

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 149**

21 Número de solicitud: 201831307

51 Int. Cl.:

F02C 3/20 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

C01B 3/34 (2006.01)

F23L 7/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

31.12.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.06.2020

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

20.06.2022

Fecha de concesión:

16.02.2023

45 Fecha de publicación de la concesión:

23.02.2023

73 Titular/es:

KERIONICS, S.L. (100.0%)
C/ Cullerers, 21 P. I. Els Mollons
46970 Alaquàs (València) ES

72 Inventor/es:

SERRA ALFARO, José Manuel;
HERRÁIZ CARDONA, Isaac y
CATALÁN MARTÍNEZ, David

74 Agente/Representante:

CUETO PRIEDE, Sénida Remedios

54 Título: **Procedimiento e instalación para la separación selectiva de gases en un proceso de oxidación mediante membranas permeables de oxígeno**

57 Resumen:

Procedimiento e instalación para la separación selectiva de gases en un proceso de oxidación mediante membranas permeables de oxígeno

Procedimiento para separar gases que comprende:

- una primera etapa en la que se pasa una corriente de combustible en fase gaseosa, que comprende sustancias combustibles cuya oxidación da lugar a productos gaseosos, y una corriente de entrada rica en oxígeno a través de al menos dos módulos de membranas de separación de oxígeno, de modo que las dos corrientes entran en contacto a través de las membranas y tiene lugar un intercambio de calor entre ellas,

- una segunda etapa de difusión selectiva de oxígeno de la corriente rica en oxígeno, hacia la corriente de combustible, y tal que las corrientes de salida de los módulos de membrana son, una corriente empobrecida en oxígeno o completamente libre de oxígeno y una corriente parcialmente oxidada o completamente oxidada.

- una tercera etapa de recuperación de al menos dos corrientes separadas de salida, de al menos dos gases seleccionados entre oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono e hidrógeno.

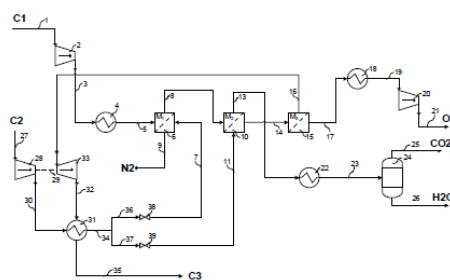


Fig. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 770 149 B2

DESCRIPCIÓN**Procedimiento e instalación para la separación selectiva de gases en un proceso de oxidación mediante membranas permeables de oxígeno****5 Campo de la invención**

La presente invención pertenece al campo de las membranas de separación de gases. Específicamente, se refiere a un nuevo proceso de producción simultánea de corrientes gaseosas separadas, de al menos dos gases seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y dióxido de carbono a partir de membranas cerámicas permeables de oxígeno en un proceso basado en la oxidación. Por tanto, su uso se orienta principalmente a procesos de oxidación en los que se pueden utilizar diferentes composiciones de comburente para conseguir el producto deseado mientras que, al oxidar con oxígeno puro, se obtienen temperaturas de llama elevadas y se mejoran la combustión a la vez que se evita el contacto de N_2 con los productos del proceso.

Estado de la técnica anterior a la invención*Introducción las membranas de permeación de oxígeno*

Las membranas mixtas de conducción iónica-electrónica (MIEC) son un tipo de membranas cerámicas densas, en las cuales los iones de oxígeno difunden de un lado al otro a por las propiedades de la estructura cristalina debido a un gradiente de potencial químico del oxígeno entre ambos lados de la membrana. La selectividad de estas membranas es del 100% a oxígeno. Estas membranas operan a temperaturas elevadas (típicamente en el intervalo de 700-1000 °C) con presiones de aire elevadas (1-2 MPa) alimentadas al lado de retención y vacío en el lado de permeación, según Air Products & Chemicals Inc., lo que ha dado como resultado un gran avance en la comercialización de la tecnología de membranas MIEC para producciones de oxígeno puro.

El concepto de separar el oxígeno puro del aire utilizando una membrana MIEC fue propuesto explícitamente por Teraoka et al. en 1985. Esta investigación descubrió la permeación de oxígeno a través de óxidos de tipo perovskita, es decir, $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$), en el intervalo de temperatura de 450-877 °C, y alcanzaba flujo de permeación de oxígeno de hasta $3,1 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ a través de una membrana de $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ de 1 mm de espesor a 850°C. Posteriormente, los óxidos de tipo perovskita (ABO_3) atrajeron considerable atención, afianzando el campo de las membranas MIEC

gradualmente. El desarrollo de nuevos materiales ha ido mejorando progresivamente, enfocado a la mejora de la estabilidad de los materiales de membrana y su permeabilidad. Para mejorar la estabilidad, se han desarrollado muchos tipos de materiales de membrana mejorando los materiales de perovskita basados en cobalto mediante el dopado de cationes con estado de valencia estable en el sitio B y preparando materiales de perovskita libres de cobalto y materiales de doble fase.

Aplicaciones de las MIEC

Además de la separación de aire para la producción de oxígeno puro, otra importante aplicación de membranas MIEC es como reactores de membrana en el que las reacciones catalíticas se integran con el proceso de separación de oxígeno. Una reacción catalítica típica en los reactores de membranas MIEC es la oxidación parcial del gas natural para producir gas de síntesis. En este reactor de membrana, se alimenta aire al lado de retención y se alimenta gas natural al lado de permeación. Catalizadores basados en Ni suelen aplicarse en el lado de permeación que actúa como catalizador de la reacción. El oxígeno permeado desde el lado de retención reacciona con gas natural para producir gas de síntesis en el lado de permeación y, por lo tanto, este reactor de membrana acopla la separación de oxígeno y la reacción catalítica junto con una mayor eficiencia energética. La reacción catalítica consume el oxígeno permeado, aumentando así el gradiente de potencial químico de oxígeno a través de la membrana, y el flujo de oxígeno aumenta con ello considerablemente en comparación con el flujo para la producción de oxígeno puro. La deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros a olefinas y el acoplamiento de oxidación de metano a etano y etileno también se consideraron en los reactores de membrana MIEC. La principal ventaja de los reactores de membrana catalítica es que la selectividad de estas reacciones puede mejorarse en comparación con los reactores de lecho fijo tradicionales, porque el oxígeno en forma de red y no el oxígeno gaseoso es la especie de oxígeno activo para las reacciones de oxidación. En los reactores de membrana MIEC antes mencionados, se introduce selectivamente oxígeno en el sistema de reacción; por supuesto, el oxígeno puede eliminarse selectivamente del sistema de reacción mientras exista una diferencia de potencial químico de oxígeno a través de la membrana. El consumo de energía de este tipo de procesos de reactor de membrana MIEC pueden ahorrar en más del 60% en comparación con los procesos industriales tradicionales.

Principios de operación

El oxígeno permea a través de la membrana vía tres principales pasos: (1) intercambio de oxígeno en la interfase de la membrana en el lado del aire, (2) difusión a través de la

membrana y (3) intercambio de oxígeno en la interfase de la membrana en el lado de retención. Las reacciones de intercambio superficiales son complicadas debido a que por cada molécula de oxígeno que reacciona hay 4 electrones reaccionando. La reacción superficial puede simplificarse a $O_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 O^{2-}$ considerando a los electrones y los iones de oxígeno como portadores de carga y despreciando el camino de difusión de los iones oxígeno. Considerando los huecos electrónicos y las vacantes de oxígeno como portadores de carga, las reacciones de intercambio superficial se reescriben como: $O_2 + 2 V_{\dot{O}} \rightleftharpoons 2 O_{\dot{O}}^x + 4 h^+$ donde $V_{\dot{O}}$, $O_{\dot{O}}^x$ y h^+ denota las vacantes de oxígeno, los iones de oxígeno ocupando el correspondiente sitio del oxígeno en la red cristalina y los agujeros respectivamente.

Aunque la reacción global parezca simple, ésta recoge muchos subprocesos. Para la reacción de intercambio de oxígeno en el lado de retención, ampliamente investigada en el campo de las células de combustible de óxido sólido, se producen etapas como la adsorción, captura de electrones, disociación, captura de otro electrón e incorporación en la red cristalina. El mecanismo detallado aún no está claro, y puede cambiar dependiendo del material. El siguiente es un mecanismo ampliamente aceptado para el intercambio superficial de oxígeno en el lado de retención. (i) Adsorción: $O_2(g) \rightarrow O_2(ad)$; (ii) reacción con un electrón: $O_2(ad) + e^- \rightarrow O_2^-(ad)$; (iii) cambio en el estado de adsorción: $O_2^-(ad) \rightarrow O_2^-(ad, bi)$; (iv) reacción con un electrón: $O_2^-(ad, bi) + 2 e^- \rightarrow O_2^{2-}(ad, bi)$; (v) disociación: $O_2^{2-}(ad, bi) \rightarrow 2 O_2^-(ad)$; reacción con un electrón: $O_2(ad) + e^- \rightarrow O_2^-(ad)$; (vi) incorporación de la red cristalina: $O_2^-(ad) + V_{\dot{O}} \rightleftharpoons O_{\dot{O}}^x$. Cada paso podría ser la etapa limitante del proceso global. Hay dos tipos de caminos de difusión para los iones de oxígeno a lo largo de la membrana: por las vacantes de oxígeno y por los defectos intersticiales del oxígeno. Para la mayoría de perovskitas y fluoritas del tipo ABO_3 , el transporte de iones oxígeno sigue el mecanismo de difusión intersticial o un híbrido entre ambas. En el proceso de permeación de oxígeno, el transporte de iones de oxígeno se produce desde el lado de la retención hasta el lado del permeado, mientras que los electrones son transferidos en dirección inversa. A diferencia de una bomba de oxígeno, basada en conductores de iones de oxígeno puros, las membranas MIEC pueden transferir electrones internamente, lo que simplifica la complejidad del sistema facilitando su aplicación a gran escala.

En resumen, el transporte del ion oxígeno es simultáneo al transporte de electrones o huecos electrónicos (portadores electrónicos), por lo que el material debe poseer suficiente conductividad electrónica en las condiciones de operación de la membrana. La fuerza impulsora responsable del transporte de oxígeno a través de la membrana es la diferencia de presión parcial de oxígeno entre ambos lados de la membrana. De este modo, el flujo

de oxígeno a través de una membrana viene determinado por la temperatura y la diferencia de presión parcial del oxígeno además del espesor de la membrana.

Otro paso crucial en el proceso de separación de oxígeno en membranas de transporte iónico es el intercambio gaseoso. Como se ha mencionado, el transporte a través de la capa selectiva de separación consiste en la difusión de iones oxígeno y portadores electrónicos. Por tanto, son necesarios dos reacciones superficiales, una primera en la que el oxígeno gaseoso se adsorbe y se transforma en iones oxígeno en la superficie de la membrana expuesta a los gases de alimentación, generalmente aire comprimido, y, una segunda, en la que los iones oxígeno se transforman en oxígeno molecular y se desorbe. Por distintas razones, estas etapas de transporte pueden ser limitantes y producir una disminución del flujo de permeación a través de la membrana. Entre las distintas razones posibles, podemos destacar: (1) el espesor de la capa selectiva de separación es muy pequeño, de manera la difusión a través del sólido es mucho más rápida que el intercambio gaseoso. Típicamente, esta dimensión crítica se denomina "longitud característica" y es el cociente entre el coeficiente de difusión y la constante cinética de la reacción de intercambio gaseoso superficial en las condiciones de operación y composición de gases en contacto con la superficie de la membrana; (2) La superficie de la membrana no posee actividad catalítica apreciable para la reacción de activación de oxígeno; (3) Las atmósferas gaseosas en contacto con la superficie o superficies de la membrana desfavorecen la adsorción/desorción del oxígeno molecular y su evolución a través de la reacción $O_2 + 2e^- \leftrightarrow O^{2-}$. En procesos relevantes desde el punto vista industrial, tanto el permeado como la alimentación suelen presentar cantidades apreciables de gases ácidos como CO_2 y SO_2 , que dificultan dicha reacción ya que *pasivan o inactivan* la superficie y compiten con los centros de adsorción y reacción involucrados en la reacción de intercambio gaseoso de oxígeno. Este efecto pernicioso se acentúa conforme se disminuye la temperatura de operación del proceso, especialmente por debajo de 850 °C, y cuando se aumenta la concentración de SO_2 y CO_2 . Especialmente negativo es el efecto del gas SO_2 , ya que concentraciones por encima de 5 ppm producen efectos severos en la permeación de oxígeno a través de la membrana.

La diferencia de presión parcial de oxígeno entre ambos lados de la membrana se puede alcanzar a través de dos acciones: (a) aumentando la presión del aire a través de etapas de compresión; y/o (b) disminuyendo la presión parcial de oxígeno en el permeado, lo cual es posible aplicando vacío, diluyendo el oxígeno en el permeado mediante una corriente gaseosa de arrastre o consumiendo el oxígeno en la cámara de arrastre. Esta última opción

suele consistir en recircular los gases de salida del horno o caldera de combustión, incrementando al mismo tiempo la temperatura de operación. Asimismo, en línea con la segunda opción, es posible hacer pasar un gas reductor (generalmente metano u otros hidrocarburos) que consume el oxígeno que permea a través de membrana para dar
 5 productos de combustión completa o parcial y liberar calor directamente en contacto con la membrana cerámica.

Tipos de materiales para membranas MIECs

Para entender las membranas MIEC, se suelen utilizar 5 criterios de clasificación basados
 10 en la estructura cristalina, la composición de fases, la composición química, la geometría y la configuración de la capa densa.

Considerando su estructura cristalina, se pueden clasificar las membranas MIEC en perovskitas, membranas derivadas de perovskitas y fluoritas. La mayoría de las
 15 membranas MIEC tienen una estructura cristalina de tipo perovskita (ABO_3), donde A es un catión de gran tamaño y B es un catión más pequeño. Una perovskita es una red cristalina construida con octaedros de BO_6 con iones A localizados en 12 intersticios localizados. Algunas MIEC tienen una estructura cristalina similar a una perovskita, como las de Ruddlesde-Popper (R-P) con una fórmula de $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \dots$). La estructura
 20 cristalina de esta fase es similar a la de la perovskita en que un número de bloques perovskita (n) tienen una esquina compartida con el octaedro BO_6 modificado con la capa AO a lo largo del eje c. Algunas MIEC tienen una estructura de fluorita, siendo el ejemplo típico los materiales basados en CeO_2 .

25 Si las membranas solo tienen un tipo de fase cristalina se habla de membranas monofásicas. La mayoría de las membranas de perovskita son monofásicas, por ejemplo, $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0 < x < 1$; $0 < y < 1$). Si la membrana tiene dos fases y ambas contribuyen a la permeación de oxígeno se habla de membranas de fase dual. Un ejemplo son las membranas YSZ-Pd, que contienen una fluorita, YSZ, para el transporte de iones de
 30 oxígeno y una fase metálica, Pd, para el transporte de electrones. Si la membrana tiene dos o más fases y solo una contribuye a la permeación de oxígeno se habla de composite. La fase inerte se añade para mejorar alguna propiedad del material (la resistencia mecánica, por ejemplo). Por ejemplo, en el composite $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ - $SrSnO_3$ comprende dos perovskitas donde la fase $SrSnO_3$ es inerte con respecto a la permeación de oxígeno,
 35 pero mejora las propiedades mecánicas de la membrana.

Al principio del desarrollo de las membranas de tipo perovskita, los estudios se centraban en las que incorporaban Co en la posición cristalina B debido a que las membranas basadas en Co presentan una elevada conductividad de oxígeno (por ejemplo, en $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$). No obstante, los cationes de cobalto pueden ser fácilmente

5 reducidos a un estado de valencia menor debido a los débiles enlaces de Co-O que es inestable en ambiente reductores. Por lo tanto, se han desarrollado perovskitas libres de Co. Por ejemplo, $\text{BaCe}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$ presentan conductividades de oxígeno menores en comparación de la respectiva perovskita basada en Co, pero presentan elevadas estabildades incluso en H_2 a elevadas temperaturas.

10

Las geometrías más comunes son membranas planas, tubulares y fibras huecas. Finalmente, considerando la configuración de la capa densa se habla de autosoportadas en las membranas compuestas de una única capa de membrana que presenta suficiente espesor para soportar la integridad de la membrana y asimétrica cuando las capas de

15 membrana densa tienen una capa porosa que permite utilizar espesores más pequeños ya que la integridad de la membrana esta soportado por la capa porosa.

Para su uso práctico, las membranas de separación de oxígeno a alta temperatura a través de transporte iónico están formadas, generalmente, por los siguientes componentes:

- 20 (i) Un soporte poroso, generalmente hecho o bien del mismo material del que está hecho la capa de separación o de un material (cerámico o metálico) compatible con la capa de separación. Compatible significa que tengan un perfil de expansión similar en función de la temperatura y que no tenga lugar una reacción entre ambas fases a altas temperaturas para dar lugar a terceras fases,
- 25 que generalmente resultan en la degradación y rotura de la membrana. La porosidad de soporte suele estar comprendida entre 20 y 60%, y su espesor es variable, típicamente por debajo de 2 mm.
- (ii) Sobre el soporte poroso se sitúa una capa o película no porosa, preferiblemente con un espesor inferior a 150 μm . Esta capa está constituida por óxidos o
- 30 mezclas de óxidos y permite el transporte simultáneo de iones oxígeno y portadores electrónicos a su través.
- (iii) Sobre la capa no porosa existe adherida una capa porosa con un espesor preferiblemente entre 100 y 10 μm , hecha de un material que posee conductividad mixta iónica y electrónica a la vez que actividad catalítica para la
- 35 adsorción/desorción de oxígeno y su disociación e ionización. Esta capa

catalítica permite mejorar los procesos de incorporación y eliminación de oxígeno gaseoso.

En algunos casos, existe una capa catalítica porosa adicional entre el soporte poroso y la
 5 capa de separación no porosa que tiene la función de mejorar las etapas de intercambio gaseoso, en especial cuando el soporte poroso no posee ni actividad catalítica ni permite llevar a cabo el transporte de iones oxígeno ni portadores electrónicos. Generalmente, las propiedades del soporte poroso y la capa catalítica porosa adicional son bastante semejantes, si bien por lo general el área específica superficial del soporte poroso es
 10 superior.

Opcionalmente también puede ser necesaria otra capa no-porosa adicional (v). Esta capa se situaría entre la capa no porosa y la capa porosa, y serviría de protección de la capa de separación frente a posibles interacciones o reacciones de degradación en contacto con la
 15 capa (iii) o con los gases de operación en contacto con la capa porosa. Esta capa adicional debe permitir el transporte de iones oxígeno y portadores de oxígeno a la vez que ser compatible termo-químicamente con las capas adyacentes y con los gases con los que esté en contacto.

20 *Reactor de membrana*

Un reactor de membrana es una unidad que combina un sistema reactivo con un proceso de separación mediante membranas selectivas con el fin de añadir o quitar reactivos o productos con el fin de mejorar la eficiencia del sistema. En los reactores de membrana, las membranas se introducen con los siguientes propósitos: extracción selectiva de
 25 reactivos, retención del catalizador, dosificación de un reactivo, soporte del catalizador. Todo ello conlleva incrementos de la eficiencia de las reacciones en sistemas limitados por el equilibrio termodinámico, evitando reacciones secundarias, protegiendo el catalizador de posibles compuestos que lo desactiven, etc.

- Oxidación

30 La oxidación consiste en la utilización de una corriente de O₂ de elevada pureza como comburente en lugar de aire, como se realiza en los procesos de combustión convencionales, alcanzando de esta forma temperaturas de llama más elevadas con menor consumo de combustible y logrando así mejorar la combustión. El uso de comburentes ricos en oxígeno hace posible obtener gases de combustión con una composición que
 35 consiste principalmente en CO₂ y vapor de agua. La elevada concentración de CO₂ de los gases de salida en el proceso de oxidación facilita la potencial separación del mismo.

De hecho, este proceso de oxidación en plantas térmicas o intensivas en el uso de energía hace posible producir energía eléctrica o productos industriales a partir de combustibles fósiles minimizando la emisión de CO_2 , siendo tecnológica y económicamente factible gracias a su integración con tecnologías de captura y almacenamiento de CO_2 . Estos procesos presentan eficiencias energéticas elevadas, lo que permite reducir el consumo de combustible y disminuir el tamaño de las unidades y equipos industriales. Igualmente, en el caso de realizar la combustión únicamente con oxígeno en lugar de aire y no alimentar N_2 al horno, reactor o caldera, se consigue reducir considerablemente las emisiones de NO_x (salvo por el nitrógeno que pueda contener la corriente combustible). Por lo tanto, este proceso presenta la ventaja de facilitar la separación y captura de CO_2 , que puede ser posteriormente licuado, transportado y almacenado o utilizado en otros procesos industriales y reducir al mínimo las emisiones de CO_2 y de NO_x , así como aumentar substancialmente la eficiencia energética del proceso. Ejemplos de industrias intensivas en el uso de energía que necesitan el uso de oxígeno son la industria del vidrio, incineradoras, manufactura de fritas, esmaltes y pinturas, metalurgia, siderurgia, industria química, de refino y petroquímica. Uno de los sectores industriales en los que el uso de oxígeno hace posible la oxidación es el de fusión de vidrios y fabricación de fritas, esmaltes y colores cerámicos. En este tipo de industrias, la necesidad de alcanzar temperaturas superiores a los 1500°C en el interior de los hornos, para poder así fundir la mezcla de materias primas que se introduce, se consigue usando oxígeno en vez de aire en los quemadores de gas natural.

Las membranas de oxígeno también pueden aplicarse en el enriquecimiento del aire, de manera que se aumenta la concentración de oxígeno de 21% a valores superiores, típicamente por encima del 24%. Este aumento en la concentración es necesario en determinados procesos de combustión o de conversión química en los que el poder calorífico del producto a tratar, generalmente un combustible, es insuficiente como para mantener unas condiciones adecuadas de operación. Un ejemplo típico del enriquecimiento es el uso en cementeras que utilizan combustibles alternativos o incineran residuos durante la manufactura del clínker.

La oxidación apunta a ser una de las tecnologías más económicas para la captura de CO_2 , siendo su principal inconveniente la elevada demanda de O_2 que presenta y el coste que la obtención de éste conlleva. El gran reto de esta tecnología se encuentra en la producción de O_2 para lograr suministrar las elevadas cantidades que se requieren.

Residuos industriales y corrientes desechadas en las plantas industriales

La mayoría de plantas industriales genera corrientes que no son interesantes para el proceso. Ante la imposibilidad de encontrar una aplicación útil a estas corrientes generalmente acaba siendo quemadas. En la mayoría de casos la mayor revalorización que se hace con estas corrientes es aprovechar el calor de la combustión para mejorar la eficiencia energética del proceso. En plantas petroquímicas y refinerías se generan muchas corrientes que acaban siendo quemadas al no tener ninguna aplicación posible (producción de O₂ y N₂).

- 10 El oxígeno es un importante gas industrial que es ampliamente utilizado en las industrias químicas, la metalurgia ferrosa, vidrio, generación de energía limpia, protección del medio ambiente, entre otros. En la actualidad, la destilación criogénica es la única tecnología de comercialización para la producción a gran escala de oxígeno puro. En los últimos 100 años, la tecnología criogénica ha madurado gradualmente, y sólo hay espacio marginal para reducir el consumo de energía en la producción de oxígeno puro. Sin embargo, el costo actual de producción de oxígeno puro es aún demasiado alto para ser aceptado por muchos procesos industriales, como el proceso de generación de energía limpia, es decir, el proceso de oxicorte con captura de CO₂, en el que el aire es reemplazado por oxígeno puro para la combustión de combustibles fósiles. Otra tecnología madurada para la separación de oxígeno del aire es la adsorción por oscilación de presión (PSA) usando zeolitas como adsorbentes. Sin embargo, la pureza de oxígeno producida a través del proceso de PSA es inferior al 95%, y es económica sólo en la separación de oxígeno a medio o a pequeña escala. Por lo tanto, la tecnología PSA no es adecuada para los procesos industriales a gran escala antes mencionados. En comparación con la tecnología de destilación criogénica, la tecnología de membrana MIEC para la producción de oxígeno puro tiene un bajo consumo de energía y menos inversión de capital y se integra fácilmente con los procesos industriales a gran escala.

- 30 El nitrógeno es un gas industrial ampliamente utilizado como gas inerte mientras que el oxígeno que pueda presentar el gas no represente un riesgo de incendio, explosión o posible oxidante. De la misma manera que la producción de oxígeno, la destilación criogénica es la única manera de producirlo a gran escala y, para pequeña o media escala, la tecnología PSA también puede ser competitiva. La utilización de módulos de membranas de MIEC para producir nitrógeno es posible con suficiente área de membrana a través de procesos de oxicomustión con defecto de aire, de modo que el aire del proceso se empobrece notablemente en oxígeno a lo largo del módulo, hasta llegar a niveles muy

bajos de éste. De modo que, de la misma manera que para la producción de oxígeno puro, en comparación con la destilación criogénica, la tecnología de membrana MIEC para la producción de nitrógeno puro tiene un bajo consumo de energía y menos inversión de capital y se integra fácilmente con los procesos industriales a gran escala.

5

Turbomáquinas

Las turbomáquinas son equipos que intercambian energía entre un rotor y un fluido. Esta transferencia de energía supone un cambio en la presión del fluido y puede darse en ambos sentidos: mientras que las turbinas transfieren energía desde el fluido al rotor, los
10 compresores transfieren energía desde el rotor hasta el fluido para provocar cambios en la presión del fluido.

Los componentes principales de una turbomáquina son: (i) un elemento giratorio que lleva paletas que funcionan en una corriente de fluido, (ii) un elemento o elementos estacionarios
15 que generalmente actúan como paletas o guías para que la dirección del flujo y la conversión de energía estén adecuadamente controlados, (iii) una entrada y / o un eje de salida, y (iv) el ensamblaje. El elemento giratorio que lleva las paletas es también conocido por los nombres de rotor, corredor, impulsor, etc., dependiendo de la aplicación particular. La transferencia de energía ocurre solamente debido al intercambio de impulso entre el
20 fluido que fluye y los elementos giratorios. Generalmente, todas las turbomáquinas están bien aisladas, con lo que los procesos que alberga trabajan en régimen adiabático.

Para fluidos incompresibles (la mayoría de fluidos líquidos) la presurización del fluido no supone cambios (significativos) en la energía interna y, por lo tanto, la temperatura no
25 presenta cambios debido al proceso.

Para gases ideales, los cambios de presión en una turbomáquina funcionando en régimen adiabático provocan que el proceso tenga lugar isoentrópicamente y que la energía transferida entre el rotor y el fluido genere cambios en la energía interna del fluido que se
30 traducen en cambios de temperatura. Considerando la primera ley de la temperatura, los cambios de temperatura en una turbomáquina en régimen adiabático para un gas ideal se describen mediante la siguiente ecuación: $T_{\text{end}} = T_0 \cdot (p_{\text{end}}/p_0)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ donde T_{end} y T_0 son las temperaturas de salida y entrada respectivamente, p_{end} y p_0 son las presión de salida y entrada respectivamente, y γ es el coeficiente de dilatación adiabática. Por lo tanto,
35 considerando el proceso, cuando la turbomáquina provoca un aumento de la presión del

gas, la temperatura del fluido aumenta y, cuando la turbomáquina provoca una expansión del gas, la temperatura disminuye.

5 Finalmente, las turbomáquinas reales presentan pérdidas debido a que el aislamiento térmico no es perfecto y la fricción del fluido con el equipo. Por ello, en la práctica se establecen rendimientos de las turbomáquinas sobre el comportamiento ideal para la completa caracterización del proceso. Generalmente, con respecto a turbomáquinas para fluidos incompresibles el proceso queda bien definido con el rendimiento mecánico. Respecto a turbomáquinas para gases, el proceso queda bien definido con el rendimiento
10 mecánico y el rendimiento isoentrópico.

Estos equipos se utilizan en centrales de energía para transformar calor en energía eléctrica debido a que la energía de presurización y despresurización aumenta con la temperatura. Para ello un fluido es presurizado a bajas temperaturas. El fluido presurizado
15 es calentado, generalmente a partir del calor de una combustión. El fluido calentado se introduce en una turbina donde se transforma la energía mecánica transmitida al rotor en energía eléctrica. Finalmente, el fluido se lleva a las condiciones de partida para cerrar el ciclo. La diferencia entre la energía que requiere el sistema para presurizar el fluido y la que se obtiene al despresurizar en la turbina, se transforma en energía eléctrica. Este
20 proceso se lleva a cabo mayoritariamente con agua ya que permite que la presurización se realice sobre un líquido (lo cual es mucho menos costoso que con un gas) y en este caso se denomina ciclo de potencia Rankine. También hay muchas aplicaciones que emplean un circuito completo de gases y en este caso se denomina ciclo de potencia Brayton, por ejemplo, las turbinas de los aviones que incorporan dentro del mismo ensamblaje, el
25 compresor de aire, la zona de combustión y la turbina. Este tipo de ensamblajes (compresor, zona de combustión, turbina) se denominan turbinas de gases.

Intercambiadores de calor

Los sistemas intercambiadores de calor son sistemas que permiten que el intercambio de
30 calor entre, al menos, dos fluidos. Son equipos ampliamente utilizados en sistema de refrigeración o calefacción, estaciones de energía, plantas químicas e industria petroquímica entre otros. Estos equipos pueden ir integrados dentro de procesos donde se requiera incorporar (o evacuar) calor al sistema. Son equipos muy versátiles generalmente
35 contruidos mediante aleaciones metálicas para favorecer el intercambio de calor.

Los sistemas intercambiadores de calor pueden disponer los flujos de los diferentes fluidos en co-corriente, contracorriente y en flujo cruzado. En el sistema co-corriente el fluido caliente y el frío van en la misma dirección. En el sistema contracorriente el fluido caliente y el frío circulan a través del equipo en direcciones opuestas. En el sistema de flujo cruzado
5 ambos flujos van direcciones perpendiculares.

Un intercambiador de placas convencional está conformado una sucesión de finas placas que se encuentran selladas por juntas. Las juntas además de evitar la mezcla de los fluidos y establecen los canales de circulación del fluido. El conjunto de las placas se comprime
10 con dos planchas metálicas rígidas haciendo una distribución de flujos paralelos donde uno de los fluidos circula en los canales pares, y el otro fluido circula en los canales impares. Hoy en día pueden encontrarse juntas de grafito, caucho, y otros materiales, en función de la compatibilidad del fluido a utilizar. La configuración de los intercambiadores de placas convencionales se muestra en la Figura 15.

15 El documento US6139604 describe un proceso para la producción de oxígeno y nitrógeno a partir de un gas de alimentación que contiene una mezcla de oxígeno y nitrógeno que comprende comprimir el gas de alimentación en un compresor de aire para producir un gas de alimentación comprimido; poner en contacto dicho gas de alimentación comprimido con un lado del cátodo de una membrana de transporte de iones selectivo de oxígeno, estando
20 dicho gas de alimentación a una primera temperatura que es eficaz para promover el transporte impulsado por presión de oxígeno elemental desde dicho lado del cátodo a un lado del ánodo de dicho transporte de iones selectivo de oxígeno membrana, después de lo cual una porción de gas rico en nitrógeno permanece en dicho lado del cátodo; dividiendo dicha porción en una primera porción empobrecida en oxígeno en un primer caudal y una
25 segunda porción empobrecida en oxígeno en un segundo caudal; recuperar un gas producto rico en nitrógeno a alta presión de dicha primera porción empobrecida en oxígeno; expandir dicha segunda porción empobrecida en oxígeno en una turbina, generando así una combinación de trabajo y un escape de turbina de un gas producto rico en nitrógeno a baja presión, tal que dicha turbina proporciona trabajo suficiente para el compresor; y se
30 recupera gas producto de oxígeno de un permeado en dicho lado del ánodo de dicha membrana de transporte de iones selectiva de oxígeno.

El documento US2003039608 describe un método para producir hidrógeno en el que el oxígeno se separa de una corriente que contiene oxígeno para producir un permeado de oxígeno que se mezcla con una corriente que contiene hidrocarburos y vapor. El vapor,
35 uno o más hidrocarburos y oxígeno permeado se hacen reaccionar para producir un gas de síntesis. El hidrógeno se separa del gas de síntesis por una membrana de transporte

de hidrógeno para producir un permeado de hidrógeno que, después del enfriamiento, se utiliza para formar una corriente de producto de hidrógeno. El gas de síntesis crudo agotado en hidrógeno se quema para calentar la alimentación que contiene oxígeno entrante.

El documento US5102432 describe un proceso que utiliza un sistema de membrana de
5 tres o más etapas, sin la incorporación de una unidad de desoxo, para producir de manera un producto de nitrógeno de muy alta pureza. El nitrógeno se produce a partir del aire de en tres etapas de membrana, el aire comprimido pasa a los módulos de membrana que a una presión de aire de alimentación entre 50 a aproximadamente 300 psig, a una temperatura de aproximadamente 90 °F. El gas de oxígeno impregna selectivamente el
10 material de membrana empleado en dichos módulos y se rechaza a la presión relativamente baja, el lado permeado de la membrana. El gas no permeado rico en nitrógeno se recupera, esencialmente a la alta presión del aire de alimentación. El gas permeado de la segunda etapa, que tiene una concentración de oxígeno menor que la del aire, se puede reciclar a la cabeza de la planta para su compresión y reciclaje al sistema
15 de membrana. Del mismo modo, el gas permeado de la tercera etapa, que tiene un contenido de oxígeno inferior al de la primera etapa, el gas no permeado que se alimenta a la segunda etapa, se puede reciclar a la alimentación de dicha segunda etapa.

La presente invención se refiere a un nuevo proceso que permite revalorizar residuos
20 industriales para producir simultánea y separadamente al menos 2 gases seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y dióxido de carbono en al menos dos corrientes gaseosas con una elevada pureza mediante la combinación de diferentes módulos de membranas cerámicas permeables de oxígeno. Por tanto, la presente invención aporta una solución para mejorar el rendimiento (flujo de permeado) de combustiones incompletas y
25 revalorizar corrientes residuales de una planta y transformarlas en productos de mayor valor añadido.

El proceso permite utilizar materiales residuales de diferentes procesos industriales. Es posible tratar pequeñas cantidades de residuos industriales (que con el paso del tiempo suponen una gran carga residual para una compañía y medioambientalmente) o grandes
30 corrientes que no tengan un tratamiento óptimo ajustando el área de membrana que se requiere en cada módulo de membrana.

Descripción de la invención

35 La presente invención se refiere a un procedimiento que, utilizando módulos de membranas planas cerámicas de permeación de oxígeno permiten la producción simultánea al menos

dos gases seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y dióxido de carbono prácticamente puros en al menos 2 corrientes separadas a partir de una corriente combustible y aire, o a partir de una corriente combustible y una corriente de vapor de agua.

- 5 En esta memoria la expresión “prácticamente puros” significa que su pureza es de al menos el 90% respecto al total de una corriente de salida, preferentemente 95% y más preferentemente 99,99%.

En esta memoria la expresión “corriente de entrada, de combustible en fase gaseosa”, “corriente gasificada de combustible”, “corriente gaseosa de entrada”, se usan
10 indistintamente.

Cuando se hace alusión a los módulos de membranas “primer módulo”; “segundo módulo” y “tercer módulo” en las realizaciones en las que se utilizan al menos tres módulos, el “primer módulo” es el módulo en el que se realizan operaciones correspondientes a las primeras etapas del procedimiento, el segundo módulo es el módulo intermedio y el tercer
15 módulo es el módulo en el que se realizan operaciones correspondientes a las últimas etapas del procedimiento.

En los casos en los que se utilizan solo dos módulos, se hace referencia a ellos manteniendo la terminología usada para las realizaciones del procedimiento que usan tres módulos, es decir, se habla de “primer y tercer módulos” cuando se prescinde del segundo,
20 o se habla de “segundo y tercer módulos” cuando se prescinde del primero,

La presente invención se refiere a un procedimiento para generar y separar gases selectivamente caracterizado porque comprende:

- una primera etapa en la que se hace pasar una corriente de entrada, de combustible en
25 fase gaseosa, que comprende sustancias combustibles cuya oxidación da lugar a productos gaseosos, y una corriente de entrada rica en oxígeno a través de al menos dos módulos de membranas de separación de oxígeno, de modo que las dos corrientes entran en contacto a través de las membranas y tiene lugar un intercambio de calor entre ellas,
- una segunda etapa de difusión selectiva de oxígeno de la corriente rica en oxígeno, hacia
30 la corriente de combustible, y tal que las corrientes de salida de los módulos de membrana son, por un lado, una corriente empobrecida en oxígeno o completamente libre de oxígeno y, por otro lado, una corriente parcialmente oxidada o completamente oxidada,
- una tercera etapa de recuperación de al menos dos corrientes separadas de salida, de al menos dos gases seleccionados entre oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono e hidrógeno.

35

La corriente gasificada de combustible contiene sustancias combustibles y su oxidación mediante la reacción con oxígeno produce compuestos gaseosos,

Según realizaciones particulares, la corriente de entrada rica en oxígeno está seleccionada entre aire, vapor de agua y combinaciones de las mismas.

- 5 Según realizaciones particulares adicionales, en la segunda etapa la oxidación del combustible es completa.

Según realizaciones particulares adicionales, la corriente de entrada rica en oxígeno es aire y las dos corrientes separadas de salida son de nitrógeno y dióxido de carbono.

- 10 Según realizaciones particulares adicionales, la corriente de entrada rica en oxígeno es aire y hay, al menos, tres corrientes separadas de salida: de oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono.

Según realizaciones particulares adicionales, la corriente de entrada rica en oxígeno es vapor de agua y las dos corrientes separadas de salida son de hidrógeno y dióxido de carbono.

- 15 Según realizaciones particulares adicionales, la corriente rica en oxígeno es vapor de agua y hay, al menos, tres corrientes separadas de salida: son de oxígeno, hidrógeno y dióxido de carbono.

- 20 Las membranas cerámicas de permeación de oxígeno necesitan temperaturas elevadas para conseguir transportes eficaces de oxígeno (≥ 600 , o incluso $\geq 650^{\circ}\text{C}$), así que las corrientes de entrada a los módulos (una rica en oxígeno y otra con bajos contenidos o presiones parciales de oxígeno) deben pre-acondicionarse para entrar a los módulos a temperaturas mayores a 600°C . Para ello las corrientes de entrada pueden ser previamente calentadas mediante dispositivos de intercambio de calor utilizando las corrientes de salida
25 calientes a fin de mejorar la eficiencia energética.

- En el procedimiento de la invención el intercambio de gases entre las dos corrientes de entrada a los módulos de membrana se realiza a una temperatura entre 600°C y 1500°C . Preferentemente, el intercambio de gases entre las dos corrientes de entrada a los módulos
30 de membrana se realiza de manera que la temperatura de los gases no excede 1500°C .

El oxígeno se difunde preferentemente a temperaturas comprendidas entre 600 - 750°C .

Las corrientes de entrada entran llegan a los módulos de membranas a una temperatura superior de 600°C o superior.

5 La temperatura promedio de operación de los módulos de membranas está, según realizaciones particulares, entre 750 y 1250 °C.

El procedimiento puede comprender, además, para mejorar el transporte de oxígeno a través de las membranas, una etapa de presurización en un primer dispositivo compresor de gases, de las corrientes de entrada a presiones absolutas comprendidas entre 2 y 15
10 bar obteniendo corrientes de entrada presurizadas.

La presurización de la corriente gaseosa combustible por el primer compresor de gases debe ser suficiente para vencer las pérdidas de carga debidas a las líneas de conducción del gas, los sistemas intercambiadores de calor y los módulos de membrana.
15

Las corrientes de entrada presurizadas pueden ser sometidas a una etapa de precalentamiento con calor desprendido por las corrientes de salida, obteniendo corrientes de entrada presurizadas precalentadas.

20 Los flujos de la corriente gaseosa combustible y de la corriente rica en oxígeno se pueden disponer en contracorriente.

La corriente de salida empobrecida en oxígeno se puede introducir en una turbina para su revalorización energética. Para optimizar la presurización (y despresurización) de la línea
25 rica en oxígeno la turbina puede estar conectada al mismo eje que el primer dispositivo compresor de gases.

Según realizaciones particulares ilustradas en el ejemplo 1, el procedimiento se lleva a cabo en al menos tres módulos seleccionados entre:

- 30
- un primer módulo de membranas en el que se oxida parcialmente la corriente gasificada de combustible,
 - un segundo módulo de membranas en el que se oxida completamente la corriente gasificada de combustible,
 - un tercer módulo de membrana en el que se realiza la extracción de oxígeno.

35

En estas realizaciones, en el segundo módulo de membranas se pueden utilizar flujos cruzados, flujos en co-corriente o flujos en contracorriente.

Con los flujos en contracorriente el intercambio de calor es mejor y se puede alcanzar un mejor control de la temperatura y evitar puntos muy calientes en puntos determinados de los módulos de membranas, que pueden producir riesgos de fallo mecánico del módulo.

En estas realizaciones se produce CO_2 y agua líquida de la corriente gaseosa combustible oxidada que sale del segundo módulo, siendo el agua condensada mediante un condensador-separador dispuesto a la salida del segundo módulo, del cual salen dos corrientes de salida: una corriente gaseosa combustible oxidada -compuesta mayoritariamente por CO_2 - y una corriente de agua líquida.

Según realizaciones particulares adicionales, se obtienen dióxido de carbono y nitrógeno, y se lleva a cabo una recirculación de parte del dióxido de carbono o el nitrógeno obtenidos en el procedimiento, de modo que se produce una dilución de la corriente gaseosa combustible y se absorben los calores de oxidación

Según realizaciones particulares adicionales, ilustradas por el ejemplo 2, se utilizan tres módulos de membranas, y tal que

- toda la corriente de entrada rica en oxígeno que procede del segundo intercambiador de calor se introduce en el segundo módulo de membrana,
- la corriente empobrecida en oxígeno de salida del segundo módulo de membrana se dosifica mediante un sistema de válvulas que circulan esta corriente parcialmente:
 - al primer módulo de membrana como corriente que suministra oxígeno como una corriente empobrecida en oxígeno que contiene una cantidad de oxígeno menor la cantidad estequiométrica para oxidar completamente la corriente gasificada de combustible, y
 - al tercer módulo de membrana como corriente que suministra oxígeno al tercer módulo y a la turbina.

Según realizaciones particulares adicionales, ilustradas por el ejemplo 3, se utilizan el segundo y tercer módulos de membrana,

- toda la corriente de entrada gasificada, de combustible, presurizada calentada, que procede del primer intercambiador de calor se introduce en el segundo módulo de membrana, y
- toda la corriente de entrada rica en oxígeno que procede del segundo intercambiador de calor se introduce en el segundo módulo de membrana,

Según realizaciones particulares adicionales, ilustradas por el ejemplo 4, se utilizan únicamente el primer y segundo módulos de membrana,

- la corriente de salida empobrecida en oxígeno, del segundo módulo de membrana es recirculada a la turbina como corriente de entrada de la turbina.

Se obtiene una corriente de salida de CO₂ y una corriente empobrecida en oxígeno de salida de los módulos donde se produce una oxidación parcial y, ambas corrientes de salida son presurizadas después de ser enfriadas.

- Según realizaciones particulares adicionales, ilustradas por el ejemplo 5, se utiliza el primer y el tercer módulo de membrana,

- la corriente gaseosa de combustible parcialmente oxidado que sale del primer módulo de membrana y la corriente de salida empobrecida en oxígeno, del tercer módulo de membrana se introducen en un *combustor* para terminar de oxidar el material combustible de la corriente gaseosa parcialmente oxidado, y
- la corriente de salida del *combustor* se introduce en la turbina.

- Según realizaciones particulares adicionales, ilustradas por el ejemplo 6, se utilizan módulos de membrana adicionales, además del primero, segundo y tercer módulos de membrana, en los módulos adicionales se purifican las corrientes de los gases producidos en el primer módulo de membrana y el segundo módulo de membrana eliminando de ellos el oxígeno, y

- la corriente gaseosa combustible entra en los módulos adicionales como corriente de arrastre.
- En este caso, los módulos de membrana pueden presentar una distribución de flujos a contracorriente para asegurar el intercambio completo de oxígeno desde las corrientes a purificar hasta las corrientes combustibles.

- Las corrientes de los gases de salida se pueden purificar mediante membranas poliméricas de permeación de oxígeno, después de ser enfriadas hasta temperatura ambiente y presurizadas.

En el procedimiento de la invención, la fuente de la corriente gasificada combustible puede ser biomasa, la cual es gasificada mediante un reactor termoquímico, siendo las corrientes de entrada al reactor termoquímico:

- la biomasa

- una corriente de arrastre compuesta por un gas inerte y, opcionalmente, vapor de agua,
- y, opcionalmente, una corriente de entrada rica en oxígeno.

- 5 Una realización particular del procedimiento en el que la corriente de entrada en fase gaseosa comprende biomasa se muestra en el ejemplo 7.

El procedimiento de la invención permite obtener dos o más corrientes gaseosas de salida con una pureza superior a 95%, en base seca, de uno de los siguientes gases elegidos entre N_2 , O_2 , H_2 y CO_2 .

- 10 El procedimiento de la invención permite obtener, según realizaciones particulares, como corrientes distintas de salida, al menos N_2 y CO_2 con purezas superiores a 95%.

El procedimiento de la invención permite obtener, según realizaciones particulares, como corrientes distintas de salida, al menos N_2 y O_2 con purezas superiores a 95%.

- 15 El procedimiento de la invención permite obtener, según realizaciones particulares, como corrientes distintas de salida, al menos N_2 , CO_2 y O_2 con purezas superiores a 95%.

El procedimiento de la invención permite obtener, según realizaciones particulares, al menos, una corriente presurizada con presión absoluta superior a 4 bar, de salida compuesta por N_2 , CO_2 u O_2 con purezas superiores a 95%.

- 20 La corriente de entrada, que contiene materias combustibles, puede comprender uno o más productos seleccionados entre CO , H_2 , H_2S , metano, gas licuado de petróleo (GLPs), alcoholes, olefinas, peróxidos, compuestos aromáticos, ácidos orgánicos, aminas orgánicas, naftas, asfaltos, bitúmenes, gasóleo, aceites o grasas vegetales, animales o minerales, carbones, y mezclas de ellos.

- 25 La composición del combustible, así como su mecanismo de reacción deben ser considerados para el diseño de los módulos primero y segundo de membrana que reciben las corrientes de entrada con el fin de optimizar la transmisión de calor y evitar zonas dentro de cada módulo con temperaturas excesivas. La Figura 12 muestra la temperatura adiabática de llama para diferentes materiales.

- 30 Según realizaciones particulares del procedimiento se obtiene hidrógeno. Para la obtención de hidrógeno, la corriente rica en oxígeno (C2) es una corriente de vapor de agua o una corriente de aire mezclado con vapor de agua. En este caso la impulsión de la corriente rica en oxígeno se realiza con una bomba hidráulica. Posteriormente se requiere un evaporador para gasificar la corriente rica en oxígeno y un intercambiador de calor para

elevar su temperatura hasta la temperatura de entrada el primer módulo (que podemos llamar punto de operación) En este caso, el oxígeno intercambiado a través de los módulos de membranas proviene del oxígeno de la molécula de agua, produciendo hidrógeno en la parte del módulo que contiene el gas (o cámara de vapor) Si la corriente
5 combustible comprende hidrocarburos, el proceso global está basado en las respectivas reacciones de reformado con vapor de dichos hidrocarburos. Estas reacciones son altamente endotérmicas y, en consecuencia, se produciría una disminución de la temperatura conforme este proceso avanza que, a su vez, desactivaría los fenómenos de transporte de oxígeno a través de la membrana. De esta manera, utilizar este proceso para
10 la producción de hidrógeno requiere fuentes de calor en los módulos de membrana para evitar que la disminución de la temperatura limite el proceso. Si la corriente combustible está basada en CO, la reacción global es *water gas shift*. Esta reacción es exotérmica, con lo que se tiene que tener en cuenta esta energía controlar que la temperatura dentro de los equipos no se dispare.

15

En el procedimiento de la invención las membranas de intercambio iónico de oxígeno se han integrado en un proceso de oxidación de una corriente combustible y de una corriente gaseosa con oxígeno (típicamente aire) para la obtención de simultánea de N₂, O₂, H₂ y CO₂. Este proceso aprovecha los calores generados en el proceso de oxidación para el
20 calentamiento de las diferentes corrientes de entrada y el mantenimiento de la temperatura de las diferentes unidades que componen el sistema. La obtención de nitrógeno prácticamente puro se produce a partir de un ensamblaje donde las corrientes de combustible y aire este en contracorriente y el aire que se introduce a este ensamblaje sea menor a la cantidad estequiométrica para oxidar todo el material oxidable de la corriente
25 combustible. La producción de CO₂ se produce a partir de un ensamblaje donde la cantidad de oxígeno intercambiado sea mayor que la cantidad estequiométrica del combustible de entrada y tras una separación del agua que se pueda haber formado en las distintas reacciones de oxidación. La producción de oxígeno se produce utilizando el aire usado después de haber producido el CO₂ y el N₂ en un ensamblaje donde el oxígeno es extraído
30 mediante un sistema de vacío. Los diferentes ensamblajes de membranas de intercambio iónico de oxígeno deben actuar como intercambiadores de oxígeno y de calor y deben estar adecuadamente diseñados para que el proceso sea eficiente. El aire usado final puede ser revalorizado en una turbina.

El procedimiento de la invención presenta varias ventajas respecto al estado de la técnica,
35 tales como el hecho de que consigue que tengan lugar simultáneamente tres acciones:

- el intercambio de calor que tiene lugar en los módulos de membranas
- la transferencia de materia que se produce y
- la reacción del oxígeno con el combustible.

5 La presente invención se refiere también a una instalación para llevar a cabo el procedimiento definido.

Cuando se hace alusión a la instalación, las expresiones “línea de corriente”; o los términos “conducto” o “corriente” se utilizan de manera indistinta.

10

La instalación para llevar a cabo el procedimiento definido comprende al menos:

- dos módulos de membranas de separación de oxígeno
- compresores de gases que impulsan las corrientes de entrada a los módulos de membrana
- 15 - dispositivos intercambiadores de calor entre corrientes gaseosas entrantes o salientes en módulos de membrana,
- una turbina dispuesta para recibir al menos gas de uno de los módulos de membrana y producir trabajo
- al menos dos líneas de corrientes de gases de salida individuales separados procedentes
- 20 de los módulos de membranas de separación de oxígeno

y en la que cada módulo de membrana de separación de oxígeno comprende un conjunto de membranas planas paralelas.

Éstas características mencionadas en el párrafo anterior son comunes en la instalación para todas las realizaciones.

25 Los compresores permiten la compresión de gases de procesos a presiones absolutas en el rango entre 0,5 y 15 bar.

La turbina o conjunto de ellas tienen como objetivo la producción de energía eléctrica y/o mecánica a partir de la descompresión de corrientes compuestas por gases calientes procedentes de otras unidades del proceso.

30 La instalación puede incluir adicionalmente, al menos, un módulo de membrana basado en conductores iónicos y electrónicos cerámicos, y compuesto por canales paralelos y planos que facilitan el contacto entre corrientes gaseosas aisladas por la membrana y que tiene

como única entrada una corriente rica en oxígeno, y como salidas (i) una corriente de rechazo, empobrecida en oxígeno respecto a la corriente de entrada, y (ii) una corriente rica en oxígeno con pureza superior a 95% y que se encuentra a vacío -entre 1 y 750 mbar-

- 5 Los módulos de membrana de la instalación pueden comprender membranas de separación basadas en conductores iónicos y electrónicos cerámicos, y soportes cerámicos porosos.

Además, los módulos de membrana pueden comprender un catalizador para la oxidación efectiva de los componentes combustibles con el oxígeno difundiendo a través de la
10 membrana.

El flujo de las dos corrientes, que facilita el intercambio de materia y calor, en los módulos de membrana se puede realizar a contracorriente y se proporciona suficiente longitud para un intercambio efectivo.

La instalación puede incluir adicionalmente, al menos, un módulo de separación basado en
15 membranas poliméricas o inorgánicas porosas selectivas a la difusión de nitrógeno y que permite obtener a temperaturas inferiores a 400°C una corriente enriquecida en nitrógeno a partir de una alimentación de aire presurizado.

La instalación puede comprender adicionalmente una unidad de separación de agua y gas.

En la instalación de la invención, al menos, un compresor y una turbina pueden estar
20 acoplados axialmente para utilizar la energía mecánica de la expansión en la compresión de una corriente gaseosa. El acoplamiento se puede realizar mediante turbinas-compresores axiales o sistemas del tipo turbocompresor.

Según realizaciones particulares ilustradas en la figura 1, la instalación comprende al menos:

- 25 - un primer módulo de membranas de separación de oxígeno, que tiene dos entradas para
- una primera corriente gasificada de combustible y
 - una corriente de entrada rica en oxígeno.
- un primer compresor de gases que permite presurizar la corriente gaseosa combustible, y que sale del compresor como una corriente gaseosa combustible presurizada, hacia
- 30 - un primer dispositivo intercambiador de calor que permite calentar la corriente gaseosa combustible presurizada y que sale del intercambiador como una corriente gaseosa combustible presurizada precalentada

- un segundo compresor de gases que permite presurizar la corriente de entrada rica en oxígeno, y que sale del compresor como una corriente de entrada rica en oxígeno presurizada

- un dispositivo intercambiador de calor de gases a contracorriente que permite calentar:

5 - la corriente de entrada rica en oxígeno presurizada hasta la temperatura de entrada al primer módulo de membrana, y que sale del intercambiador de calor como una corriente de entrada rica en oxígeno presurizada calentada,

 - y una corriente empobrecida en oxígeno que proviene de una turbina

10 - al menos dos líneas de corrientes de salida de gases individuales separados procedentes de un segundo y un tercer módulos de membranas de separación de oxígeno y en la que cada módulo de membrana de separación de oxígeno comprende un conjunto de membranas planas paralelas.

15 Según realizaciones particulares adicionales ilustradas en la figura 2, la instalación comprende tres módulos de membranas y en la que la corriente de salida del segundo módulo de membranas es separada en tres líneas de corriente, las cuales comprenden cada una de ellas una válvula dosificadora, y de las cuales dos de las líneas de corriente conducen al primer o a la turbina permitiendo la recirculación de gases, y la tercera línea de corriente conduce al tercer módulo de membranas, permitiendo el avance del proceso.

20 Según realizaciones particulares adicionales ilustradas en las figuras 3, 4, 5 la instalación comprende dos módulos de membranas.

Según realizaciones particulares adicionales ilustradas en las figuras 6 y 7, la instalación comprende más de tres módulos de membranas.

25 A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

30

Breve descripción de las figuras

- **Figura 1.** Diagrama del proceso de revalorización de corrientes industriales a partir de módulos de membranas cerámicas de permeación de oxígeno para la producción simultánea de CO₂, N₂ y O₂.
- **Figura 2.** Diagrama del proceso de revalorización de corrientes industriales a partir de
5 módulos de membranas cerámicas de permeación de oxígeno para la producción simultánea de CO₂, N₂ y O₂ configuración alternativa de la corriente de C2.
- **Figura 3.** Diagrama del proceso de revalorización de corrientes industriales a partir de módulos de membranas cerámicas de permeación de oxígeno para la producción simultánea de CO₂ y O₂.
- 10 · **Figura 4.** Diagrama del proceso de revalorización de corrientes industriales a partir de módulos de membranas cerámicas de permeación de oxígeno para la producción simultánea de CO₂ y N₂.
- **Figura 5.** Diagrama del proceso de revalorización de corrientes industriales a partir de módulos de membranas cerámicas de permeación de oxígeno para la producción
15 simultánea de N₂ y O₂.
- **Figura 6.** Diagrama del proceso de revalorización de corrientes industriales a partir de módulos de membranas cerámicas de permeación purificando las corrientes de N₂ y CO₂ mediante módulos de membranas cerámicas.
- **Figura 7.** Diagrama del proceso de corrientes industriales a partir de módulos de
20 membranas cerámicas de permeación de oxígeno integrado en un proceso de gasificación (o pirólisis) de biomasa.
- **Figura 8.** Planos de módulo de membrana de permeación de oxígeno con las corrientes de gases distribuidas en flujo cruzado. Módulo con 20 membranas. a: vista general del módulo; b: vista en planta del módulo; c: vista del plano de sección B-B; d: vista del plano
25 de sección C-C; e: zoom del plano de sección B-B; f: zoom del plano de sección C-C.
- La referencia (70) muestra los espaciadores entre membranas y la referencia (72) muestra la tapa exterior del módulo.
- **Figure 9.** Planos de módulo de membrana de permeación de oxígeno con las corrientes de gases distribuidas en co-corriente o en contracorriente. Módulo con 20 membranas. A:
30 vista general del módulo; b: vista en planta del módulo; c: vista del plano de sección A-A para una distribución de flujos en co-corriente; d: vista del plano de sección B-B para una distribución de flujos en co-corriente; e: zoom del plano de sección A-A; f: zoom del plano de sección B-B; g: vista del plano de sección A-A para una distribución de flujos en

contracorriente; h: vista del plano de sección B-B para una distribución de flujos en contracorriente.

· **Figura 10.** Planos de módulo de membrana de permeación de oxígeno con tres pasos con 6 membranas por paso. A: vista general del módulo; b: vista en planta del módulo; c: vista del plano de sección B-B para una distribución de flujos en co-corriente; d: vista del plano de sección C-C para una distribución de flujos en co-corriente; e: zoom del plano de sección A-A; f: zoom del plano de sección B-B; g: vista del plano de sección B-B para una distribución de flujos en contracorriente; h: vista del plano de sección C-C para una distribución de flujos en contracorriente.

10 **Figura 11.** muestra los resultados del ejemplo 1 donde se ha estudiado un caso práctico del primer módulo de membrana (6) con una mezcla de CO-CO₂ como corriente gaseosa combustible y aire como corriente rica en oxígeno. Perfiles de temperatura (T) y fracción molar de oxígeno (x_{O_2}) a lo largo de la cámara de aire (L: coordenada longitudinal del módulo de membrana) para el módulo de membrana de permeación de oxígeno con déficit de oxígeno en la corriente de aire (7) para diferentes diluciones de la corriente (7) con CO₂ ($r = \frac{CO_2}{C_1}$). Resultados para un módulo de membrana de un área total de membrana de 380 cm² y una alimentación de CO y CO₂ (57,1% de CO) para la corriente (5) con las corrientes de entrada a 700°C. a: explicación del proceso; b: configuración de flujos en co-corriente; c: configuración de flujos en contracorriente; d: resultados para una entrada de aire al 25% de la cantidad estequiométrica; e: resultados para una entrada de aire al 50% de la cantidad estequiométrica; f: resultados para una entrada de aire al 75% de la cantidad estequiométrica.

La Figura 11.a muestra una vista del primer módulo de membrana. La Figura 11.b y 11.c muestran una vista simplificada del paso de las corrientes de gases por las cámaras de combustible (69) y de aire (71) para una distribución de flujos en co-corriente (líneas sólidas en las Figuras 11.c, 11.d y 11.e) y contracorriente (líneas discontinuas en las Figuras 11.c, 11.d y 11.e) respectivamente.

· **Figura 12.** Temperatura adiabática de llama (T) para varios combustibles con aire. Son importantes para entender el mecanismo del procedimiento y los resultados. F1: hidrógeno, F2: metano, F3: gas natural, F4: acetileno, F5: etano, F6: butano, F7: gasolina, F8: benceno, F9: keroseno, F10: gasóleo ligero, F11: gasóleo medio, F12: gasóleo pesado, F13: naftaleno, F14: pentadecaeno, F15: eicosano, F16: carbón bituminoso, F17: antracita. (https://www.engineeringtoolbox.com/adiabatic-flame-temperature-d_996.html).

Gasóleo ligero se define como un subproducto obtenido de la destilación atmosférica del petróleo que inicia su ebullición entre 175 y 200°C y finaliza entre 320 y 350°C.

Gasóleo medio: intermedio se define como un subproducto obtenido de la destilación del petróleo, cuya ebullición tiene lugar en un intervalo comprendido entre la ebullición del
5 gasóleo ligero y la ebullición del gasóleo pesado.

Gasóleo pesado se define como producto residual de la destilación del petróleo cuyo intervalo de ebullición se encuentra entre 423 y 600°C.

10 · **Figura 13.** Temperaturas (T) para el módulo de membrana de permeación de oxígeno alimentado con diferentes cantidades de aire (aire en exceso para provocar la oxidación completa del combustible). A representa la relación entre el aire introducido (11) y el aire estequiométrico para oxidar todo el material combustible de la corriente de gas combustible (8). Resultados para un módulo de membrana de un área total de membrana de 380 cm² y
15 una alimentación de CO y CO₂ (9,5% de CO) para (11) con las corrientes de entrada a 700°C. a: explicación del proceso; b: temperaturas de salida del aire para de flujos en co-corriente (14); c: temperaturas de salida del aire para de flujos en contracorriente (14); d: temperaturas máximas dentro del módulo para de flujos en co-corriente (10); e: temperaturas máximas dentro del módulo para de flujos en contracorriente (10). Los puntos
20 dentro de los gráficos indican los casos donde se consigue la oxidación completa del combustible de entrada.

· **Figura 14.** Oxígeno extraído en función de las condiciones del proceso y del área de membrana (A) utilizada para el tercer módulo de membrana. La extracción de oxígeno (E_{O₂}) se ha calculado mediante la relación entre el oxígeno extraído y el oxígeno que entra al
25 módulo de membrana. Entrada de aire de 22.4m³_{CN}/h (CN: condiciones normales). a: esquema del proceso; presión de vacío de 50mbar (b, c y d); presión de vacío de 100 mbar (e, f y g); aire a presión atmosférica (b y e); aire a 2.5 bar (c y f); aire a 5 bar (d y g).

· **Figura 15.** Configuración convencional de un intercambiador de calor de placas planas.

30 **Ejemplos**

Las figuras 1 a 7 muestran ejemplos de diversas realizaciones para el procedimiento y la instalación de la invención.

En todas las realizaciones de la instalación de la invención se utilizan las mismas referencias para los elementos comunes a todas ellas, que se detallan a continuación:

35

La instalación tiene dos principales conductos o líneas de corrientes de entrada: una corriente de material de entrada - corriente gaseosa combustible - (C1) y una corriente rica en oxígeno (C2).

5 La instalación tiene varios conductos o líneas de corrientes de salida: la corriente empobrecida en oxígeno (C3) y cada una de las corrientes gaseosas que se obtienen según la aplicación del proceso.

La corriente gaseosa combustible (C1) es impulsada mediante un primer compresor de gases (2).

10 La corriente de entrada al primer compresor (2) es la corriente gaseosa combustible de entrada (1). La corriente de salida del primer compresor (2) es la corriente en fase gas de combustible presurizada (3).

La corriente gaseosa combustible presurizada (3) se calienta hasta la temperatura de entrada a los módulos de membrana mediante un primer dispositivo intercambiador de calor (4).

15 La corriente de entrada al primer intercambiador de calor (4) es la corriente gaseosa combustible (3) que proviene del primer compresor (2).

La corriente de salida del primer sistema intercambiador de calor (4) es la corriente gaseosa combustible presurizada precalentada (5).

20 La corriente rica en oxígeno (C2) (27) es impulsada mediante un segundo compresor de gases (28).

La corriente de entrada al segundo compresor (28) es la corriente de entrada rica en oxígeno (27).

La corriente de salida del segundo compresor (28) es la corriente de entrada rica en oxígeno presurizada (30).

25

La corriente rica en oxígeno (30) se calienta hasta la temperatura de entrada a los módulos de membrana mediante un intercambiador de calor de gases (31).

30 Las corrientes de entrada al dispositivo intercambiador de calor (31) son la corriente rica en oxígeno (30) que proviene del compresor (28) y una corriente empobrecida en oxígeno (32) que proviene de la turbina (33). Una de las corrientes de salida del sistema intercambiador de calor (31) es la corriente empobrecida en oxígeno (C3), que llega a la salida a través de la línea de corriente (35). Una de las corrientes de salida del sistema intercambiador de calor (31) es la corriente rica en oxígeno (34)

35 Para optimizar la presurización (y despresurización) de la línea rica en oxígeno el compresor (28) y la turbina (33) pueden estar conectados al mismo eje (29).

Ejemplo 1

La Figura 1 muestra un diagrama de un ejemplo particular de procedimiento y de la instalación para llevarlo a cabo.

- 5 La instalación tiene en este caso particular tres módulos principales de membranas cerámicas de permeación de oxígeno (M_1 , M_2 y M_3), también designados como (6), (10) y (15). Estos módulos presentan membranas planas paralelas cuya área total se encuentra repartida en diferentes secciones dentro de cada módulo. La disposición de las corrientes, geometría del módulo, trayectoria de las corrientes de cada módulo están enfocadas a optimizar el proceso que alberga y optimizar la transmisión de calor entre las diferentes corrientes que pasan a su través.

- 15 La corriente de material de entrada (C1) (corriente gasificada, o corriente en fase gas, de combustible) contiene sustancias combustibles y cuya oxidación completa mediante la reacción con oxígeno produce compuestos gaseosos. La corriente de entrada rica en oxígeno (C2) está compuesta principalmente por O_2 y N_2 .

- 20 La corriente gaseosa combustible (3) se calienta hasta la temperatura de entrada al primer módulo de membrana (6) mediante el primer dispositivo intercambiador de calor (4). La corriente de entrada al intercambiador de calor (4) es la corriente gaseosa combustible (3) que proviene del compresor (2). La corriente de salida del intercambiador de calor (4) es la corriente gaseosa combustible (5) presurizada calentada.

- 25 La corriente rica en oxígeno (C2) (30) se calienta hasta la temperatura de entrada mediante un segundo intercambiador de calor (31). Las corrientes de entrada al intercambiador de calor (31) son la corriente rica en oxígeno (30) que proviene del compresor (28) y la corriente empobrecida de oxígeno (32) que proviene de la turbina (33). En este caso hay dos corrientes de salida del segundo sistema intercambiador de calor (31), que son una corriente rica en oxígeno (34) y la corriente de salida empobrecida en oxígeno (35).

- 30 La dosificación o control del flujo volumétrico de las corrientes gaseosas entrantes y salientes a los módulos de membranas de permeación de oxígeno (6) y (10) se realiza mediante un sistema de válvulas (38 y 39). Esta dosificación debe realizarse considerando que al primer módulo de membrana (6) se introduce una cantidad de aire que contiene cantidades de oxígeno menores a la cantidad estequiométrica para oxidar completamente el gas combustible, mientras que al segundo módulo de membrana (10) se introduce una

cantidad de aire que contiene un exceso de oxígeno con respecto a la cantidad estequiométrica. En consecuencia, la corriente rica en oxígeno calentada (34) se divide en dos corrientes (36 y 37). La corriente de entrada a la válvula de dosificación (38) del primer módulo de membrana (6) es una corriente rica en oxígeno (36). La corriente de salida de la válvula de dosificación (38) del primer módulo de membrana es una corriente rica en oxígeno (7). La corriente de entrada (39) a la válvula de dosificación del segundo módulo de membrana (10) es una corriente rica en oxígeno (37). La corriente de salida de la válvula de dosificación (39) del segundo módulo de membrana (10) es una corriente rica en oxígeno (11).

10

El primer módulo de membrana (6) tiene como propósito producir – según esta realización particular - nitrógeno a partir de la corriente gaseosa combustible y una corriente rica en oxígeno. Las corrientes de entrada al módulo de membrana (6) son la corriente gaseosa combustible (5), que procede del intercambiador (4) y la corriente rica en oxígeno (7) que procede de la válvula dosificadora (38). Las corrientes de salida del módulo de membrana (6) son la corriente gasificada combustible parcialmente oxidado (8) y la corriente empobrecida en oxígeno (9) cuya composición es N_2 prácticamente puro. En esta realización del procedimiento se introduce la corriente rica en oxígeno (7) en una cantidad menor a la cantidad mínima para oxidar todo el material combustible que lleva la corriente gaseosa combustible (5). Teniendo en cuenta que se ha introducido una cantidad de oxígeno menor a la estequiométrica de la corriente gaseosa combustible (5), la cámara de la corriente gaseosa combustible mantendrá una presión de oxígeno muy reducida (del orden de mbar) y, por tanto, la fuerza impulsora del proceso de transporte de oxígeno será muy elevada. En este módulo (6) debe asegurarse que la corriente empobrecida en oxígeno de salida (9) es prácticamente nitrógeno puro y que la transmisión de calor entre las corrientes que atraviesan el módulo es eficaz. Para ello los flujos de entrada al módulo $M_1(6)$ (la corriente gaseosa combustible (5) y la corriente de aire (7)) se disponen en contracorriente. El oxígeno que se intercambia a través de la membrana reacciona con el material combustible aumentando la temperatura, con lo que se mejoran las propiedades de transporte de oxígeno del material. En el caso de ser necesario y con el fin de evitar excesivos calentamientos debidos a la oxidación de gases combustibles, se puede, opcionalmente, recircular parte del dióxido de carbono o el nitrógeno obtenidos en el proceso y así diluir la corriente gaseosa combustible (5) y absorber los calores de oxidación. Considerando que el material combustible de la corriente gaseosa combustible

(5) presenta una composición de $C_xH_yO_z$, la producción máxima de nitrógeno que se podría conseguir es de $\frac{2x+y/2-z}{2} \cdot \frac{0.79}{0.21}$ mol de N_2 por cada mol de material combustible.

El segundo módulo de membrana (10) tiene como objetivo oxidar completamente la corriente gaseosa combustible (8) que sale parcialmente oxidada del primer módulo de membrana (6). Para ello se introduce en el proceso un exceso (en caudal) de la corriente rica en oxígeno con respecto a la cantidad mínima para oxidar todo el material combustible que lleve la corriente gaseosa combustible (8). Las corrientes de entrada al segundo módulo de membrana (10) son la corriente gaseosa combustible (8), que proviene de la salida del primer módulo de membrana (6), y la corriente rica en oxígeno (11). Las corrientes de salida del segundo módulo de membrana (10) son la corriente gaseosa combustible (13), que está compuesta mayoritariamente por CO_2 y vapor de agua (salvo que el material combustible de la corriente gasificada sea CO , en cuyo caso la corriente gaseosa combustible de salida estará compuesta mayoritariamente por CO_2), y la corriente de oxígeno (14), empobrecida en oxígeno respecto a C_2 . El oxígeno que se intercambia a través de la membrana reacciona con el material combustible aumentando la temperatura, con lo que se mejoran las propiedades de transporte de oxígeno del material. La cantidad de aire que se introduce en el segundo módulo (10) M_2 debe ser suficientemente elevada para asegurar que el oxígeno intercambiado cause la combustión completa de todo el material combustible que tenga la corriente gaseosa combustible (contenido en hidrocarburos y en monóxido de carbono sea despreciable) y para evitar calentamientos excesivos del módulo debido a los procesos de combustión, a través de un efecto de dilución y distribución del calor en un gran caudal volumétrico. Finalmente, para este módulo (10) los gases pueden distribuirse en flujos cruzados, en flujos en co-corriente o en flujos en contracorriente. La elección final del módulo está supeditada a las necesidades: por ejemplo, considerando que los procesos de oxidación puedan generar temperaturas excesivas dentro del módulo podría ser necesaria una distribución co-corriente que permita una dosificación más gradual del oxígeno intercambiado por las membranas del módulo y, de esta manera, reducir y controlar el avance de las reacciones de oxidación para evitar incrementos excesivos de la temperatura.

El tercer módulo de membrana (15) tiene como objetivo la extracción de oxígeno de una corriente rica en oxígeno. La corriente de entrada al módulo de membrana (15) es la corriente empobrecida en oxígeno (14) respecto a la corriente (C_2) procedente del segundo módulo de membrana (10). Las corrientes de salida del tercer módulo de membrana (15)

son la corriente empobrecida en oxígeno (16) y el oxígeno extraído (13). El oxígeno se extrae imponiendo vacío en la cámara de arrastre y alcanzando así una elevada fuerza impulsora. Al no producirse ningún fenómeno adicional, este módulo trabaja de manera isoterma mientras que se mantenga bien aislado térmicamente.

5

La corriente gaseosa combustible completamente oxidada (13) que proviene del segundo módulo de membrana (10) está compuesta, principalmente, por dióxido de carbono y vapor de agua. Para su separación se condensa el vapor de agua enfriando la corriente hasta temperatura ambiente (15 – 25°C). Para ello se hace uso de un dispositivo intercambiador de calor (22). La corriente de entrada al sistema intercambiador de calor (22) es la corriente gaseosa combustible completamente oxidada (13) que proviene del segundo módulo de membrana (10). La corriente de salida al sistema intercambiador de calor (22) es la corriente gaseosa combustible completamente oxidada (23).

Se utiliza de manera opcional un condensador-separador (24) para evacuar el agua líquida condensada de la corriente gaseosa combustible completamente oxidada (23) procedente del tercer módulo (15) y que ha pasado por el intercambiador de calor (22). La corriente de entrada al condensador-separador (24) es la corriente gaseosa combustible completamente oxidada (23) que proviene del dispositivo intercambiador de calor (22). Las corrientes de salida del condensador-separador (24) son la corriente gaseosa combustible completamente oxidada (25), compuesta mayoritariamente por CO₂, y una corriente de agua líquida (26).

Alternativamente, en el caso que la corriente gaseosa combustible de partida (C1) sea una mezcla de CO y CO₂, la corriente gaseosa combustible completamente oxidada que proviene del segundo módulo de membrana (13) estará compuesta mayoritariamente por CO₂, con lo que no se necesita el condensador separador (24) y la corriente de salida del dispositivo intercambiador de calor (23) sería la corriente final de CO₂.

La corriente de oxígeno que se extrae del tercer módulo (17) debe enfriarse antes de introducirse en un sistema de generación de vacío (20). Para ello se requiere un dispositivo de intercambiadores de calor (18) que disminuya la temperatura la corriente de oxígeno hasta aproximadamente temperatura ambiente. La corriente de entrada al dispositivo intercambiador de calor (18) es la corriente de oxígeno (17) que proviene de la salida del tercer módulo de membrana (15). La corriente de salida del dispositivo intercambiador de calor (18) es una corriente de oxígeno (19). Finalmente, la unidad de generación de vacío

(20) impulsa el oxígeno y lo presuriza, induciendo una depresión o vacío aguas arriba. La corriente de entrada para el sistema de generación de vacío (20) es la corriente de oxígeno (19) que proviene del dispositivo intercambiador de calor (18). La corriente de salida para la unidad de vacío (20) es la corriente de oxígeno a la presión de servicio requerida (21).

5

Finalmente, la corriente empobrecida en oxígeno (16) se introduce en una turbina (33) para su revalorización energética. La corriente de entrada a la turbina (33) es una corriente empobrecida en oxígeno (16). La corriente de salida de la turbina (33) es la corriente empobrecida en oxígeno (32) que proviene del tercer módulo de membrana (15). Para optimizar la presurización (y despresurización) de la línea rica en oxígeno el compresor (28) y la turbina (33) pueden estar conectadas al mismo eje (29).

La Figura 11 muestra los resultados de esta realización relativos al primer módulo de membrana (6) con una mezcla de CO-CO₂ como corriente gaseosa combustible (5) y aire como corriente rica en oxígeno (7). La Figura 11.a muestra una vista del primer módulo de membrana. La Figura 11.b y 11.c muestran una vista simplificada del paso de las corrientes de gases por unas cámaras de combustible (69) y de aire (71) para una distribución de flujos en co-corriente (líneas sólidas en las Figuras 11.d, 11.e y 11.f) y contracorriente (líneas discontinuas en las Figuras 11.d, 11.e y 11.f) respectivamente. La Figura 11.d muestra los resultados de los perfiles de temperaturas en la cámara de aire (71) y la fracción molar de oxígeno en la cámara de aire (71) a lo largo de la coordenada longitudinal del módulo de membrana considerando una entrada de aire (7) correspondiente al 25% de la cantidad mínima para conseguir oxidar todo el material combustible de la corriente gaseosa de combustible de entrada (5). La Figura 11.e muestra los resultados de los perfiles de temperaturas en la cámara de aire (71) y la fracción molar de oxígeno en la cámara de aire (71) a lo largo de la coordenada longitudinal del módulo de membrana considerando una entrada de aire (7) correspondiente al 50% de la cantidad mínima para conseguir oxidar todo el material combustible de la corriente gaseosa de combustible de entrada (5). La Figura 11.f muestra los resultados de los perfiles de temperaturas en la cámara de aire (71) y la fracción molar de oxígeno en la cámara de aire (71) a lo largo de la coordenada longitudinal del módulo de membrana considerando una entrada de aire (7) correspondiente al 75% de la cantidad mínima para conseguir oxidar todo el material combustible de la corriente gaseosa de combustible de entrada (5). Los resultados muestran que, para los casos considerados por el ejemplo 1, considerando un área total de membrana fija, para el primer módulo de membrana (6) la disposición de flujos a contracorriente permite generar corrientes de nitrógeno cuyo contenido en oxígeno es

menor al 1%, mientras que en el caso de co-corriente, diluir excesivamente la corriente de combustible (5) provoca que el módulo no se caliente eficientemente y, por lo tanto, el oxígeno no permea debido que la resistencia de la membrana actúa como limitante. Se observa que en el caso co-corriente, a medida que se van produciendo las reacciones de oxidación el calor se utiliza para calentar tanto la corriente de CO-CO₂ como la corriente de aire. Por otro lado, el oxígeno se va consumiendo en la misma dirección. De manera que, para el caso co-corriente, la temperatura aumenta a medida que la fuerza impulsora disminuye y, debido a esto, los fenómenos de transporte de oxígeno a través de la membrana se van activando a medida que la fuerza impulsora disminuye. Por otro lado, el caso contracorriente, la dirección del combustible provoca que el calentamiento del módulo se produzca en la dirección contraria en la que la fuerza impulsora disminuye. Esto genera que se tengan localizados en la misma zona del módulo las zonas más calientes y las zonas de mayor fuerza impulsora. Con lo que, para la distribución en contracorriente, los fenómenos de transporte de oxígeno a través de la membrana se van activando a medida que aumenta la fuerza impulsora.

La Figura 13 muestra los resultados del ejemplo 1 donde se ha estudiado un caso práctico del segundo módulo de membrana (10) con una mezcla de CO-CO₂ como corriente gaseosa combustible (8) y aire como corriente rica en oxígeno (11). Se ha estudiado un caso práctico para la disposición de flujos en co-corriente (Figuras 13.b y 13.d) y contracorriente (Figuras 13.c y 13.e) en el segundo módulo de membrana (10). Las Figuras 13.b y 13.c muestran las temperaturas de la corriente de salida del aire (14) en función de la temperatura de entrada de la corriente de aire (11). Las Figuras 13.d y 13.e muestran las temperaturas máximas dentro del módulo en función de la temperatura de entrada de la corriente de aire (14). Los resultados muestran que, para los casos considerados en el ejemplo 1, considerando el área total de membrana fija, para el segundo módulo de membrana (10) alcanzar oxidaciones completas de la corriente residual sin alcanzar temperaturas excesivas que puedan degradar el módulo requiere introducir excesos de aire elevados y temperaturas de entrada elevadas.

La Figura 14 muestra los resultados del ejemplo 1 donde se ha estudiado un caso práctico del tercer módulo de membrana (15). Se ha considerado aire como corriente rica en oxígeno (14). Los resultados muestran que, para los supuestos considerados en el ejemplo 3, la presión de la corriente de aire de entrada al tercer módulo de membrana y el vacío impuesto mejoran significativamente la extracción de oxígeno reduciendo el área de membrana necesaria para el proceso.

35

Ejemplo 2

Una segunda alternativa del procedimiento conforme a la invención se muestra en la figura 2.

Esta variante del procedimiento presenta una alternativa en cuanto a la dosificación de la corriente rica en oxígeno en los módulos M_1 y M_2 . En este caso la corriente rica en oxígeno (11) en el dispositivo intercambiador de calor (31) se introduce al segundo módulo de membrana (10). La corriente empobrecida en oxígeno (14) de salida del segundo módulo de membrana (10) se dosifica mediante un sistema de válvulas de dosificación (44, 45 y 46) para recircular esta corriente al primer módulo de membrana (6), al tercer módulo de membrana (15) y a la turbina (33). De manera que la corriente de oxígeno empobrecido (14) que proviene del segundo módulo de membrana (10) se divide en tres corrientes (41, 42 y 43) que se introducen en las válvulas dosificadoras. La corriente de entrada a la primera válvula dosificadora (44) es una fracción de la corriente de aire empobrecido (41). La corriente de entrada a la segunda válvula dosificadora (45) es una fracción de la corriente de oxígeno empobrecido (42) respecto a (C2) y la corriente de salida es la corriente rica en oxígeno (48) de entrada al tercer módulo de membrana (15). La corriente de oxígeno empobrecido (16) que proviene del tercer módulo de membrana (15) y la corriente de salida de la primera válvula dosificadora (44) se unen y se introducen en una corriente empobrecida en oxígeno (40) que se introduce en la turbina (33). La corriente de entrada a la tercera válvula dosificadora (46) es una fracción de la corriente empobrecida en oxígeno (43) que proviene del segundo módulo de membrana (10). La corriente de salida de la tercera válvula dosificadora es la corriente rica en oxígeno (7) de entrada al primer módulo de membrana. Esta corriente (7), como en el caso del ejemplo 1, debe contener una cantidad de oxígeno menor que la cantidad estequiométrica para oxidar completamente la corriente combustible (5), se suministra al tercer módulo de membrana (15) como corriente (48) que suministra oxígeno al módulo (15) y a la turbina (33). De esta manera la dosificación de las válvulas dosificadoras (44, 45, y 46) se realiza considerando que la corriente de salida de oxígeno empobrecido (9) debe ser prácticamente N_2 puro y la cantidad de oxígeno que se desea producir (21).

30

Ejemplo 3

La Figura 3 muestra un ejemplo particular de procedimiento conforme a la invención, una alternativa del procedimiento para producir O_2 y CO_2 . En este caso se prescinde del primer módulo de membrana con respecto a los dos primeros ejemplos (Figura 1 y Figura 2). Se observa que la corriente gaseosa combustible (5) que sale del primer intercambiador de calor (4) es la corriente de entrada al segundo módulo de membrana (10). En este caso

35

toda la corriente rica en oxígeno calentada (11) en el segundo sistema intercambiador de calor (31) se introduce al segundo módulo de membrana (10).

Ejemplo 4

5 La Figura 4 muestra un ejemplo particular – con variantes posibles, cómo se lee al final del párrafo - de procedimiento conforme a la invención para producir N_2 y CO_2 . Se observa que en este caso se prescinde del tercer módulo de membrana con respecto a los dos primeros ejemplos (Figura 1 y Figura 2). Se observa la corriente de salida empobrecida en oxígeno (14) del segundo módulo de membrana (10) se recircula a la turbina (33) como corriente
10 de entrada. Adicionalmente, dependiendo de la aplicación final de las corrientes gaseosas obtenidas, el procedimiento puede opcionalmente incorporar un sistema de presurización de las diferentes corrientes que se producen tal y como lo muestra la figura. Por lo tanto, una variante de esta realización sería una realización en la que las corrientes de nitrógeno y dióxido de carbono obtenidas no están presurizadas y por ello, no estarían presentes los
15 compresores (49) y (51).

En el caso de que la corriente de esté presurizada, para el sistema de presurización del CO_2 (49), la corriente de entrada es la corriente de CO_2 (25) que proviene del condensador-separador (24) y la corriente de salida es una corriente de CO_2 (50) a la presión de servicio
20 requerida. El nitrógeno que sale del primer módulo de membrana (9) es enfriado hasta prácticamente temperatura ambiente mediante un intercambiador de calor (73), del cual sale como una corriente de N_2 (74). Finalmente, se dispone de un sistema de presurización del N_2 (51). La corriente de entrada a este sistema de presurización (51) es la corriente de N_2 (74) que sale del intercambiador de calor (73). La corriente de salida del sistema de
25 presurización del N_2 (51) es una corriente de N_2 (52) a la presión de servicio requerida. La dosificación o control del flujo volumétrico de las corrientes gaseosas entrantes y salientes a los módulos de membranas de permeación de oxígeno (6) M_1 y M_2 (10) se realiza mediante un sistema de válvulas (38 y 39) como en el caso del ejemplo 1.

30 Ejemplo 5

La Figura 5 muestra un ejemplo particular de procedimiento conforme a la invención para la producción de N_2 y O_2 . En este caso se prescinde del segundo módulo de membrana con respecto a los dos primeros ejemplos (Figura 1 y Figura 2). La corriente gaseosa combustible parcialmente oxidado que sale del primer módulo de membrana (8) y la
35 corriente rica en oxígeno empobrecido de salida del tercer módulo de membrana (16) se introducen en un *combustor* (53) para terminar de oxidar el material combustible de la

corriente gaseosa parcialmente oxidado. La corriente de salida del *combustor* (54) se introduce en la turbina (33).

La dosificación o control del flujo volumétrico de las corrientes gaseosas entrantes y salientes a los módulos de membranas de permeación de oxígeno M_1 y M_2 se realiza mediante un sistema de válvulas (38 y 39) como en el caso del ejemplo 1.

El nitrógeno que sale del primer módulo de membrana (9) es enfriado y presurizado del mismo modo y con los mismos componentes que se utilizan en el ejemplo 4, mostrados en la figura 4.

10 Ejemplo 6

La Figura 6 muestra un ejemplo particular de procedimiento conforme a la invención que incluye dos módulos de membranas adicionales (M_4 y M_5) (58) y (59) para la purificación de las corrientes de N_2 y CO_2 . Las corrientes de N_2 (9) y CO_2 (13) producidos en el primer módulo de membrana (6) y el segundo módulo de membrana (10) respectivamente pueden contener cantidades significativas de oxígeno considerando la pureza requerida en sus posteriores aplicaciones. Para la eliminación del oxígeno que pueda contener las corrientes a purificar se va hacer uso de módulos de membranas de permeación de oxígeno donde la corriente a purificar entra al módulo como corriente que suministra oxígeno al sistema (55) para el N_2 y (57) para el CO_2). Como muestra la figura, la corriente gaseosa combustible (55) entra en estos módulos como corriente de arrastre de los módulos adicionales. Las corrientes de entrada al primer módulo adicional (56) son la corriente gaseosa combustible (55) y la corriente de N_2 a purificar (9) que proviene de la salida del primer módulo de membrana (6). Las corrientes de salidas del primer módulo de membrana adicional (56) son la corriente gaseosa combustible (57) y la corriente de N_2 purificada (58). Las corrientes de entrada al segundo módulo adicional (59) son la corriente gaseosa combustible (57) que proviene de la salida del primer módulo de membrana adicional (56) y la corriente de CO_2 a purificar (13) que proviene de la salida del segundo módulo de membrana (10). Las corrientes de salidas del segundo módulo de membrana adicional (59) son la corriente gaseosa combustible (5) y la corriente de CO_2 purificada (60). Finalmente, el oxígeno extraído de las corrientes a purificar va a causar una ligera oxidación en la corriente gaseosa combustible que provocará un ligero aumento de la temperatura. Los módulos de membrana adicionales (56 y 59) presentan una distribución de flujos a contracorriente para asegurar el intercambio completo de oxígeno desde las corrientes a purificar hasta las corrientes combustibles.

35

Según una alternativa adicional, otra manera de purificar las corrientes de CO₂ y/o N₂ puede ser la utilización de membranas poliméricas de permeación de oxígeno. En este caso, las corrientes a purificar deben ser enfriadas hasta temperatura atmosférica y presurizadas para poder llevar a cabo el proceso.

- 5 La corriente gaseosa combustible completamente oxidada que proviene del segundo módulo de membrana (13) está compuesta, principalmente, por dióxido de carbono y vapor de agua, cómo en el caso del ejemplo 1. Para su separación se utilizan los mismos componentes y procedimiento que en el caso de ejemplo 1.

La dosificación o control del flujo volumétrico de las corrientes gaseosas entrantes y salientes a los módulos de membranas de permeación de oxígeno M₁ y M₂ se realiza mediante un sistema de válvulas (38 y 39) como en el caso del ejemplo 1.

Ejemplo 7

La Figura 7 muestra un ejemplo particular de procedimiento conforme a la invención que integra el procedimiento descrito en el ejemplo 1, mostrado en la Figura 1, en un proceso de revalorización termoquímica de biomasa. En este caso, la fuente de la corriente combustible (C1) es la biomasa. La biomasa se gasifica mediante un reactor termoquímico (64). Las corrientes de entrada al reactor termoquímico (64) son la biomasa (61), una corriente de arrastre (63), que está compuesta por un gas inerte y puede contener vapor de agua para mejorar el proceso (en el caso de ser necesario) y una corriente rica en oxígeno (62) (salvo que el proceso termoquímico sea un proceso de pirólisis, en cuyo caso no se introduce ningún componente que pueda provocar la oxidación del material). Las corrientes de salida del reactor termoquímico (64) es la corriente gasificada (66) y las cenizas que la biomasa contenga (65). La corriente gasificada es llevada a una torre de fraccionamiento (67) para separar los gases ligeros de los gases pesados. La corriente de entada a la torre de fraccionamiento (67) es la corriente gasificada (66) que proviene del reactor termoquímico (64). Las corrientes de salida son las corrientes de gases ligeros (68), cada una de las corrientes producto en la que se distribuya el fraccionamiento (74, 75, 76, 77) y la corriente líquida de compuestos pesados (78). En este caso, la corriente líquida de compuestos pesados (78) representa la corriente de combustible de partida para los módulos de membrana. Debido a que la corriente entra en el proceso en fase líquida, en este caso la impulsión de la corriente se realiza con una bomba hidráulica (79) a la presión de operación (considerando las pérdidas de carga de los diferentes equipos aguas abajo). La corriente de entrada a la bomba hidráulica (79) es la corriente líquida de pesados (78) que proviene de la torre de fraccionamiento (67). La corriente de salida de la bomba hidráulica (79) es la corriente líquida de pesados presurizadas (80). En este caso para

llevar a la corriente combustible a las condiciones de los módulos de membranas requiere evaporar antes de calentar la corriente hasta la temperatura de operación. Para ellos se dispone un evaporador (81) para gasificar la corriente combustible. La corriente de entrada al evaporador (12) es la corriente líquida de compuestos pesados (80) que proviene de la bomba hidráulica (79). La corriente de salida del evaporador (12) es la corriente gasificada de compuestos pesados (3). Un buen diseño de los módulos de membrana puede generar suficientes cantidades de las corrientes de CO₂ y O₂ para ser consideradas para la alimentación del reactor termoquímico.

10 Ejemplo 8.

Módulo de membrana para la producción de N₂ a partir de aire como corriente rica en oxígeno y una corriente gaseosa combustible compuesta de CO y CO₂. La corriente gaseosa combustible inicial de entrada se compone de 57,1% de CO en CO₂. La corriente gaseosa combustible inicial de entrada se diluye con CO₂ para disminuir el incremento de la temperatura debido a las reacciones de oxidación tal que $r = \frac{F_{CO_2}}{F_{combustible\ inicial}}$ donde r es la relación molar entre el caudal de entrada de CO₂ diluyente y el caudal de entrada gaseosa combustible inicial y F_i es el caudal molar de la corriente de entrada i. Se han probado diferentes diluciones desde r=2.5 hasta r=10. Todas las corrientes entran a 700°C. La línea de aire está presurizada a 2.5 bar de presión absoluta. Se han utilizado cantidades de aire al 25%, 50% y 75% de la cantidad de aire estequiométrica. El módulo de membrana considerado tiene 5 membranas de 380 cm² por membrana. Se ha considerado distribución de flujos en co-corriente y contracorriente. La distancia longitudinal entre la entrada las cámaras del módulo y la salida de cada cámara es de 20 cm. El transporte de oxígeno a través de la membrana se ha simulado a partir de la siguiente ecuación:

$$25 \quad J_{O_2}(x) = K(T(x)) \cdot \ln \left(\frac{p_{aire} \cdot x_{O_2,aire}}{p_{arrastrre} \cdot (x_{O_2,sweep} + tol)} \right)$$

Donde J_{O₂} es el flujo molar de oxígeno por unidad de área, K es la constante de permeabilidad, p_{aire} es la presión total en la cámara de aire, p_{arrastrre} es la presión en la cámara de arrastre y x_{O₂,i} es la fracción molar de oxígeno en la cámara i, T es la temperatura, x es la coordenada longitudinal y tol es un parámetro para evitar indeterminaciones en el cálculo fijado en 10⁻⁵. La K se calcula en función de la temperatura para poder predecir la mejora de la permeación a medida que aumenta la temperatura.

La transmisión de calor se ha realizado considerando la conducción térmica entre las dos paredes de la membrana, mediante la ecuación:

$$Calor = k_{MEMB} \cdot \frac{dA}{dx} \cdot (T_{sweep}(x) - T_{aire}(x))$$

donde k_{MEMB} es la conductividad térmica de la membrana, dA es el diferencial de área de la membrana, dx es el diferencial de longitud, $T_i(x)$ es la temperatura en la cámara i en la posición x y x representa la posición longitudinal. La reacción de oxidación que se produce en la cámara de sweep (69) es: $CO + 0,5 O_2 \rightarrow CO_2$. El calor de reacción se ha calculado mediante la entalpía de reacción de la reacción de combustión. Los resultados se muestran en la figura 11.

Ejemplo 9. Módulo de membrana para la oxidación completa una corriente con material combustible a partir de aire como corriente rica en oxígeno y una corriente gaseosa combustible compuesta de CO y CO_2 . La corriente gaseosa de combustible se compone de 9.5% de CO en CO_2 . La temperatura de las corrientes de entrada se ha ido variando tal que, la corriente de aire se ha introducido a temperaturas desde 600°C hasta 815°C y la corriente de arrastre se ha introducido a 600°C y a 700°C. La línea de aire está presurizada a 2.5 bar de presión absoluta. El aire se introduce en exceso, siendo A la relación molar entre el caudal molar de aire de entrada (F_{aire}) y el caudal molar de aire estequiométrico ($F_{aire \text{ estequiométrico}}$), tal que $A = \frac{F_{aire}}{F_{aire \text{ estequiométrico}}}$. Se han probado diferentes excesos de aire, desde $A=5$ hasta $A=20$. El módulo de membrana considerado tiene 5 membranas de 380 cm² por membrana. Se ha considerado distribución en co-corriente y contracorriente. Se han medido las temperaturas de salida de la corriente de aire y la temperatura máxima que alcanza el sistema. La distancia longitudinal entre la entrada las cámaras del módulo y la salida de cada cámara es de 20 cm. El transporte de oxígeno a través de la membrana se ha simulado a partir de la siguiente ecuación:

$$J_{O_2}(x) = K(T(x)) \cdot \ln \left(\frac{p_{aire} \cdot x_{O_2,aire}}{p_{arrastre} \cdot (x_{O_2,sweep} + tol)} \right)$$

Donde J_{O_2} es el flujo molar de oxígeno por unidad de área, K es la constante de permeabilidad, p_{aire} es la presión total en la cámara de aire, $p_{arrastre}$ es la presión en la cámara de arrastre y $x_{O_2,i}$ es la fracción molar de oxígeno en la cámara i , T es la temperatura, x es la coordenada longitudinal y tol es un parámetro para evitar indeterminaciones en el cálculo fijado en 10^{-5} . La K se calcula en función de la temperatura para poder predecir la mejora de la permeación a medida que aumenta la temperatura. La transmisión de calor se ha realizado considerando la conducción térmica entre las dos paredes de la membrana, mediante la ecuación:

$$Calor = k_{MEMB} \cdot \frac{dA}{dx} \cdot (T_{sweep}(x) - T_{aire}(x))$$

donde k_{MEMB} es la conductividad térmica de la membrana, dA es el diferencial de área de la membrana, dx es el diferencial de longitud, $T_i(x)$ es la temperatura en la cámara i en la posición x y x representa la posición longitudinal. La reacción de oxidación que se produce en la cámara de sweep (69) es: $CO + 0.5 O_2 \rightarrow CO_2$. El calor de reacción se ha calculado mediante la entalpía de reacción de la reacción de combustión. Los resultados se muestran en la figura 13.

Ejemplo 10. Módulo de membrana para la obtención de oxígeno a partir de aire como corriente rica en oxígeno e imponiendo vacío.

Este ejemplo pretende ilustrar el tercer módulo de membrana de los ejemplos 1, 2, 3, 5, 6 y 7. En estos casos es una permeación de O_2 desde una corriente rica en O_2 . La temperatura de la corriente de entrada se ha ido variando desde $900^\circ C$ hasta $1050^\circ C$. Se han probado diferentes presurizaciones de la línea de aire desde 1 bar hasta 5 bar de presión absoluta. Se han probado dos presiones de vacío: 50mbar y 100mbar. Se ha estudiado diferentes áreas de membrana (desde $0,5 m^3$ hasta $10m^3$). La equivalencia entre área de membrana y número de membranas se ha realizado considerando membranas de $380 cm^2$. El transporte de oxígeno a través de la membrana se ha simulado a partir de la siguiente ecuación:

$$J_{O_2}(x) = K(T(x)) \cdot \ln \left(\frac{p_{aire} \cdot x_{O_2,aire}}{p_{vacío}} \right)$$

Donde J_{O_2} es el flujo molar de oxígeno por unidad de área, K es la constante de permeabilidad, p_{aire} es la presión total en la cámara de aire, $p_{vacío}$ es la presión en la cámara de arrastre y $x_{O_2,i}$ es la fracción molar de oxígeno en la cámara i , T es la temperatura y x es la coordenada longitudinal. La K se calcula en función de la temperatura para poder predecir la mejora de la permeación a medida que aumenta la temperatura. Los resultados se muestran en la figura 14.

Ejemplo 11

Se han diseñado módulos de membranas planas de permeación de oxígeno con diversas configuraciones mostradas en las Figuras 8, 9 y 10. Estas figuras no pretenden dar una muestra de geometrías y planos fijos para los módulos de membrana sino esclarecer la distribución interna de las corrientes de gas por el módulo. Asimismo, hay más detalles constructivos que pueden ser modificados en función de las necesidades del módulo. Por ejemplo, el número de membranas del módulo en función de las necesidades de área del proceso o el número de carriles para conducir a las corrientes hasta las cámaras del módulo o extraer el gas de las cámaras del módulo (identificados por los agujeros Figura 8.b, Figura

9.b y Figura 10.b) se pueden aumentar en función de las dimensiones finales del módulo a fin de garantizar una buena distribución de las corrientes de gases en cada una de las cámaras.

5 La Figura 8 muestra la geometría un módulo de membranas planas (con 20 membranas) con una distribución de flujos cruzados. La Figura 8.c muestra la sección de corte B-B (Figura 8.b) del módulo de membranas con distribución de flujos cruzados con las trayectorias de la corriente gaseosa que atraviesa el módulo en la dirección B-B. La Figura 8.d muestra la sección de corte C-C (Figura 8.b) del módulo de membranas con distribución
10 de flujos cruzados con las trayectorias de la corriente de gas que atraviesa el módulo en la dirección C-C (perpendicular a la dirección B-B). En las Figuras 8.c y 8.d se ilustra que las corrientes de gases entran por la parte superior e inferior del módulo y se extraen de la misma manera con el objetivo de minimizar las pérdidas de carga y distribuir equitativamente la corriente de gas de entrada por las diferentes cámaras del módulo.

15

La Figura 9 muestra la geometría de un módulo de membranas planas (con 20 membranas) válida tanto para una distribución de co-corriente como una distribución de flujos en contracorriente. Las secciones de corte A-A y B-B (Figura 9.b) son planos paralelos, de manera que las corrientes de gas que presentan las figuras obtenidas mediante estos
20 planos de corte (9.c-h) circulan en la misma trayectoria con la misma dirección para la distribución de flujos en co-corriente (Figuras 9.c y 9.d) o con direcciones contrarias para la distribución de flujos en contracorriente (Figuras 9.g y 9.h). Las Figuras 9.c y 9.d ilustran las trayectorias de las corrientes de gases utilizando el módulo de membrana con una configuración de flujos en co-corriente. La Figura 9.e es una vista aumentada de la Figura 9.c para detallar la distribución de flujos en el módulo. La Figura 9.f es una vista aumentada de la Figura 9.d para detallar la distribución de flujos en el módulo. Las Figuras 9.g y 9.h
25 ilustran las trayectorias de las corrientes de gases utilizando el módulo de membrana con una configuración de flujos en contracorriente. En las Figuras 9.c-h se ilustra que las corrientes de gases entran por parte superior e inferior del módulo y se extraen de la misma
30 manera con el objetivo de minimizar las pérdidas de carga y distribuir equitativamente la corriente de gas de entrada por las diferentes cámaras del módulo.

La Figura 10 muestra la geometría un módulo de membranas planas donde las corrientes de gases atraviesan varias veces el módulo de membrana en su sentido longitudinal. Esta
35 geometría permite tanto una distribución de co-corriente como una distribución de flujos en contracorriente. Considerando como “un paso” cada vez que la corriente de gas atraviesa

la membrana en su sentido longitudinal, la Figura 10 representa un módulo de 3 pasos por el módulo con 6 membranas por paso. Los planos de corte A-A y B-B (Figura 10.b) son planos paralelos, de manera que las corrientes de gas que presentan las figuras obtenidas mediante estos planos de corte (10.c-h) van en la misma trayectoria con la misma dirección para la distribución de flujos en co-corriente (Figuras.10.c y 10.d) o con direcciones contrarias para la distribución de flujos en contracorriente (Figuras 10.g y 10.h). Las Figuras 10.c y 10.d ilustran las trayectorias de las corrientes de gases utilizando el módulo de membrana con una configuración de flujos en co-corriente. La Figura 10.e es una vista aumentada de la Figura 10.c para detallar la distribución de flujos en el módulo. La Figura 10.f es una vista aumentada de la Figura 10.d para detallar la distribución de flujos en el módulo. Las Figuras 10.g y 10.h ilustran las trayectorias de las corrientes de gases utilizando el módulo de membrana con una configuración de flujos en contracorriente. Los gases entran al módulo por la parte interior para la distribución de flujos en co-corriente (Figura 10.c y 10.d) y para la Figura 10.g y la parte superior para la Figura 10.h. Los gases salen del módulo por la parte superior para la distribución de flujos en co-corriente (Figura 10.c y 10.d) y para la Figura 10.g y la parte inferior para la Figura 10.h.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para generar y separar gases selectivamente caracterizado porque comprende:
 - una primera etapa en la que se hace pasar una corriente de combustible en fase gaseosa, que comprende sustancias combustibles cuya oxidación da lugar a productos gaseosos, y una corriente de entrada rica en oxígeno a través de al menos dos módulos de membranas de separación de oxígeno, de modo que las dos corrientes entran en contacto a través de las membranas y tiene lugar un intercambio de calor entre ellas,
 - una segunda etapa de difusión selectiva de oxígeno de la corriente rica en oxígeno, hacia la corriente de combustible, y tal que las corrientes de salida de los módulos de membrana son, por un lado, una corriente empobrecida en oxígeno o completamente libre de oxígeno y, por otro lado, una corriente parcialmente oxidada o completamente oxidada,
 - una tercera etapa de recuperación de al menos dos corrientes separadas de salida, de al menos dos gases seleccionados entre oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono e hidrógeno prácticamente puros.

2. Un procedimiento para generar y separar gases selectivamente, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende:
 - una primera etapa en la que se hace pasar una corriente de combustible en fase gaseosa, que comprende sustancias combustibles cuya oxidación da lugar a productos gaseosos, y una corriente de entrada rica en oxígeno a través de al menos dos módulos de membranas de separación de oxígeno, de modo que las dos corrientes entran en contacto a través de las membranas y tiene lugar un intercambio de calor entre ellas, generando en el primer módulo N₂ prácticamente puro,
 - una segunda etapa de difusión selectiva de oxígeno de la corriente rica en oxígeno, hacia la corriente de combustible, y tal que las corrientes de salida de los módulos de membrana son, por un lado, una corriente empobrecida en oxígeno o completamente libre de oxígeno y, por otro lado, una corriente parcialmente oxidada o completamente oxidada,
 - una tercera etapa de recuperación de al menos dos corrientes separadas de salida, de al menos dos gases seleccionados entre oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono e hidrógeno prácticamente puros.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la corriente de entrada rica en oxígeno está seleccionada entre aire, vapor de agua y combinaciones de las mismas.

4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque en la segunda etapa la oxidación del combustible es completa.
- 5 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la corriente de entrada rica en oxígeno es aire y las dos corrientes separadas de salida son de nitrógeno y dióxido de carbono.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado
10 porque la corriente de entrada rica en oxígeno es aire y hay, al menos, tres corrientes separadas de salida: de oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono.
7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la corriente de entrada rica en oxígeno es vapor de agua y las dos corrientes
15 separadas de salida son de hidrógeno y dióxido de carbono.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la corriente rica en oxígeno es vapor de agua y hay, al menos, tres corrientes separadas de salida: son de oxígeno, hidrógeno y dióxido de carbono.
20
9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el intercambio de gases entre las dos corrientes de entrada a los módulos de membrana se realiza a una temperatura entre 600 °C y 1500 °C.
- 25 10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende además una etapa de presurización de las corrientes de entrada en un primer dispositivo compresor de gases, a presiones absolutas comprendidas entre 2 y 15 bar obteniendo corrientes de entrada presurizadas.
- 30 11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, además, una etapa de precalentamiento de las corrientes de entrada presurizadas, con calor desprendido por las corrientes de salida, obteniendo corrientes de entrada presurizadas precalentadas.

12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los flujos de la corriente gaseosa combustible y de la corriente rica en oxígeno se disponen en contracorriente.
- 5 13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la corriente de salida empobrecida en oxígeno se introduce en una turbina para su revalorización energética.
- 10 14. Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores en el que el primer dispositivo compresor de gases y la turbina están conectados al mismo eje.
- 15 15. Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, que se lleva a cabo en al menos tres módulos seleccionados entre:
- un primer módulo de membranas en el que se oxida parcialmente la corriente gasificada de combustible,
 - un segundo módulo de membranas en el que se oxida completamente la corriente gasificada de combustible,
 - un tercer módulo de membrana en el que se realiza la extracción de oxígeno.
- 20 16. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que en el segundo módulo de membranas se utilizan flujos cruzados, flujos en co-corriente o flujos en contracorriente.
- 25 17. Un procedimiento según la reivindicación 15, en el que se produce CO₂ y agua líquida de la corriente gaseosa combustible oxidada que sale del segundo módulo, siendo el agua condensada mediante un condensador-separador dispuesto a la salida del segundo módulo, del cual salen dos corrientes de salida: una corriente gaseosa combustible oxidada -compuesta mayoritariamente por CO₂- y una corriente de agua líquida.
- 30 18. Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se obtienen dióxido de carbono y nitrógeno, y se lleva a cabo una recirculación de parte del dióxido de carbono o el nitrógeno obtenidos en el procedimiento, de modo que se produce una dilución de la corriente gaseosa combustible y se absorben los calores de oxidación
- 35 19. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se utilizan tres módulos de membranas, y tal que

- toda la corriente de entrada rica en oxígeno que procede del segundo intercambiador de calor se introduce en el segundo módulo de membrana,
- la corriente empobrecida en oxígeno de salida del segundo módulo de membrana se dosifica mediante un sistema de válvulas que circulan esta corriente parcialmente:

- 5 - al primer módulo de membrana como corriente que suministra oxígeno como una corriente empobrecida en oxígeno que contiene una cantidad de oxígeno menor la cantidad estequiométrica para oxidar completamente la corriente gasificada de combustible, y
- al tercer módulo de membrana como corriente que suministra oxígeno al tercer módulo y a la turbina.

10

20. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se utilizan el segundo y tercer módulos de membrana,

- toda la corriente de entrada gasificada, de combustible, presurizada calentada, que procede del primer intercambiador de calor se introduce en el segundo módulo de
- 15 membrana, y
- toda la corriente de entrada rica en oxígeno que procede del segundo intercambiador de calor se introduce en el segundo módulo de membrana.

21. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que:

- 20 - se utilizan únicamente el primer y segundo módulos de membrana,
- la corriente de salida empobrecida en oxígeno, del segundo módulo de membrana es recirculada a la turbina como corriente de entrada de la turbina.

22. Un procedimiento según la reivindicación 21, en el que se obtiene una corriente de

25 salida de CO₂ y una corriente empobrecida en oxígeno de salida de los módulos donde se produce una oxidación parcial y, ambas corrientes de salida son presurizadas después de ser enfriadas.

23. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se utilizan el primer y el tercer

30 módulos de membrana,

- la corriente gaseosa de combustible parcialmente oxidado que sale del primer módulo de membrana y la corriente de salida empobrecida en oxígeno, del tercer módulo de membrana se introducen en un *combustor* para terminar de oxidar el material combustible de la corriente gaseosa parcialmente oxidado, y
- 35 - la corriente de salida del *combustor* se introduce en la turbina.

24. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se utilizan módulos de membrana adicionales, además del primero, segundo y tercer módulos de membrana, en los módulos adicionales se purifican las corrientes de los gases producidos en el primer módulo de membrana y el segundo módulo de membrana eliminando de ellos el oxígeno, y
- 5 - la corriente gaseosa combustible entra en los módulos adicionales como corriente de arrastre.
25. Un procedimiento según la reivindicación anterior en el que los módulos de membrana presentan una distribución de flujos a contracorriente para asegurar el intercambio
- 10 completo de oxígeno desde las corrientes a purificar hasta las corrientes combustibles.
26. Un procedimiento según la reivindicación 24 en el que las corrientes de los gases de salida se purifican mediante membranas poliméricas de permeación de oxígeno, después de ser enfriadas hasta temperatura ambiente y presurizadas.
- 15
27. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fuente de la corriente gasificada combustible es biomasa, la cual es gasificada mediante un reactor termoquímico, siendo las corrientes de entrada al reactor termoquímico:
- la biomasa
 - 20 - una corriente de arrastre compuesta por un gas inerte y, opcionalmente, vapor de agua,
 - y, opcionalmente, una corriente de entrada rica en oxígeno.
28. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la corriente de entrada, que
- 25 contienen materias combustibles, comprende, uno o más productos seleccionados entre CO, H₂, H₂S, metano, gases licuados de petróleo, alcoholes, olefinas, peróxidos, compuestos aromáticos, ácidos orgánicos, aminas orgánicas, naftas, asfaltos, bitúmenes, gasóleo, aceites o grasas vegetales, animales o minerales, carbones, y mezclas de ellos.
- 30 29. Un procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dos o más corrientes gaseosas de salida tienen una pureza superior a 95%, en base seca, de uno de los siguientes gases elegidos entre N₂, O₂, H₂ y CO₂.
- 30 30. Una instalación para llevar a cabo el procedimiento definido en una de las
- 35 reivindicaciones anteriores, que comprende al menos:
- dos módulos de membranas de separación de oxígeno

- compresores de gases que impulsan las corrientes de entrada a los módulos de membrana
 - dispositivos intercambiadores de calor entre corrientes gaseosas entrantes o salientes en módulos de membrana,
- 5 - una turbina dispuesta para recibir al menos gas de uno de los módulos de membrana y producir trabajo
- al menos dos líneas de corrientes de gases de salida individuales separados procedentes de los módulos de membranas de separación de oxígeno
- y en la que cada módulo de membrana de separación de oxígeno comprende un conjunto
- 10 de membranas planas paralelas.
31. Una instalación según la reivindicación 30, que incluye adicionalmente, al menos, un módulo de membrana basado en conductores iónicos y electrónicos cerámicos, y compuesto por canales paralelos y planos que facilitan el contacto entre corrientes
- 15 gaseosas aisladas por la membrana y que tiene como única entrada una corriente rica en oxígeno, y como salidas (i) una corriente de rechazo, empobrecida en oxígeno respecto a la corriente de entrada, y (ii) una corriente rica en oxígeno con pureza superior a 95% y que se encuentra a vacío entre 1 y 750 mbar-.
- 20 32. Una instalación según la reivindicación 30, en la que los módulos de membrana comprenden membranas de separación basadas en conductores iónicos y electrónicos cerámicos, y soportes cerámicos porosos.
- 25 33. Una instalación según la reivindicación 30, en la que los módulos de membrana comprenden un catalizador para la oxidación efectiva de los componentes combustibles con el oxígeno difundiendo a través de la membrana.
- 30 34. Una instalación según la reivindicación 30, en la que el flujo de las dos corrientes, que facilita el intercambio de materia y calor, en los módulos de membrana se realiza a contracorriente y se proporciona suficiente longitud para un intercambio efectivo.

35. Una instalación según la reivindicación 30, que incluye adicionalmente, al menos, un módulo de separación basado en membranas poliméricas o inorgánicas porosas selectivas a la difusión de nitrógeno y que permita obtener a temperaturas inferiores a 400°C una corriente enriquecida en nitrógeno a partir de una alimentación de aire presurizado.

5

36. Una instalación según la reivindicación 30, que comprende adicionalmente una unidad de separación de agua y gas.

37. Una instalación según la reivindicación 30 que comprende al menos:

- 10 - un primer módulo de membranas de separación de oxígeno, que tiene dos entradas para
 - una primera corriente gasificada de combustible y
 - una corriente de entrada rica en oxígeno.
- un primer compresor de gases que permite presurizar la corriente gaseosa combustible, y que sale del compresor como una corriente gaseosa combustible presurizada, hacia
- 15 - un primer dispositivo intercambiador de calor que permite calentar la corriente gaseosa combustible presurizada y que sale del intercambiador como una corriente gaseosa combustible presurizada precalentada
- un segundo compresor de gases que permite presurizar la corriente de entrada rica en oxígeno, y que sale del compresor como una corriente de entrada rica en oxígeno
- 20 presurizada
- un dispositivo intercambiador de calor de gases a contracorriente que permite calentar:
 - la corriente de entrada rica en oxígeno presurizada hasta la temperatura de entrada al primer módulo de membrana, y que sale del intercambiador de calor como una corriente de entrada rica en oxígeno presurizada calentada,
- 25 - y una corriente empobrecida en oxígeno que proviene de una turbina
- al menos dos líneas de corrientes de salida de gases individuales separados procedentes de un segundo y un tercer módulos de membranas de separación de oxígeno y en la que cada módulo de membrana de separación de oxígeno comprende un conjunto de membranas planas paralelas.

30

38. Una instalación según la reivindicación 30, en la que al menos, un compresor y una turbina están acoplados axialmente para utilizar la energía mecánica de la expansión en la compresión de una corriente gaseosa.

39. Una instalación según la reivindicación 30, en la que el acoplamiento se realiza mediante turbinas-compresores axiales o sistemas del tipo turbocompresor.

5 40. Una instalación según la reivindicación 30, que comprende tres módulos de membranas y en la que la corriente de salida del segundo módulo de membranas es separada en tres líneas de corriente, las cuales comprenden cada una de ellas una válvula dosificadora, y de las cuales dos de las líneas de corriente conducen al primer o segundo módulo permitiendo la recirculación de gases, y la tercera línea de corriente conduce al tercer módulo de membranas, permitiendo el avance del proceso.

10

41. Una instalación según la reivindicación 30, que comprende dos módulos de membranas.

15 42. Una instalación según la reivindicación 30, que comprende más de tres módulos de membranas.

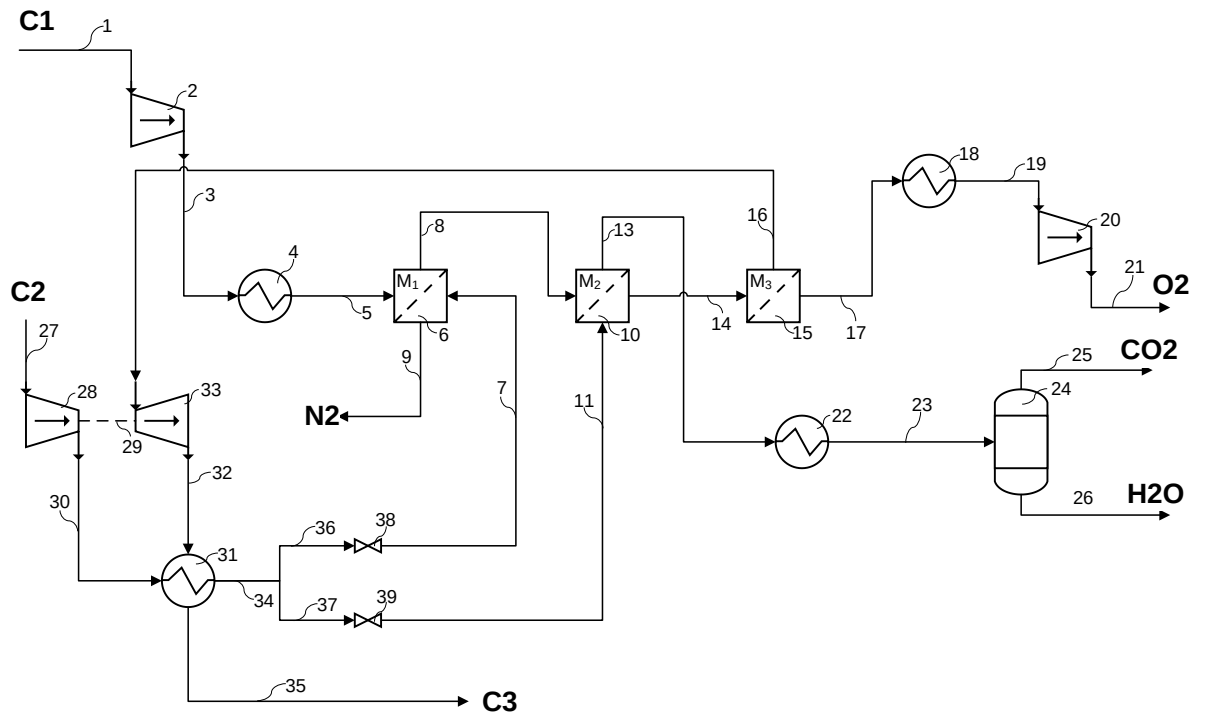


Fig. 1

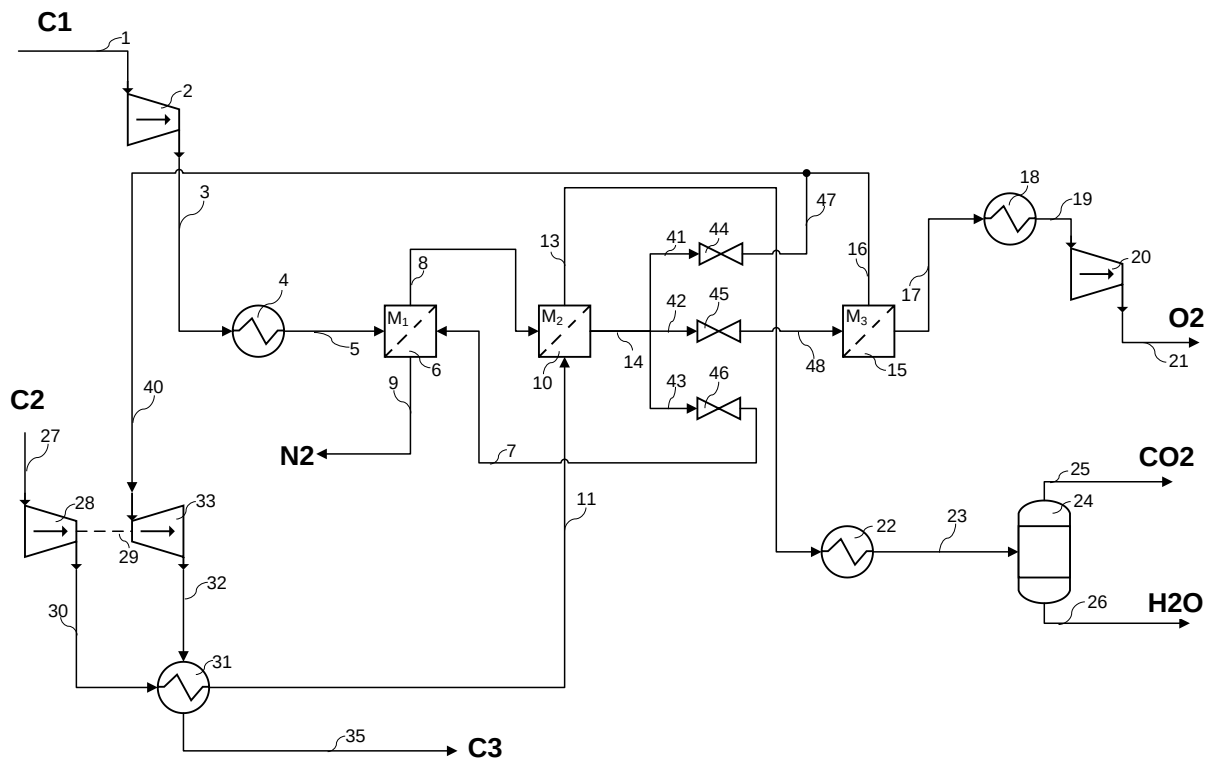


Fig. 2

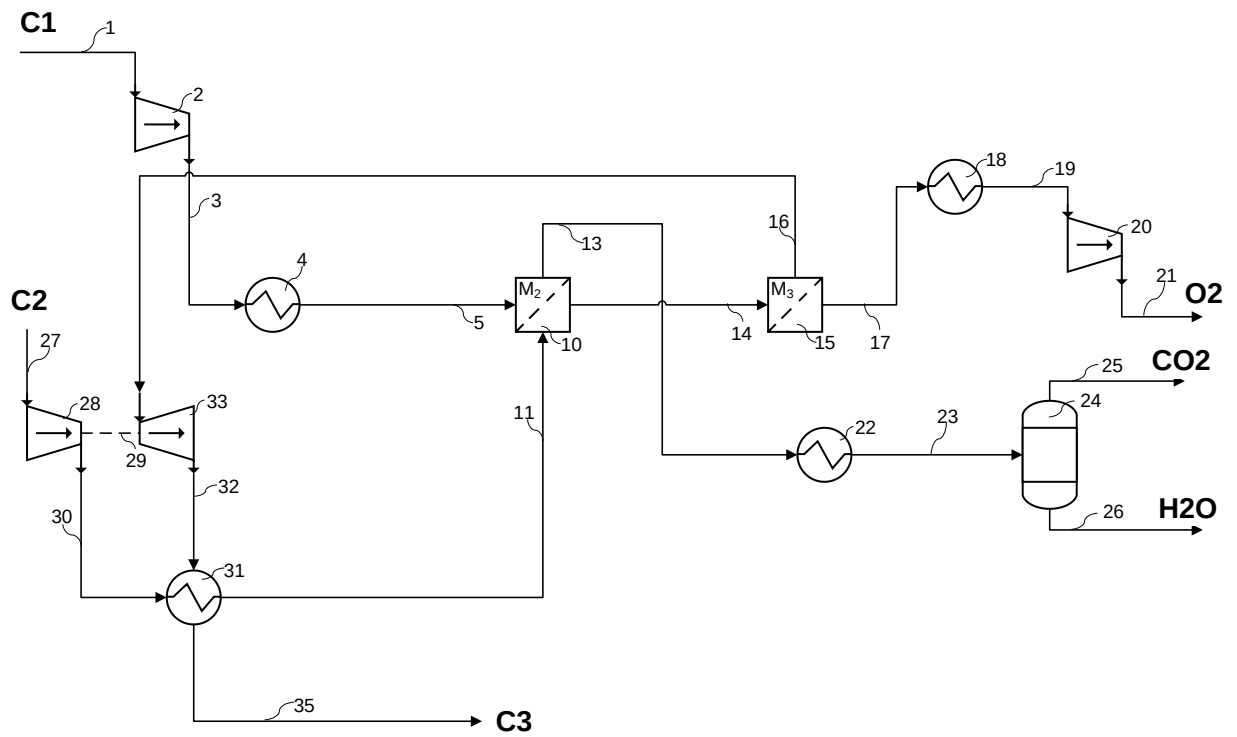


Fig. 3

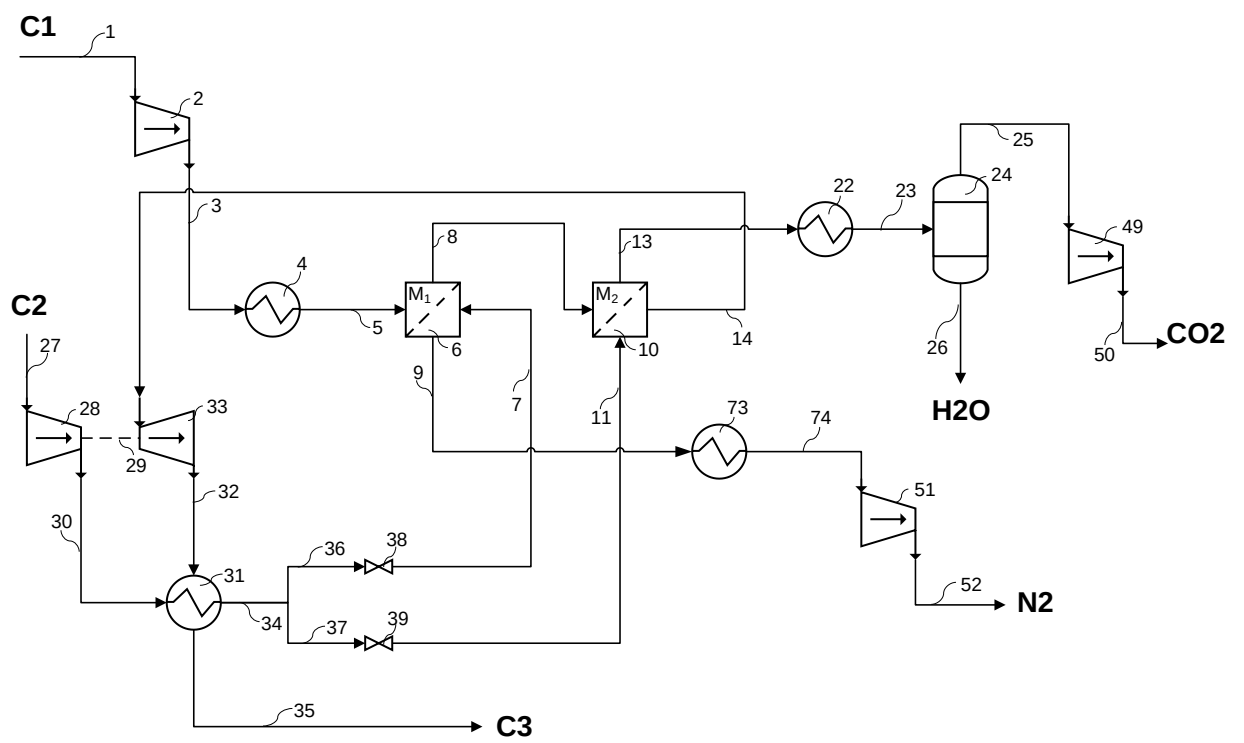


Fig. 4

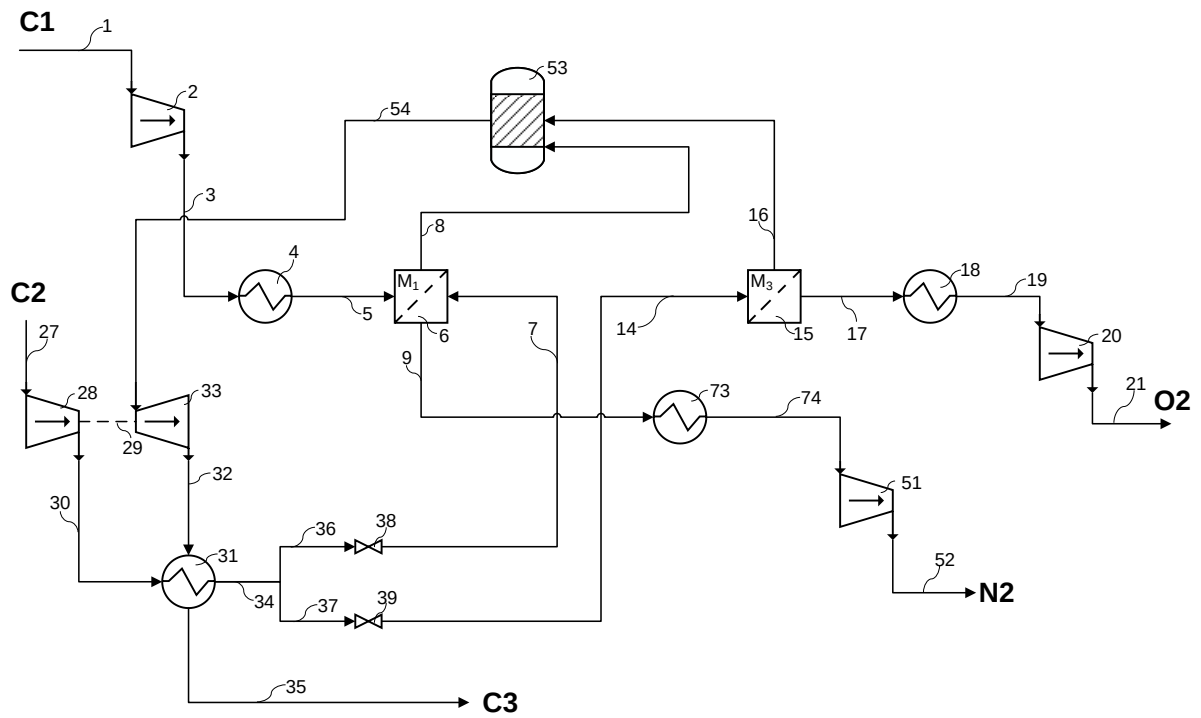


Fig. 5

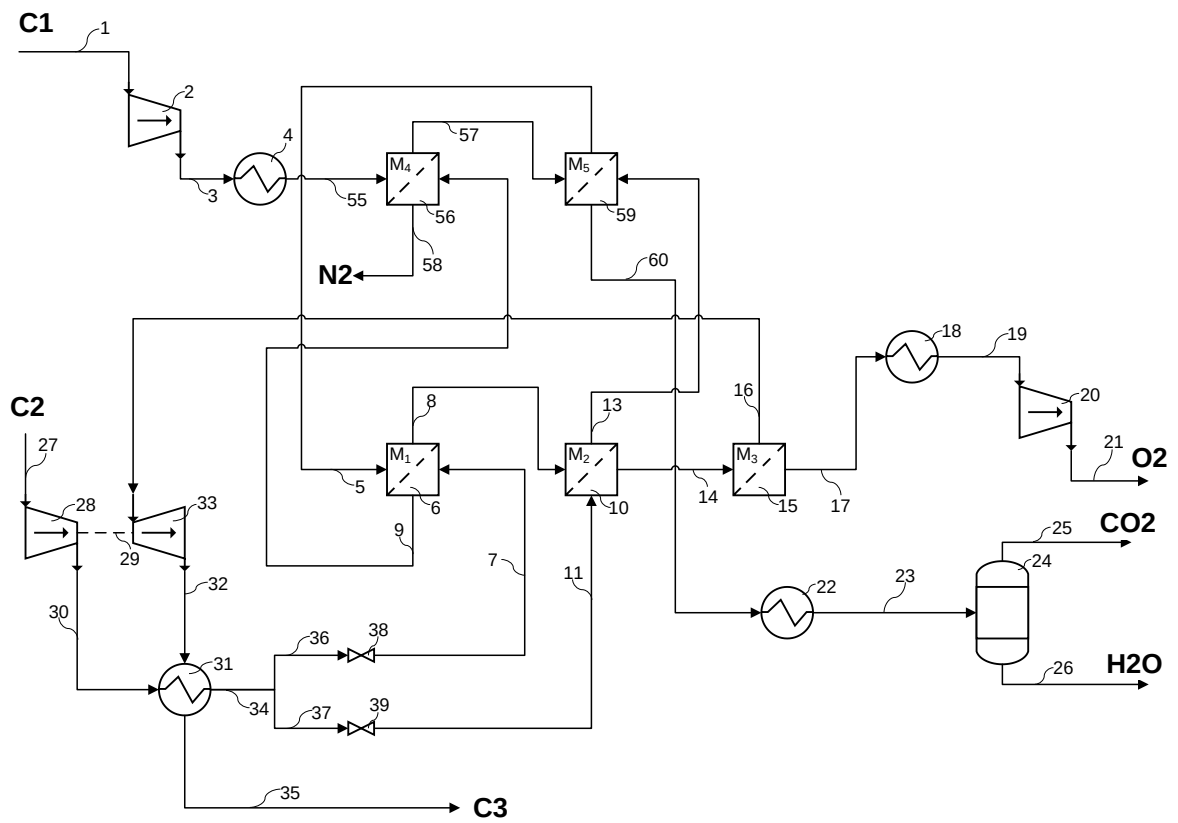


Fig. 6

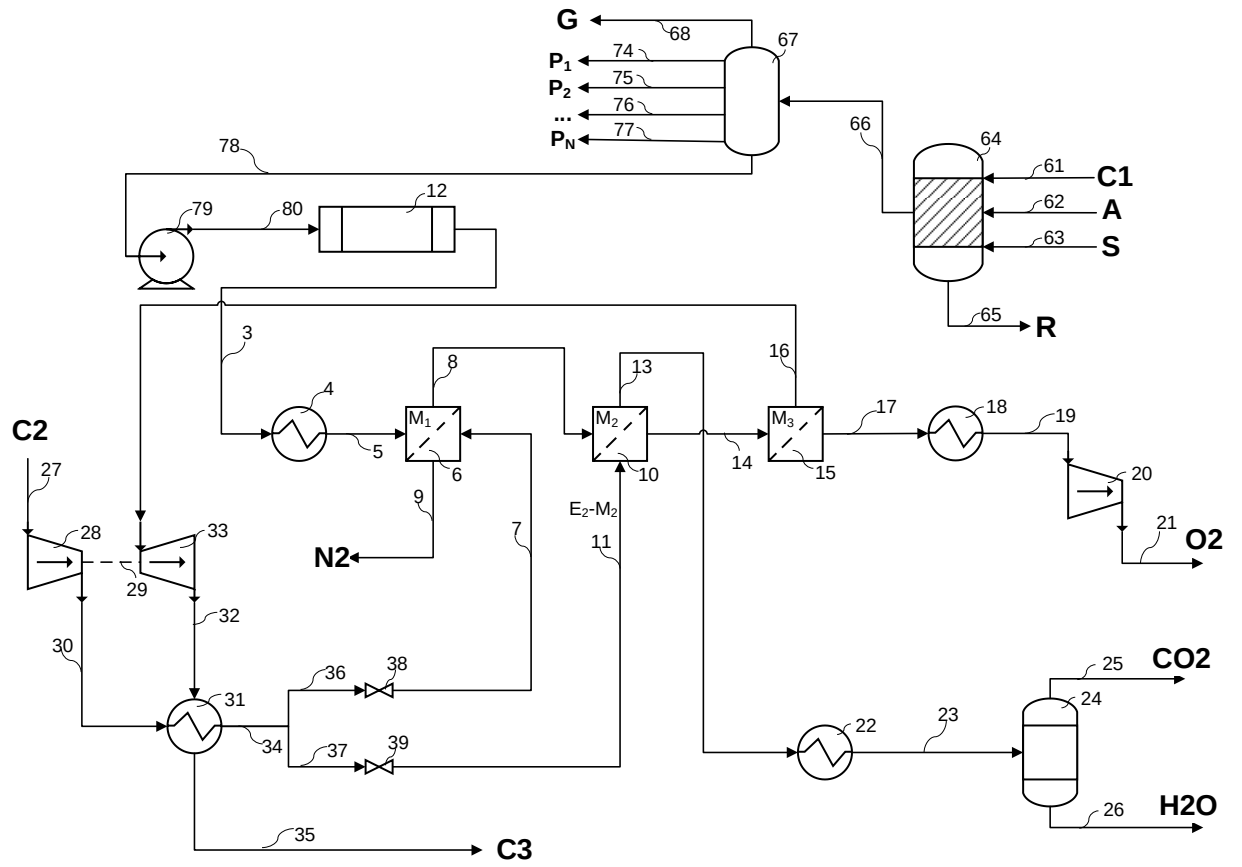


Fig. 7

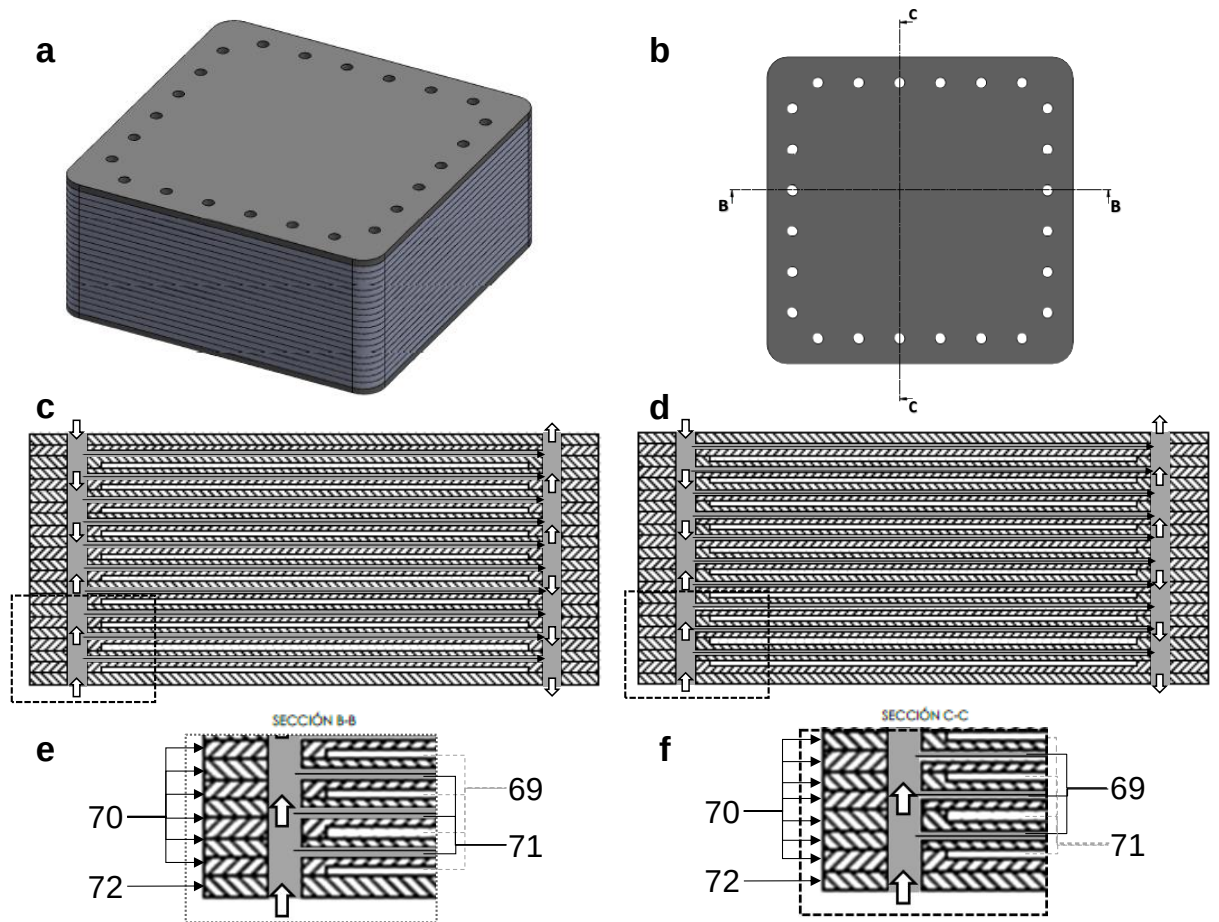


Fig. 8

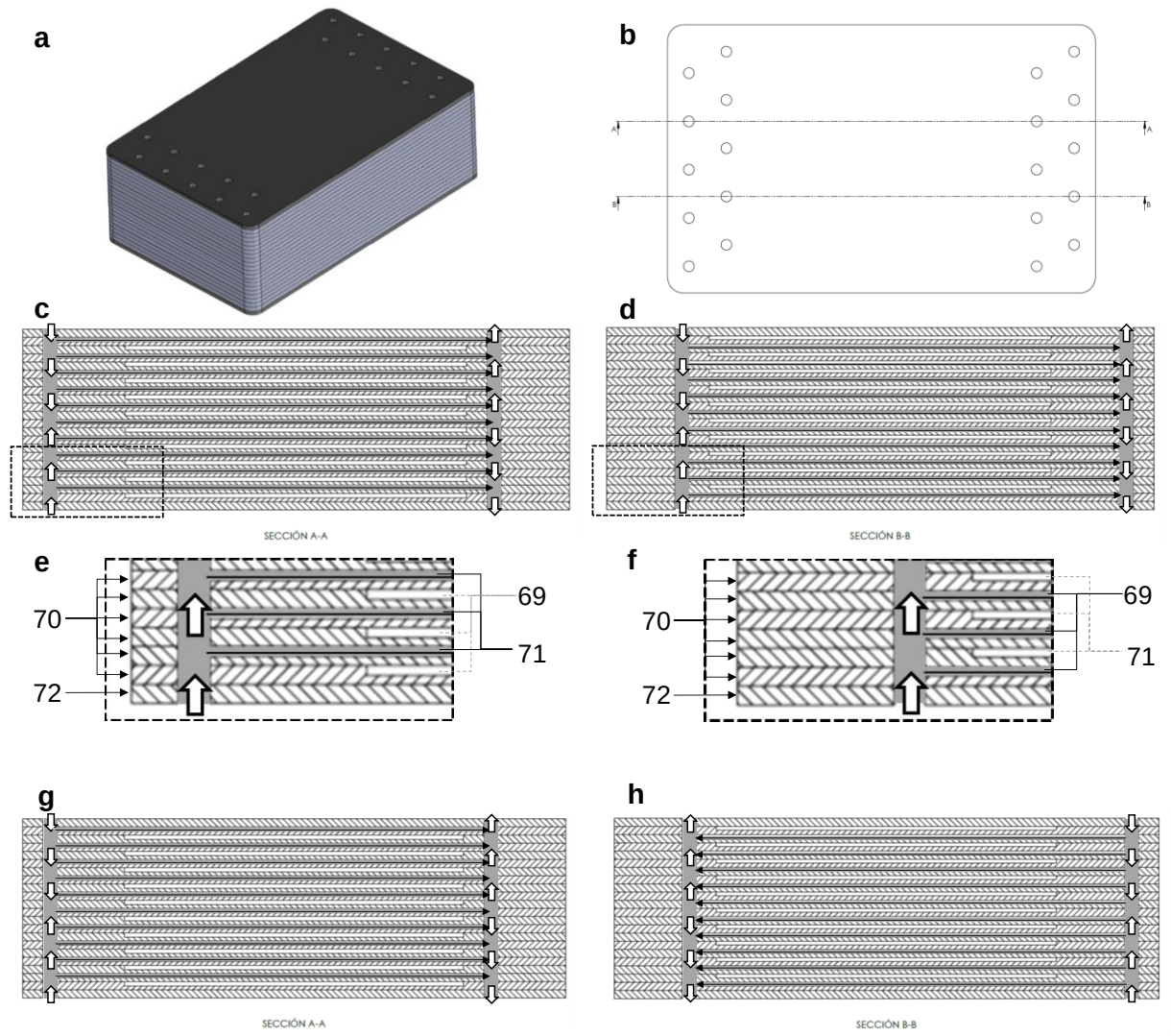


Fig. 9

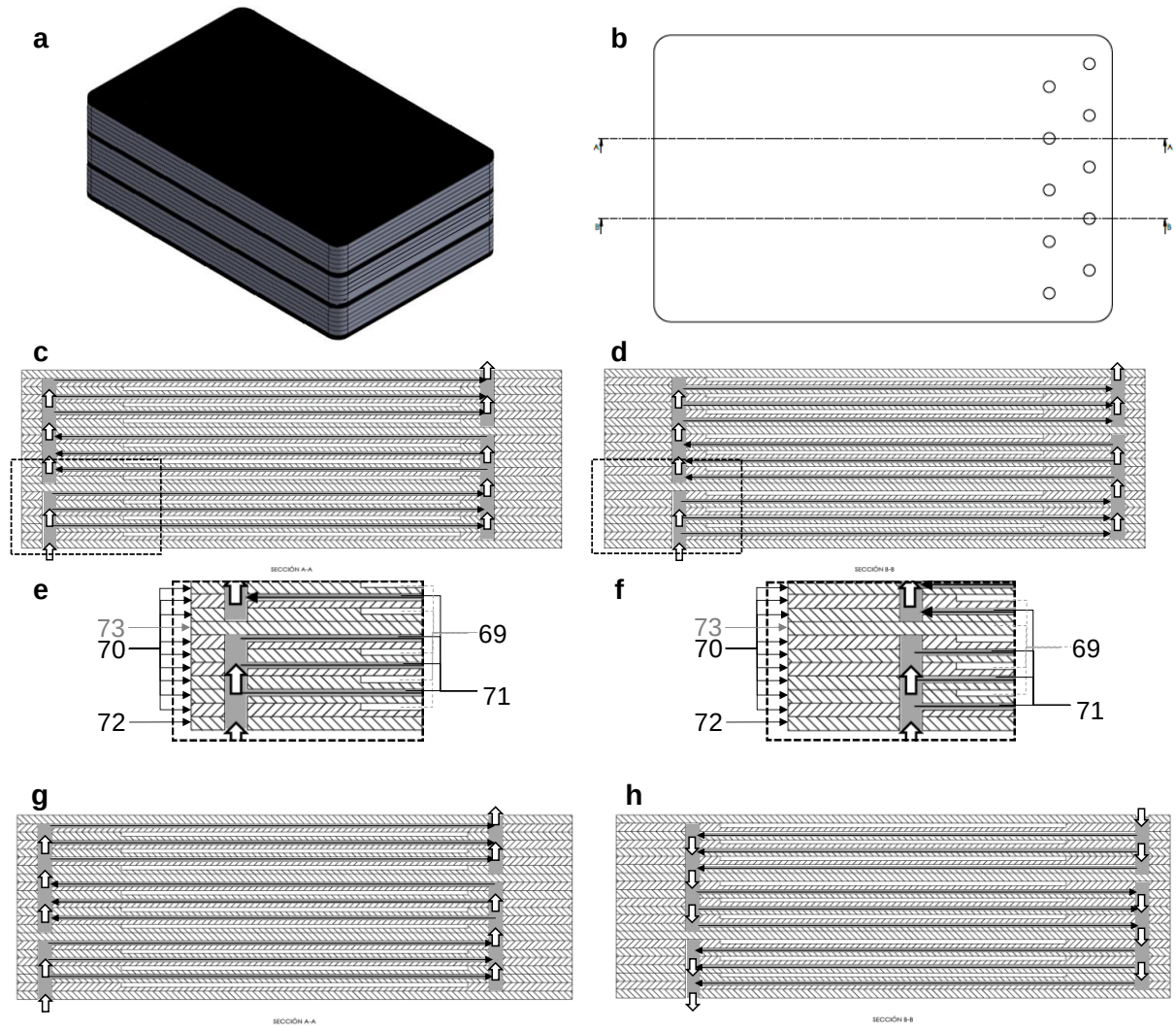


Fig. 10

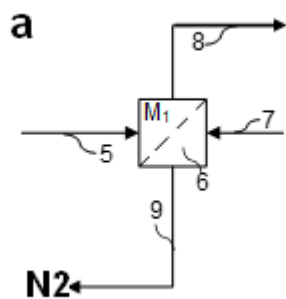


Fig. 11a

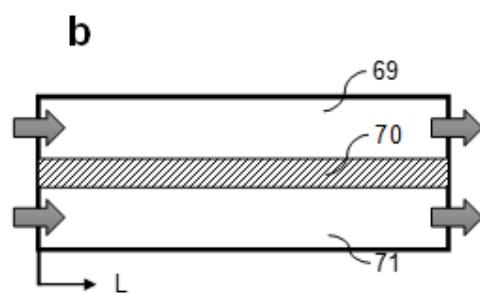


Fig. 11b

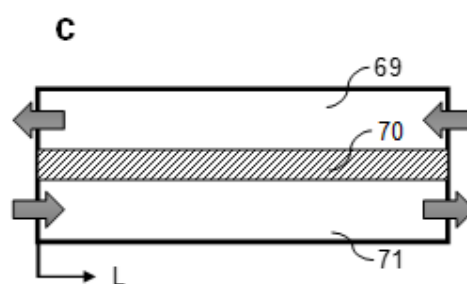


Fig. 11c

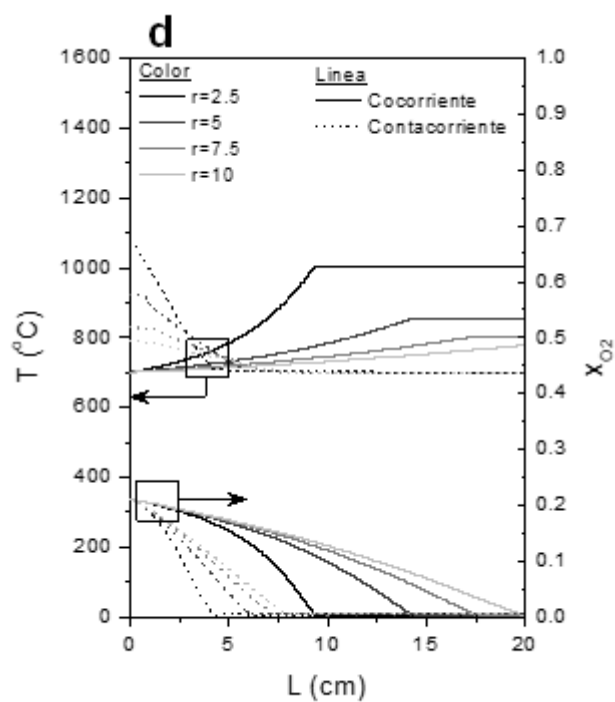


Fig. 11d

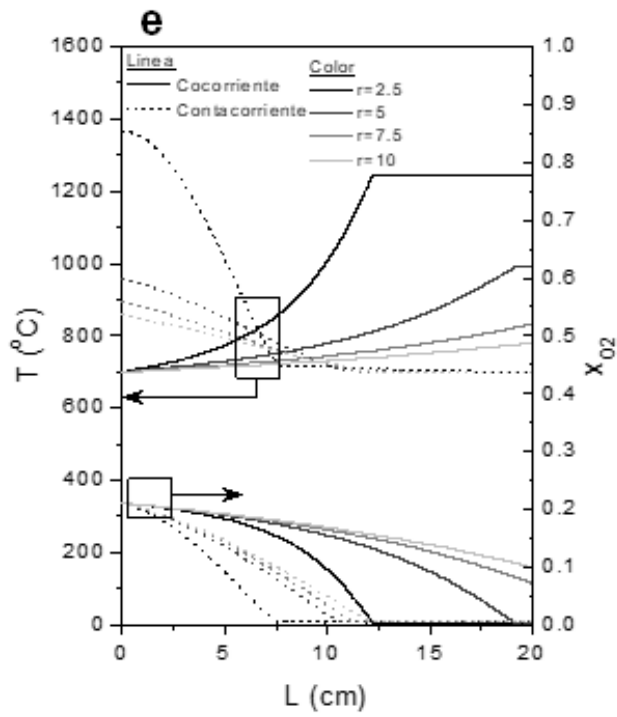


Fig. 11e

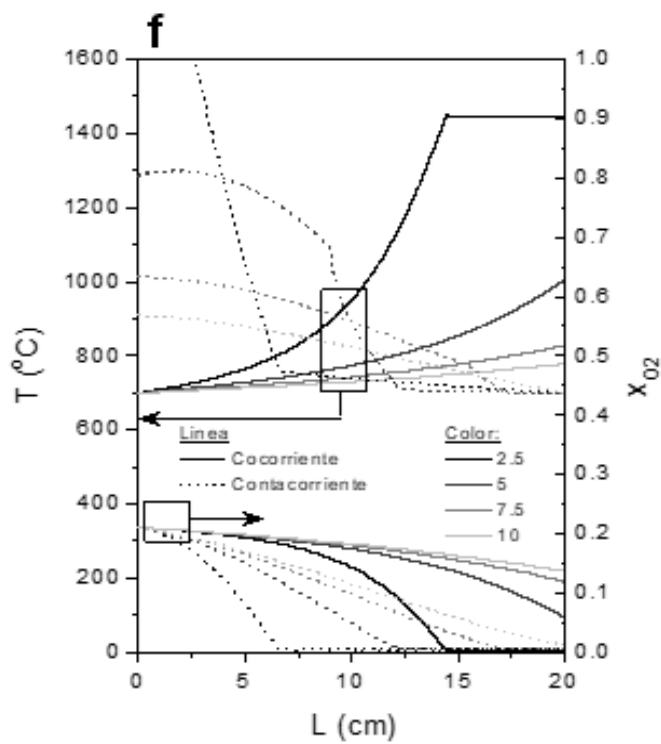


Fig. 11f

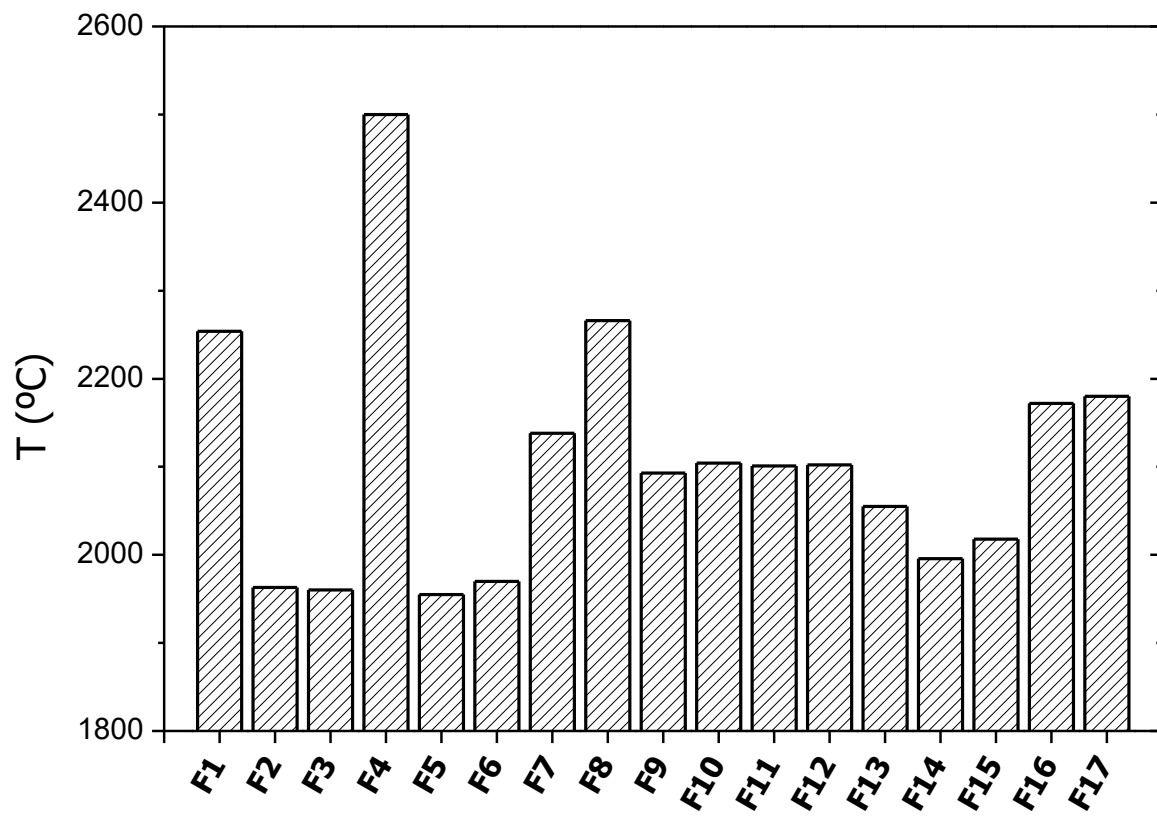


Fig. 12

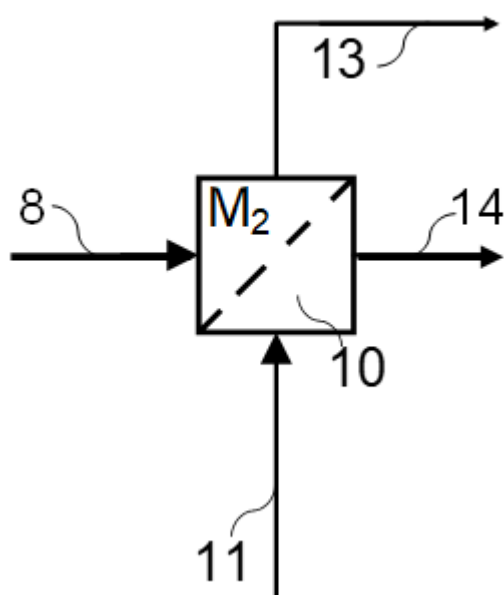


Fig. 13a

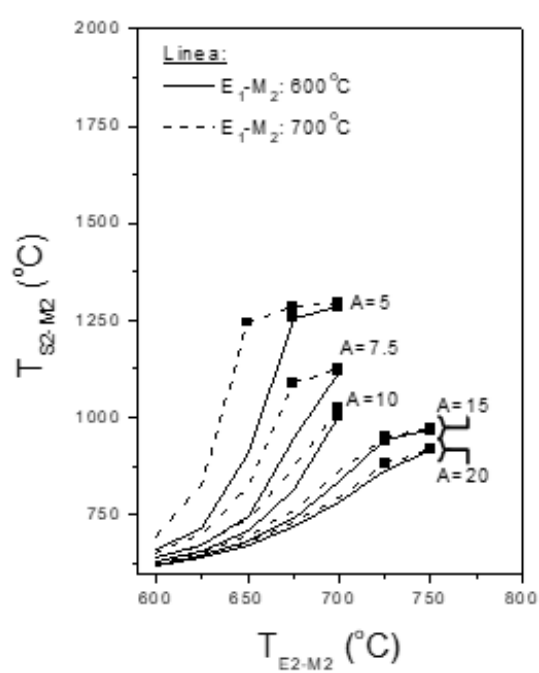


Fig. 13b

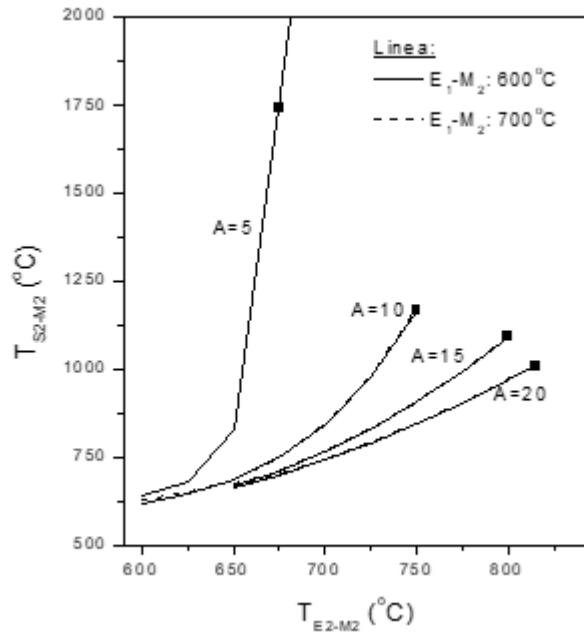


Fig. 13c

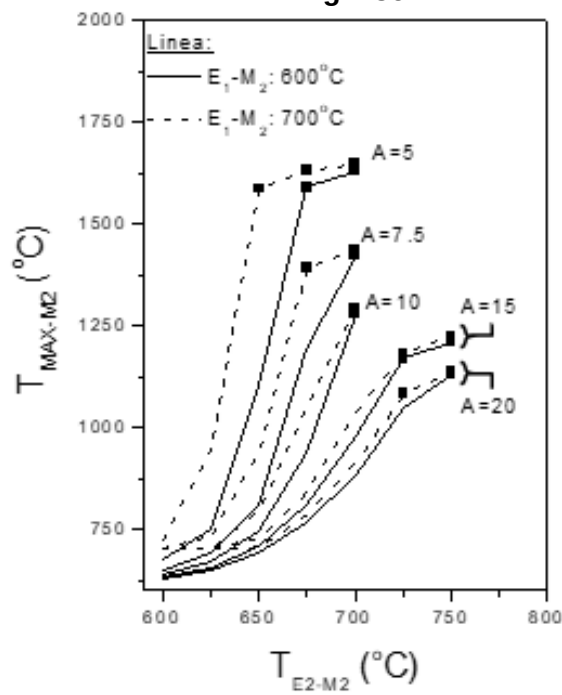


Fig. 13d

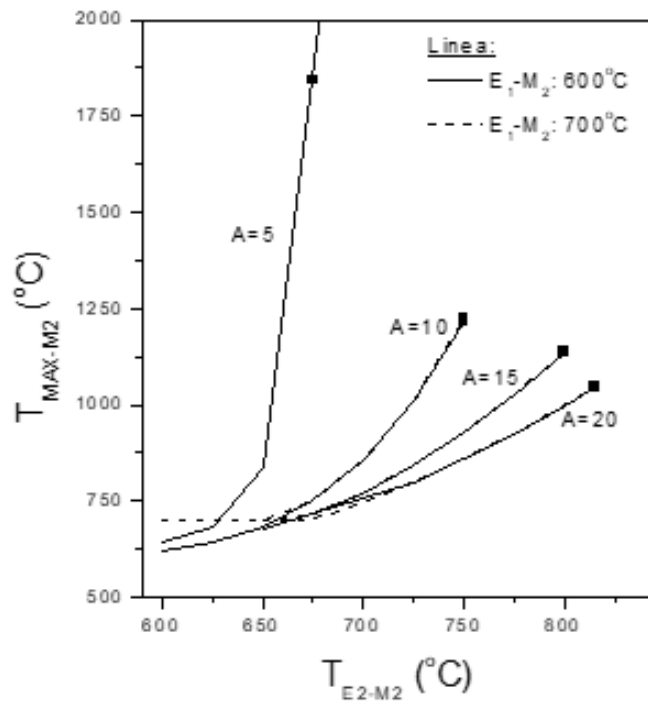


Fig. 13e

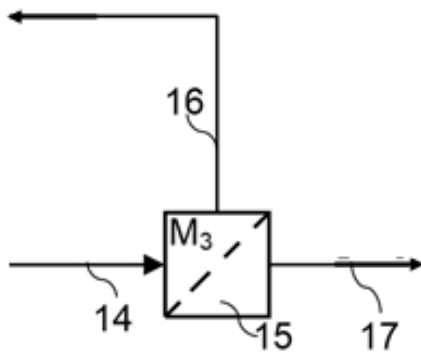


Fig. 14a

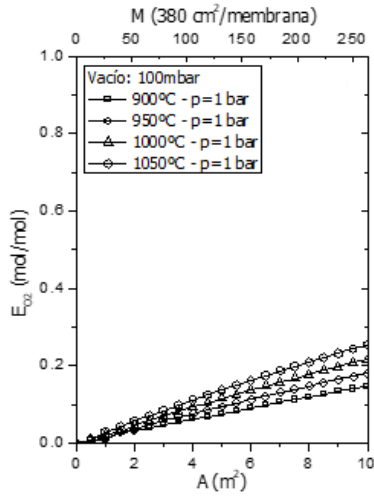


Fig. 14 b

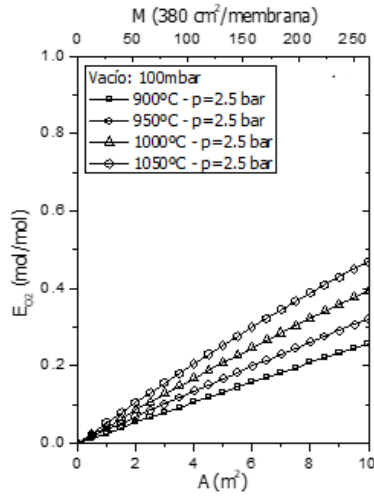


Fig. 14c

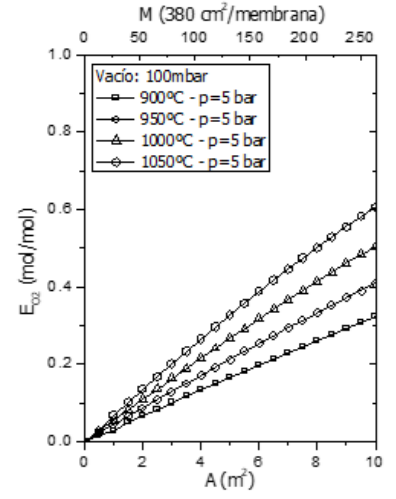


Fig. 14d

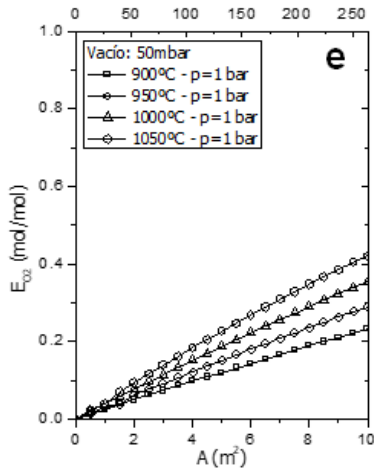


Fig. 14 e

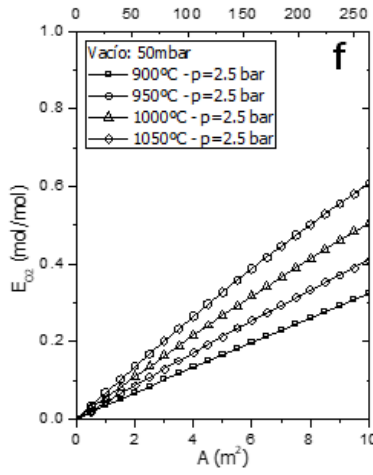


Fig. 14f

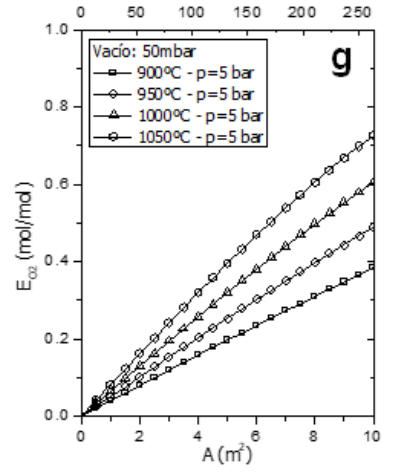


Fig. 14g

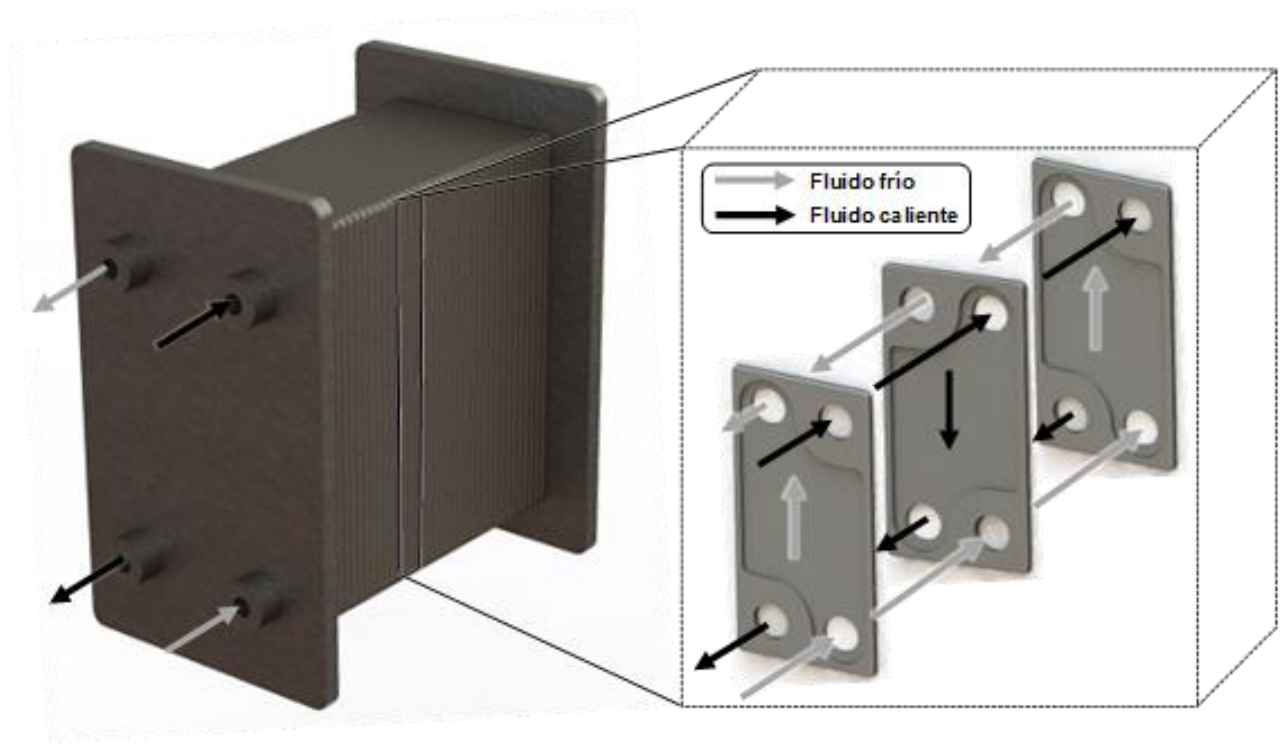


Fig. 15