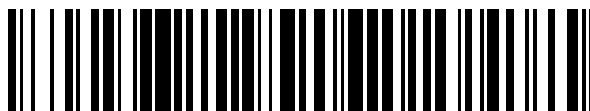


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 189**

51 Int. Cl.:

C01B 3/36 (2006.01)

C01B 3/46 (2006.01)

C01B 13/02 (2006.01)

C10J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10290157 .6**

96 Fecha de presentación: **24.03.2010**

97 Número de publicación de la solicitud: **2246293**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2010**

54 Título: **Procedimiento integrado de producción de energía y/o de gas de síntesis por producción de oxígeno in situ, combustión y gasificación en bucle químico**

30 Prioridad:
29.04.2009 FR 0902096

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.06.2012

73 Titular/es:
**IFP Energies Nouvelles
1 & 4, Avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR**

72 Inventor/es:
**Hoteit, Ali;
Guillou, Florent;
Lambert, Arnold y
Roesler, John**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 382 189 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento integrado de producción de energía y/o de gas de síntesis por producción de oxígeno *in situ*, combustión y gasificación en bucle químico

Teniendo en cuenta las evoluciones climáticas observadas en estos últimos decenios y las previsibles a largo plazo, el control de las emisiones de gases de efecto invernadero se convierte en una exigencia cada vez mayor para todos los sectores económicos, y en particular para los relacionados con la producción de energía. Una de las diferentes vías posibles para controlar las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera es la captación y el secuestro del carbono. Esta opción está especialmente adaptada en el caso de la utilización centralizada de energías fósiles. La mayoría de las soluciones contempladas inducen una penalización energética importante, con un autoconsumo del orden del 20 al 30%.

Entre los medios de combustión que permiten la captura del CO₂, las unidades de oxicombustión presentan la ventaja de producir humos de combustión libres de nitrógeno procedentes del aire de combustión, ya que la combustión se realiza a partir de oxígeno puro. Tal procedimiento está descrito, por ejemplo, en la patente WO2007039687A. Este oxígeno es producido por una unidad de separación de aire (air separation unit, ASU). Un inconveniente de este modo de combustión, y de las ASU en particular, es su gran consumo energético y su elevado coste de inversión, que aumenta considerablemente el coste global de la captación.

Una solución es, pues, utilizar un procedimiento de combustión en bucle químico. La combustión en bucle químico presenta un importante potencial en términos de eficacia energética y de reducción de los costes. Es procedimiento evita la penalización energética ligada a la separación del oxígeno del aire. Se basa en la capacidad de transferencia de oxígeno de ciertos materiales, tales como los óxidos metálicos. Un reactor de aire sirve para oxidar los transportadores de oxígeno preparados en forma de finas partículas, que son entonces transferidas a un reactor de combustible, donde se reducen por la combustión del combustible. Este procedimiento es generalmente realizado a escala piloto en forma de dos lechos fluidizados que intercambian flujos de sólidos: siendo entonces el reactor de aire un reactor de tipo fluidización rápida en cuyo ápice se separan el flujo de aire empobrecido en oxígeno y las partículas por un ciclón, descendiendo las partículas por gravedad en el reactor de combustible constituido por un lecho fluidizado denso, donde un desbordamiento realiza la reinyección de los sólidos por la parte baja del tubo elevador, mientras que los gases de combustión (esencialmente CO₂ y H₂O) son evacuados por la parte superior de este lecho fluidizado denso. La patente FR 2.850.156 describe especialmente el principio de la combustión en bucle químico, en un procedimiento dedicado a la combustión del carbón.

En el caso de los combustibles sólidos, a la salida del reactor de reducción subsisten incombustibles. Éstos son llevados con el portador de oxígeno al reactor de aire, donde se quemarán, pero ello produce entonces CO₂ mezclado con el nitrógeno, lo que afecta al índice de captación de la unidad. Para evitarlo, es necesario disponer de un equipamiento específico de separación entre partículas de diferente naturaleza, pero de tamaño comparable, de ahí la complejidad del sistema, en particular en el caso de extrapolación industrial, a gran escala.

Se realizaron ensayos de integración del bucle químico en instalaciones de conversión de hidrocarburos.

Por ejemplo, el documento W02007082089A2 consiste en un procedimiento en tres etapas, que pone en evidencia la utilización de un recirculación de los óxidos metálicos para la producción de hidrógeno. En un primer reactor, una combustión total del combustible permite producir CO₂ y H₂O. Se realiza la producción de hidrógeno por reoxidación del óxido metálico con ayuda de vapor de agua. Esta realización impone caudales de vapor importantes y, por lo tanto, la necesidad de calentar y de evaporar una cantidad importante de agua antes de la introducción en el reactor de oxidación, lo que conlleva un balance energético limitante.

La producción de hidrógeno puede ser también efectuada por gasificación: la solicitud de patente WO2008036902A2 describe, por ejemplo, un procedimiento de gasificación de hidrocarburos, que se lleva a cabo en una disposición clásica de dos zonas de reacción.

Sin embargo, un problema al que se enfrenta el experto en la técnica que quiere producir gas de síntesis (y por lo tanto hidrógeno) por gasificación es la cinética de las reacciones que tienen lugar en el reactor de gasificación, así como las temperaturas elevadas de las reacciones en el reactor de gasificación. El tiempo de permanencia necesario de los reactivos es, por lo tanto, importante. Esto afecta directamente a los tamaños de las instalaciones y más concretamente a los tamaños de los reactores puestos en juego, lo que conlleva costes de inversión elevados.

Ciertos portadores de oxígeno tienen la capacidad de liberar espontáneamente una parte de su oxígeno en un medio pobre en oxígeno. Así, hemos descubierto que la presencia de un reactor de producción de oxígeno en el seno de un bucle químico permite gasificar el combustible con una mezcla enriquecida en oxígeno evitando el contacto directo sólido - combustible sólido. Se puede evitar de este modo recurrir a equipamientos de separación sólido - sólido. Esta configuración particular presenta además la ventaja de mejorar el balance energético de la etapa de gasificación, muy endotérmica en ausencia de oxígeno, pero también de acelerar las reacciones, puesto que las reacciones que intervienen son reacciones entre sólido y gas (y ya no entre sólido y sólido). El procedimiento según

la invención es particularmente ventajoso para la gasificación de las cargas pesadas.

Descripción de la invención

5 Resumen de la invención

La invención se relaciona con un procedimiento de producción de energía y/o de gas de síntesis por gasificación de al menos una carga líquida y/o sólida en al menos un bucle químico que comprende al menos cuatro zonas de reacción distintas de oxidación, reducción, gasificación y producción de oxígeno, en el cual:

10 a) se produce oxígeno en una zona de reacción de producción de oxígeno R2 exponiendo un óxido metálico en su estado de oxidación máxima a una atmósfera gaseosa de baja presión parcial de oxígeno constituida por un gas vector que contiene los efluentes de reducción;

15 b) se transporta el oxígeno producido en la etapa a) por medio del gas vector eventualmente bajo presión a una zona de reacción de gasificación R4 y se efectúa la gasificación de la carga líquida y/o sólida por contacto de dicho gas vector enriquecido en oxígeno a alta temperatura con dicha carga para producir el gas de síntesis $\text{CO} + \text{H}_2$;

20 c) se efectúa la reducción del sólido portador de oxígeno para liberar oxígeno que permite oxidar el gas de síntesis en una zona de reacción de reducción R3, siendo la reacción de reducción en dicha zona de reacción de reducción exotérmica;

d) se oxida el sólido portador de oxígeno, que ha sido al menos en parte reducido para proporcionar oxígeno al sistema, en contacto con el aire con el fin de darle su estado de oxidación máxima, en una zona de reacción de oxidación R1,

25 y en el cual se utiliza el calor aportado por las reacciones que intervienen en dicha zona de reacción de oxidación R1 y en dicha zona de reacción de reducción R3 para permitir el funcionamiento energético del procedimiento.

En un modo de realización, se produce el gas de síntesis bajo presión en la etapa b) y se efectúa la expansión del gas de síntesis producido antes de la reducción del sólido portador de oxígeno en la etapa c).

30 Se puede utilizar al menos una parte del gas de síntesis producido en el seno del procedimiento, para aportar el calor necesario para el funcionamiento y eventualmente producir calor excedente, que podrá ser valorizado.

35 Preferentemente, se envía al menos una parte del gas de síntesis a la zona de reacción de reducción, incluso la totalidad del gas de síntesis.

Se puede valorizar al menos una parte del gas de síntesis producido a la salida de la zona de reacción de gasificación.

40 La carga líquida y/o sólida puede ser seleccionada entre el carbón, el coque de petróleo o las cargas líquidas en las que menos de un 10% tiene un punto de ebullición inferior a 340°C .

En un modo de realización, las zonas de reacción de reducción, oxidación y producción de oxígeno son zonas de reacción distintas situadas en un mismo reactor. El reactor puede entonces ser un reactor rotativo.

45 En otro modo de realización, las zonas de reacción de reducción, oxidación y producción de oxígeno están situadas en reactores distintos.

50 Se puede recuperar energía excedente exportable por intercambio de calor en el interior de las zonas de reacción o sobre los efluentes gaseosos.

Ventajosamente:

- la fracción de capacidad de transferencia restante X de los óxidos metálicos está comprendida entre 0,8 y 1 a la salida de la zona de reacción de oxidación R1;
- la fracción de capacidad de transferencia restante X está comprendida entre 0 y 0,3 a la salida de la zona de reacción de reducción R3;
- la fracción de capacidad de transferencia total ΔX está comprendida entre 0,01 y 1 en la zona de producción de oxígeno R2.

Muy preferiblemente:

- la fracción de capacidad de transferencia restante X de los óxidos metálicos está comprendida entre 0,95 y 1 a la salida de la zona de reacción de oxidación R1;
- la fracción de capacidad de transferencia restante X está comprendida entre 0 y 0,1 a la salida de la zona de reacción de reducción R3;

- la fracción de capacidad de transferencia total ΔX está comprendida entre 0,05 y 0,5 en la zona de producción de oxígeno R2.

La invención se relaciona con la utilización del procedimiento antes descrito para la producción de calor.

La invención se relaciona igualmente con la utilización del procedimiento antes descrito para la producción de gas de síntesis bajo presión.

Lista de las figuras

La figura 1 es un esquema del principio de la invención. La figura 1 ilustra los flujos de los óxidos metálicos y de las cargas sólidas, líquidas y/o gaseosas en la configuración de base del procedimiento según la invención.

La figura 2 ilustra un modo de realización de la invención concerniente a la producción de gas de síntesis bajo presión.

Las figuras 3a y 3b ilustran un modo de realización de la invención en el cual se lleva a cabo el procedimiento en reactor rotativo.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

En la descripción que se da a continuación, se llama "sólido portador de oxígeno" a todo óxido metálico para el que el grado de oxidación del metal pueda variar en función de su contenido en oxígeno. Esta variación puede ser explotada para transportar el oxígeno entre dos medios reactivos. En un medio oxidante rico en oxígeno O_2 , se maximiza el grado de oxidación del metal, es decir, que se maximiza el contenido en oxígeno del sólido. En un medio pobre en oxígeno O_2 , el sólido oxidado anteriormente liberará espontáneamente una parte de su oxígeno y verá disminuir su estado de oxidación con respecto a su grado de oxidación cuando estaba completamente oxidado.

Se define igualmente un "sólido portador de oxígeno" por su capacidad de transferencia de oxígeno reversible, es decir, la cantidad de oxígeno que este portador puede intercambiar con el medio de reacción entre su estado más oxidado y el menos oxidado, y esto de forma reversible.

Se define X como la fracción de la capacidad total de transferencia de oxígeno restante en el óxido.

Se define finalmente ΔX como una fracción de la capacidad de transferencia de oxígeno total.

El funcionamiento del procedimiento según la invención se produce en cuatro zonas reactivas o zonas de reacción, que pueden estar compuestas por reactores comunes o separados y que se distinguen por las reacciones que allí se producen. Por razones de simplificación, en los ejemplos siguientes se asociará cada zona reactiva o zona de reacción a un reactor. Se definen como sigue:

- reactor de producción de oxígeno (zona de reacción R2): se expone el sólido portador de oxígeno (óxido metálico en su estado de oxidación máxima) a una presión de oxígeno que se mantiene baja por el barrido de un gas vector o por medio de una depresión. Esto tiene por objeto hacer salir una parte del oxígeno contenido en el sólido;
- reactor de gasificación (zona de reacción R4): se comprime el oxígeno extraído del sólido y se le lleva por medio del gas vector a contactar con la carga líquida o sólida a alta temperatura para gasificarla. Es aquí donde se produce el gas de síntesis (ventajosamente) bajo presión. Se puede enviar una parte del gas producido fuera del procedimiento para valorización eventual, y se utiliza la parte restante (que puede ser la totalidad) en el seno del procedimiento, por una parte para aportar el calor necesario para el funcionamiento y por otra para producir eventualmente calor, que podrá ser valorizado;
- reactor de reducción (también llamado "reactor de combustible", zona de reacción R3): se descomprime primeramente el gas de síntesis producido (fuente posible de energía) y luego se le lleva a contactar con el sólido portador de oxígeno. Al pasar bajo una forma más reducida, el portador de oxígeno libera oxígeno, que se utilizará para oxidar el gas de síntesis. Esta reacción es globalmente exotérmica y constituye una fuente de calor del procedimiento;
- reactor de oxidación (también llamado "reactor de aire", zona de reacción R1): se reoxida el sólido portador de oxígeno, que se ha reducido al menos en parte para suministrar oxígeno al sistema, en contacto con el aire en este reactor en su forma más oxidada. Esta etapa es exotérmica y constituye la otra fuente de calor del procedimiento.

Descripción general del procedimiento según la invención:

El concepto de base (Figura 1) del procedimiento según la invención se basa en una configuración que comprende:

1. un reactor de "aire" (zona de reacción R1) donde se desarrolla la reacción de oxidación de los óxidos metálicos tras la reducción;
2. un reactor de "producción de oxígeno" (zona de reacción R2) donde el sólido portador de oxígeno libera espontáneamente una parte de su oxígeno a un gas vector compuesto por los efluentes de reducción, pobres en oxígeno. El oxígeno producido es así transportado por el gas vector hacia el reactor de gasificación;
3. un reactor de "gasificación" (zona de reacción R4) de las cargas sólidas y/o líquidas para producir un gas de síntesis por medio de un gas oxidante enriquecido en oxígeno procedente de R2;
4. un reactor de "reducción" (zona de reacción R3) donde se desarrolla la reacción de combustión de la carga gasificada en presencia del oxígeno presente en los óxidos metálicos;
5. órganos de separación de partículas - gas (ciclón);
6. órganos de estanqueidad y de unión entre los reactores (sifón).

En el procedimiento según la invención, la fracción de capacidad de transferencia de los óxidos metálicos está generalmente en función de la zona de reacción. Ventajosamente:

- la fracción de capacidad de transferencia restante X está comprendida entre 0,8 y 1, preferiblemente entre 0,95 y 1, lo que corresponde al estado más oxidado, a la salida de la zona de reacción R1;
- la fracción de capacidad de transferencia de oxígeno total ΔX está comprendida entre 0,01 y 1, preferiblemente entre 0,05 y 0,5, lo que corresponde a la cantidad de oxígeno liberado espontáneamente por el material, en la zona de producción de oxígeno R2;
- la fracción de capacidad de transferencia restante X está comprendida entre 0 y 0,3, preferiblemente entre 0 y 0,1, lo que corresponde al estado más reducido, a la salida de la zona de reacción R3.

Secuencia de circulación de sólido entre los reactores:

En la descripción de las figuras que se da a continuación, se designará por simplificación mediante el término "reactor" una zona de reacción que comprende uno o más reactores en los cuales se desarrollan reacciones de la misma naturaleza.

Figura 1:

Un caudal de óxidos metálicos circula desde el reactor de aire (reactor de oxidación R1) en su estado más oxidado ($0,8 \leq X \leq 1$ y preferiblemente $0,95 \leq X \leq 1$) hacia el reactor de producción de oxígeno (R2), donde el material libera espontáneamente su oxígeno ($0,01 \leq \Delta X \leq 1$, preferiblemente $0,05 \leq \Delta X \leq 0,5$) a un flujo de gas vector compuesto (al menos en parte) por efluente de la reducción (R3) ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) pobre en oxígeno. Este efluente gaseoso es transportado hacia el reactor de gasificación R4, donde entra en contacto con un combustible para producir un gas de síntesis. Se envía éste en todo o en parte al reactor de reducción (R3), pudiéndose valorizar el resto en aplicaciones tales como Fischer-Tropsch o pila de combustible. En el reactor de reducción (R3), el gas de síntesis reacciona en contacto con el portador de oxígeno. Esta reacción es exotérmica y produce un gas casi exclusivamente compuesto por dióxido de carbono y por vapor de agua. Como resultado de esta reacción, el sólido portador de oxígeno está en su forma más reducida ($0 \leq x \leq 0,3$, preferiblemente $0 \leq x \leq 0,1$) y se le reenvía hacia el reactor de oxidación (R1). Se reoxida allí a su estado de oxidación máxima ($0,8 \leq x \leq 1$, preferiblemente $0,95 \leq x \leq 1$) en el curso de una reacción exotérmica con el oxígeno del aire. También se completará el procedimiento por unidades de tratamiento de azufre en forma de H_2S y/o SO_2 si el combustible contiene azufre.

Figura 2:

Una ventaja del procedimiento según la invención es poder producir gas de síntesis bajo presión, en un modo de realización ilustrado por la figura 2. Para ello, se añade un conjunto compresor (C) - turbina (T) al dispositivo que permite llevar a cabo el procedimiento según la invención. Se comprime así el flujo de gas vector rico en oxígeno ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) antes de introducirlo en el reactor R4 de gasificación hasta presiones del orden de 40 bares. Se efectúa entonces la gasificación a alta presión (40 bares) y alta temperatura (hasta más de 1.000°C). El gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) procedente de la reacción de gasificación está entonces también él bajo presión. El gas de síntesis reenviado al reactor de reducción es descomprimido en una turbina para recuperar la energía.

Figuras 3A y 3B:

Figura 3A:

Los principios expuestos a través de las figuras 1 y 2 pueden ser retomados en una configuración que incluye un reactor rotativo, modo de realización ilustrado por las figuras 3A y 3B, donde las reacciones de producción de

oxígeno, de reducción y de oxidación tienen lugar en el seno de una misma estructura sólida giratoria. La rotación representa así el transporte del sólido portador de oxígeno entre los reactores R1, R2 y R3 antes descritos.

En este modo de realización particular, se realiza el transporte del sólido entre las diferentes zonas de reacción por medio de un reactor giratorio; se trata de un dispositivo generalmente constituido por una matriz porosa cilíndrica que autoriza el paso de los gases a lo largo de su eje de rotación. La fase activa, es decir, el portador de oxígeno, está inmovilizada sobre esta matriz. La rotación del reactor cilíndrico se realiza enfrente de las llegadas de los reactivos y de los respiraderos. La porción de cilindro comprendida entre una pareja entrada de reactivos/respiradero constituye una zona de reacción.

Por analogía con los dispositivos descritos anteriormente, se definen cuatro zonas de reacción:

R1: zona de reacción alimentada con aire " N_2+O_2 "; la rotación del cilindro hace que la sección de cilindro que entra en la zona de reacción soporte el sólido portador de oxígeno parcialmente reducido ($0 \leq X \leq 0,3$) y que la sección de cilindro que sale de la zona de reacción soporte el sólido portador de oxígeno en su estado más oxidado ($0,8 \leq X \leq 1$, preferiblemente $0,95 \leq X \leq 1$). La salida de los gases de la zona de reacción R1 se hace por un respiradero, que conduce el aire empobrecido en oxígeno " N_2 " al exterior de la unidad. La zona de reacción R1 corresponde a lo que se ha definido anteriormente como el reactor de aire.

R2: zona de reacción alimentada con CO_2 y en H_2O que sigue a la zona R1 en la secuencia de rotación del cilindro. La porción de cilindro que entra en esta zona lleva así el portador de oxígeno en su estado más oxidado ($0,8 \leq X \leq 1$, preferiblemente $0,95 \leq X \leq 1$). Esta zona de reacción corresponde a lo que se ha definido anteriormente como el reactor de producción de oxígeno; los gases que salen de esta zona por el respiradero están constituidos por CO_2 y por H_2O , pero también por O_2 , destinados a la gasificación de la carga. Este efluente está comprimido. La porción de cilindro que sale de la zona de reacción lleva el sólido parcialmente reducido ($0,01 \leq X \leq 0,99$ y preferiblemente $0,05 \leq X \leq 0,50$).

R4: esta zona no está comprendida en el ciclo de reacción del reactor giratorio. Se trata de un reactor de gasificación de hidrocarburos, externo al reactor giratorio, alimentado con gases oxidantes bajo presión por los efluentes de la zona de reacción R3 y alimentado con carga de hidrocarburo sólido o líquido. El efluente gaseoso está constituido mayoritariamente y preferentemente por gas de síntesis $H_2 + CO$ bajo presión. Según el modo de funcionamiento seleccionado, se envía todo o parte del gas de síntesis a la zona de combustión R3, según se quiera, respectivamente, favorecer la producción de calor o de gas de síntesis. Al estar el gas de síntesis bajo presión, éste se descomprime en una turbina antes de ser enviado hacia la zona de reacción R3.

R3: zona de reacción alimentada con gas de síntesis $H_2 + CO$ descomprimido por el gasificador externo (zona de reacción R4). La zona de reacción R3 sigue a la zona de reacción R2 en la secuencia de rotación del cilindro. Esta zona de reacción corresponde a lo que se ha definido anteriormente como el "reactor de combustible". La porción de cilindro que entra en la zona R3 lleva el sólido en un estado oxidado al grado de oxidación correspondiente a la salida de la zona del "reactor de producción de oxígeno" ($0,01 \leq X \leq 1$ y preferiblemente $0,50 \leq X \leq 0,95$). El portador se reduce en contacto con el gas de síntesis. El efluente gaseoso que sale de la zona de reacción R3 está casi exclusivamente constituido por CO_2 y H_2O . El sólido portador de oxígeno que sale de la zona de reacción R3 está en su estado más reducido de todo el ciclo de reacción ($0 \leq X \leq 0,3$, preferiblemente $0 \leq X \leq 0,1$).

UTIL: esta zona de reacción corresponde a la utilización del calor. Las reacciones que tienen lugar sobre el cilindro son globalmente exotérmicas. En la zona UTIL, se sobrecalentará vapor por contacto con el sólido para equilibrar el balance térmico del ciclo. Es lo que permite aportar calor al usuario. En el curso de esta etapa, es posible una reoxidación parcial ($0 \leq X \leq 0,9$ y preferiblemente $0 \leq X \leq 0,1$).

Figura 3B:

Esta figura representa una proposición de reparto espacial de las zonas reactivas para el sistema de reactor giratorio descrito anteriormente. Cada zona ocupa así una porción de cilindro contigua a la siguiente alrededor del eje de rotación del cilindro.

Naturaleza de los óxidos metálicos

Los óxidos metálicos utilizables en el procedimiento según la invención pueden ser seleccionados entre los óxidos de los elementos de transición de las columnas IIIB a IIB (por ejemplo Fe, Ti, Ni, Cu, Mo, Mn, Co, V) de la clasificación periódica, solos o en mezcla, asociados o no a un ligante de tipo cerámica que les confiere una resistencia mecánica mejorada (los ligantes susceptibles de ser utilizados son, por ejemplo, la alúmina, los aluminatos de tipo espinela, la sílice, el dióxido de titanio, el caolín, la cerina zircona, la bentonita o catalizadores usados) y eventualmente una mejor capacidad de transferencia de oxígeno (especialmente para los ligantes de tipo cerina-zircona). Son igualmente utilizables los óxidos de tipo perovskita, espinela, olivino, hematites, ilmenita y pirocloro. Se trata de familias de óxidos simples o mixtos cuya estructura está bien determinada.

Los óxidos metálicos pueden estar en forma de minerales naturales (como la ilmenita y el hematites, por ejemplo) o en forma sintética optimizada para obtener una mejor capacidad de transferencia de oxígeno.

Preferentemente, estos sólidos están acondicionados en forma de polvo, con un diámetro de Sauter comprendido preferiblemente entre 30 y 500 micras y con una masa volúmica de grano comprendida entre 1.400 y 8.000 kg/m³, preferiblemente entre 1.400 y 5.000 kg/m³.

Condiciones operativas

Se asegura de tener un diseño adaptado para que las reacciones en los reactores de "aire" (R1), producción de oxígeno (R2), combustible (R3) y gasificación (R4) se desarrollen a una temperatura comprendida entre 700°C y 1.200°C.

El tiempo de permanencia del óxido metálico en el reactor de aire (R1) depende del estado de oxidación y/o reducción de estos óxidos y puede estimarse entre 1 y 20 minutos.

El tiempo de permanencia del óxido metálico en el reactor de producción de oxígeno (R2) depende de la naturaleza del sólido portador de oxígeno y puede estimarse entre 1 segundo y 360 segundos.

El tiempo de permanencia del óxido metálico en el reactor de combustible (R3) depende de la naturaleza del combustible y puede estimarse entre 1 y 15 minutos.

El tiempo de permanencia del óxido metálico en el reactor de gasificación (R4) depende de la naturaleza del combustible que se ha de gasificar y puede estimarse entre 1 y 20 minutos.

En el caso del reactor giratorio, el tiempo de permanencia del óxido en la parte UTIL de recuperación de calor depende de la cantidad de calor que se ha de evacuar y de la naturaleza del flujo utilizado para recuperar el calor producido. El tiempo de permanencia en la parte UTIL puede estimarse entre 1 segundo y 600 segundos.

Ventajas específicas de la invención

Las ventajas de la invención enumeradas a continuación son descritas a título no limitativo.

1. La invención permite el acoplamiento entre el procedimiento de combustión en bucle químico "chemical looping combustion", el procedimiento de gasificación y la producción de oxígeno.

2. La invención permite inyectar directamente carbón, coque de petróleo o cargas pesadas en el reactor de gasificación en contacto con el oxígeno proporcionado por el transportador de oxígeno en el reactor de producción de oxígeno. Se designa por cargas pesadas cargas en las que menos de un 10% en masa tiene un punto de ebullición inferior a 340°C.

3. La invención permite producir gas de síntesis bajo presión en el reactor de gasificación por compresión del gas vector rico en oxígeno, de manera que se economiza la energía, más importante, que haría falta para gasificar el gas de síntesis (CO+H₂) caliente a la salida de la unidad.

4. La invención permite empobrecer el gas vector en agua por condensación para mejorar su compresibilidad.

5. La invención permite recuperar el calor del gas vector de oxígeno antes de la compresión y la energía de expansión del gas de síntesis para alimentar el compresor del gas vector de oxígeno.

6. La invención permite la utilización de la totalidad del gas de síntesis, si es necesario, para producir calor en el seno del procedimiento en el reactor de reducción.

7. La invención permite la producción de gas de síntesis por el presente procedimiento valorizando un máximo de gas de síntesis a la salida del reactor de gasificación y reciclando el mínimo necesario para el buen funcionamiento del procedimiento.

8. La invención permite aportar la energía necesaria para la producción de gas de síntesis bajo presión, así como para la producción de la energía y/o de la electricidad en el caso del bucle químico de combustión acoplado a un reactor de producción de oxígeno.

9. En el procedimiento según la invención, la carga, preferentemente una carga pesada, es gasificada con una mezcla enriquecida en oxígeno, lo que hace que el proceso de gasificación sea exotérmico (zona de reacción R4). Además, la combustión de gas de síntesis en el reactor de combustible es exotérmica y da lugar a un aumento de la eficacia energética del procedimiento, evitando tener etapas endotérmicas que necesitarían un aporte externo de energía.

Los ejemplos siguientes muestran la ventaja con respecto a las otras tecnologías del procedimiento según la presente invención, que permite producir gas de síntesis y/o calor por medio de un dispositivo que incluye un bucle químico con un sólido portador de oxígeno y un gasificador de carga líquida o sólida, sin que haya contacto entre el sólido portador de oxígeno y la carga líquida o sólida, para evitar recurrir a órganos específicos de separación sólido-sólido.

Ejemplos

En los ejemplos, se ilustran dos modos de realización posibles de la invención: en el primero, se busca maximizar la producción de gas de síntesis, y, en el segundo, se busca valorizar la carga en forma de producción de calor. En cada caso, se presentan los balances de materia y energía. Se expondrá primeramente un caso general para explicitar los datos utilizados en estos ejemplos.

Ejemplo 1: Funcionamiento del procedimiento integrado según la invención

Las condiciones operativas consideradas en cada etapa son las siguientes:

Gasificación

- 1) la reacción de gasificación es operada de forma autoterma a una temperatura que es función de la exotermicidad de la reacción, y por lo tanto de la cantidad de oxígeno introducida;
- 2) los parámetros de fluidización no son tomados en cuenta;
- 3) los reactivos son la carga sólida o líquida;
- 4) la reacción es endotérmica en ausencia de oxígeno.

Reducción

- 1) la reacción de reducción es completa. Los productos de la reacción son CO_2 y H_2O ;
- 2) el intercambio es ideal entre el transportador de oxígeno y el combustible gaseoso: no hay limitación de difusión, ni formación de carbono, ni pérdida de reactividad;
- 3) la reacción es exotérmica.

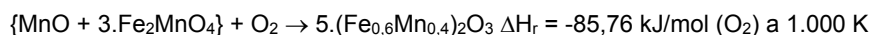
Oxidación

- 1) la reacción de oxidación es completa;
- 2) el intercambio es ideal entre el transportador de oxígeno y el aire;
- 3) la reacción es exotérmica.

Producción de oxígeno

- 1) el avance de la reacción se limita a un máximo del 2%;
- 2) la reacción es endotérmica.

El sólido portador de oxígeno seleccionado es un óxido mixto de hierro – manganeso para el que se considera que se pueden extraer hasta dos porcentajes en peso del oxígeno que contiene en su forma más oxidada. La reacción reversible de oxidación considerada es la siguiente, para $T > 1.000 \text{ K}$:



Las características de las formas oxidadas y reducidas son las siguientes: forma oxidada: $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$.
 $C_p = 1,018 \text{ kJ/kg/K}$ (valor calculado por el método de las contribuciones de grupo - ¹ Mostafa et al., Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35, N° 1, 1996).
 $M = 158,96 \text{ g/mol}$.

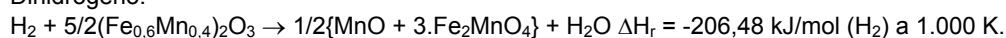
Las características de las formas oxidadas y reducidas son las siguientes:

Forma oxidada: $\{\text{MnO} + 3.\text{Fe}_2\text{MnO}_4\}$.

$C_p = 0,905 \text{ kJ/kg/K}$ (valor calculado por el método de las contribuciones de grupo - ¹ Mostafa et al., Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35, N° 1, 1996).
 $M = 762,81 \text{ g/mol}$.

Para las reacciones de reducción, eso corresponde a la combustión de los diferentes compuestos del gas de síntesis sobre el sólido:

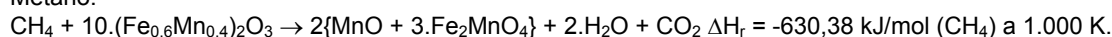
Dihidrógeno:



Monóxido de carbono:



Metano:



La reacción de gasificación de la carga está modelizada por una minimización de la energía de Gibbs, cuya entalpía se calcula en función de las energías de formación de las diferentes especies presentes.

La carga seleccionada en este ejemplo es una carga líquida modelo $C_{18}H_{30}$ que representa la utilización de un fuel medio.

El caudal de carga seleccionado determinará la cantidad de sólido que se ha de poner en circulación en el bucle en función de las necesidades de oxígeno de las operaciones de gasificación y de combustión.

Ejemplo 2: producción de gas de síntesis

La presente invención permite modular la producción entre la maximización de la energía térmica producida por el procedimiento o la maximización de la cantidad de gas de síntesis (Gassin) que sale del procedimiento con respecto a la cantidad de carga hidrocarbonada introducida.

En el presente ejemplo, se busca maximizar la cantidad de gas de síntesis producida.

Reactor de producción de oxígeno:

Se barre el sólido portador de oxígeno con un gas para mantener baja la presión parcial de oxígeno. Este gas sirve también como gas vector para transportar el oxígeno en el gasificador. Se utilizan aquí los gases calientes procedentes de la combustión del gas de síntesis sobre el sólido, que se reciclan en tres cuartas partes. Este gas está compuesto por agua y por dióxido de carbono y llega a una temperatura de 902°C y un caudal de $11,4 \text{ kmol/h}$. La reacción de producción de oxígeno es endotérmica y consume 444 kW en forma de calor.

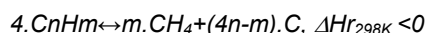
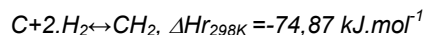
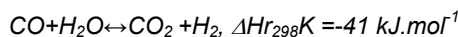
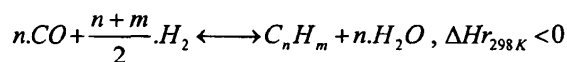
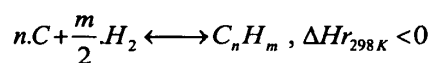
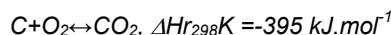
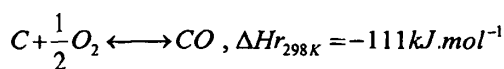
Fase sólida:

Óxido	Entrada del reactor, $T^{\circ} = 900^{\circ}\text{C}$	Salida del reactor, $T^{\circ} = 897^{\circ}\text{C}$
$(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$	$3,816 \text{ kmol/h}$	$3,777 \text{ kmol/h}$
$\{\text{MnO} + 3.\text{Fe}_2\text{MnO}_4\}$	0 kmol/h	$7,63 \text{ kmol/h}$

La temperatura de salida de los gases es también de 897°C .

Reactor de gasificación:

En este reactor, tienen lugar múltiples reacciones; se consideran las reacciones siguientes:



En nuestro caso, se pone en el equilibrio y se realiza la determinación de la composición del gas de síntesis por minimización de la energía de Gibbs.

En el procedimiento según la presente invención, se comprime el gas vector de oxígeno antes de la gasificación para gasificar bajo presión y obtener un gas de síntesis bajo presión. Aquí, se estima el gasto de energía para comprimir el gas vector de oxígeno en 166 kWe . La compresión de este gas necesita enfriarlo, lo que se hace con agua para producir vapor en un intercambiador de tipo tubo - calandria.

Balance de la gasificación:

Compuesto	Entrada del reactor	Salida del reactor
CO ₂	6,21 kmol/h	1,20 kmol/h
CO	0 kmol/h	28,79 kmol/h
O ₂	7,63 kmol/h	0 kmol/h
H ₂	0 kmol/h	19,63 kmol/h
H ₂ O	5,17 kmol/h	1,67 kmol/h
CH ₄	0 kmol/h	3,16 kmol/h
C ₁₈ H ₃₀	1,49 kmol/h	0 kmol/h

La gasificación es operada a 40 bares; los reactivos entran a 905°C y salen a 1.058°C por la exotermicidad de la gasificación en presencia de oxígeno.

La reacción produce así un gas de síntesis, un 75% del cual es extraído del procedimiento para ser valorizado, o sea, 980 kg/h de gas de síntesis a 40 bares y 1.058°C.

La parte restante del gas de síntesis está destinada a la vez a producir el calor necesario para el funcionamiento del procedimiento y también, tras la combustión, a servir de gas vector para devolver oxígeno al gasificador. Este gas caliente y bajo presión es descomprimado para generar energía, la cual, completada con la producida por el bucle de vapor por encima del compresor, debe alimentar el compresor, y esto en interés de la autonomía del procedimiento. La energía recuperada a nivel de la turbina se estima en 99 kWe, a los cuales se suman 127 kWe del bucle de vapor.

Reactor de reducción:

En este reactor, el gas de síntesis se oxida en contacto con el sólido portador de oxígeno según las reacciones y las entalpías de reacción citadas anteriormente.

Compuesto	Entrada del reactor 897°C	Salida del reactor 902°C
CO ₂	0,30 kmol/h	8,28 kmol/h
CO	7,19 kmol/h	0 kmol/h
H ₂	4,91 kmol/h	0 kmol/h
H ₂ O	0,42 kmol/h	6,91 kmol/h
CH ₄	0,79 kmol/h	0 kmol/h
(Fe _{0,6} Mn _{0,4}) ₂ O ₃	3.777 kmol/h	3.739 kmol/h
{MnO + 3.Fe ₂ MnO ₄ }	7,63 kmol/h	15,26 kmol/h

La energía recuperada a nivel de esta combustión es de 0,87 MWth.

Se recicla el 75% de los humos y se extrae el resto de la unidad. Se trata de un flujo compuesto únicamente por agua y por dióxido de carbono destinado a ser recuperado, transportado y almacenado. Se estima la energía potencialmente recuperable sobre este flujo en 39 kWth.

Los fluidos y sólidos salen del reactor de reducción a una temperatura de 902°C contra una temperatura de 897°C en entrada.

Valorización del calor:

El calor producido por el procedimiento y transportado por el sólido es valorizable a la salida del reactor de reducción. Para que el balance térmico esté equilibrado, no se valoriza calor a este nivel.

Reactor de oxidación:

A la salida del reactor de reducción, el sólido está en su estado más reducido. En el reactor de oxidación, se reoxida a su forma más oxidada en contacto con un flujo de aire.

Compuesto	Entrada del reactor	Salida del reactor
N ₂	58,0 kmol/h a 25°C	58,0 kmol/h a 900°C
O ₂	15,4 kmol/h a 25°C	0 kmol/h
(Fe _{0,6} Mn _{0,4}) ₂ O ₃	3.740 kmol/h a 902°C	3.816 kmol/h a 900°C
{MnO + 3.Fe ₂ MnO ₄ }	15,3 kmol/h a 902°C	0 kmol/h

La energía suministrada en este reactor por la reacción de oxidación y para llevar los compuestos a 1.100°C es de 935 kW. Una parte de esta energía es valorizable recuperando el calor sobre el flujo de aire empobrecido, o sea, 0,17 MWth en el bucle de vapor.

Al final, este procedimiento produce:

0,74 T/h de gas de síntesis a 40 bares y 1.058°C y 5,13 MWth para 0,37 T/h de carga $C_{18}H_{30}$.

El gas de síntesis tiene la composición siguiente:

Compuesto	Fracción molar
CO ₂	0,02
CO	0,53
H ₂	0,36
H ₂ O	0,03
CH ₄	0,06

El excedente de calor del procedimiento, o sea, 331 kWth, está destinado al recalentamiento de la carga, que necesita 277 kWth.

Ejemplo 3: producción de calor

La presente invención permite modular la producción entre:

- la maximización de la energía térmica producida por el procedimiento;
- o la maximización de la cantidad de gas de síntesis (Gassin) que sale del procedimiento con respecto a la cantidad de carga hidrocarbonada introducida.

En el presente ejemplo, se busca maximizar la cantidad de calor producida por el procedimiento.

Reactor de producción de oxígeno:

Se barre el sólido portador de oxígeno con un gas para mantener baja la presión parcial de oxígeno. Este gas sirve también como gas vector para transportar el oxígeno en el gasificador. Se utilizan aquí los gases calientes procedentes de la combustión del gas de síntesis sobre el sólido, que se reciclan en tres cuartas partes. Este gas está compuesto por agua y por dióxido de carbono y llega a una temperatura de 934°C y un caudal de 169 kmol/h. La reacción de producción de oxígeno es endotérmica y consume 444 kW en forma de calor.

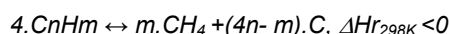
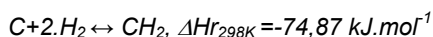
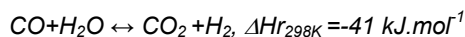
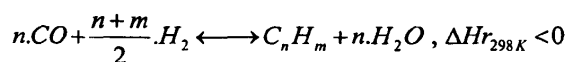
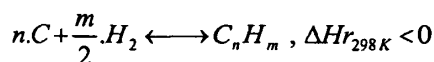
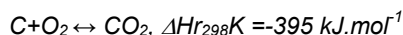
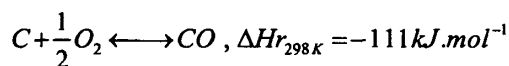
Fase sólida:

Óxido	Entrada del reactor, T° = 900°C	Salida del reactor, T° = 897°C
(Fe _{0,6} Mn _{0,4}) ₂ O ₃	3.816 kmol/h	3.777 kmol/h
{MnO + 3.Fe ₂ MnO ₄ }	0 kmol/h	7,63 kmol/h

La temperatura de salida de los gases es también de 897°C.

Reactor de gasificación:

En este reactor, tienen lugar múltiples reacciones; se consideran las reacciones siguientes:



En nuestro caso, se pone en el equilibrio y se realiza la determinación de la composición del gas de síntesis por minimización de la energía de Gibbs.

- 5 En el procedimiento según la presente invención, el gas vector de oxígeno es comprimido antes de la gasificación para gasificar bajo presión y obtener un gas de síntesis bajo presión. Aquí, el gasto de energía para comprimir el gas vector de oxígeno se estima en 1.392 kWe. La compresión de este gas necesita enfriarlo, lo que se hace con agua para producir vapor en un intercambiador de tipo tubo - calandria, o sea, 1,69 MWth.

Balance de la gasificación:

10

Compuesto	Entrada del reactor	Salida del reactor
CO ₂	90,4 kmol/h	87,1 kmol/h
CO	0 kmol/h	43,9 kmol/h
O ₂	7,63 kmol/h	0 kmol/h
H ₂	0 kmol/h	32,4 kmol/h
H ₂ O	76,0 kmol/h	53,6 kmol/h
CH ₄	0 kmol/h	19,8 kmol/h
C ₁₈ H ₃₀	1,49 kmol/h	0 kmol/h

La gasificación es operada a 40 bares; los reactivos entran a 827°C y salen a 745°C por la exotermicidad de la gasificación en presencia de oxígeno.

- 15 La reacción produce así un gas de síntesis del que se extrae un 0% del procedimiento para ser valorizado, o sea, 6,44 T/h de gas de síntesis a 40 bares y 745°C, que se destina a la vez a producir el calor necesario para el funcionamiento del procedimiento y también, tras combustión, a servir de gas vector para devolver oxígeno al gasificador. Este gas caliente y bajo presión es descomprimido para generar energía, que debe alimentar el compresor, y ello en interés de la autonomía del procedimiento. La energía recuperada a nivel de la turbina es estimada en 1.407 kWe.
- 20

Reactor de reducción:

- 25 En este reactor, se oxida el gas de síntesis en contacto con el sólido portador de oxígeno según las reacciones y las entalpías de reacción citadas anteriormente.

Compuesto	Entrada del reactor 886°C	Salida del reactor 934°C
CO ₂	87,1 kmol/h	151 kmol/h
CO	43,9 kmol/h	0 kmol/h
H ₂	32,4 kmol/h	0 kmol/h
H ₂ O	53,6 kmol/h	125 kmol/h
CH ₄	19,8 kmol/h	0 kmol/h
(Fe _{0,6} Mn _{0,4}) ₂ O ₃	3.777 kmol/h	3.390 kmol/h
{MnO + 3.Fe ₂ MnO ₄ }	7,63 kmol/h	85,2 kmol/h

La energía recuperada a nivel de esta combustión es de 8,21 MWth.

- 30 Se recicla un 60% de los humos y se extrae el resto de la unidad. Se trata de un flujo compuesto únicamente por agua y por dióxido de carbono destinado a ser recuperado, transportado y almacenado. Se estima la energía potencialmente recuperable sobre este flujo en 1,15 MWth.

- 35 Los fluidos y sólidos salen del reactor de reducción a una temperatura de 934°C, contra una temperatura de 886°C en la entrada.

Valorización del calor:

- 40 El calor producido por el procedimiento y transportado por el sólido es valorizable a la salida del reactor de reducción. Se pueden valorizar aquí hasta 3,6 MWth. El sólido está a una temperatura de 911°C tras la valorización del calor.

Reactor de oxidación:

- 45 A la salida del reactor de reducción, el sólido portador de oxígeno está en su estado más reducido. En el reactor de oxidación, se reoxida a su forma más oxidada en contacto con un flujo de aire.

Compuesto	Entrada del reactor	Salida del reactor
N ₂	324 kmol/h a 25°C	324 kmol/h a 900°C
O ₂	86,2 kmol/h a 25°C	1,02 kmol/h
(Fe _{0,6} Mn _{0,4}) ₂ O ₃	3.390 kmol/h a 911°C	3.816 kmol/h a 900°C
{MnO + 3.Fe ₂ MnO ₄ }	85,2 kmol/h a 911°C	0 kmol/h

La energía proporcionada en este reactor por la reacción de oxidación y para llevar los compuestos a 900°C es de 0,99 MWth. Una parte de esta energía es valorizable recuperando el calor sobre el flujo de aire empobrecido, o sea, 2,27 MWth.

Al final, este procedimiento produce:

8,09 MWth para 0,82 T/h de carga C₁₈H₃₀. Este calor comprende el calentamiento de la carga.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de energía y/o de gas de síntesis por gasificación de al menos una carga líquida y/o sólida en al menos un bucle químico que comprende al menos cuatro zonas de reacción distintas de oxidación, reducción, gasificación y producción de oxígeno, en el cual:
 - a) se produce oxígeno en una zona de reacción de producción de oxígeno R2 exponiendo un óxido metálico en su estado de oxidación máxima a una atmósfera gaseosa de baja presión parcial de oxígeno constituida por un gas vector que contiene los efluentes de reducción;
 - b) se transporta el oxígeno producido en la etapa a) por medio del gas vector a una zona de reacción de gasificación R4 y se efectúa la gasificación de la carga líquida y/o sólida por contacto de dicho gas vector enriquecido en oxígeno a alta temperatura con dicha carga para producir el gas de síntesis $\text{CO} + \text{H}_2$;
 - c) se efectúa la reducción del sólido portador de oxígeno para liberar oxígeno, que permite oxidar el gas de síntesis, en una zona de reacción de reducción R3, siendo la reacción de reducción en dicha zona de reacción de reducción exotérmica;
 - d) se oxida el sólido portador de oxígeno, que ha sido al menos en parte reducido para proporcionar oxígeno al sistema, en contacto con el aire con el fin de darle su estado de oxidación máxima, en una zona de reacción de oxidación R1,
 y donde se utiliza el calor aportado por las reacciones que intervienen en dicha zona de reacción de oxidación R1 y en dicha zona de reacción de reducción R3 para permitir el funcionamiento energético del procedimiento.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se produce el gas de síntesis bajo presión en la etapa b) y se efectúa la expansión del gas de síntesis producido antes de la reducción del sólido portador de oxígeno en la etapa c).
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual al menos una parte del gas de síntesis producido es utilizada en el seno del procedimiento, para aportar el calor necesario para el funcionamiento y eventualmente producir calor excedente, que podrá ser valorizado.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual al menos una parte del gas de síntesis es enviada a la zona de reacción de reducción.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el cual se envía la totalidad del gas de síntesis a la zona de reacción de reducción.
6. Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, en el cual al menos una parte del gas de síntesis producido es valorizada a la salida de la zona de reacción de gasificación.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual se selecciona la carga líquida y/o sólida entre el carbón, el coque de petróleo o las cargas líquidas en las que menos de un 10% tiene un punto de ebullición inferior a 340°C .
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual las zonas de reacción de reducción, oxidación y producción de oxígeno son zonas de reacción distintas situadas en un mismo reactor.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el cual el reactor es un reactor rotativo.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual las zonas de reacción de reducción, oxidación y producción de oxígeno están situadas en reactores distintos.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual se recupera energía excedente exportable por intercambio de calor en el interior de las zonas de reacción o sobre los efluentes gaseosos.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual:
 - la fracción de capacidad de transferencia restante X de los óxidos metálicos está comprendida entre 0,8 y 1 a la salida de la zona de reacción de oxidación R1;
 - la fracción de capacidad de transferencia restante X está comprendida entre 0 y 0,3 a la salida de la zona de reacción de reducción R3;
 - la fracción de capacidad de transferencia total ΔX está comprendida entre 0,01 y 1 en la zona de producción de oxígeno R2.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el cual
 - la fracción de capacidad de transferencia restante X de los óxidos metálicos está comprendida entre

0,95 y 1 a la salida de la zona de reacción de oxidación R1;

- la fracción de capacidad de transferencia restante X está comprendida entre 0 y 0,1 a la salida de la zona de reacción de reducción R3;

5 - la fracción de capacidad de transferencia total ΔX está comprendida entre 0,05 y 0,5 en la zona de producción de oxígeno R2.

14. Utilización del procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes para la producción de calor.

10 15. Utilización del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13 para la producción de gas de síntesis bajo presión.

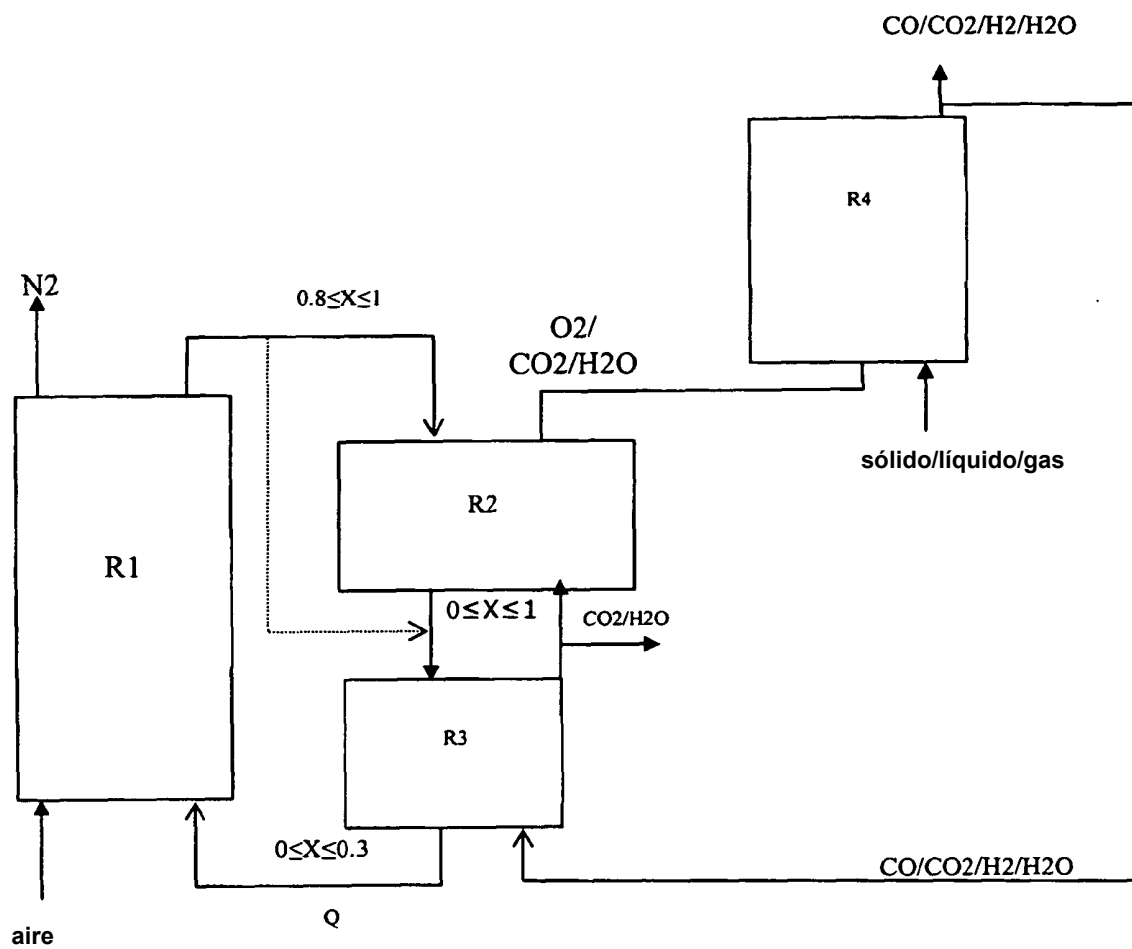


FIG. 1

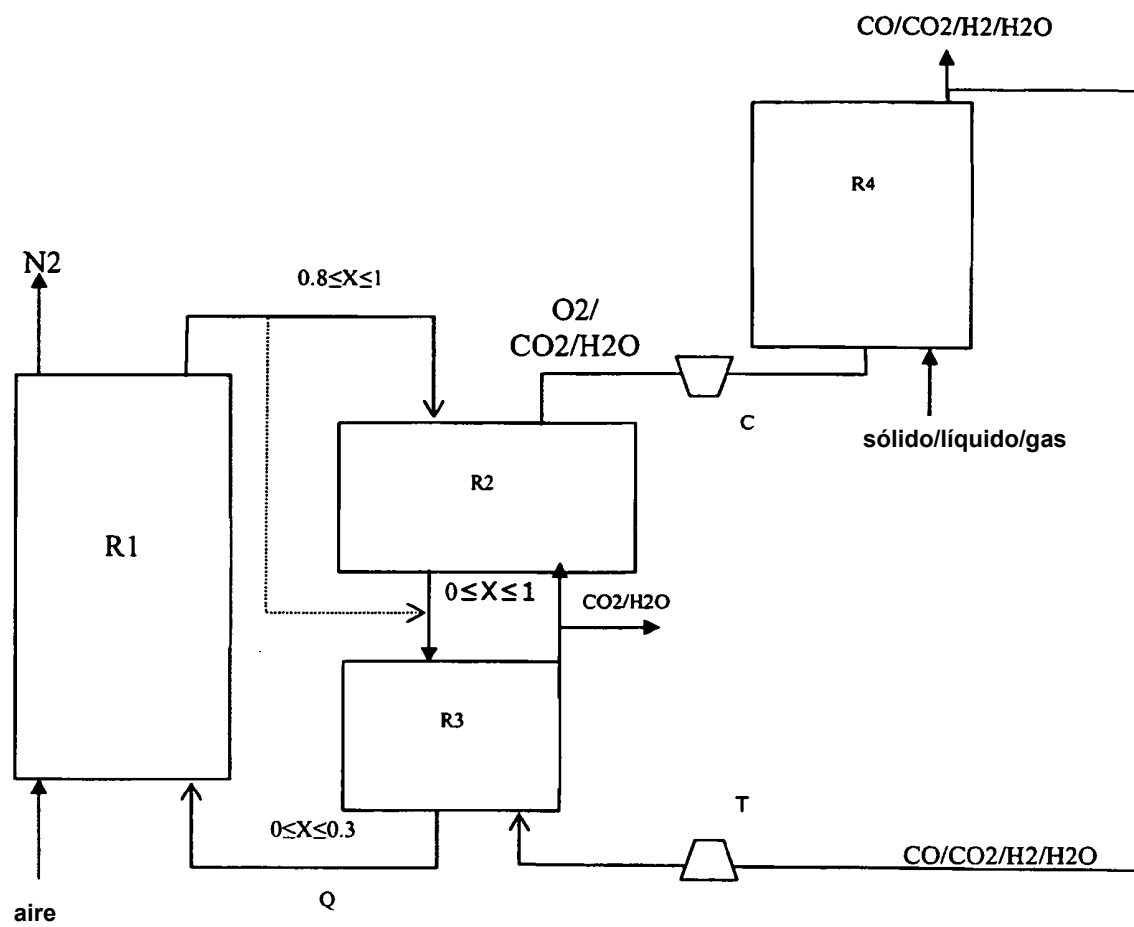


FIG. 2

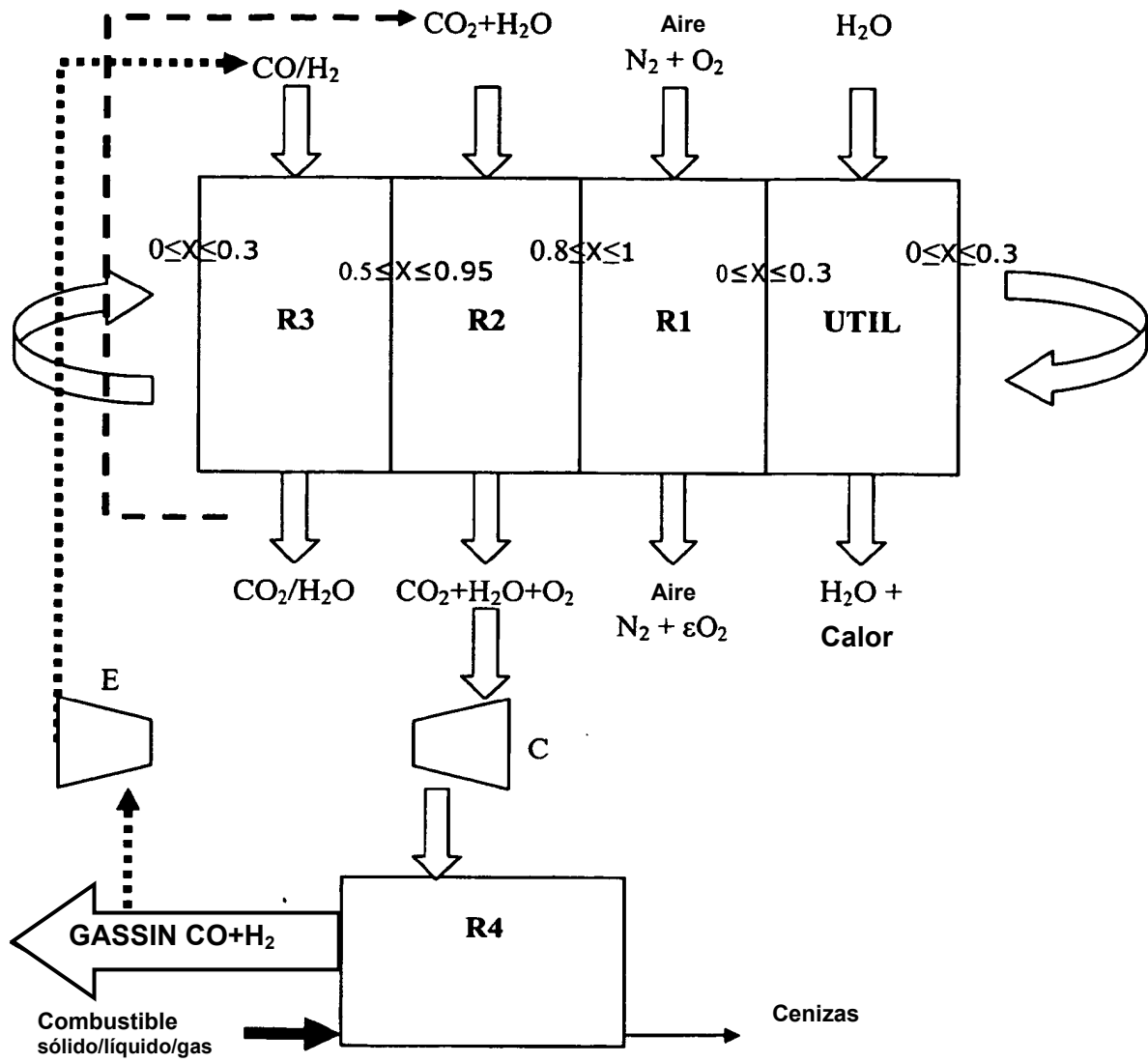


FIG. 3A

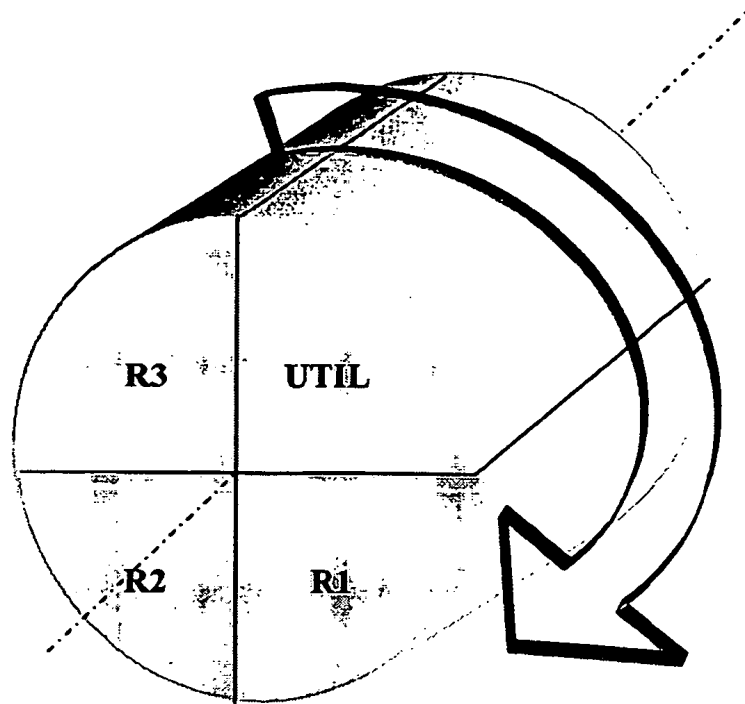


FIG. 3B