

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 546**

21 Número de solicitud: 201331215

51 Int. Cl.:

B01J 8/04 (2006.01)

F23C 6/00 (2006.01)

F23C 99/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

02.08.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.03.2015

Fecha de la concesión:

07.12.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

15.12.2015

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070633

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**Serrano, nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**ABANADES GARCÍA, Juan Carlos y
FERNÁNDEZ GARCÍA, Jose Ramón**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA COMBUSTIÓN DE UN GAS EN LECHO FIJO CON UNSÓLIDO OXIDADO E INSTALACIÓN ASOCIADA**

57 Resumen:

Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado e instalación asociada.

La presente invención se encuadra dentro del campo de la obtención de energía a partir de gases combustibles incorporando captura de dióxido de carbono para su uso o almacenamiento permanente, y en concreto se refiere a procedimientos cíclicos de combustión de gases con sólidos oxidados (procesos de "chemical looping") en lecho fijo para resolver el problema del control de temperatura en la combustión de combustibles gaseosos en lechos fijos de óxidos metálicos operando a altas presiones, así como a la instalación asociada.

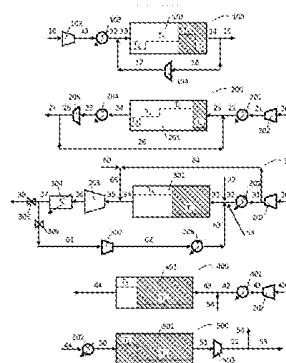


FIG. 1

ES 2 530 546 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado e instalación asociada.

5

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se encuadra dentro del campo de la obtención de energía a partir de gases combustibles incorporando captura de dióxido de carbono para su uso o almacenamiento permanente. En concreto, la presente invención se refiere a procedimientos cíclicos de combustión de gases con sólidos oxidados (procesos de "chemical looping") en lecho fijo para resolver el problema del control de temperatura en la combustión de combustibles gaseosos en lechos fijos de óxidos metálicos operando a altas presiones y temperaturas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El CO₂ es el principal gas responsable del cambio climático y el aumento de su concentración en la atmósfera se debe principalmente al uso de combustibles fósiles para la generación de energía. La captura de CO₂ en procesos industriales y de generación eléctrica, y su posterior transporte y almacenamiento geológico permanente, se presenta como una alternativa válida para mitigar el efecto invernadero a medio plazo. El objetivo principal de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ es obtener una corriente gaseosa con alta pureza de CO₂ y eso conlleva una penalización energética sobre los procesos de generación de energía sin captura de CO₂ ya existentes.

25

El interés en desarrollar nuevas tecnologías de captura de CO₂ que puedan reducir la penalización energética y el coste de los equipos necesarios respecto a los procesos conocidos es cada vez mayor. Existe una familia de procesos, que suelen llamarse de "chemical looping", o combustión con transportadores de oxígeno, que hacen uso de reacciones de oxidación/reducción de un metal de transición (Fe, Ni, Cu, Mn, Co, etc) o de otros equilibrios redox (CaS/CaSO₄, etc) para llevar a cabo la combustión de un combustible sin que éste tenga contacto directo con el aire. Se trata de reacciones gas/sólido a alta temperatura donde el metal (o el CaS) se oxida con aire en el reactor de oxidación o "reactor de aire". Esta etapa de oxidación es altamente exotérmica, obteniéndose un óxido metálico (o CaSO₄) y una corriente de aire empobrecido en oxígeno a alta temperatura (y en muchos casos alta presión) que puede ser utilizada para la generación de potencia u otros usos energéticos de calidad. A continuación, el sólido oxida al combustible en el reactor de reducción o "reactor de combustible", generando una mezcla rica en CO₂ y vapor de agua. La reducción del óxido suele ser endotérmica (excepto en algunos casos particulares como en la reducción de CuO o cuando se emplea H₂ y/o CO como combustibles), por lo que es necesario el aporte de calor externo para llevarla cabo. El concepto de "chemical looping" para la generación de energía a partir de un hidrocarburo está descrito por ejemplo en las patentes US5447024A y US5509362. Una reciente revisión del estado del arte de esta familia de procesos se pueden encontrar en Adanez y cols (Progress in Energy and Combustion, 38, 215-282, 2012).

Los procesos de "chemical looping" se han desarrollado hasta la actualidad principalmente en configuraciones compuestas por dos o más lechos fluidizados interconectados. Esta disposición favorece el transporte del sólido oxidado hacia el reactor de combustible y su posterior regeneración en el reactor de aire. El tamaño pequeño de las partículas hace que se consiga un buen contacto gas/sólido, favoreciendo las cinéticas de las reacciones redox implicadas. Además, la hidrodinámica propia de los lechos fluidizados permite lograr un buen control de la temperatura en los reactores, aspecto que es fundamental en procesos de chemical looping, donde hay reacciones con carácter altamente exotérmico o endotérmico. Pero el uso de lechos fluidizados

50

para procesos de "chemical looping" está asociado también a inconvenientes bien conocidos. Uno de los más importantes es la necesidad de operar a alta presión cuando el combustible es un gas combustible de calidad (como gas natural), de modo que puedan aprovecharse las altas eficiencias energéticas de los ciclos combinados de gas natural (NGCC). Existen estudios teóricos (ver por ejemplo: Brandvoll y Bolland en *Inherent CO₂ capture using chemical looping combustion in a natural gas fired power cycle*; *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 126, 316-321, 2004) demostrando las ventajas de sistemas de "chemical looping" con lechos fluidizados interconectados operados a altas presiones, aguas arriba de una turbina de gas. Pero en la actualidad estos sistemas pueden considerarse altamente exóticos y de desarrollo incierto, ya que no existen experiencias demostrando su viabilidad práctica.

Por todo ello, para llevar a cabo la combustión a presión de un gas mediante "chemical looping" también se ha descrito la posibilidad de hacer uso de reactores de lechos fijos, donde el sólido en forma de pellets (para evitar atrición y reducir la caída de presión de los gases en el lecho) permanece estático dentro del reactor. Kumar, Cole y Lyon en "Unmixed reforming: an advanced steam reforming process, Preprints of Symposia, 218th ACS National Meeting, New Orleans, 44, 894-898, 1999" combinan la reacción exotérmica de oxidación de materiales de Fe, Cu, Ni o Co en un lecho fijo con una reacción endotérmica de calcinación del CaCO₃ en el mismo lecho. En sus trabajos demuestran experimentalmente que las reacciones tienen lugar en estrechos frentes de reacción perpendiculares al flujo de gas, permitiendo el diseño de operaciones cíclicas en un mismo lecho de sólidos, alternando la alimentación de reactantes gaseosos y las condiciones de presión y temperatura. Pero es necesario destacar que este proceso no resuelve el problema de las emisiones de CO₂ asociadas a la combustión de un combustible, ya que el CO₂ generado en la descomposición del CaCO₃ sale del reactor de oxidación muy diluido en nitrógeno.

La solicitud internacional WO2006123925A1 describe un dispositivo de combustión por "chemical looping" en lechos fijos a pequeña escala (para su aplicación en invernaderos) donde el tamaño pequeño de los lechos favorece el intercambio de calor al exterior del reactor y la moderación de temperaturas en la etapa de oxidación. Pero este proceso no sería aplicable en sistemas de generación de potencia a gran escala.

Noorman, van Sint Annaland y Kuipers (*Packed bed reactor technology for chemical looping combustion*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 4212-4220, 2007), demuestran la viabilidad de un concepto de combustión por "chemical looping" a gran escala llevado a cabo en un sistema de lechos fijos paralelos para la generación de potencia, con alta eficacia de captura de CO₂. Las cinéticas rápidas de oxidación y de reducción en las condiciones empleadas en el proceso hacen posible que las reacciones tengan lugar en estrechos frentes de reacción, lo que permite poder agotar de forma efectiva los lechos en cada etapa y poder a su vez generar de forma continua una corriente caliente de gas producto susceptible de ser alimentada a una turbina de gas para la generación de potencia. En este proceso, el lecho sólido contiene un metal que se oxida con aire (21% de O₂), de modo que el frente de la reacción de oxidación avanza más rápido que el frente de intercambio gas/sólido. De este modo, el gas combustible llega al frente de reacción calentado por los sólidos ya oxidados, que se han calentado también previamente al paso del frente de reacción de oxidación. Estos autores muestran que para moderar la temperatura máxima alcanzada en el frente de oxidación, el material del lecho debe contener solo una pequeña cantidad de fase activa del metal que se oxida (normalmente menor al 15% en masa), dispersa en un soporte inerte (alúmina, sílice, zirconia, etc). De este modo, el elevado flujo de calor desprendido por la oxidación del metal con aire se emplea en elevar la temperatura de una gran masa de sólidos inertes presente en el reactor.

Relacionado con la anterior, la patente EP2514516A1 describe una forma de rellenar un lecho fijo con partículas de material inerte (sílice, vidrio, material cerámico) mezcladas con el transportador

de oxígeno para llevar a cabo un proceso de “chemical looping” y evitar picos excesivos de temperatura que conduzcan a la sinterización del material. Los sólidos inertes tienen un diámetro de partícula mayor que el sólido transportador de oxígeno para que su inclusión en el lecho no aumente excesivamente la pérdida de carga durante la operación de oxidación y reducción.

Sin embargo, el uso de lechos fijos con alto contenido de inerte implica un volumen de reactor mucho mayor para convertir un mismo flujo de gas combustible alimentado al sistema. Grandes reactores a presión conllevan mayores inversiones en equipamiento, mayores espesores de pared y mayores requerimientos de seguridad. Además, el exceso de sólidos inertes como lastre térmico hace necesaria la presencia de etapas adicionales de intercambio de calor entre lechos para acondicionar las temperaturas de los gases y sólidos presentes en el proceso.

El documento US201092898 describe una tercera configuración para llevar a cabo un proceso de combustión por chemical looping en lechos fijos que consiste en un lecho de sólidos rotatorio con forma de corona circular al que se alimentan en sectores diferentes dos corrientes gaseosas, una de aire y otra de combustible, que fluyen radialmente desde el eje hacia el exterior del lecho. Esta configuración presenta serias dudas de cara a su desarrollo a escala industrial y requiere solucionar importantes desafíos técnicos, principalmente el relacionado al sellado entre sus partes móviles.

En la patente EP2305366B1 se describe un procedimiento de generación de potencia que también hace uso de lechos fijos, donde se emplea el calor desprendido en la reducción de CuO con un gas combustible (reacción exotérmica) para la calcinación del CaCO₃ (reacción endotérmica) formado en una etapa previa de absorción de un gas de combustión o de reformado de un combustible carbonoso. Este procedimiento permite llevar a cabo la regeneración del sorbente de CO₂ de forma eficiente, puesto que ambas reacciones ocurren en un mismo lecho. El control de la temperatura en el frente de reacción durante la necesaria oxidación del Cu a CuO (altamente exotérmica) se resuelve recirculando parte del nitrógeno obtenido a la salida de la etapa y refrigerándolo antes de volver a realimentarlo al reactor.

Por tanto, los procesos de combustión por “chemical looping” utilizando lechos fijos a altas presiones y temperaturas presentan un doble inconveniente no resuelto definitivamente en el estado del arte: el difícil control de temperatura en los frentes de reacción cuando tienen lugar reacciones rápidas y altamente exotérmicas y la necesidad de intercambio de calor al lecho de sólidos cuando el estado inicial del lecho es de sólidos a baja temperatura y/o la reacción que tiene lugar en el lecho es endotérmica. En concreto, la alta exotermicidad de la reacción de oxidación hace que el control de la temperatura durante la operación en un lecho fijo sea un aspecto crítico en su diseño. Los materiales transportadores de oxígeno pierden actividad cuando están sometidos a altas temperaturas y su resistencia térmica está relacionada con su temperatura de fusión. La mayor parte de los materiales empleados en procesos de “chemical looping” no deben someterse a temperaturas superiores a 1200°C.

Una técnica del estado del arte relevante para el objeto de esta invención es la forma conocida de extraer o aportar grandes cantidades de calor a lechos fijos de sólidos mediante el uso de corrientes gaseosas que atraviesen el lecho de forma cíclica (calentamiento-enfriamiento), en sistemas comúnmente conocidos como “lechos regenerativos” (ver por ejemplo Zarrinehkafeh y Sadrameli, “Simulation of fixed bed regenerative heat exchangers for flue gas heat recovery, Applied Thermal Engineering”, 24, 373-382, 2004). La eficacia en la transferencia de calor entre corrientes gaseosas y estos lechos fijos de sólidos puede ser muy alta dependiendo de las condiciones de operación y características de los gases y del lecho, formándose frentes nítidos de intercambio de calor en una sección transversal del lecho perpendicular al flujo de gas, donde se existe un salto de temperaturas de gas y sólidos en un espacio muy corto de lecho. Estos frentes

nítidos de intercambio de calor avanzan a lo largo del lecho hasta que todos los sólidos del lecho alcanzan la temperatura de entrada del gas, mientras que el gas abandona el lecho a la temperatura inicial de los sólidos hasta que el frente de intercambio de calor llega al punto de salida del reactor.

5

Otras técnicas del estado del arte relevantes para el objeto de esta invención son comunes a otros sistemas de reactores de lecho fijo con presiones o temperatura alternantes (PSA y TSA en sus siglas en inglés). En concreto, los sistemas de válvulas para alternar las corrientes de aire y de combustible de forma sincronizada a distintos reactores en diversos estados de operación son similares a los de otros procesos del estado del arte (ver por ejemplo US2010/0196259A1). La gestión de etapas intermedias de “enjuague” entre oxidación y reducción, inyectando algún gas inerte como vapor de agua, puede considerarse también parte del estado del arte.

10

De la descripción del estado actual de la técnica se desprende que los procesos que hasta hoy se han planteado para llevar a cabo el concepto de combustión de un gas con “chemical looping” para la generación potencia son en la práctica poco realizables en las condiciones de alto rendimiento energético (altas presiones y temperaturas) requeridas para la combustión eficiente de gases. El procedimiento descrito en esta invención trata de solventar este problema, revelando un método de operación y una secuencia concreta de etapas de reacción e intercambio de calor con reciclado de gases que permite llevar a cabo procesos continuos de combustión de un gas a alta presión y temperatura con separación integrada de CO₂ y generación de potencia en un ciclo combinado de gas. Dicho procedimiento puede aportar sustanciales reducciones de costes y menores penalizaciones de rendimiento energético respecto a otros procesos de combustión de gas natural con captura de CO₂.

15

20

25

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

30

La presente invención se refiere a un procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado, que tiene lugar en varias etapas, con el objetivo de obtener una corriente separada de CO₂ durante la combustión de un combustible carbonoso gaseoso en una de las etapas y suministrar de forma continua un gas libre de CO₂ a alta presión y a alta temperatura a una turbina de gas para generar potencia. El procedimiento requiere de varios reactores adiabáticos de lecho fijo idénticos, pero operados simultánea y sincronizadamente de forma distinta en las distintas etapas.

35

El procedimiento de invención comprende:

40

i) una primera etapa en la que se alimenta el gas combustible a un reactor de lecho fijo conteniendo sólidos inicialmente oxidados y con una parte de ellos calientes localizada a la entrada de gas combustible a una primera temperatura T1, donde esta primera etapa finaliza con los sólidos completamente reducidos.

45

ii)

Los sólidos a alta temperatura permiten cinéticas rápidas de la reacción de reducción del sólido con el combustible. Además, en el caso de que la reacción de reducción sea endotérmica, el calor sensible contenido inicialmente en los sólidos oxidados a alta temperatura del lecho se utiliza para mantener una temperatura alta en el frente de reacción de reducción, que permite el avance de dicho frente de reacción de reducción a lo largo del lecho.

50

La primera etapa comprende además la alimentación de un reciclado del gas producto de la primera etapa junto con el gas combustible alimentado durante la primera etapa.

La alimentación de este reciclado de una parte de los gases ricos en CO₂ y H₂O (vapor) generados en la primera etapa, una vez enfriados y acondicionados, permite moderar el salto de temperatura en el

frente de reacción de reducción y hacer más rápido el avance del frente de intercambio de calor. El caudal de reciclo se diseña para que en ningún caso el frente de intercambio alcance al frente de reacción antes de la reducción completa del lecho de sólidos inicialmente oxidados. Cuando la reacción de reducción de sólidos es endotérmica esto evita que la reacción se apague por falta de calor sensible en los sólidos del lecho. Cuando la reacción de reducción de sólidos es exotérmica (por ejemplo cuando se reduce el óxido de cobre con metano o se emplea gas de síntesis como combustible), este reciclo de CO₂ y H₂O permite además el control de temperatura en el frente de reacción de reducción. En ambos casos, la presencia de H₂O en el reciclo tiene como ventaja añadida el evitar la formación de coque sobre los sólidos reducidos.

El procedimiento comprende además:

iii) una segunda etapa de oxidación de los sólidos con una mezcla de aire y nitrógeno reciclado que entra por la salida de gases de la primera etapa y dura hasta que el nitrógeno que sale del reactor lo hace a una temperatura máxima;

iv) una tercera etapa en la que se continúa alimentando al reactor nitrógeno reciclado o una mezcla de aire y de nitrógeno reciclado si la oxidación de los sólidos no ha finalizado y en la que la corriente de nitrógeno que sale del reactor a una temperatura máxima se alimenta a la turbina de un ciclo combinado de gas;

v) una cuarta etapa en la que se continúa alimentando al reactor nitrógeno reciclado o una mezcla de aire y de nitrógeno reciclado si la oxidación de los sólidos no ha finalizado y en la que la corriente de nitrógeno que sale de dicho reactor a una temperatura máxima se enfría ligeramente hasta la temperatura requerida para los sólidos a alta temperatura en la primera etapa i);

vi) una quinta etapa en la que se alimenta la corriente de nitrógeno a alta temperatura que sale de la cuarta etapa iv) al reactor que contiene sólidos fríos y completamente oxidados resultantes en la cuarta etapa iv).

La elección tanto de los materiales a utilizar en el lecho, tanto el transportador de oxígeno como su soporte, así como de su grado de agregación, normalmente en forma de pellets para reducir la caída de presión de los gases en su paso por los lechos fijos, se considera parte del estado del arte de la tecnología de combustión de gases en lecho fijo haciendo uso de transportadores de oxígeno ("chemical looping"). Además, todos los componentes y equipos individuales utilizados en el procedimiento de invención pueden considerarse parte del estado del arte (compresores de las corrientes de combustible y de aire, ventiladores o soplantes de gases fríos de reciclo, intercambiadores de calor, reactores adiabáticos de lecho fijo). También se consideran parte del estado del arte las técnicas de control e instrumentación necesarias para la operación secuencial y sincronizada de las distintas etapas, mediante la apertura y cierre controlado de válvulas (que pueden estar refrigeradas y/o estar construidas de materiales que soporten altas temperaturas y presiones) para alternar la entrada y salida de reactivos a los reactores en sus distintas etapas. Pueden ser necesarias también etapas de purga de gas en los reactores ("rinse") conocidas en el estado del arte.

En general existirán numerosas variantes del procedimiento de invención que serán evidentes para una persona entrenada en el estado del arte de la combustión de gases por "chemical looping" en lecho fijos y de otros procesos industriales que hace uso de presiones y/o temperaturas alternantes en reactores de lecho fijo (procesos PSA o TSA).

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Se acompaña como parte integrante de esta invención un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1: Muestra un esquema de la configuración preferente del procedimiento de la invención, con

una instantánea del frente de reacción de reducción (sólidos oxidados en zona rayada y sólidos reducidos en blanco) y de las distintas zonas de temperatura esperadas en los reactores, indicando con saltos de temperatura los diferentes frentes de intercambio de calor gas-sólido.

5 Figura 2: Muestra un esquema de otra configuración preferente del procedimiento de invención siguiendo la misma notación que en la Figura 1.

Figura 3. Muestra un diagrama de flujo de la configuración preferente del procedimiento de invención, utilizando NiO/Ni como transportador de oxígeno, de acuerdo con el Ejemplo 1.

10

Figura 4. Muestra un ejemplo de diseño conceptual de un sistema con la configuración preferente del procedimiento de invención, utilizando NiO/Ni como transportador de oxígeno, de acuerdo con el Ejemplo 1, donde en el eje de abscisas se indica el nº de reactores.

15

Figura 5. Muestra un ejemplo de diseño conceptual de un sistema con la configuración preferente del procedimiento de invención, utilizando ilmenita como transportador de oxígeno, de acuerdo con el Ejemplo 2, donde en el eje de abscisas se indica el nº de reactores.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

20

A modo ilustrativo pero no restrictivo, se describe a continuación en más detalle las principales etapas del procedimiento de invención. Por sencillez, se ha considerado que los gases se mueven en flujo pistón y que tanto las reacciones gas-sólido como el proceso de intercambio de calor gas-sólido se producen en frentes nítidos de reacción, según lo observado en reacciones y operaciones similares descritas en el estado del arte.

25

En la realización preferente del procedimiento de invención, la primera etapa del ciclo (100) mostrada en la Figura 1 comprende la oxidación de una corriente de combustible gaseoso (10) en un reactor adiabático de lecho fijo (101) conteniendo sólidos inicialmente oxidados, con una parte de ellos a alta temperatura (T1) y con otra parte de ellos a baja temperatura (T4) como resultado de una etapa de oxidación previa de dichos sólidos (que se describirá más adelante). Los sólidos a alta temperatura (T1) se encuentran localizados inicialmente cerca de la entrada de gas combustible al reactor. La reducción del sólido suele ser endotérmica, por lo que para sostener el avance del frente de reacción de reducción del sólido y de combustión del gas, es necesario que el lecho contenga inicialmente suficiente calor sensible, que es proporcionado por los sólidos a alta temperatura (T1). Un compresor (102) comprime y calienta el gas combustible (10). Dicho gas ya comprimido y calentado (11) se hace pasar por un intercambiador de calor (103) para adecuar la temperatura a la requerida para comenzar la primera etapa (100), obteniéndose una corriente (12) a la salida del intercambiador de calor (103). En esta realización preferente de la invención, la primera etapa contiene un reciclo de gas (16) de la corriente de gases a la salida (14) del reactor (101), donde una soplante o ventilador (104) bombea dicho reciclo de gas (16), rico en CO₂ y H₂O, para unirlo a la corriente de combustible (12) a la salida del intercambiador (103).

30

35

40

La velocidad de avance del frente de reducción (interfase zona rayada/zona no rayada en la Figura 1) depende de la composición del gas combustible y del sólido oxidado, de la estequiometría de la reacción, del flujo de gas de reciclo (17) tras la soplante o ventilador (104), de la fracción de óxido metálico en el lecho y de la diferencia entre los pesos moleculares del gas y del sólido. Se puede hacer que dicho frente de reducción avance a mayor velocidad que los dos frentes de intercambio gas/sólido (el primero marcado por la transición entre una temperatura del gas a la entrada del reactor (T3) y una temperatura del gas tras el intercambio de calor con el lecho sólido (T2), que se describirán a continuación, y el segundo marcado por la transición entre la temperatura de los sólidos a alta temperatura (T1) y la temperatura de los sólidos a baja temperatura (T4) en la Figura

50

1). En estas condiciones, la corriente de entrada (13) del gas combustible entra al reactor a la temperatura T3 e intercambia calor con el lecho sólido para colocarse a la temperatura del gas tras el intercambio de calor con el lecho sólido (T2) resultante del frente de reducción, que está a mayor temperatura.

5

A continuación, y por simplificación se hará uso de T1, T2, T3 y T4 para describir los ejemplos de realización de manera más clara y sencilla. Al producirse el intercambio de calor entre el gas y el lecho sólido en el reactor adiabático de lecho fijo (101) se establece un primer frente de intercambio de calor (marcado como transición entre T3 y T2 en la Figura 1) que avanza hacia la derecha a medida que transcurre la primera etapa (100). Al ser más rápido el frente de reacción (interfase zona rayada/zona no rayada en la Figura 1) dicho frente se mueve en todo momento aguas abajo del primer frente de intercambio (transición entre T3 y T2). En el frente de reacción se produce también un salto de temperatura (entre T1 y T2), cuya magnitud es función entre otros factores de la entalpía de la reacción de reducción. La reacción de reducción puede ser endotérmica, donde $T1 > T2$ (como en la Figura 1) o bien puede ser exotérmica, donde $T2 > T1$, como sería en el caso de la reducción de CuO con metano o en algunos casos donde el combustible gaseoso es H₂ y/o CO.

10

15

Las condiciones favorables de intercambio de calor gas-sólido en lechos fijos permiten que la corriente de gases a la salida (14) del reactor (101) lo haga siempre a la temperatura de los sólidos cercanos a la salida de dicho reactor, es decir, a T4, hasta que llega al final del reactor el frente de intercambio marcado como transición entre T1 y T4.

20

La corriente de reciclo de gas (16) se puede diseñar para que la llegada del frente de intercambio T1-T4 al final del reactor (101) coincida con la llegada al final del reactor (101) del frente de reacción. De este modo, la corriente de gases a la salida (14) del reactor (101), abandona el reactor (101) en todo momento a T4. Por otro lado, el acercamiento progresivo entre el frente de reacción y de intercambio T1-T4 incrementa el salto de temperatura que se produce en el frente de reducción, es decir, la diferencia entre T1 y T2, lo que hace que la temperatura inicial de la parte caliente del lecho o temperatura de los sólidos a alta temperatura (T1) tenga que ser lo suficientemente alta como para no dejar el lecho ya reaccionado demasiado frío, a temperatura T2 para arrancar una segunda etapa de oxidación que se describirá a continuación.

25

30

En los casos donde la reacción de reducción de sólidos es exotérmica (por ejemplo cuando se reduce el óxido de cobre con metano o se emplea gas de síntesis como gas combustible), el diseño adecuado del reciclo de gas inerte, principalmente CO₂ y H₂O, permite separar el avance de los frentes de reacción y de intercambio de calor durante la operación, logrando una mejor disipación del calor de reacción generado y evitando la aparición de puntos calientes no deseados en el frente de reducción.

35

40

El procedimiento comprende una segunda etapa (200) donde se lleva a cabo la oxidación de parte de los sólidos contenidos en un reactor (201), que han sido reducidos previamente en la primera etapa (100). Para conseguir dicha oxidación, se alimenta al reactor (201) con una corriente mezcla de aire y de nitrógeno reciclado (23) por lo que era la salida de la primera etapa (100), de modo que la segunda etapa (200) arranca oxidando sólidos a temperatura T2. El nitrógeno resultante de la reacción exotérmica de oxidación calienta progresivamente los sólidos aguas abajo del frente de reacción a temperaturas superiores a T2, dejando aguas arriba del frente de reacción unos sólidos a temperatura T4, que es igual a la de la corriente mezcla de aire y de nitrógeno reciclado (23). La oxidación de los sólidos del lecho (200) es una reacción altamente exotérmica y llevada a cabo con aire podría causar la aparición de puntos muy calientes en el frente de reacción que conlleven reacciones no deseadas y la pérdida irreversible de actividad del sólido. Por tanto, la recirculación de parte del nitrógeno obtenido como producto de reacción permite regular la temperatura máxima

45

50

en dicho frente de oxidación. Así, el aire (20) necesario para la segunda etapa (200), una vez comprimido en un compresor (202), se hace pasar por un intercambiador de calor (203) para adecuar su temperatura a la requerida para llevar a cabo la segunda etapa (200). Además, parte de la corriente de salida (24) del reactor (201), compuesta principalmente por nitrógeno, se recircula, como se verá más adelante, lo que permite disminuir el contenido de oxígeno de la corriente (23) a la entrada del reactor (201). En estas condiciones el frente de intercambio gas/sólido, marcado como transición entre T5 (se describirá a continuación) y T2 en la Figura 1, avanza por delante y más rápidamente que el frente de reacción, marcado como interfase zona rayada/zona blanca en la segunda etapa (200). La corriente mezcla de aire y de nitrógeno reciclado (23) llega en todo momento al frente de reacción a la temperatura de entrada T4 y se calienta súbitamente hasta una temperatura máxima (T5) que alcanza la corriente mezcla de aire y nitrógeno reciclado en el frente de reacción debido a la reacción exotérmica de oxidación. El calor generado en dicho frente de reacción es transportado por el gas producto (principalmente nitrógeno) del frente de reacción y acaba calentando los sólidos aguas abajo del lecho (frentes de intercambio marcado por el salto de temperatura T5-T2 y T2-T3). Mediante una corriente de recirculación de nitrógeno frío (28) y la elección adecuada de la temperatura T4 de la corriente mezcla de aire y de nitrógeno reciclado (23) se consigue que la temperatura máxima (T5) que se alcanza en el frente de reacción no sobrepase los límites admisibles de operación. Por otra parte, al comienzo de la segunda etapa (200), la corriente de salida (24) del reactor se encuentra a la temperatura inferior del gas en el reactor (T3), que corresponde en este caso con la temperatura inicial de los sólidos situados a la salida del reactor (201) al comienzo de dicha segunda etapa (200). Cuando el frente de intercambio de calor gas/sólido, marcado como transición entre T3 y T2 llega al final del reactor, la corriente de salida (24) del reactor (201) sale a temperatura T2. Esta temperatura de salida se mantendrá hasta que el segundo frente de intercambio gas/sólido (marcado como transición entre T2 a T5) alcance el final del lecho (201). En este momento, se considera finalizada la segunda etapa (200).

Durante toda la segunda etapa (200), la fracción de la corriente de recirculación de nitrógeno frío (28) ha de tener una temperatura baja, preferentemente T4, por lo que el exceso de calor sensible de la corriente de salida (24) del reactor (201) se debe extraer en un intercambiador de calor (204). Dicho calor puede emplearse en un ciclo de vapor, para la producción de potencia (no mostrado en la Figura 1 por simplicidad). Para compensar la pérdida de carga a través del reactor (201) el nitrógeno a presión frío (25) a la salida del intercambiador de calor (204) se alimenta a un ventilador o soplante (205). La fracción de la corriente de nitrógeno (26) no recirculada al reactor (201), se alimenta a un reactor (301) operando en una tercera etapa (300) que se describe a continuación.

La tercera etapa (300) de la realización preferente del procedimiento de invención, está también representada la Figura 1. En ella se lleva a cabo la oxidación adicional de una parte de los sólidos reducidos en la primera etapa (100) con una mezcla de aire y de nitrógeno reciclado (33), donde la corriente de nitrógeno producido (34) a alta presión y a la temperatura T5, se alimenta a la turbina de gas (303) de un ciclo combinado para la generación de potencia. Esta etapa se inicia con un reactor (301) parcialmente oxidado (proveniente de la segunda etapa 200) y sin frentes de intercambio aparte del salto de temperatura de T4 a T5, que existe en el frente de reacción de oxidación. El aire (30) necesario para la tercera etapa (300) se comprime en un compresor (202), y se hace pasar por un intercambiador de calor (302) para adecuar su temperatura a T4. La corriente de nitrógeno producido (34) que sale del lecho (301) a la temperatura T5 y a presión se expande y enfría en un ciclo combinado con una turbina de gas (303) y un recuperador de calor (304). Resulta interesante, a efectos de maximizar el rendimiento de generación de electricidad en el ciclo combinado, aumentar la temperatura del gas que entra a la turbina a valores típicos de entrada de dicha turbina (1400-1450 °C). La naturaleza de los sólidos utilizados en el estado del arte como transportadores de oxígeno no permite temperaturas tan altas de operación. En este caso se quema

una pequeña cantidad adicional de combustible (60) con una fracción del aire comprimido (64) para mediante el producto obtenido (65) elevar la temperatura de los gases alimentados a la turbina (35). Esta opción conlleva que una pequeña parte del carbono contenido en el combustible adicional no se capture y se emita como CO₂ a la atmósfera en los gases de escape (38) de la turbina de gas (303).

Como en el caso de la segunda etapa (200), para moderar la temperatura T5, debe reducirse la concentración de oxígeno en la mezcla de aire y de nitrógeno reciclado (33) que entra al reactor (301). Para ello, de la corriente de gas de salida (37) del ciclo combinado, parte se recicla (61) y se recomprime en un compresor (307). Es necesario un intercambiador de calor adicional (308) para que la corriente de reciclo de gas tras el compresor (62) se alimente a temperatura T4 al reactor (301).

Con el fin de minimizar la parte de la corriente de gas de salida del ciclo combinado que se recicla (61), se realimentan a la entrada del reactor (301) sendas corrientes de nitrógeno frío a presión (27,53) excedentes del resto de las etapas que conforman el presente procedimiento. Un sistema de válvulas (305, 306) permite regular a la salida del ciclo combinado la parte de la corriente de gas de salida del ciclo combinado que se recicla (61) para mantener constante la mezcla de aire y de nitrógeno reciclado (33) que entra al reactor (301), modificando el caudal de la corriente de nitrógeno de reciclo (63) tras el intercambiador (308) en función de los caudales de las corrientes de nitrógeno frío a presión (27, 53).

En la cuarta etapa del ciclo (400), se lleva a cabo la oxidación en un reactor (401) de la parte final de los sólidos reducidos en la primera etapa (100) y no oxidados todavía en la segunda y tercera etapas (200, 300). Para ello, se alimenta una mezcla de una corriente de aire comprimido y enfriado (42) a T4 y de una corriente de nitrógeno frío reciclado (54) al reactor (401) y se genera una corriente (44) de nitrógeno a la salida del reactor a temperatura T5. Al finalizar la cuarta etapa (400) el reactor (401) queda completamente oxidado y se encuentra a la temperatura del gas de entrada T4.

La quinta y última etapa del ciclo (500) tiene como objeto calentar el lecho de sólidos completamente oxidados y fríos, inicialmente a T4, resultante del final de la cuarta etapa (400), para poder reiniciar un nuevo ciclo con la primera etapa (100). Para ello, la corriente de nitrógeno (44) que sale del reactor (401) en la cuarta etapa (400), se enfría ligeramente en un intercambiador de calor (502) hasta la temperatura T1 y se alimenta al reactor (501), que tiene sólidos totalmente oxidados e inicialmente a temperatura T4. Estos sólidos se calientan progresivamente a la temperatura T1 a medida que avanza el frente de intercambio, marcado como transición entre T1 y T4. La corriente de nitrógeno frío (51) que sale del reactor (501) a la temperatura inicial del lecho T4 se alimenta a un ventilador o soplante (503) para compensar la pérdida de carga sufrida por el gas al atravesar el reactor (501). Parte de la corriente (52) a la salida del ventilador o soplante (503) se recircula hacia la entrada del reactor (401) como corriente de nitrógeno frío reciclado (54), reactor (401) que está operando en ese momento en la cuarta etapa (400), donde el resto del nitrógeno no reciclado (53) a la cuarta etapa (400), se alimenta al reactor (301), que está operando en ese momento en la tercera etapa (300).

El dispositivo descrito en las etapas de procedimiento de la presente invención permite ajustar a través del grado de reciclo de gases reciclados (CO₂ y vapor en el caso de la primera etapa (100), y nitrógeno en las etapas segunda, tercera, cuarta y quinta (200), (300), (400) y (500) de oxidación), la velocidad de desplazamiento de los frentes de reacción e intercambio de calor en el interior de los reactores en cada una de las etapas. Como se mostrará en los ejemplos de realización de la invención, la realización práctica de este procedimiento cuando se usan sólidos con alta capacidad de transporte de oxígeno (como por ejemplo el sistema NiO/Ni) requiere una

instalación donde se haga uso de al menos ocho reactores adiabáticos de lecho fijo operados simultáneamente pero en distintas fases de las cinco etapas descritas anteriormente.

Como se mostrará en los ejemplos de realización de la invención, la realización práctica de este procedimiento cuando se usan sólidos con baja capacidad de transporte de oxígeno, como el sistema $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{FeTiO}_3$ (ilmenita), requiere de una instalación donde se haga uso de al menos siete reactores adiabáticos de lecho fijo operados simultáneamente en las distintas etapas del procedimiento de invención. Cuando se usan este tipo de sólidos de baja capacidad de transporte de oxígeno (o lechos con alta proporción de sólido inerte y baja proporción de sólidos transportadores de oxígeno) se consigue la oxidación completa de los sólidos durante la segunda etapa (200), dejando la tercera, cuarta y quinta etapas (300, 400, 500) como etapas donde solo existen frentes de intercambio de calor gas-sólido avanzando en un lecho de sólidos completamente oxidado (ver Figura 2 y Ejemplo 2).

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Realización preferente del procedimiento de invención utilizando un sólido con alta capacidad de transporte de oxígeno: NiO/Ni.

En este ejemplo se realiza el diseño conceptual del procedimiento cíclico representado en la Figura 1, que tiene como objeto la combustión de un gas combustible (CH_4 en este ejemplo) con un óxido con alta capacidad de transporte de oxígeno (NiO en este ejemplo). El ejemplo se ha planteado para la combustión continua de 10 kg/s (0.63 kmol/s) de CH_4 puro (10) en una primera etapa (100), llevada a cabo en un reactor adiabático de lecho fijo (101) a 20 bar de presión, en el que se encuentra un sólido cuya composición en tanto por ciento en peso es en este ejemplo: 60% de NiO y 40% de Al_2O_3 . Para realizar los cálculos se ha supuesto para todas las etapas flujo pistón de gas y propiedades térmicas medias de los materiales sólidos que componen el lecho y de los gases de entrada y de los productos de reacción. La entalpía de reducción de NiO con CH_4 es de $\Delta H=134$ kJ/mol CH_4 . La capacidad calorífica del gas varía entre 2.20 kJ/kg K a la entrada del reactor (101) y 1.75 kJ/kg K a la salida del mismo, debido al cambio de temperatura y de composición que experimenta el gas durante la primera etapa (100). Del mismo modo, la capacidad calorífica media de los sólidos es inicialmente 0.98 kJ/kg y una vez finalizada la primera etapa (100) es 0.91 kJ/kg K. La composición del gas combustible y del sólido oxidado, la estequiometría de la reacción (1 mol de CH_4 reduce 4 moles de NiO), la fracción de óxido metálico en el lecho y la diferencia entre los pesos moleculares del gas y del sólido, hacen que el frente de reducción del NiO con CH_4 (interfase gris/blanco en Figura 1) avance hacia la derecha 1.6 veces más rápido que el frente de intercambio gas/sólido marcado como transición entre T3 y T2 en la Figura 1. El aumento de moles gaseosos en la reacción de reducción de NiO con CH_4 hace que el frente de intercambio gas/sólido marcado como transición entre T1 y T4 avance 1.46 veces más rápido que el marcado como transición T3-T2 y 0.9 veces respecto al frente de reducción.

El compresor (102) alimenta la corriente de entrada (13) del gas combustible a 20 bar y 150 °C (T3 en Figura 1). La recirculación de parte de la corriente de salida del reactor (101) permite disminuir la concentración de CH_4 en la corriente de entrada (13) del gas combustible y aumentar el flujo másico de gas a través del lecho. De esta forma se consigue que las velocidades de los frentes de reacción e intercambio de calor gas/sólido se aproximen. El reciclo de gas (16) se diseña para que la primera etapa (100) pueda iniciarse con una parte del lecho a baja temperatura (150 °C, T4 en Figura 1) y que la llegada del frente de reacción al final del reactor coincida con la llegada del frente de intercambio T1-T4 y no antes. De esta forma se evita el apagado del frente de reacción y puede llevarse a cabo la reducción completa del lecho. Puesto que la oxidación de CH_4 con NiO es altamente endotérmica, es necesario que el lecho de sólidos contenga suficiente cantidad de calor sensible que permita sostener el avance del frente de oxidación de CH_4 (y de

reducción del sólido) hasta agotar el lecho. El acercamiento entre el frente de intercambio T1-T4 y el frente de reducción incrementa el salto de temperatura (diferencia entre T1 y T2) en el frente de reducción, por lo que la temperatura inicial de la parte caliente del lecho (T1) ha de ser suficientemente alta para que el frente de reducción permanezca en todo momento a temperaturas superiores a 650°C y así garantizar una alta velocidad de reacción y un frente nítido de reducción. El níquel es un material térmicamente estable, con una temperatura de fusión alta (1453 °C), lo que permite operar con él a muy altas temperaturas sin que se aprecien pérdidas de actividad del sólido o aglomeración. Se asume en este ejemplo una temperatura del lecho de sólidos oxidados a T1 (ver Figura 1) de 1200°C.

En este ejemplo, la recirculación del 52% del gas producto del reactor (101), reciclo de gas (16), permite llevar a cabo la reducción completa del NiO partiendo de un lecho con un 45% del mismo a 1200°C (T1 en Figura 1) y un 55% a 150°C (T4 en Figura 1). La corriente de entrada (13) del gas combustible, alimentada al reactor (101) a 150°C (T3) y 20 bar, contiene 2.72 kmol/s con un contenido en volumen de: 23% de CH₄, 26% de CO₂ y 51% de H₂O. Para las condiciones de operación de este ejemplo, el salto de temperatura resultante de la reducción de NiO con CH₄ es de 550°C, por lo que la temperatura T2 es de 650°C. Una vez completada la reducción del óxido de níquel con el gas combustible, el 55% del lecho queda frío a la temperatura T3 del gas de entrada (150°C), y el resto queda a una temperatura T2 de 650°C (T1-550°C).

En la Figura 3 se representa el diagrama de flujo del procedimiento de la invención cuando se emplea NiO/Ni como transportador de oxígeno. Como se explicará posteriormente, del total de reactores que constituyen dicho procedimiento, únicamente un primer reactor (1) opera como primera etapa (100). Durante la duración de la misma, una válvula (615) a la entrada del primer reactor (1) permanece abierta, mientras que otra válvula (616) a la entrada del primer reactor (1) está cerrada, lo que permite alimentar de forma continua el metano requerido para la primera etapa (100), evitando la entrada de aire. Aguas abajo del primer reactor (1), se encuentran dispuestas otras válvulas (617, 623, 624, 625) que permanecen cerradas, mientras que otra válvula (618) permanece abierta, así como otras válvulas (621, 626) que regulan la salida de vapor y CO₂ del sistema y el reciclo, respectivamente.

En la segunda etapa (200) un compresor (202) alimenta un flujo de 1.86 kmol/s de aire (20) por el punto de salida de la primera etapa (100), donde hay mayor temperatura (650° C, T2 en Figura 1), lo que permite conseguir desde un primer momento un frente de oxidación nítido donde se convierte completamente el oxígeno alimentado y se produce NiO. La entalpía de oxidación de Ni es de $\Delta H = -452$ kJ/mol O₂, la composición del aire en los cálculos de este ejemplo se considera 21 % de O₂ y 79 % de N₂ (composición en volumen), el peso molecular del aire es 29 g/mol y el peso molecular medio inicial de los sólidos en el reactor (201) es 73 g/mol. La capacidad calorífica del gas se mantiene en torno a 1.13 kJ/kg K y la de los sólidos es inicialmente 0.91 kJ/kg y una vez finalizada la segunda etapa (200) es 0.98 kJ/kg K. Debido a la alta exotermicidad de la oxidación de Ni con aire, la temperatura en el frente de reacción alcanzaría rápidamente valores muy superiores a 1200 °C, lo que causaría la pérdida irreversible de actividad del material de níquel. Con el objetivo de regular la temperatura máxima en el frente de oxidación y no sobrepasar el valor límite de 1200 °C fijado en este ejemplo (T5 en Figura 1), se recircula el 80% del gas producto del reactor (201), que es una corriente de recirculación de nitrógeno frío (28) (5.80 kmol/s), que se mezcla con el aire a presión (22), alcanzando la corriente mezcla de aire y de nitrógeno reciclado (23) un flujo total de 7.67 kmol/s, con una composición en volumen de: 5% de O₂ y 95% de N₂. En estas condiciones, debido a la baja concentración de oxígeno en la fase gas y alto flujo másico de gas inerte, el frente de intercambio gas/sólido T5-T2 avanza 3.2 veces más rápido que el de reacción. Por tanto el gas llega al frente de reacción a la temperatura de entrada (T4=150°C) y experimenta un incremento de temperatura de 1050 °C debido a la reacción exotérmica de oxidación. El calor generado se transmite aguas abajo transportado por el gas caliente que abandona el frente de

reacción. Por tanto, durante el transcurso de esta etapa a lo largo del reactor (201) se mueven de derecha a izquierda dos frentes de intercambio de calor gas-sólido (marcados como transición entre T3 a T2, y entre T2 a T5 en la Figura 1) y un frente de reacción (interfase gris/blanco), que avanza por detrás. Durante la reacción de oxidación del Ni disminuye el número de moles en la fase gaseosa, pero como la concentración de oxígeno es muy baja (5% en volumen), las velocidades de avance de los frentes de intercambio de calor gas/sólido son muy similares. En el caso concreto del presente ejemplo, el frente de intercambio marcado como transición T3-T2 avanza 1.05 veces más rápido que el frente marcado como transición T2-T5. La corriente de salida (24) del reactor (201), corresponde a un flujo de 7.27 kmol/s, del cual un 57% (en volumen) lo hace a una temperatura de 150 °C (T3), que corresponde al tiempo en el que el primer frente de intercambio (T3 a T2) aún no ha alcanzado la salida, mientras que el 43% (en volumen) restante lo hace a 650°C (T2), correspondiente al tiempo en el que el segundo frente de intercambio (T2 a T5) aún está en el interior del reactor (201). Como la corriente de recirculación de nitrógeno frío (28) ha de tener una temperatura de 150 °C, el exceso de calor sensible en la corriente de salida (24) del reactor se extrae en un intercambiador de calor (204). Para compensar la pérdida de carga producida en el reactor (201) se introduce una soplante (205) para recomprimir hasta 20 bar la corriente de recirculación de nitrógeno frío (28). Finalmente la corriente de gas no recirculada (27), que corresponde a un flujo de 1.47 kmol/s de nitrógeno a presión, se alimenta a la entrada de otro reactor operando en ese momento en una tercera etapa (300) de oxidación que se describe a continuación.

Del total de reactores que constituyen el procedimiento de la invención (ver Figura 3), un segundo y un tercer reactor (2, 3) operan como dos segundas etapa (200). Durante la duración de las mismas, las válvulas (628) y (639) a la entrada del segundo y tercer reactores (2, 3) permanecen abiertas, mientras que otras válvulas (627, 638) a la entrada del segundo y tercer reactores (2, 3) están cerradas, lo que permite alimentar el aire requerido al segundo y tercer reactor (2, 3), evitando la entrada de metano a los mismos. A la salida de ambos reactores (2, 3), unas válvulas (630, 641) permanecen abiertas y otras válvulas (629, 640) están cerradas, ya que en las segundas etapas (200) no se envía gas producto al ciclo combinado. Asimismo, otras válvulas (633) y (644) permanecen cerradas porque durante las segundas etapas (200) no se genera CO₂ y vapor de agua. Otra válvula (634) está abierta para enviar el nitrógeno producto del segundo reactor (2) no recirculado a un cuarto reactor (4), que en ese momento opera como tercera etapa (300), mientras que otra válvula (636) permanece cerrada porque no se requiere el envío de nitrógeno no recirculado al tercer reactor (3), puesto que este reactor (3) opera a su vez también como segunda etapa (200). Otras válvulas (635, 645, 646) están cerradas porque no es necesario nitrógeno externo para el segundo y tercer reactores (2, 3), mientras que otras válvulas (637, 648) permanecen abiertas para hacer pasar los reciclos de N₂ tomados a la salida del segundo y tercer reactores (2, 3), respectivamente. Otra válvula (647) está abierta para enviar al cuarto reactor (4), que opera como tercera etapa (300), el nitrógeno producido en el tercer reactor (3) y no recirculado.

En la tercera etapa (300) se lleva a cabo la oxidación adicional de una parte de los sólidos reducidos en la primera etapa (100) con aire y con N₂ reciclado, donde el nitrógeno producido en el reactor (301), sale a alta presión y a la máxima temperatura de oxidación de 1200 °C (T5 en Figura 1) y se alimenta a una turbina de gas (303) de un ciclo combinado donde se expande y enfría produciendo potencia. Para ello, se alimenta un flujo de 2.98 kmol/s de aire del compresor (201). Puesto que la concentración de oxígeno a la entrada del reactor (300), , ha de ser del 5% para no superar 1200 °C en el frente de oxidación (T5 en Figura 1), parte de los gases de salida del recuperador de calor (304) del ciclo combinado, se recirculan (61) y se recomprimen hasta 20 bar en el compresor (307) y adecúan su temperatura hasta 150 °C en el intercambiador de calor (308) antes de ser mezclados con la corriente de aire comprimido (32). El flujo total de entrada en la tercera etapa (300) es de 12.26 kmol/s y el de la corriente de nitrógeno producido (34) de 11.64

kmol/s. Con el fin de minimizar la corriente de reciclo de gas (61), se realimentan también a la entrada del reactor (301) las corrientes de nitrógeno frío a presión excedentes del resto de las etapas que conforman el presente procedimiento (27, 53). En este ejemplo, la corriente de gas excedente (27) proveniente de la segunda etapa (200) supone un flujo de 1.47 kmol/s, mientras que la corriente de gas excedente (53) proveniente de la quinta etapa (500) es de 0.87 kmol/s. En este ejemplo, un sistema de válvulas (305, 306) recogido en el estado del arte permite regular a la salida del ciclo combinado la corriente de reciclo de gas (61) para mantener en todo momento en la mezcla de aire y de nitrógeno reciclado (33) un flujo constante de 12.26 kmol/s con un 5% de O₂.

Del total de reactores que constituyen el procedimiento de la invención (ver Figura 3), un cuarto, un quinto y un sexto reactor (4, 5, 6) operan como tercera etapas (300). Durante la duración de las mismas, unas válvulas (650, 660, 672) permanecen abiertas, mientras que otras válvulas (649, 660, 671) están cerradas, lo que permite alimentar el aire requerido al cuarto, quinto y sexto reactor (4, 5, 6), evitando la entrada de metano a los mismos. A la salida de dichos reactores, otras válvulas (651, 661, 673) permanecen abiertas y otras válvulas (652, 662, 674) están cerradas, ya que en las terceras etapas (300) todo el gas producto es enviado al ciclo combinado. Asimismo, otras válvulas (655, 665, 677) permanecen cerradas porque durante las terceras etapas (300) no se genera CO₂ y vapor de agua. Otras válvulas (657, 669, 680) están abiertas para permitir el paso del N₂ recomprimido y realimentado a las terceras etapas (300), tomado de la salida del ciclo combinado. Otras válvulas (658, 670, 681) están abiertas para permitir el paso del N₂ recirculado, mientras que otras válvulas (656, 666, 667, 668, 678, 679) permanecen cerradas.

Puede resultar interesante, a efectos de maximizar el rendimiento de generación de electricidad en el ciclo combinado, aumentar la temperatura del gas producto (34) de la tercera etapa (300), para adecuarla a las temperaturas típicas de entrada de las turbinas de gas (1450 °C). La entalpía de combustión de CH₄ con oxígeno es 800 kJ/mol CH₄. En este caso sería necesario añadir al sistema una cantidad adicional de metano a presión (60) de 0.11 kmol/s que se quemaría a la entrada de la turbina con un flujo de aire también a presión de 1.07 kmol/s, tomado de la salida del compresor (201), con el contenido de oxígeno estequiométrico para elevar la corriente resultante (35) que alimenta a la turbina (303) a 1450 °C. Para llevar a cabo esta operación, unas válvulas (613, 614), representadas en la Figura 3 y que corresponden a una línea de metano y de aire, respectivamente, permanecen en todo momento abiertas. No se discute en este ejemplo, por evidentes, los impactos de esta adición de gas combustible en las composiciones del reciclo y de los gases inertes que acompañan al oxígeno que entra al reactor (301) durante la tercera etapa (300).

Es evidente que en la tercera etapa (300) es donde más energía útil se obtiene del sistema, porque es la única etapa donde el nitrógeno caliente a alta presión generado en el reactor (301) se expande y enfría en un ciclo combinado. Sin embargo, en este ejemplo, la tercera etapa debe interrumpirse antes de completar la oxidación del lecho y así dejar suficiente calor sensible para reiniciar un nuevo ciclo con la primera etapa (100). En caso contrario, el lecho de sólidos quedaría completamente oxidado y todos los sólidos del lecho a la temperatura de alimentación de la mezcla de aire y de nitrógeno reciclado (33) (150°C), lo que haría imposible reiniciar un nuevo ciclo con la primera etapa (100) endotérmica.

Por tanto, un balance de calor para definir los requerimientos de calor en la primera etapa (100), permite calcular el punto de transición entre la tercera etapa (300) y la cuarta etapa (400). En la cuarta etapa (400) de este ejemplo, el reactor (401) parte de un estado inicial con el 80% de los sólidos oxidados. Se completa la oxidación del 100% de los sólidos en el reactor (401) usando una mezcla de aire (1.11 kmol/s, corriente 40) y nitrógeno recirculado (54) (3.45 kmol/s,), obteniendo como producto una corriente de nitrógeno (44) de 4.32 kmol/s a 1200 °C (T5) y dejando aguas arriba del frente de reacción un lecho completamente oxidado a 150°C (T4).

Del total de reactores representados en la Figura 3, únicamente un séptimo reactor (7) opera como cuarta etapa (400). Durante la duración de la misma, una válvula (683) permanece abierta, mientras que otra válvula (684) está cerrada, lo que permite alimentar al séptimo reactor (7) aire y no metano. Otra válvula (685) permanece abierta, pero otras válvulas (684, 688) están cerradas porque no se envía N_2 al ciclo combinado ni se genera en la cuarta etapa (400) CO_2 y vapor de agua. Otra válvula (700) permanece abierta para conducir todo el N_2 producido en el séptimo reactor (7) al octavo reactor (8), que opera como quinta etapa (500). Por tanto, otra válvula (689) está cerrada. Otras válvulas (690, 691) permanecen abiertas para permitir el paso de parte del N_2 obtenido en un octavo reactor (8), que se recircula al séptimo reactor (7) para cumplir el balance de materia a la entrada de dicho reactor.

Una vez oxidado completamente el lecho en la cuarta etapa (400), que ha dejado los sólidos a una temperatura T4 (150° C en este ejemplo), el reactor inicia una quinta y última etapa (500) destinada a calentar con el nitrógeno proveniente de la cuarta etapa (400) una parte de los sólidos oxidados del reactor (501) hasta la temperatura de 1200 °C (T1 en Figura 1). Por tanto, el intercambiador de calor (502) no es necesario para este ejemplo, siendo (44) y (50) la misma corriente de gas. En este ejemplo particular, la temperatura T5 se ha hecho coincidir con la temperatura T1 fijada en la primera etapa (100). Por tanto, la corriente (50) se introduce en el reactor oxidado (501) y su calor sensible permite calentar hasta 1200 °C el 45 % del lecho fijo, fracción requerida para llevar a cabo una nueva primera etapa de reducción (100).

Del total de reactores representados en la Figura 3, únicamente el octavo reactor (8) opera como quinta etapa (500). Al ser una etapa dedicada a la transmisión de calor de un gas caliente a un lecho de sólidos, el aporte de metano y aire no es necesario y por tanto, unas válvulas (692, 693) están cerradas. Una válvula (695) permanece abierta, pero las otras válvulas (694, 698) están cerradas porque no se envía N_2 al ciclo combinado ni se genera CO_2 y vapor de agua en la quinta etapa (500). Otra válvula (699) permanece abierta para permitir el paso del N_2 que sale del octavo reactor (8) y que es enviado a otros reactores que están operando en la tercera o cuarta etapa (300, 400). Otra válvula (701) está cerrada y otra válvula (702) abierta, lo que permite alimentar el N_2 obtenido en el séptimo reactor (7) al octavo reactor (8).

Para sincronizar las cinco etapas anteriores, posibilitando un cambio entre las mismas a un mismo tiempo es necesario utilizar un cierto número de reactores idénticos que operan en las distintas fases o etapas del proceso. Cada uno de estos reactores opera en cada etapa un cierto tiempo antes de pasar a la siguiente. En este ejemplo, se ha elegido un tiempo de referencia 5 minutos para llevar a cabo la primera etapa (100) de reducción. La elección de tiempos menores de ciclo lleva a menores volúmenes de reactor, pero también a mayor frecuencia de cambio de cada etapa y a la necesidad de materiales de mayor reactividad para garantizar la existencia de frentes nítidos de reacción. Considerando una alimentación al proceso de 0.63 kmol/s de CH_4 puro y dado el tiempo de ciclo establecido, el balance de materia indica que se requiere para la primera etapa (100) una masa de sólidos ($NiO+Al_2O_3$) aproximada de 100000 kg. Suponiendo que estos sólidos están en forma de pellets con una densidad media de 1700 kg/m³ y un diámetro equivalente de 0.01 m, y considerando una porosidad de lecho de 0.5, se obtiene un volumen de lecho de sólidos de 58 m³. En este ejemplo, por similitud con los reactores de reformado comerciales, se adopta para cada reactor una longitud de 5 m, lo que implica un área transversal de reactor de aproximadamente 10 m². Para este ejemplo, esta área es compatible con la existencia de un único reactor de reducción. Además, puesto que durante la primera etapa (100), a la entrada del reactor (101) se alimentan 2.717 kmol/s (23% en volumen de CH_4), se considera que el gas circula a una velocidad superficial máxima de 1.4 m/s, dando lugar a una caída de presión de solo 0.32 bar a la salida del reactor. .

Fijadas las dimensiones del reactor de la primera etapa (100), falta por definir el número adicional de reactores de las mismas dimensiones que operan en las etapas restantes. En la segunda etapa (200), al reactor (201) se alimentan 7.66 kmol/s (5% en volumen de O₂) también durante 5 minutos. Para limitar la caída de presión de este gas a menos de 1 bar durante esta etapa, se utilizan en este ejemplo el segundo y tercer reactores (2, 3) operando simultáneamente y en condiciones idénticas como reactor (201) en la segunda etapa (200). En estas condiciones el gas pasa a una velocidad superficial máxima de 2.3 m/s, causando una pérdida de carga de 0.85 bar. Del mismo modo, a la tercera etapa (300) se alimentan 12.26 kmol/s (5% en volumen de O₂) durante 5 minutos hasta completar la misma. Para limitar la caída de presión del gas a menos de 1 bar durante esta etapa se consideran tres reactores (4, 5, 6) que operan simultáneamente en condiciones idénticas como reactor (301). En estas condiciones el gas circula a una velocidad superficial máxima de 2.4 m/s, causando una pérdida de carga a la salida de cada reactor de 0.95 bar. Para completar la oxidación de los sólidos en la cuarta etapa (400) se alimentan 4.55 kmol/s (5% en volumen de O₂) durante 5 minutos. Un único reactor, en este caso el séptimo (7) es suficiente en las condiciones de este ejemplo. El gas circula a una velocidad superficial máxima de 2.6 m/s, causando una pérdida de carga de 1.10 bar. Finalmente, los 4.32 kmol/s que salen de la cuarta etapa (400) se alimentan a un único reactor, en este caso el octavo reactor (8), que opera como reactor (501) en la quinta etapa (500). Tras 5 minutos se consigue calentar el 45% de los sólidos del lecho a temperatura máxima (1200 °C), con lo que se alcanzan las condiciones requeridas para iniciar un nuevo ciclo en la primera etapa (100). En la quinta etapa (500) el gas circula a una velocidad superficial máxima de 2.5 m/s, provocando una pérdida de carga a la salida de 1 bar. A la vista de estos resultados, con las suposiciones concretas para este ejemplo, se requiere un número de 8 reactores adiabáticos de 10 m² de área transversal y 5 m de longitud operando en paralelo (Figura 4): 1 en la primera etapa de reducción (100), 2 en la segunda etapa de oxidación parcial (200), 3 en la tercera etapa de oxidación parcial (300), que producen de forma continua gas caliente a presión para el ciclo combinado, 1 en la cuarta etapa (400) culminando su oxidación y 1 en la quinta etapa (500) acondicionando su temperatura para reiniciar el ciclo en la primera etapa (100). La duración de un ciclo completo es de 40 minutos. Evidentemente, este ejemplo es solo una de las muchas posibles formas de ejecutar el procedimiento de invención aplicado a este sistema de reacción Ni/NiO.

Ejemplo 2: Realización preferente del procedimiento de invención utilizando un sólido con baja capacidad de transporte de oxígeno: Fe₂TiO₅/FeTiO₃ (ilmenita).

En este ejemplo se realiza el diseño conceptual del procedimiento cíclico representado en la Figura 2, que tiene como objeto la combustión de un gas combustible (CH₄ puro en este ejemplo) con un óxido con baja capacidad de transporte de oxígeno (ilmenita en este ejemplo).

El ejemplo ilustrativo se ha planteado para la combustión de 10 kg/s (0.63 kmol/s) de CH₄ (10) en una primera etapa (100), llevada a cabo en un reactor adiabático de lecho fijo (101) a 20 bar de presión, en el que se encuentra un sólido cuya composición en tanto por ciento en peso es: 60% de Fe₂TiO₅ y 40% de Al₂O₃. Se ha supuesto para todas las etapas que el gas fluye en flujo de pistón. La entalpía de reducción de Fe₂TiO₅ a FeTiO₃ con CH₄ es de 106.5 kJ/mol CH₄ y la de oxidación de FeTiO₃ a Fe₂TiO₅ con oxígeno es de -454.4 kJ/mol O₂. La ilmenita es un material térmicamente estable, con una temperatura de fusión alta (1365 °C), lo que permite operar con él a muy altas temperaturas sin que se aprecien pérdidas de actividad del sólido o aglomeración. La composición del gas combustible y del sólido oxidado, la estequiometría de la reacción (1 mol de CH₄ reduce 4 moles de Fe₂TiO₅), la fracción de óxido metálico en el lecho y la diferencia entre los pesos moleculares del gas y del sólido, hacen que el frente de reducción (interfase zona rayada/zona blanca en Figura 2) avance hacia la derecha 1.8 veces más rápido que el frente de intercambio gas/sólido (marcado como transición entre T3 y T2 en la Figura 2). El aumento de moles gaseosos en la reacción de reducción de Fe₂TiO₅ con CH₄ hace que el frente de

intercambio gas/sólido marcado como transición entre T1 y T4 avance 1.3 veces más rápido que el marcado como transición T3-T2 y 0.7 veces respecto al frente de reducción. El valor de la entalpía de reducción de Fe_2TiO_5 con metano es moderada ($\Delta H=106.5$ kJ/mol CH_4) y la capacidad de transporte de oxígeno de la ilmenita es baja, por lo que el descenso de temperatura en el frente de reducción es apenas de 55 °C. Además, el Fe_2TiO_5 es un material moderadamente reactivo con CH_4 , que hace que la temperatura inicial de la parte caliente del lecho (T1 en Figura 2) tenga que ser al menos 750 °C para garantizar una alta velocidad de reacción y un frente nítido de reducción. La corriente de entrada (13) del gas combustible se alimenta a 20 bar y 400°C (T3 en Figura 2) tras pasar por el compresor (102) y el intercambiador de calor (103). La recirculación del 67% de la corriente de salida del reactor (101) permite aproximar las velocidades de los frentes de reducción e intercambio de calor gas/sólido de forma que se puede llevar a cabo la reducción completa del Fe_2TiO_5 partiendo de un lecho con un 30% del mismo a 755 °C (T1 en Figura 2) y un 70% a 400°C (T4 en Figura 2). La corriente de entrada (13) del gas combustible contiene 4.46 kmol/s con un contenido en volumen de: 14% de CH_4 , 29% de CO_2 y 57% de H_2O . Para las condiciones de operación de este ejemplo, el salto de temperatura resultante de la reducción de Fe_2TiO_5 con CH_4 es de 55°C, por lo que la temperatura T2 es de 700°C. Una vez completada la reducción del óxido con el gas combustible, el 51% del lecho queda frío a la temperatura T3 del gas de entrada (400°C), y el resto queda a una temperatura T2 de 700°C (T1-55°C).

En la segunda etapa (200), un compresor (201) alimenta un flujo de aire de 5.95 kmol/s (21) a 20 bar y 400 °C (T4 en Figura 2) por el punto de salida de la primera etapa (100), que está a 700 °C (T2), lo que permite conseguir desde un primer momento un frente de oxidación nítido de FeTiO_3 a Fe_2TiO_5 , donde todo el oxígeno alimentado alcanza conversión completa. La moderada exotermicidad de la reacción de oxidación de ilmenita con aire hace que el incremento máximo de temperatura en el frente de reacción con un sólido con la composición indicada en este ejemplo 2 (60% de fase activa) sea próximo a 400 °C. La recirculación (28) de alrededor del 25% de la corriente de salida del reactor (201), permite acelerar el avance del frente de intercambio T5-T4 y acercarlo al frente de oxidación, que va por delante moviéndose 5.3 veces más rápido (ver Figura 2). Al haber menos sólidos entre ambos frentes para disipar el calor generado en la reacción de oxidación, se produce un mayor incremento de temperatura en el frente de reacción (T5-T2), concretamente de 500°C, que hace que para las condiciones iniciales de la segunda etapa (200) se llegue a una temperatura máxima (T5) de 1200 °C (valor límite supuesto en este ejemplo para garantizar que la ilmenita no sufra pérdida de actividad o fenómenos de aglomeración). La corriente mezcla de aire y de nitrógeno reciclado (23) de entrada al reactor (201) resultante es de 7.39 kmol/s, con una composición en volumen de: 17% de O_2 y 83% de N_2 . Durante el transcurso de la segunda etapa (200), a lo largo del reactor (201) se mueve por delante del frente de oxidación un frente de intercambio T3-T2 y por detrás otro frente de intercambio T5-T4, indicado anteriormente. Durante la reacción de oxidación del FeTiO_3 disminuye el número de moles en la fase gaseosa, al consumirse el O_2 alimentado, por lo que el frente de intercambio T3-T2 avanza más lento, concretamente para las condiciones de este ejemplo 0.83 veces la velocidad del frente de intercambio T5-T4. La corriente de salida (24) del reactor (201) corresponde a un flujo de 6.14 kmol/s, de los que un 12% (en volumen) lo hacen a una temperatura de 400°C (T3 en Figura 2), que corresponden al tiempo en el que el primer frente de intercambio T3-T2 aún no ha alcanzado la salida, mientras que el 88% restante lo hace a 700°C (T2), correspondiente al tiempo en el frente de oxidación aún está en el interior del reactor (201). El exceso de calor sensible se extrae en un intercambiador (204) y la corriente resultante (25) se introduce en una soplante (205) para compensar la pérdida de carga en el reactor (201). La corriente de gas no recirculada (27), que corresponde a un flujo de 4.71 kmol/s de nitrógeno a presión, se alimenta a la entrada de otro reactor que opera en ese momento en otra tercera etapa (300). La segunda etapa (200) finaliza cuando el frente de oxidación llega al final del reactor (201), lo que implica que toda la ilmenita presente se ha oxidado a Fe_2TiO_5 . En ese momento el frente de intercambio T5-T4 aún está en el interior del reactor (201), lo que hace que el 53% del lecho quede a 1200 °C (temperatura máxima

de oxidación, T5) y el 47% restante a 400 °C (temperatura del gas de entrada, T4).

En la tercera etapa (300) se introduce nitrógeno a 20 bar de presión y a 400 °C (T4) para extraer gran parte del calor sensible retenido en los sólidos oxidados en la segunda etapa (200) y obtener a la salida un flujo de nitrógeno (34) a presión y a la máxima temperatura de oxidación de 1200 °C (T5 en Figura 2), que se alimenta a una turbina de gas (303) de un ciclo combinado donde se expande y enfría produciendo potencia. Para ello, se alimenta un flujo de 10.05 kmol/s de nitrógeno (33), que es una mezcla de 4.70 kmol/s de la corriente de gas no recirculada (27) en la segunda etapa (200) y de 5.35 kmol/s (corriente 63), que es una parte de los gases de salida del recuperador de calor (304) del ciclo combinado, que han sido recirculados y recomprimidos en un compresor (307) hasta 20 bar. Al igual que en el ejemplo 1, puede resultar interesante, a efectos de maximizar el rendimiento de generación de electricidad en el ciclo combinado, aumentar la temperatura de la corriente de gas (34) de salida de la tercera etapa (300), para adecuarla a las temperaturas típicas de entrada de las turbinas de gas (1450 °C). En este caso sería necesario añadir al sistema un flujo de metano (60) a presión de 0.1 kmol/s que se quemaría a la entrada de la turbina con un flujo de aire también a presión de 0.92 kmol/s (tomado de la salida del compresor (201), con el contenido de oxígeno estequiométrico para elevar la corriente de flujo de nitrógeno (34) a 1450 °C.

Sin embargo, no todo el calor sensible retenido en los sólidos oxidados se puede emplear para la generación de potencia en el ciclo combinado, ya que parte de este calor sensible es necesario para reiniciar un nuevo ciclo con la primera etapa (100). Un balance de calor permite calcular el punto de transición entre la tercera etapa (300) y la cuarta etapa (400). En la cuarta etapa (400) el lecho parte con un 30% del mismo a 1200 °C y el 70% restante a 400° C. Se alimentan al reactor (401) 13.00 kmol/s de nitrógeno (43) a 20 bar y 400 °C, reciclados de la quinta etapa (500) y recomprimidos en la soplante (503), obteniéndose a la salida ese mismo flujo (44) a 1200 °C.

Como la temperatura requerida para arrancar por el lado caliente del reactor (101) de la primera etapa (100) es 755 °C (T1 en Figura 2), el exceso de calor sensible de la corriente de salida (44) de la cuarta etapa (400) se extrae en el intercambiador de calor (502) previamente a ser alimentada al reactor (501) de la quinta etapa (500). La quinta etapa (500) finaliza cuando el 30% de los sólidos que conforman el lecho se han calentado hasta 755 °C, requisito indispensable para comenzar una nueva primera etapa (100) de reducción.

Para sincronizar las cinco etapas anteriores, posibilitando un cambio entre las mismas a un mismo tiempo es necesario utilizar un cierto número de reactores idénticos que operan en las distintas etapas del proceso. En este ejemplo, se ha fijado un tiempo de 5 minutos para llevar a cabo la primera etapa (100) de reducción. Considerando una alimentación al proceso de 0.63 kmol/s de CH₄ puro y dado el tiempo de ciclo establecido, el balance de materia indica que se requiere para la primera etapa (100) una masa de sólidos (Fe₂TiO₅+Al₂O₃) aproximada de 460000 kg. Suponiendo que estos sólidos están en forma de pellets con una densidad media de 1800 kg/m³ y un diámetro equivalente de 0.01 m, y considerando una porosidad de lecho de 0.5, se obtiene un volumen de lecho de sólidos de 250 m³. En este ejemplo, por similitud con los reactores de reformado comerciales, se adopta para cada reactor una longitud de 5 m, lo que implica un área transversal de reactor de aproximadamente 50 m². Para este ejemplo, se considera que esta área es compatible con la existencia de dos reactores de reducción de 25 m² cada uno. Puesto que durante la primera etapa (100), a la entrada del reactor (101) se alimentan 4.46 kmol/s (14% en volumen de CH₄), se considera que el gas circula a una velocidad superficial máxima de 0.4 m/s, dando lugar a una caída de presión de solo 0.03 bar a la salida del reactor. Fijadas las dimensiones de los reactores de la primera etapa (100), falta por definir el número adicional de reactores de las mismas dimensiones que operan en las etapas restantes.

En la segunda etapa (200), al reactor (201) se alimentan 7.39 kmol/s (17% en volumen de O₂) también durante 5 minutos. En estas condiciones, se utilizan dos reactores operando simultáneamente y en condiciones idénticas como reactor (201). El gas pasa a una velocidad superficial máxima de 0.9 m/s, causando una pérdida de carga de 0.15 bar. Del mismo modo, a la
5 tercera etapa (300) se alimentan 10.05 kmol/s de nitrógeno durante 5 minutos hasta completar la misma. Un único reactor opera en esta etapa (300). En las condiciones de este ejemplo el gas circula a una velocidad superficial máxima de 2.4 m/s, causando una pérdida de carga a la salida del reactor de 0.95 bar. Para llevar a cabo la cuarta etapa (400) se alimentan al reactor (401) 13 kmol/s de nitrógeno durante 5 minutos. Un único reactor operando como reactor (401) es
10 suficiente en las condiciones de este ejemplo. El gas circula a una velocidad superficial máxima de 3.1 m/s, causando una pérdida de carga de 1.6 bar. Finalmente, los 13 kmol/s de nitrógeno que salen de la cuarta etapa (400) se alimentan a un único reactor que opera como reactor (501) en la quinta etapa (500). Tras 5 minutos se consigue calentar el 30% de los sólidos del lecho a 755 °C, con lo que se alcanzan las condiciones requeridas para reiniciar un nuevo ciclo en la primera
15 etapa (100). En la quinta etapa (500) el gas circula a una velocidad superficial máxima de 2.1 m/s, provocando una pérdida de carga a la salida de 0.75 bar. A la vista de estos resultados, con las suposiciones concretas para este ejemplo, se requiere un número de 7 reactores adiabáticos de 25 m² de área transversal y 5 m de longitud operando en paralelo (Figura 5): 2 en la primera etapa (100), 2 en la segunda etapa (200) de oxidación, 1 en la tercera etapa (300) de intercambio de
20 calor gas/sólido, que produce de forma continua gas caliente a presión para el ciclo combinado, 1 en la cuarta etapa (400) de intercambio de calor gas/sólido y 1 en la quinta etapa (500) acondicionando su temperatura para reiniciar el ciclo en la primera etapa (100). La duración de un ciclo completo es de 35 minutos. Aunque el número de reactores es menor (siete) que en el Ejemplo 1 (ocho), el volumen total de sólidos requeridos para el proceso empleando ilmenita como
25 transportador de oxígeno es casi el doble que en el caso de emplear óxido de níquel.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado que comprende:
 a) una primera etapa (100) en la que se alimenta el gas combustible (13) a un reactor
 de lecho fijo (101) conteniendo sólidos inicialmente oxidados y con una parte de ellos calientes
 localizada a la entrada de gas combustible (13) a una primera temperatura (T1), donde esta
 primera etapa (100) finaliza con los sólidos completamente reducidos.

caracterizado por que la primera etapa (100) comprende además la alimentación de un reciclo del
 gas (16) producto de la primera etapa (100) junto con el gas combustible (13) alimentado durante la
 primera etapa.

2.- Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado según
 reivindicación 1 caracterizado por que comprende:

a) una segunda etapa (200) de oxidación de los sólidos con una mezcla de aire y
 nitrógeno reciclado (23) que entra por la salida de gases de la primera etapa (100) y dura
 hasta que la corriente de nitrógeno (24) que sale del reactor (201) lo hace a una temperatura
 máxima predeterminada (T5);

b) una tercera etapa (300) en la que se continúa alimentando al reactor (301) nitrógeno
 reciclado o una mezcla de aire y de nitrógeno reciclado (33) si la oxidación de los sólidos no
 ha finalizado y en la que la corriente de nitrógeno (34) que sale del reactor a la temperatura
 máxima predeterminada (T5) se alimenta a la turbina de un ciclo combinado de gas;

c) una cuarta etapa (400) en la que se continúa alimentando al reactor (401) nitrógeno
 reciclado o una mezcla de aire y de nitrógeno reciclado (43) si la oxidación de los sólidos no
 ha finalizado y en la que la corriente de nitrógeno (44) que sale de dicho reactor (401) a la
 temperatura máxima predeterminada (T5) se enfría ligeramente hasta la primera temperatura
 (T1) requerida para los sólidos a alta temperatura en la primera etapa (100);

d) una quinta etapa (500) en la que se alimenta la corriente de nitrógeno (44) a alta
 temperatura que sale de la etapa cuarta (400) al reactor (501) que presenta sólidos fríos y
 completamente oxidados (50) tras la cuarta etapa (400).

3.- Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado según cualquiera
 de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la primera etapa del ciclo (100) comprende
 una etapa de compresión y calentamiento de un gas combustible (10) mediante un compresor (102),
 donde sobre dicho gas ya comprimido y calentado (11) se lleva a cabo un intercambio de calor para
 adecuar la temperatura a la requerida para comenzar la primera etapa (100), obteniéndose una
 corriente (12) a la salida del intercambiador de calor (103), y donde la alimentación del reciclo de
 gas (16) de la corriente de gases a la salida (14) del reactor (101) se lleva a cabo mediante el
 bombeo de dicho reciclo de gas (16) para unirlo a la corriente de combustible (12) a la salida del
 intercambiador (103).

4.- Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado según
 reivindicación 3 caracterizado por que en la segunda etapa (200) se hace uso de aire (20) que es
 comprimido en un compresor (202), para después adecuar su temperatura a la requerida para llevar
 a cabo la segunda etapa (200) mediante un intercambiador de calor (203)

5.- Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado según
 reivindicación 4 caracterizado por que parte de la corriente de salida (24) del reactor (201) se
 recircula y la corriente mezcla de aire y de nitrógeno reciclado (23) llega en todo momento al frente
 de reacción a una temperatura de los sólidos a baja temperatura (T4) en el reactor (201), y se
 calienta súbitamente hasta la temperatura máxima predeterminada (T5) que alcanza la corriente
 mezcla de aire y nitrógeno reciclado en el frente de reacción

- 5 6.- Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado según reivindicación 5 caracterizado por que la corriente de salida (24) del reactor (201) se encuentra a la temperatura inferior del gas en el reactor (T3), que corresponde en este caso con la temperatura inicial de los sólidos situados a la salida del reactor (201) al comienzo de dicha segunda etapa (200).
- 10 7.- Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado según reivindicación 6 caracterizado por que la corriente de nitrógeno producido (34) a alta presión y a la temperatura máxima preestablecida (T5) producida en la tercera etapa (300) se alimenta a la turbina de gas (303) de un ciclo combinado para la generación de potencia.
- 15 8.- Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado según reivindicación 7 caracterizado por que parte (61) de la corriente de nitrógeno de salida (34) del ciclo combinado se recicla y se recomprime en un compresor (307) y se enfría a la temperatura de los sólidos a baja temperatura (T4) del reactor (301).
- 20 9.- Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado según reivindicación 8 caracterizado por que se realimentan a la entrada del reactor (301) sendas corrientes de nitrógeno frío a presión (27 y 53) excedentes de la segunda etapa (200) y de la cuarta etapa (400), respectivamente, que conforman el presente procedimiento.
- 25 10.- Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado según reivindicación 9 caracterizado por que en la cuarta etapa del ciclo (400) se lleva a cabo la oxidación de la parte final de los sólidos reducidos en la primera etapa (100) y no oxidados todavía en la segunda y, tercera etapas (200, 300) mediante la alimentación de una mezcla de una corriente de aire comprimido y enfriado (42) y de una corriente de nitrógeno frío reciclado (54) al reactor (401) que queda completamente oxidado y a la temperatura de sólidos a baja temperatura (T4) al finalizar dicha cuarta etapa (400).
- 30 11.- Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado según reivindicación 10 caracterizado por que en la quinta etapa (500) se calienta parte del lecho de sólidos completamente oxidados y fríos, que inicialmente están a la temperatura de sólidos a baja temperatura (T4) resultante del final de la cuarta etapa (400), para poder después reiniciar un nuevo ciclo con la primera etapa (100).
- 35 12.- Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado según reivindicación 11 caracterizado por que la corriente de nitrógeno (44) que sale del reactor (401) en la cuarta etapa (400), se enfría ligeramente en un intercambiador de calor (502) hasta la primera temperatura (T1) requerida para los sólidos a alta temperatura y se alimenta al reactor (501), donde los sólidos se calientan progresivamente a la primera temperatura (T1) requerida para reiniciar un nuevo ciclo con la primera etapa (100).
- 40 13.- Procedimiento para la combustión de un gas en lecho fijo con un sólido oxidado según reivindicación 12 caracterizado por que la corriente de nitrógeno frío (51) que sale del reactor (501) a la temperatura de sólidos a baja temperatura (T4) se alimenta a un ventilador o soplante (503) y parte de la corriente (52) a la salida del ventilador o soplante (503) se recircula hacia la entrada del reactor (401) como corriente de nitrógeno frío reciclado (54), reactor (401) que está operando en ese momento en la cuarta etapa (400), donde el resto del nitrógeno no reciclado (53) a la cuarta etapa (400), se alimenta al reactor (301), que está operando en ese momento en la tercera etapa (300).
- 50

5 14.- Instalación que hace uso del procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones 2-13 caracterizado por que comprende al menos ocho reactores adiabáticos de lecho fijo operados simultáneamente pero en distintas fases de las cinco etapas descritas anteriormente cuando se usan sólidos con alta capacidad de transporte de oxígeno, entre los que se encuentran los de un sistema NiO/Ni.

10 15.- Instalación que hace uso del procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones 2-13 caracterizado por que comprende al menos cinco reactores adiabáticos de lecho fijo operados simultáneamente en las cinco etapas del procedimiento descritas anteriormente cuando se usan sólidos con baja capacidad de transporte de oxígeno, entre los que se encuentra el sistema $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{FeTiO}_3$ (ilmenita).

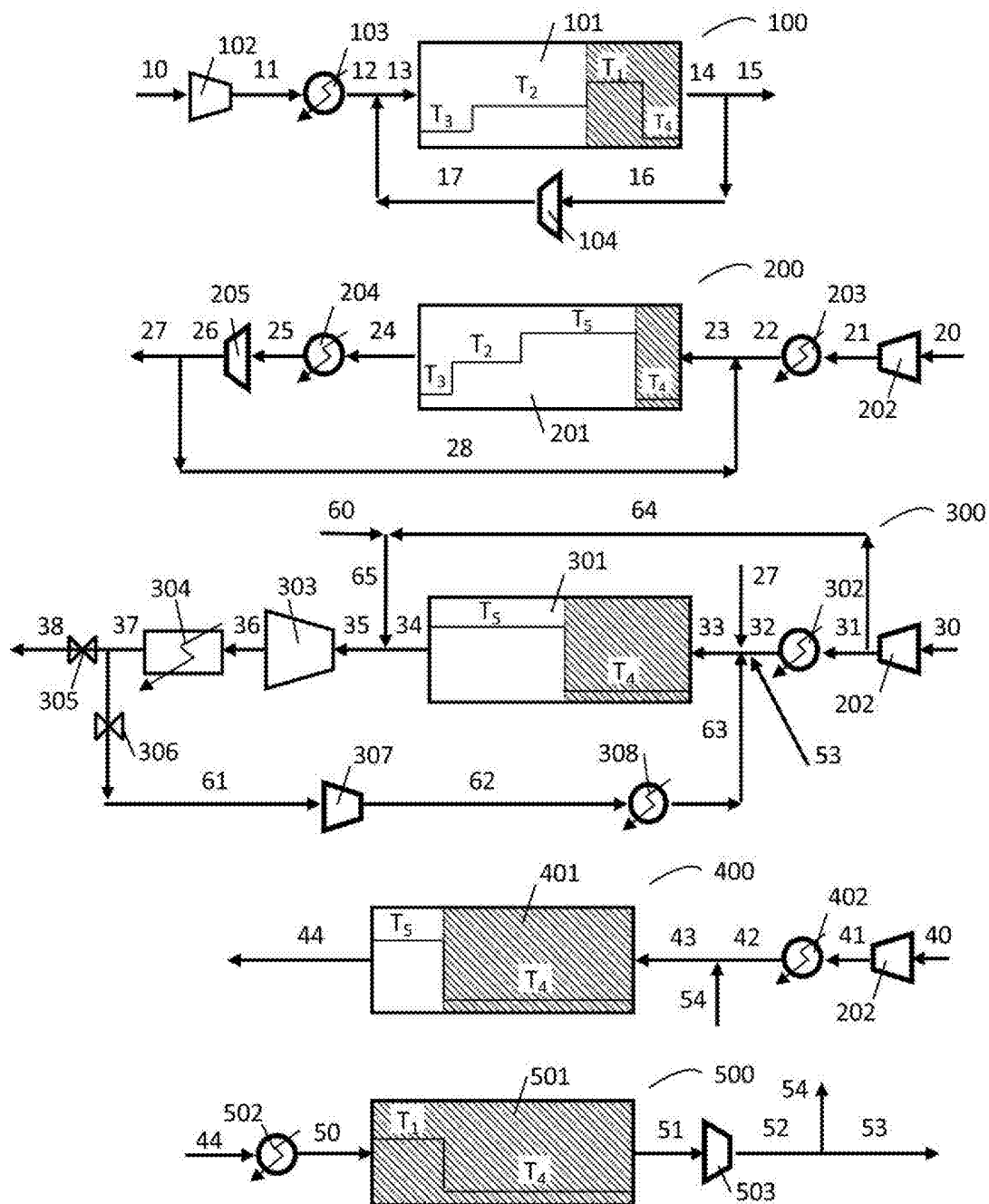


FIG. 1

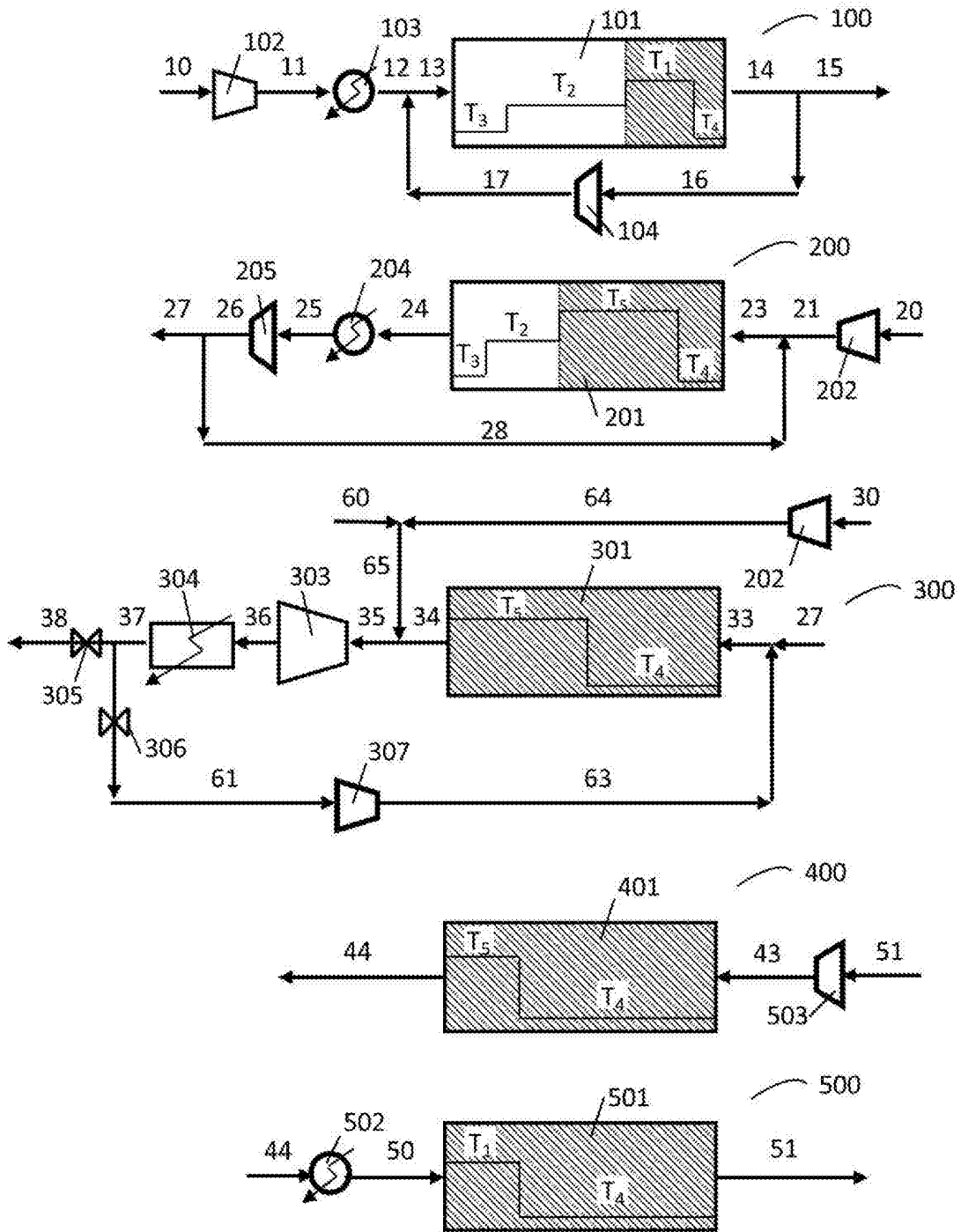


FIG. 2

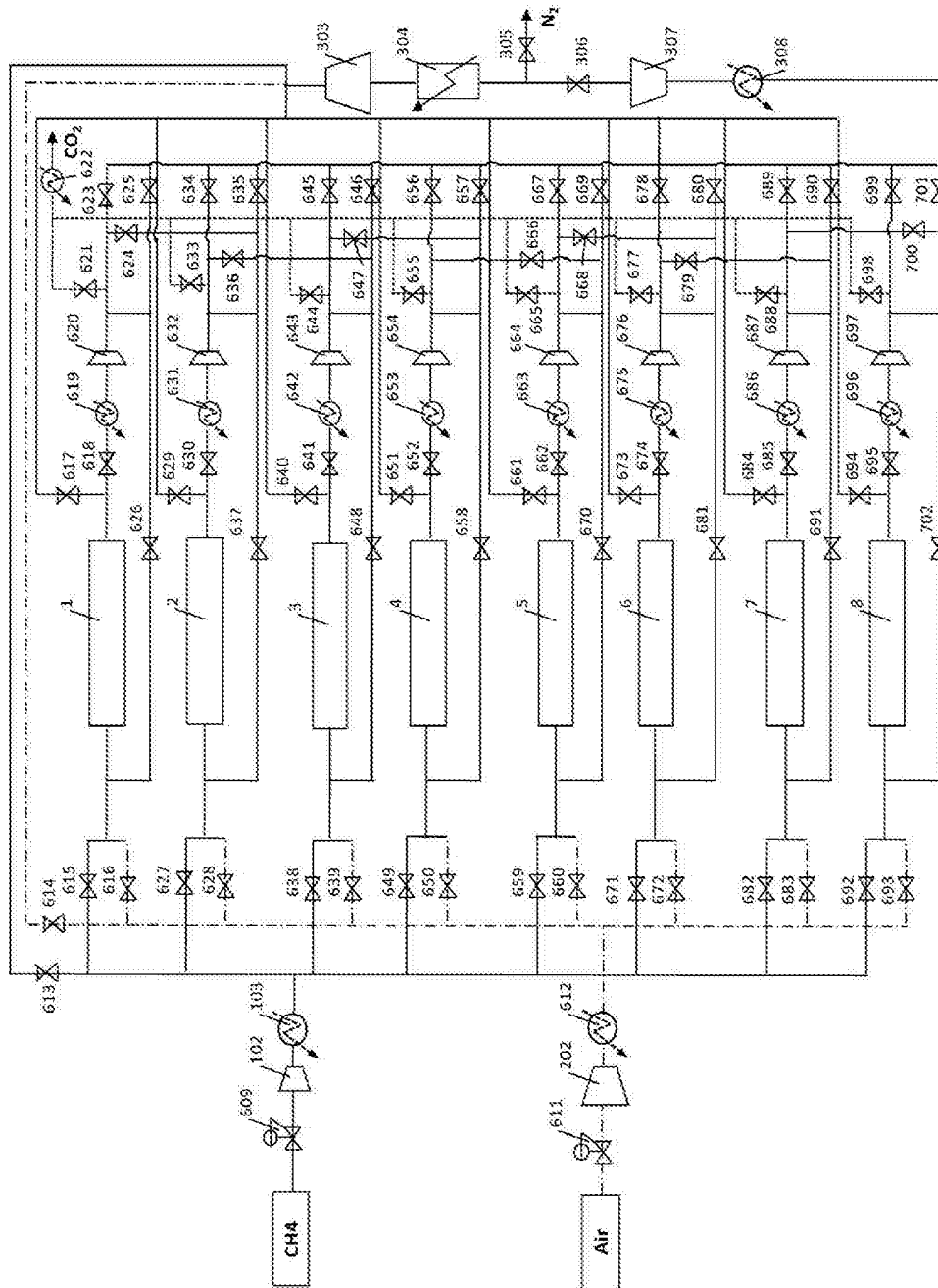


FIG. 3

1	100	200	300		400	500
2	500	100	200	300		400
3	400	500	100	200	300	
4	300	400	500	100	200	300
5	300		400	500	100	200
6	300		400	500	100	200
7	200	300		400	500	100
8	200		300		400	500

FIG. 4

1	100	200	300	400	500
2	500	100	200	300	400
3	400	500	100	200	300
4	300	400	500	100	200
5	200	300	400	500	100
6	200	300	400	500	100
7	100	200	300	400	500

FIG. 5