

19



REGISTRO DE LA
PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

11 N.º de publicación: **ES 2 000 543**

21 Número de solicitud: **8600471**

51 Int. Cl.ª: **F23C 9/00**

F23C 9/06

12

PATENTE DE INVENCION

A6

22 Fecha de presentación: **27.07.86**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **01.03.88**

46 Fecha de publicación del folleto de patente:
01.03.88

73 Titular/es: **Schick, Josef Hubert**
Haus Nr. 18, D-5203 Much-Feld DE

72 Inventor/es: **Schick, Josef Hubert**

74 Agente: **Elzaburu Marquez, Alberto**

54 Título: **Procedimiento para generar energía calorífica a partir de combustible hidrocarbonado**

57 Resumen:

El procedimiento descrito quema un hidrocarburo, tal como metano, por vía oxidante, generando energía calorífica. A este fin, el hidrocarburo no se conduce directamente a una etapa de reacción de combustión, sino a una etapa de reacción de desdoblamiento y a continuación, eventualmente, a una etapa de reacción catalítica. En la etapa de reacción de desdoblamiento se hace reaccionar el hidrocarburo con dióxido de carbono proveniente de la etapa de reacción de catalizador para dar gas de síntesis. Este se quema en parte en la etapa de reacción de combustión con un oxidante, tal como el aire. El gas de síntesis se convierte en otra parte, en la etapa de reacción catalítica, en un compuesto de carbono oxigenado. Este se retira del proceso en circuito cerrado para aprovecharlo por separado.

DESCRIPCION

El invento se refiere a un procedimiento para generar energía calorífica a partir de combustibles hidrocarbonados utilizando la conversión oxidante denominada en general combustión.

El vapor de agua, denominado abreviadamente "vapor", es el portador de energía secundario más utilizado y, por tanto, necesario en cantidad relativamente grande tanto para la conversión en energía eléctrica como también para la generación de calor. Como es sabido, el vapor se genera en medida preponderante mediante la reacción de conversión oxidante, denominada combustión, de combustibles fósiles con oxígeno, casi siempre en forma de aire, generándose, por ejemplo, mediante centrales de calefacción y centrales de fuerza y calefacción para fines de calefacción de complejos de edificios particularmente grandes, tales como edificios de oficinas, y también para hogares privados y otras aplicaciones más.

En la combustión usual de combustibles fósiles se oxida el carbono contenido en ellos con oxígeno del aire para dar CO_2 (o CO), y es usual que el dióxido de carbono gaseoso producido (gas de humo) se entregue simplemente a la atmósfera. De este modo, se pierde la valiosa materia prima constituida por carbono para la obtención adicional de energía. Además, al quemar combustibles fósiles - según la naturaleza del combustible empleado - se entregan a la atmósfera importantes subproductos, tales como compuestos sulfurados, óxidos de nitrógeno y plomo. Aparte de que las reservas de carbono de nuestra tierra son limitadas y debido al manejo hasta ahora de los gases de escape de óxido de carbono se desperdicia prácticamente el carbono, existe el peligro, a consecuencia de la contaminación de la atmósfera, de que si se conserva esta forma de proceder, nuestro medio ambiente resultará completamente destruido en un tiempo no lejano. A esto se añade el hecho de que las centrales de calefacción deberán estar situadas lo más cerca posible del área de emplazamiento de los consumidores para evitar pérdidas de la red originadas por transportes demasiados largos. Sin embargo, esto presupone que en los procedimientos practicados en las centrales de calefacción para la obtención de energía no se produzcan en lo posible sustancias residuales contaminantes del medio ambiente. Este problema no se ha resuelto satisfactoriamente hasta ahora.

Como estado de la técnica anterior al invento, cabría citar la patente alemana DE-A-2.618.961, que concierne a un motor de combustión alimentado con un compuesto hidrocarbonado, por ejemplo un alcohol. La particularidad del motor de combustión reside en un denominado dispositivo reformador del carburante que convierte el compuesto hidrocarbonado en un carburante gaseoso que contiene, como componente combustible, al menos hidrógeno gaseoso o monóxido de carbono. En el dispositivo reformador se oxida el compuesto hidrocarbonado, por ejemplo con aire o con oxígeno. El hidrógeno gaseoso obtenido en el dispositivo reformador se mezcla con aire en un denomi-

nado dispositivo preparador y se alimenta como mezcla combustible a los cilindros del motor de combustión. Por tanto, en este motor de combustión el combustible no se alimenta inmediatamente a los cilindros, sino que primero se le reforma químicamente y a continuación se le prepara para su utilización final. De este modo, se pretende reducir la expulsión de óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos sin quemar en comparación con los motores convencionales. Ahora bien, esta patente anterior no se plantea ni tampoco alcanza el objetivo del presente invento de suprimir por completo la expulsión de carbono.

Asimismo, cabría mencionar la patente alemana DE-A-1.645.851, que concierne a un procedimiento para producir gas de síntesis de metanol a partir de metano, siendo esta síntesis solamente una única etapa del procedimiento cubierto por el presente invento. Por tanto, la patente citada no afecta a la novedad y altura inventiva del procedimiento desarrollado conforme al presente invento.

Frente a esto, el problema del presente invento consiste en generar vapor como portador de calor y, por tanto, calor y corriente eléctrica de modo que no se origine en este caso pérdida alguna de carbono y no se entreguen sustancias contaminantes al medio ambiente.

Para resolver este problema, el invento parte de la generación conocida de energía calorífica a partir de combustible hidrocarbonado utilizando la combustión oxidante y prevé las particularidades indicadas en la cláusula caracterizante de la reivindicación 1. En las reivindicaciones subordinadas se indican perfeccionamientos ventajosos y provechosos.

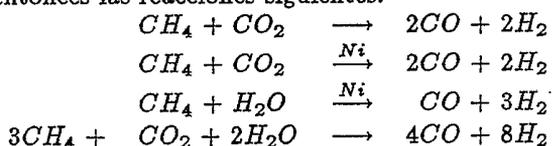
El procedimiento de acuerdo con el invento admite una alta rentabilidad. Los productos de combustión que contienen carbono se conducen en circuito cerrado de modo que se aprovechan plenamente como combustibles secundarios reutilizables y/o materias primas químicas. El procedimiento hace posible así un reciclado completo del carbono y evita la descarga de gases de humo a la atmósfera. No se producen sustancias residuales de ninguna clase contaminantes del medio ambiente, de modo que el procedimiento puede explotarse en proximidad inmediata de áreas habitadas y, por tanto, puede trabajar a un coste favorable cerca del área de consumo con el fin de obtener energía calorífica.

Como combustibles de partida empleados en el procedimiento de acuerdo con el invento, los cuales se denominan a continuación "combustible primario", pueden servir cualesquiera compuestos hidrocarbonados conocidos que actúen con efecto reductor, así como sus mezclas. Así, por ejemplo, pueden emplearse como combustible primario metano, gas natural, gas de carbón, gas de desdoblamiento, gas de síntesis, gas ciudad, gas de coquería y productos del petróleo, tales como nafteno y similares, y también gases de escape de procesos químicos que contengan sustancias hidrocarbonadas reductoras. Se utiliza preferiblemente el metano. Otros gases o mezclas gaseosas a utilizar pueden someterse también primeramente, en

caso deseado, a una metanización y el producto metanizado puede emplearse como combustible primario en el procedimiento de acuerdo con el invento. Los combustibles primarios se emplean convenientemente en forma gaseosa en el procedimiento de acuerdo con el invento. Por tanto, cuando se utilizan, por ejemplo, hidrocarburos superiores, tales como parafinas o petróleo, olefinas o naftenos, es ventajoso que éstos se lleven al estado gaseoso antes de su introducción en el procedimiento.

Se sobrentiende que se puede partir también de cualesquiera combustibles fósiles sólidos como materia prima, tales como, por ejemplo, lignito, hulla o similares. Sin embargo, éstos se transforman primero en sustancias hidrocarbonadas gaseosas de efecto reductor según una de las reacciones de gasificación conocidas (reacciones de formación de metano).

En la etapa de reacción de desdoblamiento del procedimiento de acuerdo con el invento se convierte en gas de síntesis el combustible primario junto con el óxido de carbono gaseoso que proviene de la etapa de reacción de combustión del procedimiento de acuerdo con el invento. Siempre que en este caso se produzca también CO_2 , éste se separa por lavado de la mezcla gaseosa y se introduce nuevamente en circuito cerrado en la etapa de reacción de desdoblamiento o - en caso deseado - se añade en la etapa de reacción catalítica pospuesta. En la etapa de reacción de desdoblamiento se desdoblan metano y ácido carbónico en sustancialmente monóxido de carbono e hidrógeno. En esta reacción de desdoblamiento se pueden convertir térmicamente el combustible primario y el óxido de carbono gaseoso, conduciéndose la reacción en forma endotérmica o autotérmica o convenientemente en forma catalítica. En la conversión catalítica se utiliza ventajosamente un catalizador que contiene níquel o un catalizador que contiene magnesio. Se pueden desarrollar entonces las reacciones siguientes:



La conducción de la reacción en la etapa de reacción de desdoblamiento y la composición del gas de síntesis resultante se pueden controlar con una cierta amplitud de variación.

Así, por ejemplo, la composición del óxido de carbono gaseoso alimentado a combustible primario puede variarse mediante los oxidantes que han de alimentarse a la etapa de reacción de combustión. Cuando se utiliza oxígeno gaseoso puro como oxidante en la etapa de reacción de combustión, lo cual puede ser ventajoso, se obtiene como gas de escape de la etapa de reacción de combustión óxido de carbono gaseoso exento de nitrógeno. Este contiene ciertamente una determinada cantidad de vapor de agua. Esto no perturba en la etapa de reacción de desdoblamiento, tal como lo muestran las fórmulas de reacción química anteriores. Por

tanto, es posible en este caso que el gas de escape de la etapa de reacción de combustión se conduzca a la etapa de reacción de desdoblamiento sin tratamiento adicional, tal como refrigeración o depuración. Sin embargo, se manifiesta casi siempre como energéticamente más favorable que el gas de escape retirado de la etapa de reacción de combustión se someta primero a una refrigeración y se separe entonces por completo en amplio grado la porción de agua contenida en él. Esto tiene la ventaja de que se puede utilizar como refrigerante para el gas de escape el combustible primario antes de su introducción en la etapa de reacción de desdoblamiento y éste puede precalentarse ventajosamente. El agua separada del gas de escape en esta etapa de refrigeración se alimenta, por ejemplo, a la reserva de agua que absorbe el calor que se libera en la etapa de reacción de combustión en forma de vapor de agua como portador de calor.

La relación $CO:H_2$ del gas de síntesis formado en la etapa de reacción de desdoblamiento puede ser diferente. Esta relación se adapta al producto carbonado oxigenado buscado en la etapa de reacción catalítica subsiguiente. Si, por ejemplo, se debe obtener alcohol, por ejemplo metanol, en la etapa de reacción catalítica como producto carbonado oxigenado, llamado en lo que sigue "combustible secundario", el gas de síntesis de la etapa de reacción de desdoblamiento se ajusta convenientemente a una relación $CO:H_2$ de 1:2, ventajosamente 1:2,2. Si, por ejemplo, se deben formar compuestos de aceite isobutílico como combustible secundario de la etapa de reacción catalítica, el gas de síntesis en la etapa de reacción de desdoblamiento se ajusta con un contenido de CO correspondientemente más alto.

Para regular la relación $CO:H_2$ se puede introducir además hidrógeno en la etapa de reacción de desdoblamiento. Se pueden trabajar también con vapor en la etapa de reacción de desdoblamiento para evitar la formación de hollín.

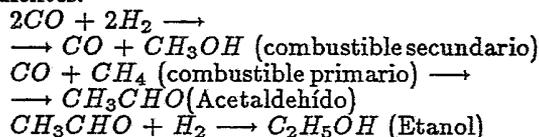
Cuando el gas de síntesis con alta temperatura abandona la etapa de reacción de desdoblamiento, éste puede conducirse a través de una instalación de expansión para aprovechar la entalpía residual antes de que se alimente a la etapa de reacción catalítica.

La naturaleza del combustible secundario que se forma en la etapa de reacción catalítica se determina de un caso a otro según la demanda de materia prima química como sustancia producto. Es conveniente que en el procedimiento de acuerdo con el invento se retire del proceso en circuito una parte del combustible secundario para su utilización directa (sustancia producto) como materia prima química y sólo la parte restante del combustible secundario procedente de la etapa de reacción catalítica se conduzca a la etapa de reacción de combustión. Es ventajoso que se retire del proceso en circuito de acuerdo con el invento como sustancia producto y se utilice directamente como materia prima química una cantidad tal de combustible secundario que sea aproximadamente equivalente a la cantidad del combustible primario nuevo alimentado a la etapa de reacción de desdo-

blamiento. Esto tiene la ventaja de que permanece aproximadamente igual la cantidad de compuesto de carbono que se conduce en circuito cerrado. La cantidad de carbono conducida en circuito cerrado permanece constante.

En el procedimiento de acuerdo con el invento es posible también que el gas de síntesis de la etapa de reacción de desdoblamiento sea conducido sólo en parte a la etapa de reacción catalítica y que en otra parte sea introducido directamente en la etapa de reacción de combustión. El gas de síntesis procedente de la etapa de reacción de desdoblamiento se puede conducir discrecionalmente en una parte a la etapa de reacción catalítica y en otra parte a una etapa de conversión yuxtapuesta. Esto es recomendable cuando deban obtenerse materias primas como subproductos.

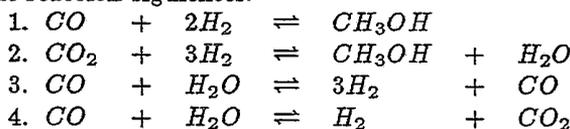
El gas de síntesis retirado de la etapa de reacción de desdoblamiento se puede hacer reaccionar con sustancias retiradas en otro lugar del proceso en circuito. Como ejemplo cabe citar un compuesto de carbono oxigenado tomado de la etapa de reacción catalítica. Este último puede hacerse reaccionar también con el monóxido de carbono tomado del gas de síntesis. En este caso, se obtienen en la industria química materias primas químicas tan importantes como acetaldehído y etanol como subproductos del procedimiento según el invento de conformidad con las reacciones teóricas siguientes:



En la etapa de reacción catalítica el gas de síntesis se convierte convenientemente por vía exotérmica en presencia de un catalizador que contiene cobre. La reacción se desarrolla entonces teóricamente según la ecuación siguiente:



Cuando el gas de síntesis retirado de la etapa de reacción de desdoblamiento tiene una relación de $CO : H_2$ superior a 1:2, es recomendable conducir además hidrógeno a la etapa de reacción catalítica. Cuando, para evitar la formación de ceras y la formación de hidrocarburos superiores, es necesaria la presencia de CH_4 , éste, derivado de la tubería de entrada para el combustible primario, puede introducirse además en la etapa de reacción catalítica. Resultan en la práctica los mecanismos de reacción siguientes:



La reacción de equilibrio en favor de la formación de metano depende del índice de estequiometría:

$$(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$$

Esta relación viene determinada por la relación CH_4/CO_2 a la entrada en la etapa de reacción de desdoblamiento.

El calor que se libera en una reacción exotérmica en la etapa de reacción catalítica, puede recuperarse ventajosamente mediante vapor como portador de calor y utilizarse según se desee.

En la etapa de reacción de combustión se quema el combustible secundario por medio del oxidante alimentado a esta etapa de reacción de combustión, preferiblemente oxígeno puro o bien aire. La energía calorífica entonces recuperada se evacua hacia el consumidor de energía con vapor de agua como portador de calor. El gas de escape, refrigerado o sin refrigerar, se conduce de nuevo a la etapa de reacción de desdoblamiento junto con el combustible primario de nueva aportación y se sigue utilizando allí tal como antes se ha descrito.

Si se utiliza aire como oxidante en la etapa de reacción de combustión, es conveniente que, antes de reunir el gas de escape con el combustible primario de nueva aportación, se separen del gas de escape los componentes exentos de carbono. El oxígeno separado entonces puede descargarse en la atmósfera. En este caso, no se pierde combustible y no se ensucia la atmósfera. Este nitrógeno constituye prácticamente el único producto de desecho del proceso en circuito de acuerdo con el invento.

Este nitrógeno se produce en forma relativamente pura. Por este motivo, es posible utilizarlo con provecho. Por ejemplo, sirve de refrigerante o gas inerte en caso de que esto sea económicamente razonable en función de las condiciones del lugar de emplazamiento.

La separación de componentes carbonados y exentos de carbono en el gas de escape de la etapa de reacción de combustión se realiza ventajosamente en una etapa de descomposición de gas que se coloca detrás de la etapa de reacción de combustión. En esta etapa de descomposición de gas se puede descomponer el gas, por ejemplo, por medio de un procedimiento de presión y temperatura, un líquido de lavado, un procedimiento combinado de presión, temperatura y lavado, también por medio de una membrana semipermeable o por medio de un procedimiento de difusión de gas extraño.

El invento se explica a continuación con más detalle con ayuda del ejemplo de los organigramas representados esquemáticamente en el dibujo. En el dibujo es:

La figura 1, un organigrama con la representación del desarrollo básico del procedimiento,

La figura 2, un organigrama con la representación de un desarrollo de procedimiento con etapas adicionales,

La figura 3, un organigrama con la representación de un desarrollo modificado del procedimiento,

La figura 4, un organigrama con la representación de otro desarrollo modificado del procedimiento,

La figura 5, un organigrama con la representación de otro desarrollo modificado del procedimiento,

La figura 6, un organigrama con la representación de otro desarrollo modificado del procedimiento con etapas de reacción adicionales para ob-

tener sustancias producto,

La figura 7, un organigrama con la representación de un desarrollo de procedimiento en el que se introduce metano como combustible primario,

La figura 8, un organigrama con la representación de un desarrollo de procedimiento semejante al de la figura 7, en el que se quema el gas de síntesis con aire,

La figura 9, un organigrama con la representación de un desarrollo de procedimiento en el que se utilizan metano e hidrógeno como combustible primario,

La figura 10, un organigrama con la representación de otro desarrollo modificado del procedimiento, y

La figura 11, un organigrama con la representación de un desarrollo de procedimiento en el que se trabaja sin etapa de reacción catalítica.

En todas las formas de ejecución se introduce en el proceso en circuito CH_4 como combustible primario a través de una tubería 2.

Según la representación de la figura 1, el combustible primario se introduce directamente a través de la tubería 2 en la etapa de reacción de desdoblamiento 17, a la que llegan al mismo tiempo por la tubería 3 los óxidos de carbono gaseosos que afluyen desde la etapa de reacción de combustión 11 a través de la tubería 9. En el reactor 17 el combustible primario y el óxido de carbono gaseoso se desdoblan en monóxido de carbono e hidrógeno. El gas de síntesis entonces formado se conduce por la tubería 4 a la etapa de reacción catalítica 18 y se transforma en ésta en el combustible secundario CH_3OH . Esta reacción discurre de forma exotérmica. El calor que entonces se libera se puede recuperar por vía isotérmica contra agua hirviendo. Esta energía calorífica está disponible como vapor.

El gas de síntesis sale de la etapa de reacción de desdoblamiento con una alta proporción de vapor y el llamado gas de circuito cerrado CO_2 . La temperatura es de $860^\circ C$. La presión es de 15 bares. Se aprovecha el alto contenido de energía de esta mezcla de gas y vapor. A este fin, esta mezcla se alimenta a una caldera de recuperación de calor. En ésta se genera la cantidad de vapor que es necesaria para el proceso de desdoblamiento en el reactor 17, esto es, en el reformador primario. La mezcla de gas y vapor sale del sistema de recuperación de calor con una temperatura de aproximadamente $250^\circ C$ y una presión de 14,5 bares y sigue poseyendo así una alta energía. Esta se aprovecha también. La mezcla de vapor y gas se conduce a una turbina de expansión. Esta acciona un grupo compresor. Este comprime 1) el gas de síntesis que sale del lavado de CO_2 para la síntesis de metanol subsiguiente, 2) el CO_2 de circuito cerrado y 3) los gases ($CH_4 + CO_2$) que han de alimentarse a través de las tuberías 2 y 3 y que han de desdoblarse.

La temperatura de salida de la mezcla de gas y vapor depende de la potencia total del compresor de una instalación. En principio, se puede aprovechar la energía de la mezcla de gas y vapor a la entrada de la turbina de expansión hasta la con-

densación de la porción de vapor de agua contenida en la mezcla de gas y vapor. En este caso, la turbina de accionamiento es una llamada turbina de condensación, y cuando se necesita solamente poca energía a causa de las relaciones cuantitativas de los gases a comprimir, la energía sobrante se puede aprovechar para una generación adicional de vapor en el sistema de recuperación de calor.

El combustible secundario, esto es, el CH_3OH , se conduce por la tubería 6 a la caldera para la etapa de reacción de combustión 11. En esta caldera se quema dicho combustible con el oxidante añadido por la tubería 7. La energía calorífica que entonces se libera se recupera con vapor de agua como portador de calor junto con el agua enviada por la tubería 8 y queda disponible para cualquier utilización adicional que se desee.

En la forma de ejecución representada en la figura 2 se introduce aire en la etapa de reacción de combustión 11 como oxidante a través de la tubería 7. El gas de escape retirado de ella por la tubería 9 se refrigera primero previamente en un refrigerador 12. Como refrigerante sirve el combustible primario introducido por la tubería 2. Este es así precalentado y alimentado en el estado precalentado al reactor 17, esto es, a la etapa de reacción de desdoblamiento. El gas de escape refrigerado en el refrigerador 12 es transportado por la tubería 9a, comprimido en un compresor 13 y alimentado desde éste a una columna 14 a través de la tubería 9b. En esta columna los componentes gaseosos carbonados son separados de los componentes gaseosos nitrogenados. En la cabeza de la columna 14 se retira nitrógeno a través de la tubería 10a, el cual se expande en la instalación de expansión 16, por ejemplo una turbina de expansión, y luego se entrega a la atmósfera por la tubería 10 o bien puede retirarse para otra utilización adicional. El óxido de carbono gaseoso exento de nitrógeno se alimenta desde la columna 14 a un evaporador 15 a través de la tubería 9c. Dicho óxido llega desde allí al reactor 17 a través de la tubería 3. El gas de síntesis formado en la etapa de reacción de desdoblamiento en el reactor 17 se conduce por la tubería 4 a la etapa de reacción catalítica 18. El metanol formado en ésta se retira en parte por la tubería 5 como metanol producto, esto es, como materia prima química para una conversión separada. El metanol se alimenta en parte como combustible secundario a través de la tubería 6 a la etapa de reacción de combustión en la caldera 11 y se quema en ésta. La energía de combustión obtenida se evacua entonces de nuevo junto con el vapor de agua como portador de calor alimentado a través de la tubería 8 para darle a dicha energía la utilización que se desee. En caso deseado, el metanol producto retirado de la etapa de reacción catalítica a través de la tubería 5, el cual posee un cierto contenido de calor a consecuencia de la reacción exotérmica en la etapa de reacción catalítica 18, puede servir como medio de caldeo para la etapa de expansión en el evaporador 15 antes de que sea retirado del proceso en circuito como materia prima química para cualquier otra utilización que se desee.

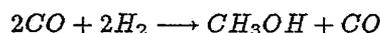
La forma de ejecución representada en la figura 3 es una variante del procedimiento según la figura 1. El gas de escape que se retira de la etapa de reacción de combustión 11 a través de la tubería 9 es alimentado primero a un refrigerador 12 y es enfriado en éste previamente antes de que sea alimentado por la tubería 3 a la etapa de reacción de desdoblamiento en el reactor 17. Como refrigerante en el refrigerador 12 sirve el combustible primario que se introduce en el proceso en circuito a través de la tubería 2 y que, precalentado de esta manera, se alimenta también al reactor 17. El agua que se separa durante la refrigeración y que está contenida en el gas de escape se retira del refrigerador 12 a través de la tubería 29. Este agua puede añadirse al agua conducida como portador de calor en la tubería 8 a través de la caldera de reacción de combustión 11. La conducción del procedimiento entre la etapa de reacción de desdoblamiento 17, la etapa de reacción catalítica 18 y la etapa de reacción de combustión 11 es en esta forma de ejecución la misma que se ha descrito previamente en relación con la figura 2. La diferencia consiste en que el oxidante introducido en la etapa de reacción de combustión 11 a través de la tubería 7 es oxígeno puro que se obtiene del aire introducido por la tubería 27 en una instalación de descomposición de aire antepuesta 26. En este caso es también el nitrógeno nuevamente el único producto de desecho que resulta junto con el agua de condensación del refrigerador 12. De todos modos, en esta forma de conducir el procedimiento el nitrógeno es retirado de la instalación de descomposición de aire 26 a través de la tubería 28. El nitrógeno puede tratarse o utilizarse como se ha descrito antes en relación con la figura 2.

La figura 4 muestra otra forma de ejecución. La conducción del procedimiento respecto de la etapa de reacción de combustión 11, el tratamiento del gas de escape que sale de ella y la carga de la etapa de reacción de desdoblamiento 17 son como se han descrito en relación con la figura 3. Es diferente el hecho de que el gas de síntesis retirado de la etapa de reacción de desdoblamiento 17 a través de la tubería 4 se divide antes de su introducción en la etapa de reacción catalítica 18. Una parte se conduce a través de la tubería 4a a la etapa de reacción catalítica 18 y se convierte allí, como se ha descrito, en el compuesto de carbono oxigenado CH_3OH , que se recupera como metanol producto a través de la tubería 5. La otra parte del gas de síntesis se introduce directamente como combustible secundario en la etapa de reacción de combustión 11 a través de la tubería 4b y se quema allí. La recuperación de la energía se efectúa a través del portador de calor conducido en la tubería 8.

La forma de ejecución según la figura 5 se asemeja a la conducción del procedimiento descrita en relación con la figura 2. Sin embargo, en esta forma de ejecución están presentes dos refrigeradores 12a y 12b entre la etapa de reacción de combustión 11 y la etapa de descomposición de gas, que está constituida por el compresor 13, la columna 14 y las instalaciones de expansión 15 y 16.

En el refrigerador 12a se refrigera previamente el gas de escape en una primera etapa de refrigeración. Como refrigerante se envía aire a través de la tubería 7, el cual continúa transportándose en la tubería de alimentación 6 en la que se aporta el combustible secundario. Por tanto, en este caso tiene lugar ya antes de la entrada en la etapa de reacción de combustión 11 una mezcla del oxidante constituido por aire con el combustible secundario. Esto repercute ventajosamente sobre el rendimiento de la reacción de combustión. El gas de escape previamente refrigerado en el primer refrigerador 12a se alimenta a través de la tubería 9d al segundo refrigerador 12b. En éste se refrigera dicho gas con el combustible primario como refrigerante enviado por la tubería 2. La conducción del procedimiento y el tratamiento ulterior del gas de escape tienen lugar desde allí de la misma manera que se ha descrito en relación con la figura 2. El agua condensada es retirada del refrigerador 12b a través de la tubería 29 y es sacada del proceso en circuito parcialmente en 30. Esto se realiza en parte a través de la tubería 31. El agua es alimentada desde ésta a la tubería 8 como portador de calor para la absorción de energía.

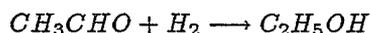
La figura 6 muestra en su representación de línea continua la conducción del procedimiento según la figura 2. En línea de trazos se muestra una variante para la recuperación de sustancias producto adicionales utilizables como materias primas químicas. En esta forma de ejecución se alimenta a la etapa de reacción catalítica 18 a través de la tubería 4 solamente una parte del gas de síntesis formado en el reactor 17. Otra parte se conduce por la tubería 23 a un reactor de conversión yuxtapuesto 21. En éste se convierte el gas de síntesis según la ecuación



El CO se toma del reactor de conversión 21 y se alimenta a través de la tubería 24 a otro reactor de conversión 19. Se introduce en éste metano derivado de la tubería 2 a través de una tubería 2a. En el reactor de conversión 19 se obtiene acetaldehído según la ecuación



Este acetaldehído se transfiere a través de una tubería 25 a otra etapa de conversión, esto es, a un reactor catalítico 20. En éste se reduce el acetaldehído a etanol con el hidrógeno añadido a través de la tubería de alimentación 32, según la fórmula de reacción



Este alcohol se extrae como etanol producto a través de la tubería 22. El CH_3OH formado en el reactor de conversión 21 se alimenta como combustible secundario adicional desde el reactor 21 a la tubería 6 a través de la tubería 6a. Este combustible llega por este camino a la etapa de reacción de combustión 11 junto con combustible secundario

proveniente de la etapa de reacción catalítica 18. En esta forma de ejecución se obtienen metanol producto y etanol producto además de la energía calorífica retirada a través del portador de calor 8 y el nitrógeno retirado de la tubería 10 ó 28, así como el agua retirada de la tubería 29 ó 30. El metanol producto se retira a través de la tubería 5 y el etanol producto a través de la tubería 22. Se puede extraer discrecionalmente también acetaldehído del reactor de conversión 19 en calidad de producto reutilizable.

En la figura 7 se ilustra un ejemplo de ejecución especial. Se introduce metano como combustible primario en el proceso en circuito cerrado y se mezcla el metano en el mezclador con el óxido de carbono gaseoso proveniente de la etapa de reacción de combustión en la caldera 11. La mezcla se comprime en el compresor y se convierte en gas de síntesis en la etapa de reacción de desdoblamiento. El gas de síntesis sale de la etapa de reacción de desdoblamiento con una alta proporción de vapor y el llamado gas de circuito cerrado CO_2 . La temperatura es de $860^\circ C$, a una presión de 15 bares. El alto contenido de energía de esta mezcla de gas y vapor se aprovecha primero alimentando la mezcla de gas y vapor a una caldera de recuperación de calor en la que se produce la cantidad de vapor que es necesaria para el proceso de desdoblamiento en el reactor 17, esto es, en el reformador primario. La mezcla de gas y vapor sale del sistema de recuperación de calor con una temperatura de aproximadamente $250^\circ C$ y una presión de 14,5 bares y, por tanto, sigue poseyendo todavía una alta energía. Esta energía se aprovecha ahora alimentando la mezcla de vapor y gas a una turbina de expansión que sirve como accionamiento para el grupo compresor. Por medio de este grupo compresor 1) se comprime el gas de síntesis que sale del lavado de CO_2 para la siguiente síntesis de metanol, 2) se comprime el CO_2 de circuito cerrado y 3) se realiza también la compresión de los gases ($CH_4 + CO_2$) a desdoblar que llegan por las tuberías 2 y 3.

La temperatura de salida de la mezcla de gas y vapor depende de la potencia total del compresor de una instalación. En principio, se puede aprovechar la energía de la mezcla de gas y vapor a la entrada de la turbina de expansión hasta la condensación de la porción de vapor de agua contenida en la mezcla de gas y vapor. En este caso, la turbina de accionamiento es una llamada turbina de condensación. Si es necesaria solamente una menor cantidad de energía a causa de las relaciones cuantitativas de los gases que se han de comprimir, la energía sobrante puede aprovecharse para una generación adicional de vapor en el sistema de recuperación de calor.

El gas de síntesis comprimido se alimenta en una parte a la síntesis de metanol en la etapa de reacción catalítica y se quema en otra parte en la caldera 11. Este gas se quema con oxígeno puro. El oxígeno se obtiene en una instalación de producción de oxígeno antepuesta y se mezcla con el gas de síntesis antes de su entrada en la caldera. El nitrógeno se evacúa de la instalación de pro-

ducción de oxígeno para utilizarlo como se desee. El metanol obtenido en la síntesis de metanol se retira del circuito como producto muy bien aprovechable.

El esquema representado en la figura 8 es un ejemplo para una conducción de procedimiento en la que se trabaja como en la figura 7. Sin embargo, el gas de síntesis se quema con aire. En este caso, el gas de escape de la caldera 11 no sólo se refrigera, sino que se conduce también a través de un primer lavado de CO_2 . El nitrógeno proveniente del aire de combustión se retira entonces de este primer lavado de CO_2 . Después del primer lavado de CO_2 el óxido de carbono gaseoso se mezcla, como antes se ha explicado, con el combustible primario constituido por metano. Se comprime la mezcla. La mezcla comprimida se somete al desdoblamiento. La mezcla obtenida de gas de síntesis y vapor se conduce a través del sistema de recuperación de calor y el segundo lavado de CO_2 . El gas de síntesis comprimido se alimenta a la síntesis de metanol o bien, aportando aire, se alimenta a la reacción de combustión en la caldera 11. En este ejemplo de ejecución se lava dos veces el gas de circuito cerrado CO_2 .

El organigrama de la figura 9 muestra la forma de ejecución del procedimiento según la figura 7 para un ejemplo en el que se emplean metano más hidrógeno como combustible primario. Este ejemplo de ejecución tiene la ventaja de que se necesita mucho menos metano a consecuencia de la aportación de hidrógeno. Las demás medidas del procedimiento son sustancialmente las mismas que en la figura 7.

En el organigrama de la figura 10 se muestra un ejemplo de procedimiento modificado de otra manera con respecto a la forma de ejecución de la figura 7. Se introduce nuevamente metano como combustible primario en el proceso en circuito cerrado. Sin embargo, se descarga al mismo tiempo del proceso en circuito cerrado a la atmósfera, detrás del refrigerador, una cantidad de aproximadamente un 50% en volumen del gas de escape que sale de la etapa de reacción de combustión. En esta conducción del procedimiento las cantidades necesarias de metano y vapor son distintas que en el ejemplo explicado en la figura 7.

El organigrama de la figura 11 es un ejemplo de ejecución para el proceso en circuito cerrado en el que se trabaja sin etapa de reacción catalítica. Como combustible primario se introduce nuevamente metano. Este se mezcla, como se ha descrito en relación con la figura 7, con el óxido de carbono gaseoso refrigerado proveniente de la etapa de reacción de combustión. Se comprime la mezcla. A continuación, la mezcla comprimida se transforma en gas de síntesis en la etapa de reacción de desdoblamiento. Se aprovecha como se ha descrito antes el contenido de energía de la mezcla de gas de síntesis y vapor que sale de la etapa de reacción de desdoblamiento. El gas de síntesis, una vez que ha recorrido el lavado de CO_2 y se ha comprimido en el compresor, se mezcla con oxígeno obtenido de una instalación de producción de oxígeno y se alimenta a la caldera para la com-

bustión y la recuperación de calor. En este ejemplo del procedimiento se trabaja sin generación de metano.

Forman parte de la petición de protección todos los nuevos pasos del procedimiento, aun cuando no estén contenidos en las reivindicaciones siguientes.

Las letras de referencia utilizadas en los dibujos significan lo siguiente:

V = vapor
M = metano
R = refrigerador
ME = mezclador

C = compresor
CA = caldera
A = agua
D = desdoblamiento
O = oxígeno
SM = síntesis de metanol
IO = instalación productora de oxígeno
N = nitrógeno
L = lavado de CO_2
CC = caldera de recuperación de calor
AI = aire
H = hidrógeno
GE = gas de escape

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para generar energía calorífica a partir de combustible hidrocarbonado utilizando la conversión oxidante conocida como combustión, **caracterizado** porque en un proceso en circuito cerrado, en el que se montan en serie una tras otra una etapa de reacción de desdoblamiento y una etapa de reacción de combustión, se introducen en la etapa de reacción de desdoblamiento hidrocarburo de partida de efecto reductor (combustible primario) y óxido de carbono gaseoso proveniente de la etapa de reacción de combustión, y se convierten en gas de síntesis en dicha etapa de reacción de desdoblamiento, y el gas de síntesis procedente de la etapa de reacción de desdoblamiento se conduce como combustible secundario a la etapa de reacción de combustión cargada con oxidante y se quema allí de forma oxidante, obteniéndose la energía calorífica en forma de vapor, retirándose de la etapa de reacción de combustión el óxido de carbono gaseoso producido en la combustión y conduciéndose este óxido junto con combustible primario de nueva aportación a la etapa de reacción de desdoblamiento.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en el proceso en circuito cerrado se intercala entre la etapa de reacción de desdoblamiento y la etapa de reacción de combustión una etapa de reacción catalítica, y el gas de síntesis se conduce desde la etapa de reacción de desdoblamiento, al menos en una parte, a la etapa de reacción catalítica y se convierte en ésta catalíticamente en un compuesto de carbono oxigenado, que se conduce discrecionalmente como combustible secundario a la etapa de combustión cargada con oxidante y se quema en ésta con recuperación de calor y/o se retira como producto del proceso en circuito cerrado para aprovecharlo por separado.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque el gas de síntesis procedente de la etapa de reacción de desdoblamiento se conduce en una parte a la etapa de reacción catalítica y en otra parte a la etapa de reacción de combustión.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el gas de síntesis procedente de la etapa de reacción de desdoblamiento se alimenta en una parte a la etapa de reacción catalítica y en otra parte a una etapa de conversión separada yuxtapuesta.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el combustible primario se introduce en forma gaseosa en la etapa de reacción de desdoblamiento.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque en la etapa de reacción de desdoblamiento se convierten térmicamente el combustible primario y el óxido de carbono gaseoso.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque en la etapa de reacción de desdoblamiento se

convierten catalíticamente el combustible primario y el óxido de carbono gaseoso.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque se utiliza un catalizador que contiene níquel.

9. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque se utiliza un catalizador que contiene magnesio.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque en la etapa de reacción catalítica el gas de síntesis se convierte exotérmicamente en presencia de un catalizador que contiene cobre.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque la evacuación de calor de la etapa de reacción catalítica se efectúa isotérmicamente contra agua y la energía se obtiene a partir del vapor de agua formado.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque en la etapa de reacción de combustión se utiliza oxígeno (O_2) como oxidante.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque en la etapa de reacción de combustión se utiliza oxígeno gaseoso proveniente de una descomposición de aire como oxidante.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 precedentes, **caracterizado** porque en la etapa de reacción de combustión se utiliza aire como oxidante y detrás de la etapa de reacción de combustión se monta una etapa de descomposición de gas y se separa en ésta el gas de escape de la etapa de reacción de combustión en componentes carbonados y exentos de carbono, y los componentes exentos de carbono se retiran del circuito cerrado.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el gas de escape procedente de la etapa de reacción de combustión se descompone en la etapa de descomposición de gas por medio de un procedimiento de presión y temperatura.

16. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque en la descomposición del gas tiene lugar la separación de los componentes carbonados por medio de un líquido de lavado.

17. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el gas de escape procedente de la etapa de reacción de combustión se descompone en la etapa de descomposición de gas por medio de un procedimiento combinado de presión, temperatura y lavado.

18. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque la separación de los componentes exentos de carbono se realiza por medio de una membrana semipermeable.

19. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el gas de escape procedente de la etapa de reacción de combustión se descompone en la etapa de descomposición de gas por medio de un procedimiento de difusión de gas extraño.

20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19 precedentes, **caracterizado** porque el gas de escape retirado de la etapa

de reacción de combustión se conduce primero a una instalación de refrigeración en la que se refrigera utilizando el combustible primario como refrigerante y en la que se precalienta al mismo tiempo entonces el combustible primario.

21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque como combustible primario se emplea metano o gas natural.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque la etapa de reacción catalítica se conduce como síntesis de metanol y el metanol formado en ella se retira del proceso en circuito cerrado para aprovecharlo por separado y se recupera como producto.

23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 precedentes, **caracterizado** porque como combustible primario se emplean hidrocarburos superiores tales como parafinas o petróleo, y éstos se llevan al estado gaseoso antes de introducirlos en la etapa de reacción de desdoblamiento.

24. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 precedentes, **caracterizado** porque como combustible primario se em-

plean olefinas y éstas se llevan al estado gaseoso antes de introducirlos en la etapa de reacción de desdoblamiento.

5 25. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 precedentes, **caracterizado** porque como combustible primario se emplean naftenos y éstos se llevan al estado gaseoso antes de introducirlos en la etapa de reacción de desdoblamiento.

10 26. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el calor residual del gas de escape de la etapa de reacción de combustión se utiliza para precalentar el combustible primario y/o el oxidante que ha de introducirse en la etapa de reacción de combustión.

15 27. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque en la etapa de reacción de desdoblamiento se introduce además hidrógeno.

20 28. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque en la etapa de reacción catalítica se introduce además hidrógeno.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

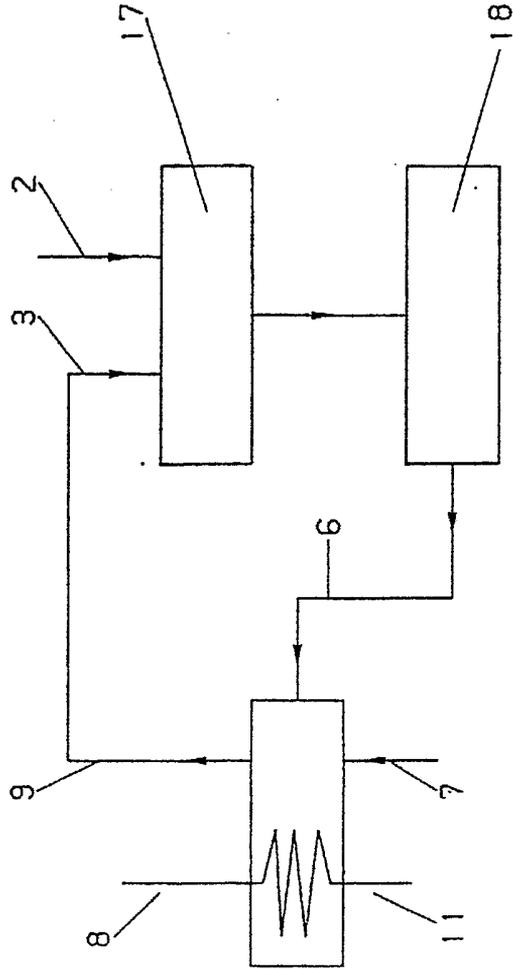


Fig. 1

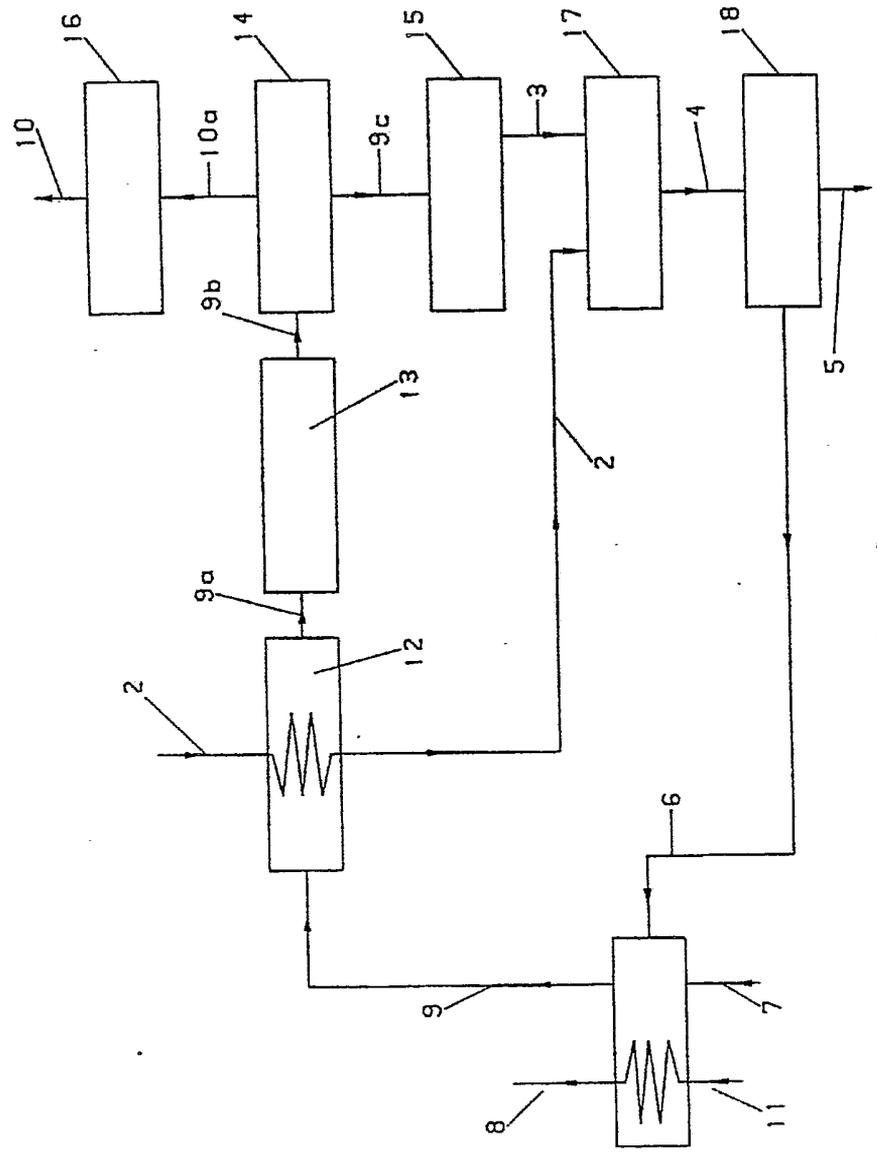


Fig. 2

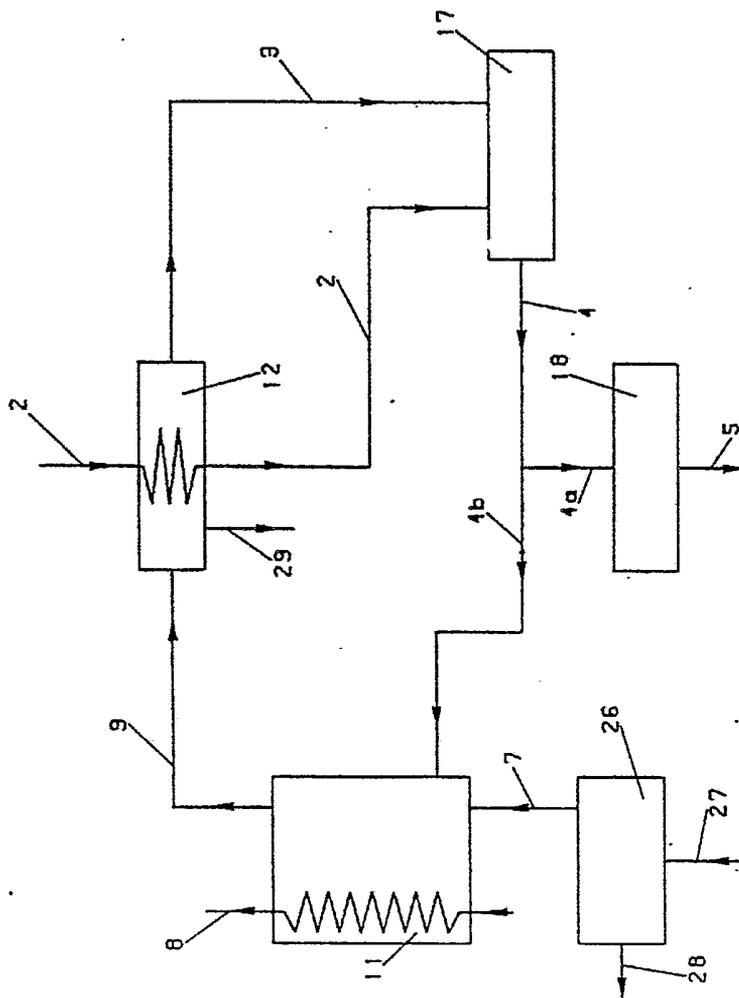


Fig. 4

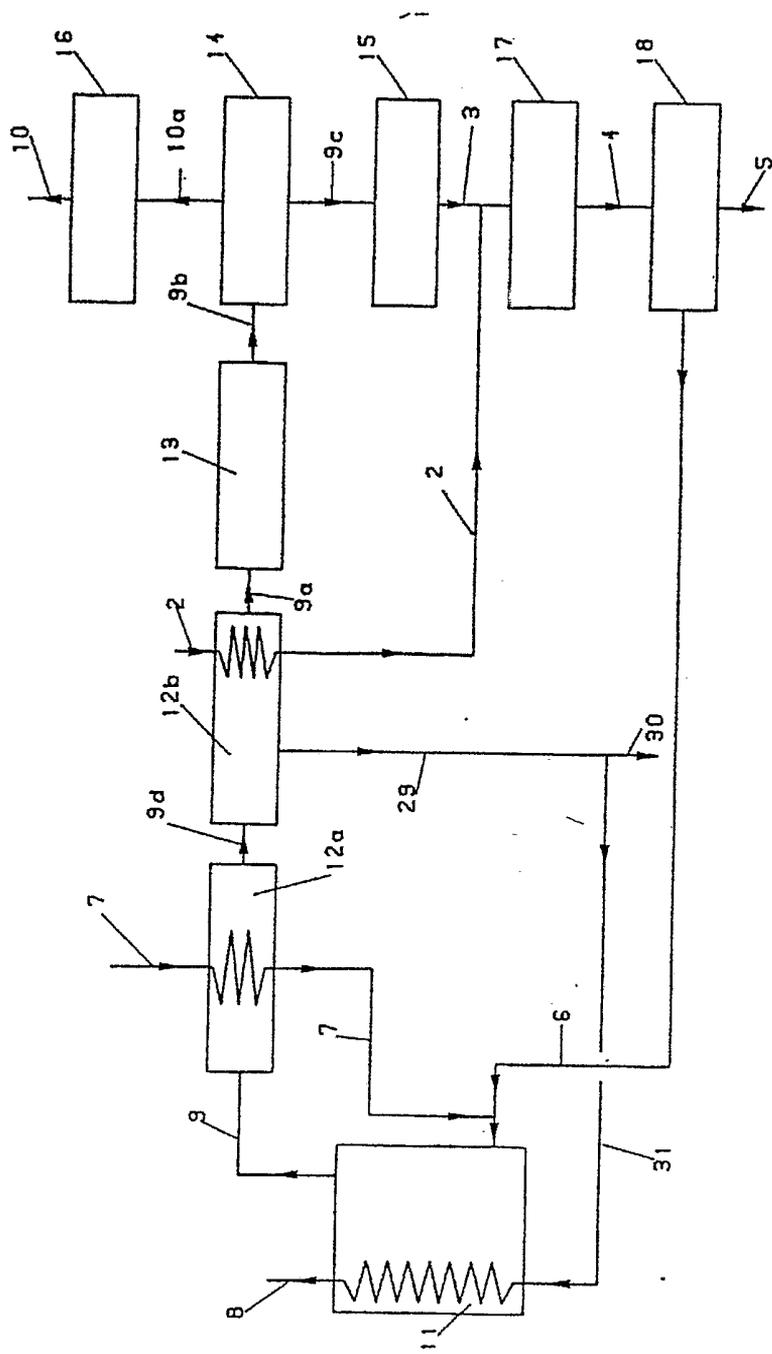


Fig. 5

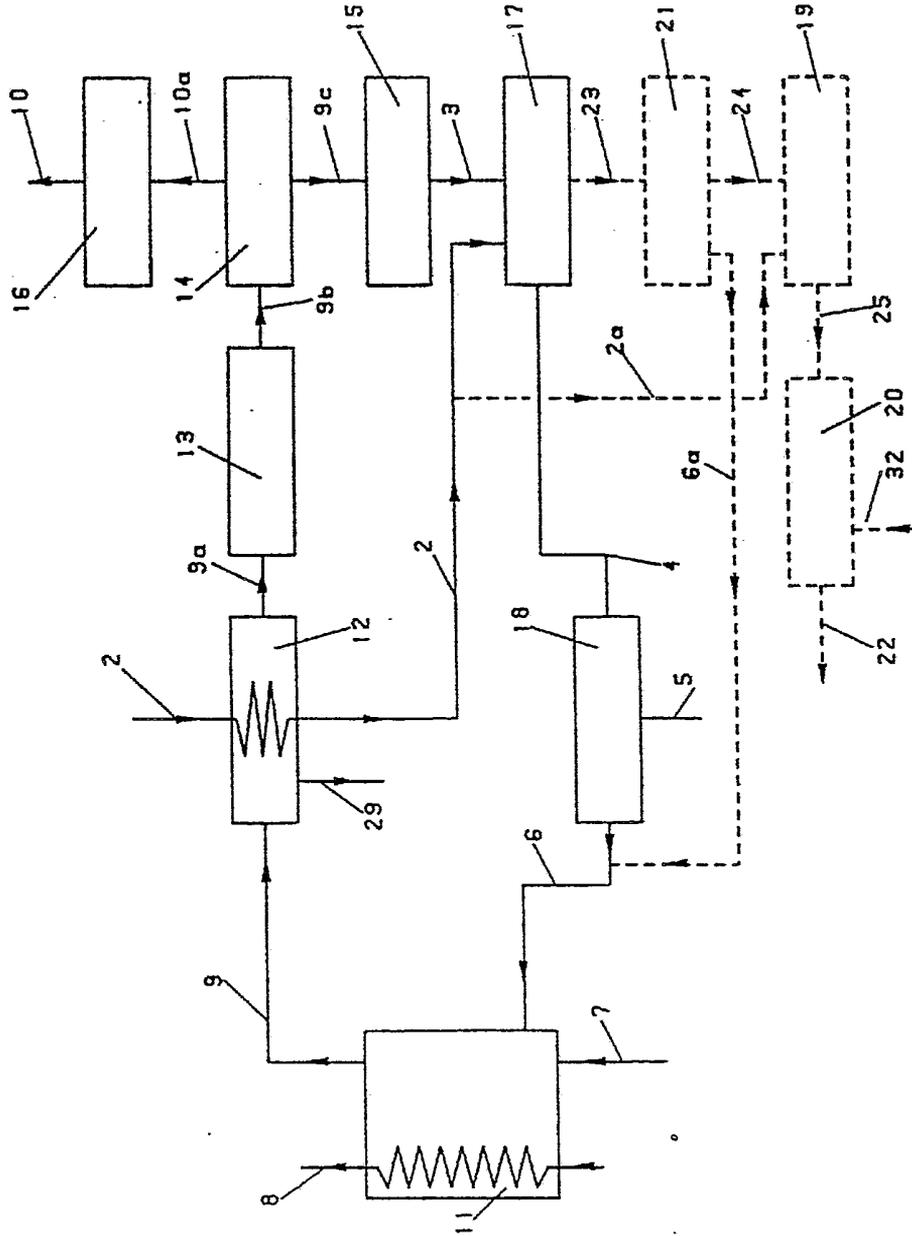


Fig. 6

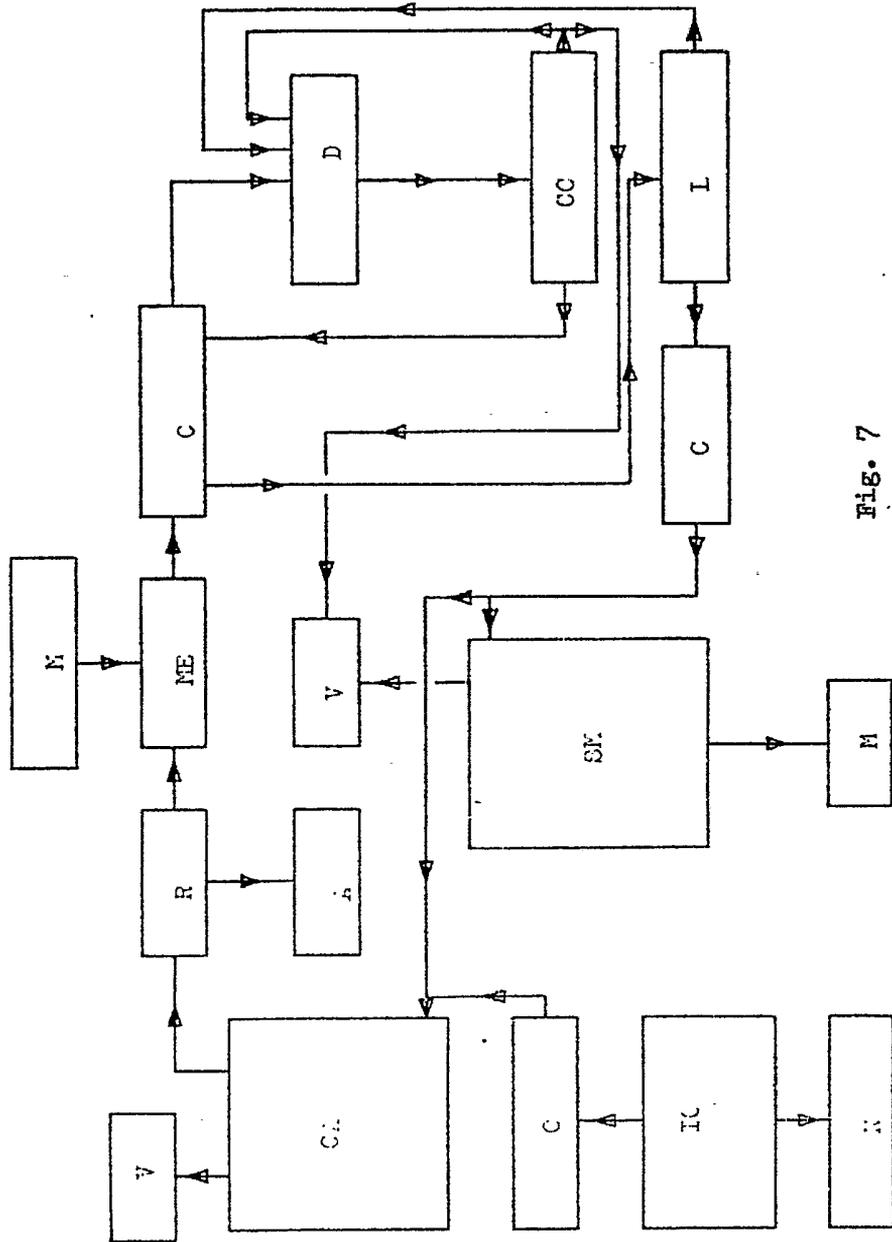


FIG. 7

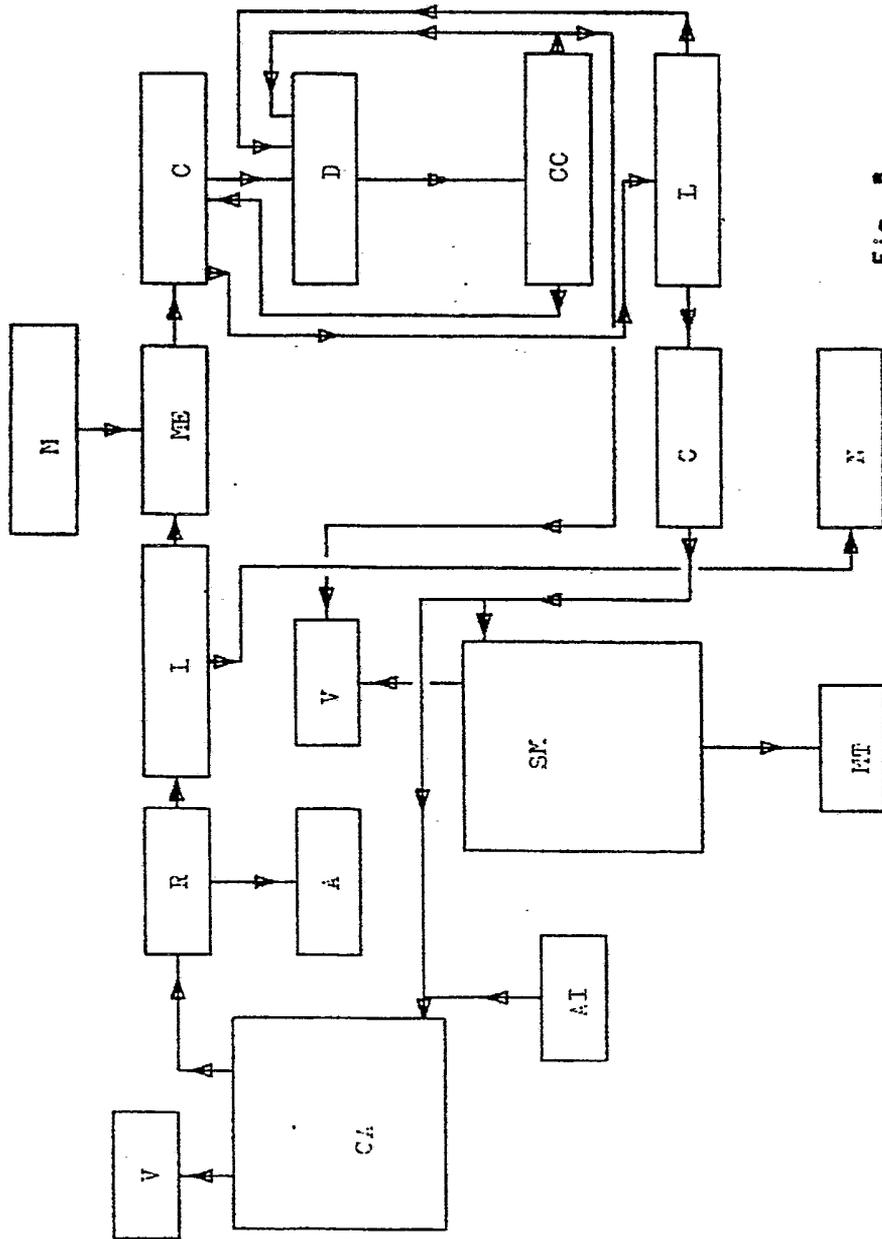


Fig. 6

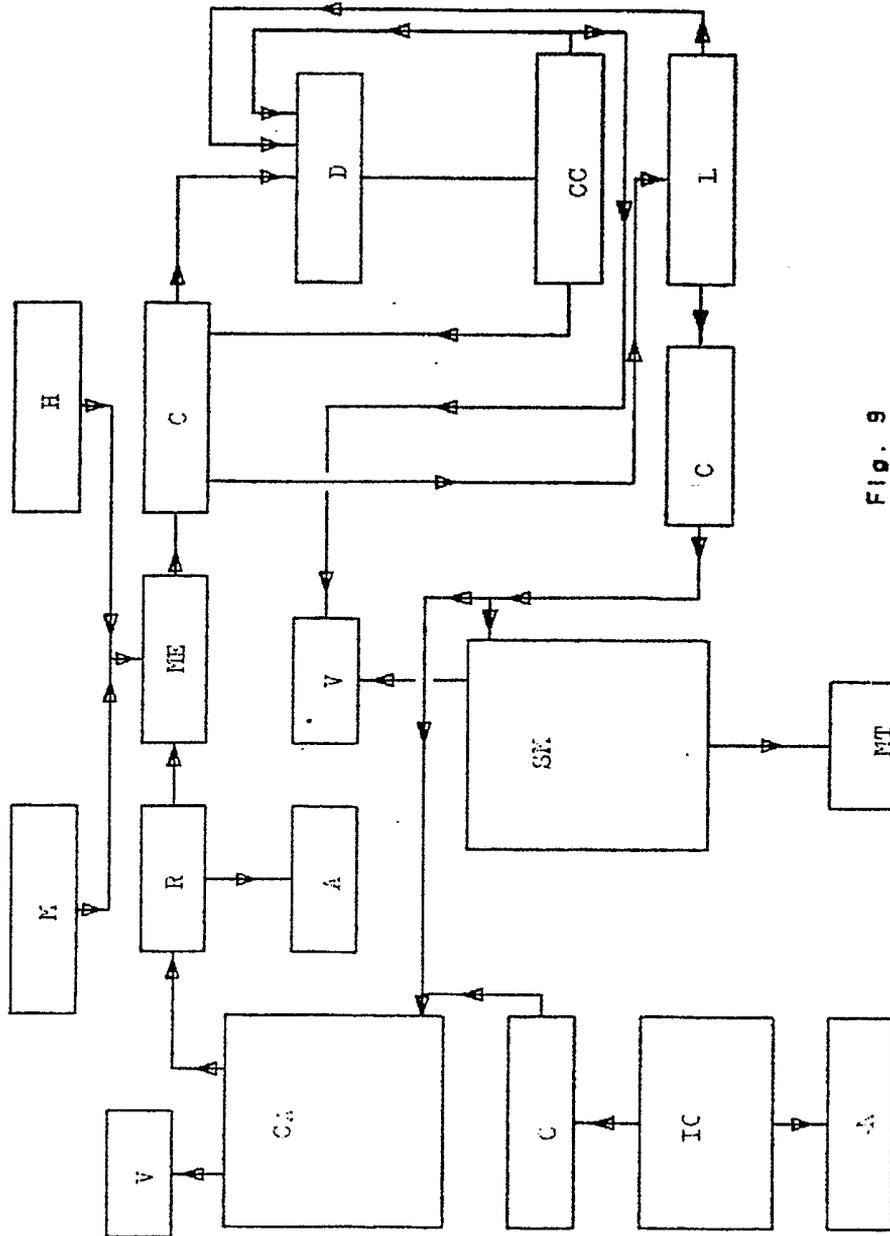


FIG. 9

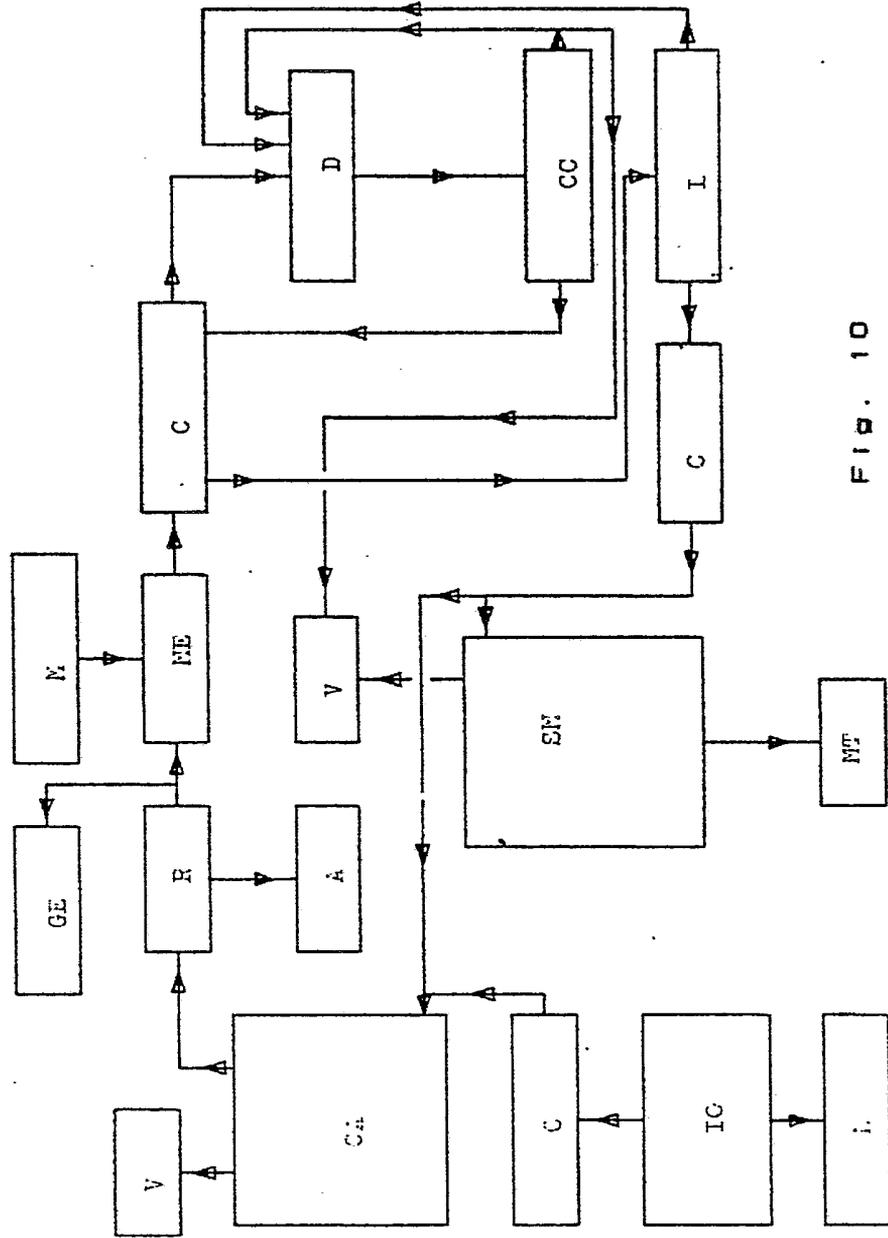


FIG. 10

