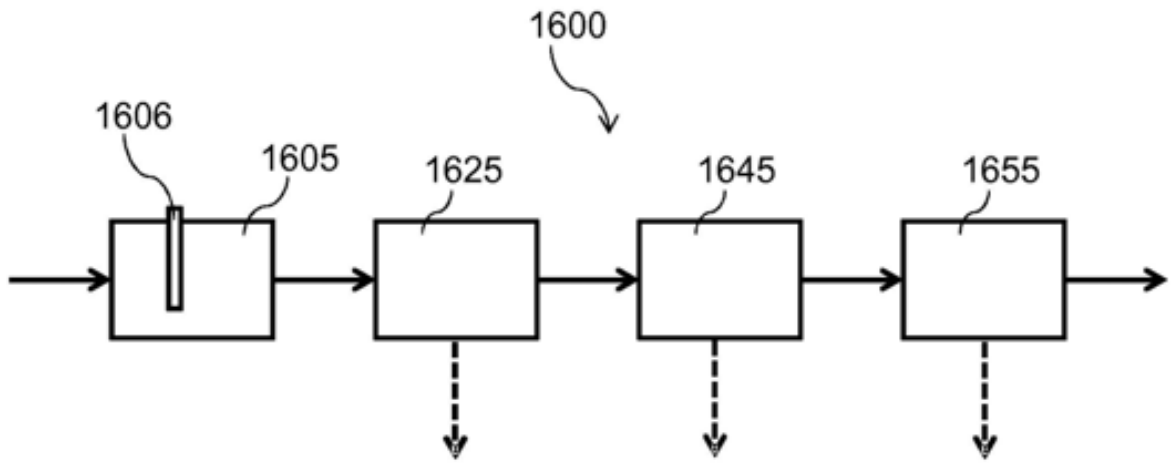


Figura 7