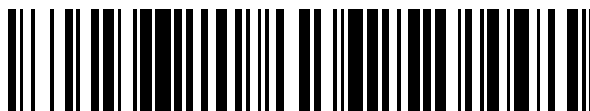


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 863 584**

51 Int. Cl.:

C10J 3/72	(2006.01)
B01J 8/26	(2006.01)
C01B 3/34	(2006.01)
F23C 99/00	(2006.01)
F23C 10/01	(2006.01)
C01B 3/44	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2015 PCT/EP2015/078244**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091666**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2015 E 15802139 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2021 EP 3230415**

54 Título: **Proceso e instalación de combustión por óxido-reducción en bucle químico de una carga hidrocarbonada gaseosa con reformado catalítico in situ de la carga**

30 Prioridad:

12.12.2014 FR 1462320

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.10.2021

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (50.0%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92500 Rueil-Malmaison, FR y
TOTAL RAFFINAGE CHIMIE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**YAZDANPANA, MAHDI;
PELLETANT, WILLIAM;
SOZINHO, TIAGO;
BERTHOLIN, STEPHANE;
STANTON, HÉLÈNE;
CLOUPET, ANN y
GUILLOU, FLORENT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 863 584 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso e instalación de combustión por óxido-reducción en bucle químico de una carga hidrocarbonada gaseosa con reformado catalítico in situ de la carga

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la combustión de hidrocarburos por óxido-reducción en bucle químico (CLC), y en particular a la combustión de hidrocarburos gaseosos como el metano.

10 Contexto general

Proceso de *Chemical Looping Combustion* (combustión en bucle químico) o CLC: En la continuación del texto, se entiende por proceso CLC (*Chemical Looping Combustion*) un proceso de óxido-reducción en bucle sobre masa activa. Conviene indicar que, de manera general, los términos oxidación y reducción se utilizan en relación con el estado respectivamente oxidado o reducido de la masa activa. El reactor de oxidación es aquel en el que se oxida la masa óxido-reductora y el reactor de reducción es el reactor en el que se reduce la masa óxido-reductora.

20 En un contexto de creciente demanda energética mundial, la captura del dióxido de carbono (CO₂) con vistas a su secuestro es una vía fundamental para limitar la emisión de gases de efecto invernadero nocivos para el medio ambiente. El proceso de óxido-reducción en bucle sobre masa activa, o *Chemical Looping Combustion* (CLC) en terminología inglesa, permite la producción de energía a partir de combustibles hidrocarbonados a la vez que facilita la captura del CO₂ emitido durante la combustión.

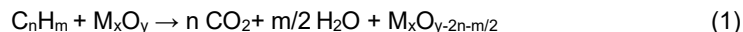
25 El proceso CLC consiste en implementar reacciones de óxido-reducción de una masa activa, típicamente un óxido metálico, para descomponer la reacción de combustión en dos reacciones sucesivas. Una primera reacción de oxidación de la masa activa, con aire o un gas que actúa como oxidante, permite oxidar la masa activa. Esta reacción es generalmente muy exotérmica y generalmente desarrolla más energía que la combustión de la carga. Una segunda reacción de reducción de la masa activa así oxidada utilizando un gas reductor obtenido de la carga hidrocarbonada permite entonces obtener una masa activa reutilizable así como una mezcla de gases que comprende esencialmente CO₂ y agua, o incluso gas de síntesis que contiene hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO). Esta reacción es generalmente endotérmica. Por tanto, esta técnica permite aislar el CO₂ o el gas de síntesis en una mezcla de gases sustancialmente desprovista de oxígeno y nitrógeno.

35 Los resultados de la combustión en bucle químico, es decir, de las dos reacciones anteriores, es globalmente exotérmica y corresponde al poder calorífico de la carga tratada. Es posible producir energía a partir de este proceso, en forma de vapor o de electricidad, colocando superficies de intercambio en el bucle de circulación de la masa activa o en los efluentes gaseosos aguas abajo de las reacciones de combustión u oxidación.

40 La patente estadounidense n.º 5.447.024 describe, por ejemplo, un proceso de combustión en bucle químico que comprende un primer reactor de reducción de una masa activa mediante un gas reductor y un segundo reactor de oxidación que permite restaurar la masa activa en su estado oxidado mediante una reacción de oxidación con aire húmedo. La tecnología de lecho fluidizado circulante se utiliza para permitir el paso continuo de la masa activa de su estado oxidado a su estado reducido.

45 La masa activa, al pasar alternativamente de su forma oxidada a su forma reducida y viceversa, describe un ciclo de óxido-reducción.

50 De este modo, en el reactor de reducción, la masa activa M_xO_y se reduce primero al estado M_xO_{y-2n-m/2}, por medio de un hidrocarburo C_nH_m, que se oxida correlativamente a CO₂ y H₂O, según la reacción (1), u opcionalmente en una mezcla de CO + H₂ según las proporciones utilizadas.



55 En el reactor de oxidación, la masa activa se restaura a su estado oxidado M_xO_y en contacto con el aire según la reacción (2), antes de regresar al primer reactor.



60 En las ecuaciones anteriores, M representa un metal.

La eficacia del proceso de combustión en bucle químico en un lecho fluidizado circulante depende en gran medida de las propiedades fisicoquímicas de la masa activa de óxido-reducción.

65 La reactividad del o de los pares óxidoreductores implicados, así como la capacidad de transferencia de oxígeno asociada, son parámetros que influyen en el dimensionamiento de los reactores y en las velocidades de circulación

de las partículas. La vida útil de las partículas depende de la resistencia mecánica de las partículas, así como de su estabilidad química.

5 Para obtener partículas que se puedan utilizar para este proceso, las partículas involucradas generalmente están compuestas por un par óxidorreductor elegido entre CuO/Cu, Cu₂O/Cu, NiO/Ni, Fe₂O₃/Fe₃O₄, FeO/Fe, Fe₃O₄/FeO, MnO₂/Mn₂O₃, Mn₂O₃/Mn₃O₄, Mn₃O₄/MnO, MnO/Mn, Co₃O₄/CoO, CoO/Co, o una combinación de varios de estos pares óxidorreductores y, a veces, un aglutinante que proporciona la estabilidad fisicoquímica necesaria.

10 De manera general, y en particular en el caso de la combustión de una carga de gas de tipo gas natural, generalmente se busca un alto nivel de conversión de los hidrocarburos, típicamente mayor del 98 %, limitando al mismo tiempo el tiempo de residencia de los reactivos en las zonas de reacción para conservar un tamaño realista de los equipos. Estas restricciones requieren el uso de un par óxidorreductor muy reactivo, lo que reduce la selección de los materiales posibles.

15 El par NiO/Ni se cita a menudo como la masa activa de referencia para el proceso CLC por sus capacidades de transporte de oxígeno y su cinética rápida de reducción, especialmente en presencia de metano. Sin embargo, un gran inconveniente es que el óxido de níquel tiene una toxicidad significativa, estando clasificado como una sustancia CMR1: Carcinógeno, Mutágeno o tóxico para la reproducción de clase 1, provocando, en particular, limitaciones significativas en el sistema de filtración de humos. Además, tiene un coste elevado. En efecto, dado que el óxido de níquel no existe de forma natural de forma suficientemente concentrada para poder obtener propiedades interesantes para el proceso CLC, se utiliza generalmente de forma concentrada en partículas de masa activa sintética, cuyo coste de fabricación es elevado.

25 Cabe señalar que además del coste de fabricación, el coste de la masa activa en un proceso CLC debe tener en cuenta el puesto de adición en masa activa adicional que puede convertirse en una parte significativa del coste de funcionamiento, debido a un consumo continuo de sólido por atrición inevitable relacionada con la circulación del sólido en reactores donde las velocidades del gas son relativamente elevadas. De este modo, el coste vinculado a la masa activa será particularmente alto para las partículas sintéticas, a diferencia de las partículas de ciertos minerales naturales que pueden ser más económicos.

30 En efecto, también se conoce el uso de minerales naturales como masa activa para el proceso CLC, como minerales de ilmenita o de manganeso, que pueden constituir una solución satisfactoria en términos de coste.

35 No obstante, el uso de tales minerales generalmente es menos adecuado para la combustión de cargas gaseosas como el metano que para la combustión de cargas sólidas o líquidas, en términos de rendimiento del proceso y de la tasa de conversión de la carga.

También se conoce el uso de mezclas de óxidos metálicos naturales procedentes de minerales con óxido de níquel.

40 De este modo, una mezcla de ilmenita natural (FeTiO₃) y el óxido de níquel fue probado por Rydén *et al.* para la combustión de metano en un proceso CLC ("Ilmenite with addition of NiO as oxygen carrier for chemical-looping combustion", Rydén M. *et al.*, Fuel 2010, 89, pág 3523-3533). El comportamiento de mezclas compuestas por un 95 % de ilmenita y un 5 % de óxido de níquel impregnado sobre diferentes soportes, entre otros, un soporte de aluminio y un aluminato de magnesio, ha sido estudiado. Estas diferentes mezclas sólidas han sido probadas en laboratorio entre 45 900 y 950 °C en dos instalaciones piloto, una que funciona en discontinuo (un solo reactor) y la otra que funciona en combustión continua (bucle de circulación de la masa activa entre un reactor de aire y un reactor de combustible). Parece que la presencia de óxido de níquel mejora la conversión de la carga. Sin embargo, ocurren transformaciones importantes en la estructura de la ilmenita, en particular, una disminución de la densidad y un aumento de la porosidad del óxido metálico, que puede afectar a la vida útil de las partículas. También se encontraron problemas de aglomeración y de sinterización de las partículas, lo que provoca paradas de la instalación CLC. Estos problemas cuestionan seriamente el interés de utilizar una mezcla de este tipo como transportador de oxígeno en un proceso CLC.

55 El uso de una mezcla de hematita natural (Fe₂O₃) y óxido de níquel también fue probado en un proceso CLC por Chen *et al.* ("Experimental investigation of hematite oxygen carrier decorated with NiO for chemical-looping combustion of coal", Chen D. *et al.*, Journal of Fuel Chemistry and Technology 2012, 40, 267-272). La mezcla circula entre un reactor de aire y un reactor de combustible, ambos funcionando en un lecho fluidizado. Además, este estudio se limita, por un lado, a la combustión del carbón y, por otro lado, parece que la reactividad de la mezcla difiere según los métodos de preparación de la mezcla, con la aparición de un bloqueo de la porosidad en algunos casos. Según este estudio, la 60 mezcla de hematita natural y de óxido de níquel se obtiene ya sea mediante mezcla mecánica, ya sea mediante un método de impregnación. En el caso de la impregnación realizada con una solución de nitratos de níquel sobre hematita natural, la mezcla muestra un área superficial específica baja, lo que sugiere que el efecto sobre los rendimientos de las reacciones no puede ser significativo. Por otro lado, la impregnación de las partículas de hematita natural, que muestra un contenido de hematita Fe₂O₃ del 80 %, permite formar partículas de óxido de níquel sobre las 65 partículas de hematita, pero también da como resultado una reacción con los elementos ya presentes para formar una fase estable, como la espinela NiAl₂O₄. Otro efecto indeseable de la impregnación realizada es la disolución de una

fracción del hierro por la solución de impregnación (se modifica la relación Fe/Si). Estos dos efectos, la aparición de una fase estable y la disolución de la fase de transporte de oxígeno, tienen como consecuencia una disminución en la concentración en masa de los sitios activos que suministran oxígeno al sistema. En el caso de una mezcla mecánica de hematita natural y de óxido de níquel, se esperan problemas de estabilidad y sinterización en condiciones reductoras, particularmente relacionados con el uso de hematita natural. En todos los casos, la mezcla estudiada por Chen *et al.* plantea problemas de interacción química con materiales refractarios relacionados con la difusión del hierro a las temperaturas empleadas en los procesos CLC.

Otro ejemplo se describe en la solicitud de patente WO 2014/068205 o la patente FR3001400 que se refieren a un proceso CLC en el que se utiliza una masa activa que comprende un mineral de manganeso natural de tipo pirolusita enriquecido con óxido de níquel, en particular para mejorar el rendimiento del proceso CLC en términos de la tasa de conversión de las cargas hidrocarbonada. No obstante, un gran inconveniente de este proceso es que el óxido de níquel forma parte de la masa activa que circula en el bucle químico y produce finas partículas por el fenómeno de atrición, al igual que los procesos CLC presentados en los estudios de Rydén *et al.* Así como Chen *et al.* mencionados anteriormente. La presencia de partículas de níquel en las finas partículas es indeseable debido a la toxicidad del óxido de níquel, lo que limita en particular la cantidad de óxido de níquel que se puede utilizar e induce limitaciones importantes en la filtración de los efluentes resultantes de la combustión.

Por tanto, existe la necesidad de proporcionar un proceso CLC eficiente, en particular en términos de conversión de la carga, adecuado para el tratamiento de una carga hidrocarbonada gaseosa, y que puede implementar un material como masa activa óxido-reductora económico, y que cumpla con las normas medioambientales en términos de toxicidad y reducción de emisiones.

Objetivos y resumen de la invención

Para satisfacer esta necesidad, y superar al menos parcialmente los inconvenientes de la técnica anterior citados, los solicitantes proponen realizar una etapa de reformado catalítico de la carga gaseosa dentro de la zona de reducción donde tiene lugar la combustión de la carga en contacto con el portador de oxígeno. El catalizador de reformado está en forma de partículas fluidizadas no transportadas dentro de la zona de reducción, mientras que el portador de oxígeno está en forma de partículas fluidizadas transportadas para circular entre la zona de reducción y una zona de oxidación donde se reoxida. El catalizador de reformado queda así confinado en la zona de reducción.

La combustión de la carga dentro de la zona de reducción produce vapor de agua y CO₂, que entran en la reacción de reformado catalítico de la carga que permite formar gas de síntesis (CO + H₂), que se transforma en vapor de agua y CO₂ en contacto con el portador de oxígeno.

La presente invención tiene como objetivo lograr una tasa de conversión de la carga del orden del 98 % o más. La implementación de una zona de reformado de este tipo *in situ* permite convertir una parte de la carga hidrocarbonada gaseosa en gas de síntesis durante su combustión en la zona de reducción, mientras que utiliza el calor de las reacciones del bucle CLC. La cinética de reacción del gas de síntesis con el transportador de oxígeno al ser mayor que la de la carga hidrocarbonada gaseosa con el transportador de oxígeno, se mejoran los rendimientos del proceso CLC, limitando al mismo tiempo el tiempo de residencia de la carga en contacto con un portador de oxígeno con el fin de limitar el tamaño de los reactores utilizados.

Por otro lado, la ausencia de circulación del catalizador de reformado fuera de la zona de reducción, en particular en el bucle de circulación del portador de oxígeno entre las zonas de reducción y oxidación, disminuye la emisión de finas partículas por atrición. De hecho, este tipo de emisión puede estar relacionada con el paso de las partículas a través de los diversos elementos de la circulación entre los dos reactores, como los ciclones, los tubos ascendentes (risers), los codos, además de estar relacionada con choques térmicos y químicos relacionados con las reacciones redox. Ahora bien, la emisión de estas finas partículas puede generar, en el caso del uso de materiales CMR como el níquel, riesgos ambientales y para la salud. Asimismo, limitar este tipo de emisión reduce el coste de funcionamiento asociado a las adiciones del catalizador.

Además, el gas de síntesis al tener buena reactividad con la mayoría de los materiales transportadores de oxígeno, y en particular con minerales económicos, es posible entonces minimizar los costes asociados con la masa activa óxido-reductora mientras se proporciona un proceso CLC eficiente en términos de conversión de la carga. En efecto, a pesar del hecho de que los minerales generalmente no exhiben suficiente actividad catalítica para inducir un reformado *in situ* de la carga hidrocarbonada, la presente invención permite, sin embargo, mediante la combinación de un catalizador de reformado con el portador de oxígeno dentro de la zona de reducción, asegurar eficientemente el reformado *in situ* de la carga.

De este modo, la presente invención se refiere, según un primer aspecto, a un proceso de combustión de una carga hidrocarbonada gaseosa por óxido-reducción en bucle químico, en el que:

- se realiza la combustión de una carga hidrocarbonada gaseosa dentro de una zona de reducción que funciona en un lecho fluidizado poniéndose en contacto con una masa activa óxido-reductora en forma de partículas;

- se realiza un reformado catalítico de dicha carga dentro de dicha zona de reducción en contacto con un catalizador de reformado distinto de la masa activa óxido-reductora, estando dicho catalizador en forma de partículas fluidizadas no transportadas dentro de dicha zona de reducción de modo que el catalizador de reformado no abandone dicha zona de reducción, teniendo dichas partículas de catalizador de reformado un tamaño comprendido entre 1 mm y 30 mm;
- se realiza la combustión del gas de síntesis producido por la reacción de reformado catalítico dentro de dicha zona de reducción poniéndola en contacto con dicha masa activa óxido-reductora
- se envían las partículas de masa activa óxido-reductora que han quedado en la zona de reducción a una zona de oxidación que funciona en lecho fluidizado para oxidar dichas partículas de masa activa óxido-reductora poniéndolas en contacto con un flujo de gas oxidante.

Preferentemente, se elige el tamaño de las partículas de catalizador de modo que dichas partículas tengan una velocidad mínima de fluidización U_{mf} menor que una velocidad de gas dada V_{sg} en la zona de reducción y una velocidad terminal de caída U_T mayor que dicha velocidad del gas V_{sg} .

Las partículas de catalizador tienen preferentemente un tamaño comprendido entre 1,5 mm y 5 mm.

La velocidad del gas V_{sg} en la zona de reducción puede estar entre 3 m/s y 15 m/s, preferentemente entre 5 m/s y 10 m/s.

Preferentemente, el catalizador de reformado comprende níquel.

Ventajosamente, el catalizador de reformado comprende entre un 6 % y un 25 % en peso de níquel, preferentemente sobre un soporte de alúmina.

El níquel puede estar inicialmente en forma de óxido de níquel, y la fracción en masa de óxido de níquel del catalizador con respecto a la fracción en masa de la masa activa óxido-reductora comprendida entre el 0,1 % y el 15 %, preferentemente entre el 1 % y el 5 %.

La masa activa óxido-reductora está compuesta ventajosamente por óxidos metálicos procedentes de minerales.

Preferentemente, las partículas de la masa activa óxido-reductora tienen una granulometría tal que más del 90 % de las partículas tienen un tamaño comprendido entre 50 μm y 500 μm , preferentemente comprendido entre 100 μm y 300 μm .

Preferentemente, la carga hidrocarbonada gaseosa comprende esencialmente metano. Puede ser gas natural, biogás o un gas de refinería.

Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una instalación para realizar la combustión de una carga hidrocarbonada gaseosa según el proceso descrito, que contiene:

- una zona de reducción que contiene:
- unos medios de inyección de dicha carga hidrocarbonada gaseosa,
- una entrada para un flujo de una masa activa óxido-reductora en forma de partículas,
- una evacuación para una mezcla que comprende un flujo gaseoso y las partículas de la masa activa,
- un catalizador de reformado en forma de partículas fluidizadas no transportadas, teniendo dichas partículas de catalizador un tamaño comprendido entre 1 mm y 30 mm;
- y configurada para que dicho catalizador de reformado no salga de dicha zona de reducción por dicha evacuación;
- una zona de oxidación provista de un suministro de partículas de masa activa óxido-reductora que ha permanecido en la zona de reducción, de medios para inyectar un gas de fluidización oxidante y una evacuación de un gas oxidante empobrecido en oxígeno y partículas de masa activa óxido-reductora oxidadas.

Preferentemente, la zona de reducción es un reactor que comprende:

- una parte basal de reacceleración de las partículas de catalizador en forma de cono truncado invertido;
- una parte intermedia sustancialmente cilíndrica que sobrepasa dicha parte basal;
- una parte superior cilindro-cónica de desacoplamiento de las partículas de catalizador que sobrepasan dicha parte intermedia.

Otros objetos y ventajas de la invención resultarán evidentes tras la lectura de la siguiente descripción de ejemplos de realizaciones particulares de la invención, dados a modo de ejemplos no limitativos, haciéndose la descripción con referencia a las figuras adjuntas que se describen a continuación.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es una representación esquemática de la implementación del método CLC según la invención, en el

que el reformado catalítico de la carga gaseosa se pone en funcionamiento en contacto con un catalizador confinado en la zona de reducción al mismo tiempo que la combustión de la carga en contacto con un portador de oxígeno circulante.

La figura 2 es una sección esquemática simplificada de un ejemplo de reactor de combustión implementado en el proceso CLC según la invención.

Las figuras 3 y 4 son diagramas que muestran la variación de la velocidad terminal de caída y de la velocidad mínima de fluidización de partículas de dos catalizadores de reformado a base de níquel, en función del diámetro de las partículas.

En las figuras, las mismas referencias designan elementos idénticos o similares.

Descripción de la invención

Se debería notar, en la presente descripción, que por "reformado *in situ*" de la carga hidrocarbonada gaseosa se entiende, un reformado que tiene lugar dentro de la zona de reducción. Se recuerda que aquí debe comprenderse una zona de reducción, en relación con la definición del proceso CLC ya dada anteriormente, como zona de reacción en la que se reduce la masa óxido-reductora, al entrar en contacto con la carga hidrocarbonada gaseosa, dando como resultado la combustión de dicha carga. La reacción de reformado se detalla a continuación, en relación con la descripción de la figura 1.

En la presente descripción, las expresiones "material transportador de oxígeno", "portador de oxígeno", "masa óxido-reductora" y "masa activa óxido-reductora" son equivalentes. Se dice que la masa óxido-reductora es activa en relación con sus capacidades reactivas, en el sentido de que puede desempeñar su función de transportador de oxígeno en el proceso CLC capturando y liberando oxígeno. También se podría utilizar la expresión abreviada "masa activa" o el término "sólido".

En el proceso CLC según la invención, las cargas hidrocarbonadas utilizadas son cargas hidrocarbonadas gaseosas, preferentemente compuestas esencialmente de metano, por ejemplo, gas natural, un biogás o un gas de refinería.

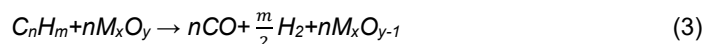
La presente invención propone implementar un catalizador de reformado dentro de la zona de reducción donde tiene lugar la combustión de la carga en contacto con el portador de oxígeno, para acelerar la conversión de la carga. El catalizador está en forma de partículas fluidizadas, como el portador de oxígeno. Sin embargo, las partículas de catalizador no se transportan y, por lo tanto, quedan confinadas dentro de la zona de reducción, a diferencia de las partículas del portador de oxígeno que se evacúan de la zona de reducción al mismo tiempo que los productos resultantes de la combustión, para ser reenviadas al reactor de oxidación.

La figura 1 es un diagrama de bloques simplificado de la implementación del proceso CLC según la invención.

La instalación de combustión en bucle químico 1000 comprende una zona de oxidación 110, también llamada reactor de oxidación o "reactor de aire", cuya función es oxidar un portador de oxígeno 10 en forma de partículas, procedentes de una zona de reducción 120, también llamada reactor de reducción o "reactor de combustible", cuya función es lograr la reducción del portador de oxígeno en contacto con una carga gaseosa para liberar el oxígeno del portador y realizar la combustión de la carga. Los dos reactores funcionan en un lecho fluidizado y el portador de oxígeno circula entre las dos zonas para formar el bucle de la combustión en bucle químico. Las flechas entre las dos zonas de reacción 110 y 120 representan esquemáticamente las líneas de transporte por las que circula el portador de oxígeno (10, 13). Se entiende que estas líneas de transporte pueden incluir varios dispositivos, entre los cuales se puede citar, sin ser exhaustivo, dispositivos de control del flujo de sólido, como válvulas, dispositivos de separación de gas/sólido, dispositivos de elutriación, dispositivos de intercambio de calor o elementos de estanqueidad como sifones.

El portador de oxígeno 10 procedente de la zona de reducción 120 está en un estado total o parcialmente reducido, y reacciona, dentro de la zona de oxidación 110, en contacto con un flujo de gas oxidante 11, como el aire, según la reacción (2) descrita anteriormente. Esto da como resultado un flujo de gas oxidante empobrecido en oxígeno 12, por ejemplo, aire empobrecido, y un flujo de sólido portador de oxígeno nuevamente oxidado 13. La zona de oxidación 110 funciona en un lecho fluidizado, con un flujo ascendente de co-corriente de las partículas del portador de oxígeno 10 y del gas oxidante 11. El flujo de gas oxidante empobrecido en oxígeno 12 y el flujo de sólido 13 generalmente se evacúan en la parte superior de la zona de oxidación a través de una misma salida, a continuación, se envían a al menos un dispositivo de separación gas/sólido (no representado) que permite separar el flujo de gas 12 del flujo de sólido 13 que vuelve de nuevo a la zona de reducción 120. Por tanto, la zona de oxidación está provista de un suministro de portador de oxígeno desde la zona de reducción 120, de medios de inyección del gas oxidante 11 que permiten la fluidización de las partículas del portador, como una corona de inyección, también llamada corona de distribución, o cualquier otro medio adecuado (placa perforada, platillo de campana, boquillas de inyección, difusores, etc.), de una evacuación de un gas oxidante empobrecido en oxígeno 12 y del portador de oxígeno oxidado 13. La zona de reducción 110 es preferentemente un reactor sustancialmente alargado y vertical, comúnmente llamado "riser" según la terminología inglesa. El lecho fluidizado de la zona de oxidación tiene una temperatura generalmente entre 700 °C y 1100 °C.

El sólido portador de oxígeno 13 se transporta hacia la zona de reducción 120. La función de esta zona es realizar la combustión de un combustible formado por una carga hidrocarbonada gaseosa 17, poniendo esta carga en contacto con el portador de oxígeno 13 que libera, por reducción del portador, el oxígeno que tiene la función de comburente. La reacción global es la reacción (1) resumida anteriormente. Con más detalle, en el caso de la conversión de cargas hidrocarbonadas gaseosas en un proceso CLC, como en la presente invención, se pueden distinguir dos etapas durante la combustión de la carga en contacto con el portador de oxígeno. Estas etapas pueden realizarse con o sin desorción del gas de síntesis. En primer lugar, la molécula de hidrocarburo se transforma en un gas de síntesis en el portador de oxígeno según la ecuación (3), después, el gas de síntesis formado se oxida en el portador de oxígeno a CO y H₂ según las ecuaciones (4) y (5). Las reacciones de conversión del gas de síntesis según las ecuaciones (4) y (5) presentan una cinética muy alta en comparación con la reacción de formación del gas de síntesis según la ecuación (3).



La zona de reducción 120 funciona en un lecho fluidizado, con un flujo ascendente de co-corriente de partículas del portador de oxígeno y de la carga 17. La fluidización es asegurada por la carga gaseosa 17.

La masa óxido-reductora puede estar compuesta de óxidos metálicos, como, por ejemplo, óxidos de Fe, Ti, Ni, Cu, Mn, Co, V, solos o en mezcla, que pueden provenir de minerales, como la ilmenita (FeTiO₃) o un mineral natural de manganeso, como la pirolusita (MnO₂), o ser sintéticos (por ejemplo, partículas de óxido de hierro soportadas sobre alúmina Fe₂O₃/ Al₂O₃), con o sin aglutinante, y presenta las propiedades de óxido-reducción requeridas y las características necesarias para llevar a cabo la fluidización.

Ventajosamente, la masa óxido-reductora proviene de minerales, generalmente menos costosos que las partículas sintéticas. Según la invención, el reformado catalítico dentro de la zona de reducción, como se describe a continuación, de hecho permite utilizar este tipo de masa activa dado que el gas de síntesis resultante del reformado tiene buena reactividad con la mayoría de los materiales portadores de oxígeno. El mineral se puede triturar y tamizar previamente para obtener una masa activa de granulometría compatible con una implementación en un lecho fluidizado.

La capacidad de almacenamiento de oxígeno de la masa óxido-reductora está comprendida ventajosamente, dependiendo del tipo de material, entre el 1 % y el 15 % en peso. Ventajosamente, la cantidad de oxígeno efectivamente transferida por el óxido metálico está comprendida entre el 1 y el 3 % en peso, lo que permite utilizar solo una fracción de la capacidad de transferencia de oxígeno, idealmente menos del 30 % de esta para limitar los riesgos de envejecimiento mecánico o de aglomeración de las partículas. El uso de solo una fracción de la capacidad de transporte en oxígeno también tiene la ventaja de que el lecho fluidizado actúa como balasto térmico y suaviza así las variaciones de temperaturas impuestas por las reacciones.

La masa activa está en forma de partículas fluidizables, pertenecientes a los grupos A o B de la clasificación Geldart. A modo de ejemplo, y de manera no limitativa, las partículas de la masa activa óxido-reductora pueden pertenecer al grupo B de la clasificación Geldart, y presentar una granulometría tal que más del 90 % de las partículas tengan un tamaño comprendido entre 50 μm y 500 μm (diámetro medio de Sauter), preferentemente comprendido entre 100 μm y 300 μm, para una densidad comprendida entre 1000 kg/m³ y 6.000 kg/m³ y preferentemente entre 1.500 kg/m³ y 5.000 kg/m³.

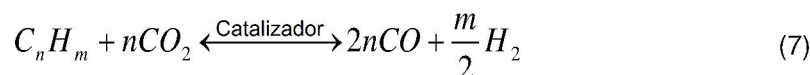
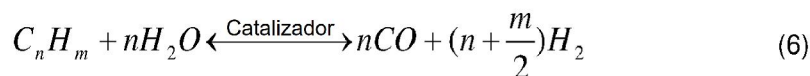
La masa activa óxido-reductora puede sufrir una fase de activación para aumentar sus capacidades reactivas, que puede consistir en una fase de aumento de temperatura, preferentemente progresiva, y preferentemente bajo una atmósfera oxidante, por ejemplo, al aire.

Según la invención, la zona de reducción comprende un catalizador de reformado en forma de partículas fluidizadas no transportadas que permite el reformado catalítico de la carga.

La zona de reducción 120 comprende así medios de inyección de la carga hidrocarbonada gaseosa 17, como una corona de inyección, también llamada corona de distribución, o cualquier otro medio adecuado (placa perforada, platillo de campana, boquillas de inyección, difusores, etc.), una entrada para el flujo de masa activa óxido-reductora en forma de partículas, una evacuación para la mezcla que comprende el flujo gaseoso 16 y las partículas de la masa activa reducidas 10, un catalizador de reformado en forma de partículas fluidizadas no transportadas, y opcionalmente medios de inyección de vapor de agua y/o CO₂ 15.

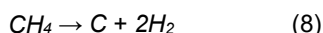
El reformado de la carga hidrocarbonada se puede realizar con vapor de agua. La reacción de reformado catalítico con vapor, también llamada reformado con vapor, se resume en la ecuación (6) a continuación. El vapor de agua se produce por la combustión de la carga en contacto con el portador de oxígeno reducción E1. El reformado catalítico

de la carga también se puede realizar con CO_2 , según la ecuación (7) a continuación. Se habla en este caso de reformado "seco" ("*dry-reforming*" en inglés). El vapor de agua es un agente más eficaz de reformado en comparación con el CO_2 en las condiciones de funcionamiento del proceso CLC.



La cantidad de vapor de agua y CO_2 producida durante la combustión de la carga en contacto con el portador de oxígeno es suficiente para permitir el reformado de la carga en la zona de reducción. Opcionalmente, vapor de agua y/o CO_2 15, preferentemente vapor de agua, se puede inyectar en el reactor de reducción para completar el vapor de agua y/o CO_2 producidos por la combustión de la carga e implicados en las reacciones de reformado de la carga.

El vapor de agua y el CO_2 presentes en la zona de reducción también permiten evitar la deposición de coque sobre la superficie de las partículas de catalizador. La formación de coque se produce según las siguientes dos formas principales. Una primera forma corresponde al craqueo de hidrocarburos como el metano CH_4 según la siguiente reacción (8):



Una segunda forma corresponde a la reacción de Boudouard según la siguiente ecuación (9):



La presencia de agua y CO_2 permite limitar la formación de coque gasificando los depósitos de carbono. Se sabe que un informe de H_2O en CO mayor que 1 (relación vapor/carbono S/C), como lo muestra Ishida *et al.* (Ishida M, Jin H, Okamoto T. "Kinetic Behavior of Solid Particle in Chemical-Looping Combustion: Suppressing Carbon Deposition in Reduction" *Energy & Fuels* 1998;12:223-9), conduce a una formación de coque insignificante.

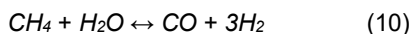
En la zona de reducción 120, se representan dos subzonas 121 y 122 que no están separadas entre sí. En este diagrama, la posición de las dos subzonas no es representativa de la realidad, estas dos zonas se han representado únicamente con el fin de ilustrar los dos tipos de reacciones, es decir, combustión y reformado, que se producen en la zona de reducción. La zona 121 representa la zona de combustión donde tienen lugar las reacciones de combustión en contacto con el portador de oxígeno 13 en forma de partículas fluidizadas transportadas. La zona 122 corresponde a la zona que contiene el catalizador de reformado en forma de partículas fluidizadas no transportadas. Esta zona 122 puede situarse sobre toda la altura del lecho fluidizado de la zona de reducción 120 o sobre una parte del lecho entre alturas fijas. La carga hidrocarbonada gaseosa 17 inyectada en el reactor 120, como el gas natural, entra en contacto con el portador de oxígeno 13. La combustión de una parte de la carga produce CO_2 y H_2O . Este flujo de CO_2 y de H_2O , así como parte de la carga inyectada, entran entonces en contacto con el catalizador de reformado, que está representado por las flechas negras entre las zonas 121 y 122. El reformado parcial de la carga tiene lugar en presencia del catalizador, produciendo gas de síntesis (CO y H_2), según las ecuaciones de reacción (6) y (7) anteriores. El gas de síntesis producido, que entra en contacto con las partículas de portador de oxígeno, y que está mostrado por las flechas grises de la zona 122 a la zona 121, se convierte entonces en CO_2 y H_2O (ecuaciones de reacción (4) y (5) anteriores).

Las reacciones en esta zona de reducción 120 dan como resultado un flujo de humos 16 que comprende casi exclusivamente CO_2 y H_2O y un flujo de sólido portador de oxígeno reducido 10 destinado a ser conducido a la zona de oxidación 110 para oxidarse nuevamente allí, cerrando así el bucle de combustión en bucle químico. Los humos 16 y el flujo de sólido 10 se evacúan generalmente en la parte superior de la zona de reducción a través de una misma salida, después, se envían a un dispositivo de separación gas/sólido (no representado) que permite separar los humos 16 del flujo de sólido que está nuevamente hacia la zona de oxidación 110. El catalizador de reformado está en sí mismo confinado dentro de la zona de reducción. Este confinamiento está asegurado por el estado de suspensión de las partículas de catalizador: las partículas no son transportadas dentro del lecho fluidizado de la zona de reducción, como se detalla a continuación.

El catalizador de reformado es distinto de la masa activa óxido-reductora. El catalizador se diferencia de la masa activa óxido-reductora al menos en virtud de su función y su estado de suspensión en el lecho fluidizado.

La función del catalizador de reformado es catalizar la reacción de reformado de la carga para la producción de gas de síntesis según las ecuaciones (6) y (7), y no suministrar el oxígeno necesario para la combustión de la carga (ecuaciones (1), (3) a (5)) como es el caso de la masa activa óxido-reductora.

Se utilizará cualquier tipo de catalizador adecuado para reformar la carga hidrocarbonada gaseosa, generalmente muy conocido por el experto en la materia. Por ejemplo, y sin limitación alguna, se utiliza un catalizador de fase activa a base de níquel, en particular, en el caso de que se desee realizar el reformado de una carga que comprenda principalmente metano en contacto con vapor de agua, según la conocida reacción de reformado de metano con vapor (RMV), o "*Steam Methane Reforming*" (SMR) en inglés. La reacción de reformado de metano con vapor se resume en la siguiente ecuación (10):



El catalizador está en forma de partículas catalíticas monometálicas soportadas sobre diferentes óxidos metálicos, tal como, sin limitación, alúmina, óxido de calcio CaO, óxido de magnesio MgO, óxidos mixtos como Al₂O₃-CaO. Preferentemente, el catalizador comprende níquel. Ventajosamente, las partículas están basadas en níquel como fase activa, en particular, en el caso de la combustión de una carga hidrocarbonada que contiene esencialmente metano, y comprenden preferentemente del 6 % al 25 % en peso de níquel, por ejemplo, sobre un soporte que comprende principalmente alúmina. Un catalizador de este tipo que comprende níquel soportado sobre alúmina se usa típicamente para la producción de hidrógeno, y generalmente se usa con un exceso de vapor de agua para limitar la formación de coque en el catalizador. En tal contexto de producción industrial de hidrógeno, la relación molar entre el vapor de agua y el carbono contenido en la carga (relación S/C (*steam/carbon*) para vapor/carga calculado en moles) está generalmente entre 2,5 y 3,5, preferentemente entre 2,5 y 3, para garantizar la vida útil del catalizador.

El níquel puede estar en forma de óxido de níquel. La fracción en masa de óxido de níquel del catalizador con respecto a la fracción en masa de la masa activa óxido-reductora está preferentemente entre el 0,1 % y el 15 %, preferentemente entre el 0,5 % y el 15 %, incluso más preferentemente entre el 1 % y el 5 %. Estos rangos permiten obtener una buena conversión de la carga a la vez que minimizan la cantidad de níquel para minimizar los costes.

El catalizador está en forma de partículas fluidizadas no transportadas en la zona de reducción 120, es decir, que el estado de suspensión de las partículas de catalizador es tal que el catalizador no abandona el lecho fluidizado de la zona de reducción con los humos 16, a diferencia de las partículas del portador de oxígeno que se encuentran en un lecho fluidizado circulante y que salen de la zona de reducción con los humos 16.

Dos poblaciones de partículas distintas, es decir, la del portador de oxígeno y la del catalizador, que presentan diferentes estados de suspensión coexisten dentro de la zona de reducción 120. Estos diferentes estados de suspensión están esencialmente relacionados con el tamaño y/o la densidad de cada población de partículas.

Según la invención, el tamaño de las partículas de catalizador se elige de modo que las partículas tengan una velocidad mínima de fluidización U_{mf} menor que una velocidad de gas dada V_{sg} en la zona de reducción 120, y una velocidad de caída terminal U_T mayor que la velocidad del gas V_{sg} . Esta elección, llevada a cabo antes de la implementación de la combustión, tiene en cuenta los valores de velocidad del gas previstos en el reactor de combustión y el diseño del reactor.

Las partículas de catalizador tienen un tamaño comprendido entre 1 mm y 30 mm, preferentemente comprendido entre 1,5 mm y 5 mm (diámetro medio de Sauter).

La granulometría de las partículas se puede evaluar mediante numerosas técnicas conocidas por los expertos en la materia, tales como los métodos macroscópicos como la granulometría láser, ya sea en húmedo o ya sea en seco, o métodos microscópicos como la microscopía óptica.

A modo indicativo, la velocidad del gas V_{sg} en la zona de reducción está comprendida entre 3 m/s y 15 m/s, preferentemente entre 5 m/s y 10 m/s.

El confinamiento del catalizador dentro de la zona de reducción permite, en particular, limitar la emisión de finas partículas de catalizador por atrición relacionada con una circulación en el bucle. Estas finas partículas son de hecho indeseables, en particular, cuando se utilizan materiales CMR como el níquel, y constituyen una pérdida de catalizador que puede no ser insignificante y que puede incrementar significativamente el coste de funcionamiento relacionado con las adiciones del catalizador.

Además, el confinamiento del catalizador permite evitar que este último sea enviado a la zona de oxidación, evitando así que se mantenga en un estado reducido adecuado para catalizar las reacciones de reformado. En comparación con una configuración en la que el catalizador circula en el bucle, la invención permite por tanto reducir la cantidad de catalizador necesaria y, por tanto, los costes asociados.

Las reacciones de reformado según las ecuaciones (6), (7) y (10) son generalmente altamente endotérmicas y requieren un aporte de energía. En los procesos industriales convencionales dedicados al reformado, generalmente se utilizan dos métodos de suministro de energía: ya sea la introducción de oxígeno libre en el medio de reacción para llevar a cabo la oxidación parcial de la carga, cuya reacción exotérmica compensa la endotermicidad de la reacción de reformado, o ya sea el uso de calentamiento externo.

Según la presente invención, el calor producido por el bucle CLC se utiliza para suministrar la energía necesaria para las reacciones de reformado. El balance de calores de las reacciones que tuvieron lugar en las zonas 110 y 120 es igual al poder calorífico de la carga 17, de la misma forma que si se hubiera realizado la combustión en un proceso de combustión convencional. Según la invención, una parte de esta capacidad calorífica se usa ventajosamente para llevar a cabo las reacciones de reformado catalítico de la carga hidrocarbonada gaseosa en la zona de reducción 120. En particular, el calor necesario para las reacciones en la zona de reducción 120 es suministrado por el portador de oxígeno.

La temperatura del lecho fluidizado en la zona de reducción 120 está típicamente entre 700 °C y 1100 °C, por ejemplo, del orden de 950 °C, que es compatible con las temperaturas de funcionamiento convencionales de las reacciones de reformado catalítico, comprendidas entre 650 °C y 1000 °C aproximadamente.

El tiempo de contacto en la zona de reducción suele variar entre 1 segundo y 1 minuto, preferentemente entre 1 y 20 segundos. La relación entre la cantidad de masa activa en circulación y la cantidad de oxígeno a transferir entre las dos zonas de reacción está comprendida ventajosamente entre 30 y 100, preferentemente entre 40 y 70.

El proceso CLC normalmente funciona a baja presión, por ejemplo, desde la presión atmosférica hasta menos de 3 bares. Esta baja presión favorece las reacciones de reformado y permite, por ejemplo, minimizar el coste energético de compresión de los gases, si es necesario, por ejemplo, del aire utilizado en el reactor de oxidación, y así maximizar la eficiencia energética de la instalación.

Según la invención, el catalizador está en forma de partículas fluidizadas no transportadas. Se observa que un catalizador de reformado en forma de partículas contenidas en los componentes internos, fijados, por ejemplo, a las paredes del reactor de combustión, como cestas, de la misma manera podría estar confinado dentro del reactor de combustión y asegurar el reformado de la carga hidrocarbonada gaseosa.

La figura 2 es un diagrama en sección simplificado de un ejemplo de reactor de combustión implementado en el proceso CLC, a modo de ilustración y no de limitación.

La zona de reducción está formada por el reactor 220, que comprende las siguientes tres partes:

- Una parte en la base del reactor 221 permite la reacceleración de las partículas de catalizador. Esta parte 221 tiene la forma troncocónica invertida. Constituye el fondo del reactor que recibe la carga 17 y posiblemente el gas de fluidización complementario. El flujo de partículas del portador de oxígeno 13 generalmente se envía al reactor justo encima de esta parte 221. Esta parte 221 del reactor permite reenviar las partículas de catalizador a la zona de combustión que la sobrepasa, mejorar la mezcla de las partículas y reducir el riesgo de desfluidización y de aglomeración de las partículas.
- Una parte intermedia 222 sustancialmente cilíndrica que sobrepasa la parte basal 221, que constituye la zona principal de combustión y de reformado.
- Una parte superior 223 cilindro-cónica de desacoplamiento de las partículas de catalizador que sobrepasan la parte intermedia 222. Esta parte permite reducir cualquier riesgo de que las partículas de catalizador salgan del reactor 220.

Ejemplos

Según este ejemplo, el reformado *in situ* se lleva a cabo utilizando un catalizador en forma de partículas fluidizadas en el reactor de reducción. El tamaño de estas partículas de catalizador se elige de modo que tenga una velocidad mínima de fluidización inferior a la velocidad del gas en el reactor y una velocidad terminal de caída superior a la velocidad del gas en el reactor. Esto permite fluidizar las partículas evitando el arrastre de estas partículas fuera del reactor. La elección del tamaño de las partículas de catalizador depende de la velocidad del gas en el reactor de combustible y del diseño de este reactor.

Se pueden utilizar diferentes tipos de partículas como catalizador de reformado. Este ejemplo implementa níquel, que es el metal activo utilizado principalmente en catalizadores de reformado industrial para SMR y la producción de hidrógeno. El catalizador comprende níquel impregnado sobre un soporte de alúmina. Otros catalizadores tales como partículas de níquel metálico también podrían ser adecuados para llevar a cabo el reformado *in situ* según la invención.

La figura 3 es un diagrama que muestra la variación de la velocidad mínima de fluidización U_{mf} (curva en línea continua) y la velocidad terminal de caída U_T (curva punteada), de las partículas de níquel como catalizador de reformado (velocidad A en la ordenada indicada en m/s), en función del diámetro (B) de las partículas de catalizador (en mm). El tamaño de las partículas está representado por el diámetro medio de Sauter. Los cálculos se realizan para un catalizador en forma de partículas de NiO/NiAl₂O₄ (60/40), producido por Marion Technologies, con una densidad de 4750 kg/m³.

El diagrama muestra que las partículas de 2 mm a 10 mm se pueden utilizar en un reactor de combustible que funciona

en el régimen transportado (tubo ascendente) con, por ejemplo, una velocidad de gas V_{sg} de 5 m/s a 8 m/s.

- Las pruebas se llevaron a cabo utilizando catalizadores que contienen diferentes fracciones en masa de níquel con respecto al portador de oxígeno. Las pruebas se llevaron a cabo en un lecho fluidizado burbujeante a 890 °C con pirolusita como portador de oxígeno. El níquel en forma de partículas de 150 μm de diámetro (diámetro medio de Sauter) en una mezcla de NiO/NiAl₂O₄ (60 %/40 % en masa). El portador de oxígeno tiene las siguientes características: una masa volumétrica de 3250 kg/m³, una capacidad de transferencia de oxígeno del 6,7 % y un diámetro de partícula de 208 μm .
- 5
- 10 Los resultados experimentales muestran que para fracciones de 0 %, 1 % y 5 % de NiO en un lecho de pirolusita, la conversión de carbono pasa del 25 %, al 76 % y al 88 % en un reactor discontinuo a 890 °C para la combustión de CH₄.
- 15 El diagrama de la figura 4 es del mismo tipo que el de la figura 3 y representa las variaciones de la velocidad mínima de fluidización U_{mf} (curva en línea continua) y la velocidad terminal de caída U_T (curva de puntos) (velocidad A en la ordenada indicada en m/s), en función del diámetro (B), y mm, para partículas de un catalizador de reformado de metano comercial que contiene un 16,5 % en peso de óxido de níquel (BASF SG-9301). La densidad medida de las partículas es 2680 kg/m³.
- 20 El diagrama muestra que en este caso se pueden utilizar partículas de 2,5 mm a 20 mm en el reactor de combustible.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de combustión de una carga hidrocarbonada gaseosa por óxido-reducción en bucle químico, en el que:
- 5 - se realiza la combustión de una carga hidrocarbonada gaseosa dentro de una zona de reducción que funciona en un lecho fluidizado poniéndose en contacto con una masa activa óxido-reductora en forma de partículas;
 - se realiza un reformado catalítico de dicha carga dentro de dicha zona de reducción en contacto con un catalizador de reformado distinto de la masa activa óxido-reductora, estando dicho catalizador en forma de partículas fluidizadas no transportadas dentro de dicha zona de reducción de modo que dicho catalizador no abandone dicha zona de reducción, teniendo dichas partículas de catalizador de reformado un tamaño comprendido entre 1 mm y 30 mm;
 10 - la combustión del gas de síntesis producido por el reformado catalítico se lleva a cabo dentro de dicha zona de reducción poniéndose en contacto con dicha masa activa óxido-reductora;
 - se envían las partículas de masa activa óxido-reductora que han quedado en la zona de reducción a una zona de oxidación que funciona en lecho fluidizado para oxidar dichas partículas de masa activa óxido-reductora poniéndolas en contacto con un flujo de gas oxidante.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que el tamaño de dichas partículas de catalizador se elige de manera que dichas partículas tengan una velocidad mínima de fluidización U_{mf} menor que una velocidad de gas dada V_{sg} en la zona de reducción y una velocidad terminal de caída U_T mayor que dicha velocidad del gas V_{sg} .
3. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de catalizador tienen un tamaño comprendido entre 1,5 mm y 5 mm.
- 25 4. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la velocidad del gas V_{sg} en la zona de reducción está comprendida entre 3 m/s y 15 m/s, preferentemente entre 5 m/s y 10 m/s.
5. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de reformado comprende níquel.
- 30 6. Proceso según la reivindicación 5, en el que el catalizador de reformado comprende entre un 6 % y un 50 % en peso de níquel, preferentemente sobre un soporte de alúmina.
7. Proceso según una de las reivindicaciones 5 y 6, en el que el níquel está inicialmente en forma de óxido de níquel, la fracción en masa de óxido de níquel del catalizador con respecto a la fracción en masa de la masa activa óxido-reductora está comprendida entre el 0,1 % y el 15 %, preferentemente entre el 1 % y el 5 %.
- 35 8. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la masa activa óxido-reductora está compuesta por óxidos metálicos procedentes de minerales.
9. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de la masa activa óxido-reductora tienen una granulometría tal que más del 90 % de las partículas tienen un tamaño comprendido entre 50 μm y 500 μm , preferentemente comprendido entre 100 μm y 300 μm .
- 40 10. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la carga hidrocarbonada gaseosa comprende esencialmente metano.
- 45 11. Proceso según la reivindicación 10, en el que la carga hidrocarbonada gaseosa es gas natural, biogás o un gas de refinería.
- 50 12. Instalación para realizar la combustión de una carga hidrocarbonada gaseosa según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende:
- una zona de reducción (120, 220) que contiene:
 - medios de inyección de dicha carga hidrocarbonada gaseosa (17),
 55 - una entrada para el flujo de una masa activa óxido-reductora en forma de partículas (13),
 - una evacuación para una mezcla que comprende un flujo de gas (16) y las partículas de la masa activa,
 - un catalizador de reformado en forma de partículas fluidizadas no transportadas, teniendo dichas partículas de catalizador un tamaño comprendido entre 1 mm y 30 mm,
 - y configurada de manera que dicho catalizador de reformado no salga de dicha zona de reducción (120) por dicha evacuación;
 60 - una zona de oxidación (110) provista de un suministro de partículas de masa activa óxido-reductora que han permanecido en la zona de reducción, de medios de inyección de un gas de fluidización oxidante (10), y de una evacuación de un gas oxidante empobrecido en oxígeno y de partículas oxidadas de masa activa óxido-reductora.
- 65 13. Instalación según la reivindicación 12, en la que la zona de reducción (220) es un reactor que comprende:

ES 2 863 584 T3

- una parte basal de reaceleración de las partículas de catalizador en forma troncocónica invertida (221);
- una parte intermedia sustancialmente cilíndrica (222) que sobrepasa dicha parte basal (221);
- una parte superior cilindro-cónica de desacoplamiento de las partículas de catalizador (223) que sobrepasan dicha parte intermedia (222).

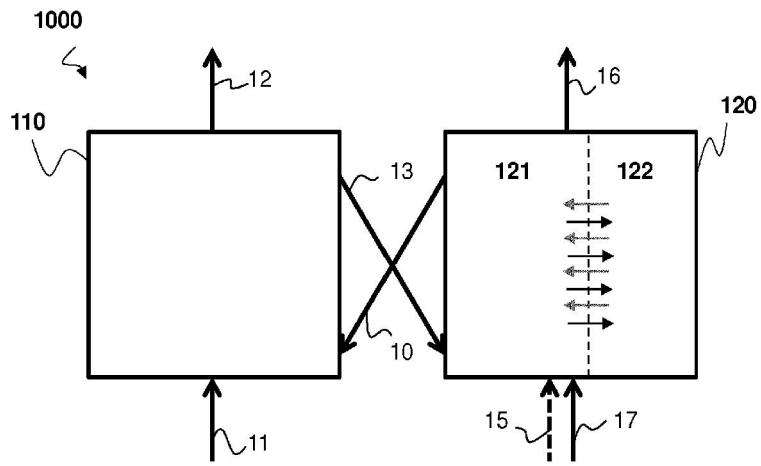


FIG. 1

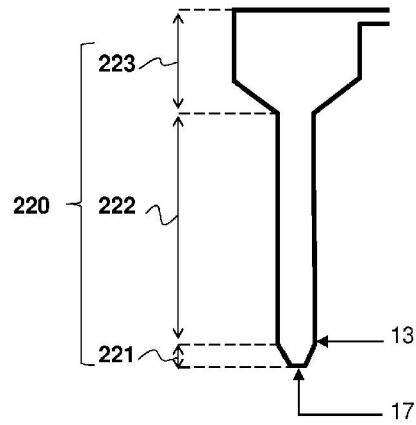


FIG. 2

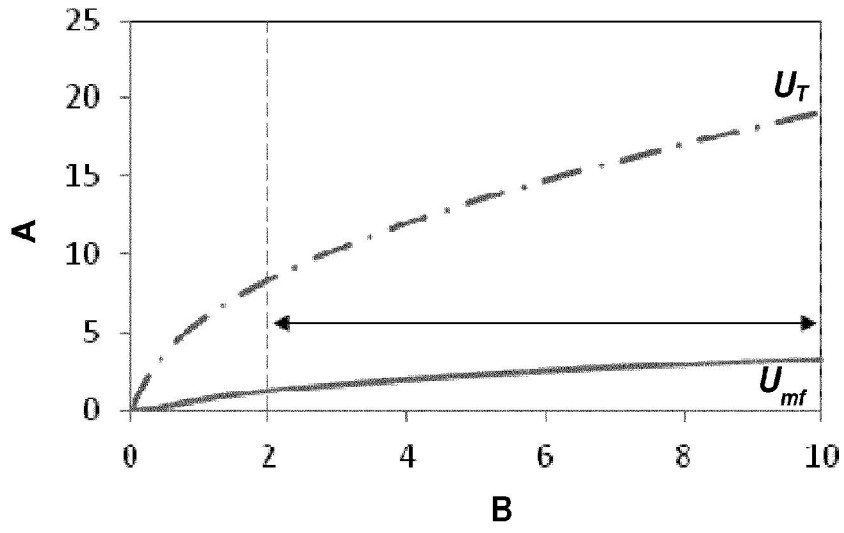


FIG. 3

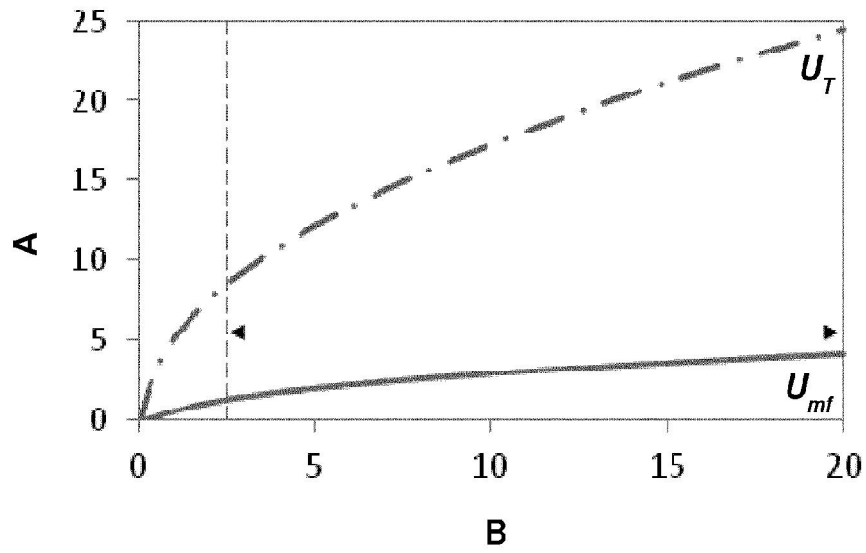


FIG. 4