

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 550**

51 Int. Cl.:

**C10L 3/08** (2006.01)

**C10L 3/10** (2006.01)

**C25B 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2016 PCT/FR2016/051793**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2017 WO17009577**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2016 E 16757277 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3322777**

54 Título: **Dispositivo y procedimiento de producción de gas de síntesis**

30 Prioridad:

**16.07.2015 FR 1556743**  
**21.01.2016 FR 1650497**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.02.2021**

73 Titular/es:

**ENGIE (100.0%)**  
**1 Place Samuel de Champlain**  
**92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**KARA, YILMAZ;**  
**FORTIN, STÉPHANE y**  
**RICARD, JULIA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 804 550 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

Dispositivo y procedimiento de producción de gas de síntesis

**Campo técnico de la invención**

5 La presente invención se refiere a un dispositivo y un procedimiento de producción de gas de síntesis. Se aplica, en particular, al sector de la producción de gas natural de síntesis o "SNG" (del inglés *Synthesis Natural Gas*, traducido como gas natural de síntesis)

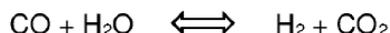
**Estado de la técnica**

10 La producción de biometano, un "SNG" (de *Synthesis Natural Gas*, traducido como gas natural de síntesis) se puede llevar a cabo mediante la implementación de procedimientos *Power-to-SNG* (traducido como "transformación de energía en SNG"), abreviados a "P2G", que tienen como objetivo convertir el agua, el CO<sub>2</sub> y la energía eléctrica en un gas combustible de calidad similar a la del biometano y el gas natural.

Para generar una rentabilidad económica satisfactoria, el P2G se basa en la utilización de energía eléctrica de fuentes renovables durante los periodos de sobreproducción de esta energía. La tecnología de metanización, por lo tanto, requiere una gran flexibilidad operativa en términos de potencia, rendimiento y procesamiento.

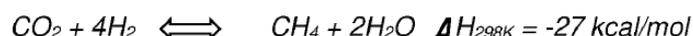
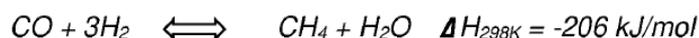
15 Existen varias opciones tecnológicas dentro de este sector.

20 La primera opción consiste en electrolizar directamente de forma conjunta el agua, en forma de vapor, y el CO<sub>2</sub> de origen antropogénico para producir CO y H<sub>2</sub>. En general, esta conversión se lleva a cabo a alta temperatura y el gas producido es un gas de síntesis cuyas características de composición son cercanas a las de la gasificación de biomasa (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O). La principal diferencia se debe a un mejor control de la relación H<sub>2</sub>/CO sin la etapa de reacción de gas a agua, abreviada "WGS" (para *Water Gas Shift*, traducido como reacción de gas a agua), conocida como "reacción de Dussan". Esta reacción de WGS tiene la fórmula:



25 La segunda opción consiste en convertir el agua por electrólisis, alcalina o con una membrana de electrolito polimérico, para producir H<sub>2</sub> en el cátodo y O<sub>2</sub> en el ánodo. El H<sub>2</sub> producido de este modo se mezcla a continuación con CO<sub>2</sub> para formar el gas de síntesis que es la fuente de gas natural de síntesis.

30 La producción de biometano a partir del gas de síntesis se basa en la reacción catalítica de metanización (o de hidrogenación) de CO o CO<sub>2</sub> conocida como "reacción de Sabatier". La metanización consiste en convertir monóxido de carbono o dióxido de carbono en presencia de hidrógeno y un catalizador, en general a base de níquel u otro metal de transición más o menos noble, para producir metano. Se rige por las siguientes reacciones equilibradas competitivas de hidrogenación:



La primera opción implementa, para producir SNG a partir del gas de síntesis, una reacción de metanización de CO y CO<sub>2</sub> residual, mientras que la segunda opción implementa una reacción de metanización de CO<sub>2</sub>.

35 La reacción de metanización es una reacción exotérmica con una disminución del número de moles; de acuerdo con el principio de Le Chatelier, la reacción se ve favorecida por el aumento de la presión y perjudicada por el aumento de la temperatura.

Estas reacciones equilibradas altamente exotérmicas requieren un buen control del enfriamiento del reactor en el que tienen lugar.

40 El calor liberado durante la conversión de CO es de aproximadamente 2,7 kWh durante la producción de 1 Nm<sup>3</sup> de metano. El control de la temperatura dentro del reactor y, por lo tanto, la eliminación del calor producido por la reacción, es uno de los puntos clave para minimizar la desactivación del catalizador, por sinterización, y maximizar las tasas de conversión a metano.

45 La recuperación del calor producido durante la metanización, ya sea dentro de la unidad propiamente dicha o bien mediante la venta de calor, constituye uno de los puntos clave del equilibrio técnico-económico del procedimiento de producción de SNG. La producción de vapor es una forma clásica de obtener esta recuperación.

Las reacciones de metanización, cuya cinética es rápida a las temperaturas aplicadas, se caracterizan por una exotermicidad muy alta.

Para maximizar la producción de CH<sub>4</sub> por hidrogenación del monóxido de carbono, el H<sub>2</sub> y el CO deben estar en una relación estequiométrica de alrededor de 3 a 1. Incluso respetando esta relación, la reacción permanece incompleta debido a equilibrios químicos.

5 Entre las tecnologías del reactor de metanización, algunas implementan un reactor de lecho fluidizado denso, estando formado el lecho por el catalizador de la reacción de metanización. La eliminación del calor producido por la reacción se efectúa entonces mediante intercambiadores sumergidos en el lecho fluidizado. Sin embargo, debido a la exotermicidad muy alta de la reacción, las cantidades de calor que se tienen que disipar, y, por tanto, las superficies de intercambio requeridas, son significativas. Por lo tanto, el volumen ocupado por este intercambiador da lugar a un sobredimensionamiento general del tamaño del reactor y, sobre todo, a una complejidad creciente de su diseño.

10 La implementación de un reactor fluidizado es una solución simple para limitar la temperatura de reacción. La fluidización del catalizador por la mezcla de reacción permite una homogeneización casi perfecta de las temperaturas en todos los puntos de la capa catalítica y el reactor se puede equiparar a un reactor isotérmico. La eliminación del calor producido por la reacción se efectúa por medio de intercambiadores sumergidos dentro de la capa fluidizada. Los coeficientes de intercambios térmicos entre la capa fluidizada y una pared sumergida en el lecho son muy grandes (del orden de 400 a 600 vatios por Kelvin y por metro cuadrado, representado como W/K.m<sup>2</sup>, comparables a los observados entre un líquido y una pared) y permiten minimizar las dimensiones del intercambiador y, por lo tanto, el tamaño total del reactor.

20 En el intervalo de temperatura implementado en los reactores de metanización en un lecho fluidizado, la cinética de la reacción de metanización es muy rápida y, en consecuencia, la cantidad de catalizador requerida únicamente debido a la reacción química es baja. Además, el tamaño del reactor y la cantidad de catalizador utilizada se derivan de la dimensión del intercambiador implantado dentro del lecho fluidizado y de la superficie de transferencia requerida.

25 A temperaturas inferiores a 230 °C, el níquel, que es el catalizador o está presente en el material que forma las paredes del reactor, es capaz de reaccionar con monóxido de carbono para formar tetracarbonilo de níquel (Ni(CO)<sub>4</sub>), un compuesto muy altamente tóxico. Por eso, es indispensable que todas las partes del reactor en contacto con el CO estén siempre a una temperatura superior a 150 °C y preferentemente superior a 230 °C.

30 Debido al intercambio térmico y al régimen de fluidización, se atribuye un inconveniente importante a esta tecnología para su funcionamiento a alta presión. De hecho, la caída en el volumen de gas debido al aumento de la presión da lugar a una sección disponible más pequeña para situar el intercambiador (a la misma potencia). Sin embargo, existen soluciones del experto en la técnica para paliar el ajuste de la superficie efectiva o el régimen de fluidización. Las soluciones no exhaustivas son, por ejemplo:

- la disminución del número de tubos y, en consecuencia, el aumento en la altura de la capa de catalizador con un límite alto vinculado al fenómeno de "slugging" (traducido como globalización) con propiedades reducidas de intercambio térmico, el slugging corresponde al desplazamiento de sólido por paquete con, entre dos paquetes, una bolsa de gas que obstruye toda la sección de un reactor, lo que tiene el efecto de obtener una alternancia entre paquetes sólidos y gaseosos en lugar de una mezcla de gases y sólidos como se esperaba y
- la modificación de las características físicas del catalizador (granulometría, densidad del soporte) para mantener una fluidización equivalente para un caudal volumétrico menor.

Para la optimización de la flexibilidad operativa, el lecho fluidizado permite por naturaleza una mayor flexibilidad en términos de caudal y, por lo tanto, de potencia del reactor en torno a las condiciones de dimensionamiento.

40 Las soluciones propuestas actualmente para esta familia tecnológica no se distinguen realmente entre ellas en términos de eficacia de conversión, sino principalmente en términos de la metodología implementada para enfriar el reactor.

El diagrama esquemático general para los sistemas actuales de P2G comprende, por tanto, las siguientes etapas:

- una coelectrólisis de vapor de agua y CO<sub>2</sub>,
- 45 - una metanización de CO por hidrógeno coproducido mediante coelectrólisis y
- una adaptación a las especificaciones para separar el H<sub>2</sub>O y el H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> residuales.

50 La etapa de adaptación a las especificaciones tiene la función de separar los componentes del gas resultante de la metanización con el fin de obtener un metano de síntesis que cumpla las especificaciones para la inyección en la red de gas natural. Por lo tanto, esta separación genera subproductos que son H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. La mayoría de las veces se llevan a cabo en equipos separados con condiciones de funcionamiento a veces muy diferentes.

Antes del acondicionamiento y la inyección del SNG producido, se debe eliminar una fracción significativa del H<sub>2</sub> residual de la reacción de metanización con el fin de cumplir las especificaciones. La técnica más comúnmente utilizada para esta separación es la permeación en membranas que puede presentar un nivel de complejidad y costes, en términos de inversión y funcionamiento, significativos con un impacto significativo en la cadena de valor.

5 La composición del SNG bruto a la salida del reactor está estrechamente relacionada con las condiciones de funcionamiento del reactor, en términos de presión, temperatura, modo de funcionamiento adiabático o isotérmico del reactor; estas condiciones rigen el equilibrio químico de las reacciones de metanización. Estas reacciones forman, en general, agua y, como consecuencia, se requiere una separación de esta especie. Con respecto a las otras especies (CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>), sus respectivos contenidos se pueden modificar modificando, por un lado, el modo de funcionamiento del reactor (adiabático o isotérmico) y, por otro lado, la temperatura o la presión. Una presión elevada y una temperatura baja permiten, por tanto, reducir considerablemente el contenido de estos compuestos. Cuando la operación se lleva a cabo en un reactor "adiabático", también es necesaria una sucesión de etapas para alcanzar una calidad de conversión equivalente al reactor isotérmico. En cualquier caso, la composición del gas producido es, en general, incompatible con las especificaciones de inyección o de utilización de gas natural y son necesarias etapas de mejora para eliminar el CO<sub>2</sub> y/o el H<sub>2</sub> residual. Por tanto, el modo de funcionamiento constituye un obstáculo para la simplificación de la cadena de procedimientos.

15 Se conocen soluciones como las que se describen en el documento US 2013/0317126. En estos sistemas, se implementa un reactor de metanización adiabática y una parte de los productos de metanización se recircula a la entrada de dicho reactor.

Esta recirculación de productos de metanización tiene como objetivo, de acuerdo con este documento, ajustar la temperatura de los reactivos que entran en el reactor de metanización adiabática para moderar la exotermicidad de la reacción adiabática que se produce en el reactor.

20 En estas soluciones, la temperatura alcanzada a la entrada del reactor de metanización es del orden de 310 a 330 °C y la temperatura a la salida de este reactor es del orden de 620 °C, lo que induce una conversión poco eficaz limitada por la termodinámica de la reacción y, por lo tanto, la presencia de compuestos indeseables, como, por ejemplo, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> en exceso, en el flujo salido del reactor. Esta presencia de compuestos indeseables, en particular dihidrógeno, requiere una etapa de separación del dihidrógeno corriente abajo del reactor para cumplir, por ejemplo, las especificaciones de inyección en la red de distribución o de transporte de gas natural.

25 El flujo se indica en las especificaciones de inyección cuando presenta criterios de:

- Poder calorífico superior, conocido como "PCS",
- Índice de Wobbe y
- contenido de dihidrógeno

30 incluidos en intervalos de valores predeterminados correspondientes a las particularidades de la red de distribución o de transporte del gas natural.

Se conocen también soluciones tales como las descritas en el documento US 3 967 936. En estos sistemas, se implementa una sucesión de reactores de metanización adiabáticos y una parte de los productos de metanización se recircula a la entrada de cada reactor en la sucesión.

35 Esta recirculación de productos de metanización tiene como objetivo, de acuerdo con este documento, ajustar la temperatura de los reactivos que entran en el reactor de metanización adiabática para moderar la exotermicidad de la reacción adiabática que se produce en el reactor.

Del mismo modo, estas soluciones requieren la separación, corriente abajo del reactor, de compuestos indeseables, tales como el dihidrógeno, para cumplir, por ejemplo, las especificaciones de inyección en la red de distribución o de transporte del gas natural.

40 Finalmente, se conocen sistemas tales como los descritos en el documento US 2009/0247653. En estos sistemas, se implementa una sucesión de tres reactores de metanización adiabáticos, siendo el objetivo del último reactor de la sucesión producir metano de síntesis complementario. En estos sistemas, una parte de los productos de la metanización de CO y H<sub>2</sub> se recircula después del segundo reactor hacia el flujo de entrada del primer reactor de la sucesión para ajustar la relación de CO y H<sub>2</sub> y ajustar la temperatura del flujo de entrada del primer reactor para moderar la exotermicidad de la reacción adiabática que se produce en el reactor en el primer reactor. El documento WO 2015/011503 A1 describe un dispositivo y un procedimiento que comprende un reactor isotérmico de metanización conectado a un conducto de suministro de gas de síntesis producido por gasificación, estando la salida del reactor conectada a un medio de separación de agua, seguido de una separación de CO<sub>2</sub> por adsorción por oscilación de presión, antes de enviar este gas natural de síntesis producido para que se inyecte en una red de distribución de gas.

50 No obstante, estas soluciones también requieren la separación, corriente abajo del reactor, de compuestos indeseables, tales como el dihidrógeno.

Los reactores adiabáticos, si no implican un enfriamiento interno en el reactor de metanización, presentan varios inconvenientes:

- es necesaria una pluralidad de reactores en sucesión para obtener un rendimiento de metanización satisfactorio y
- en el caso de la metanización del CO, es necesaria una preparación específica del gas de síntesis, mediante la adición de una etapa catalítica conocida como gas de agua, para obtener una estequiometría satisfactoria.

5 Como contrapartida, el diseño de los reactores adiabáticos es más sencillo, ya que consisten esencialmente en un recipiente que debe resistir presiones en general altas (>30 bar) para alcanzar una conversión satisfactoria.

En el caso de la metanización en un reactor isotérmico, la presión de funcionamiento no necesita ser tan alta (<20 bar) sino que requiere la disposición de superficies sumergidas dentro de la capa catalítica, lo que genera una complejidad de diseño y un sobre coste ligado al sistema de enfriamiento.

10 En conclusión, las técnicas actuales del estado de la técnica no permiten un control satisfactorio de la exotermicidad de la reacción de metanización y no dan al dispositivo una flexibilidad que responda a las fluctuaciones de potencia directamente relacionadas con la sobreproducción eléctrica. Además, estas técnicas actuales requieren una separación sistemática de H<sub>2</sub> y/o CO<sub>2</sub>, cuando la presión de funcionamiento es inferior a 40 bares, para cumplir las especificaciones de inyección o de utilización en sustitución del gas natural de la red.

15 Por tanto, los sistemas actuales no permiten la adaptación a las especificaciones de inyección en una red de distribución o de transporte de gas natural sin que tenga lugar una etapa de separación del dihidrógeno, corriente abajo de la reacción de metanización.

### Objetivo de la invención

La presente invención tiene como objetivo remediar todos o parte de estos inconvenientes.

20 Con ese fin, de acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a un dispositivo de producción de gas natural de síntesis, de acuerdo con la reivindicación 1.

El medio de separación del agua que enfría el gas natural de síntesis, el suministro de una parte de este gas natural de síntesis a la entrada al reactor, permite un enfriamiento del gas de síntesis en la mezcla de entrada, y permite que el reactor no requiera un intercambiador de calor. El diseño de dicho reactor, en particular en términos de dimensionamiento, se simplifica aún más. Además, el suministro de gas natural de síntesis deshidratado en el conducto de suministro mejora el índice de Wobbe y el PCS de los productos de la reacción de metanización mediante la modificación favorable de los equilibrios de la reacción. Por tanto, el dispositivo objeto de la presente invención permite un dimensionamiento simplificado del reactor, así como la simplificación de la adaptación a las especificaciones que requiere una separación de dióxido de carbono antes del acondicionamiento para la inyección en una red de distribución de gas.

Además, la implementación de un reactor isotérmico permite la realización de una sola etapa de metanización para obtener una conversión eficaz en gas natural de síntesis y obtener un gas de calidad cercano a las especificaciones de inyección en la red de distribución o de transporte del gas natural.

35 En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende un medio de separación de dióxido de carbono del gas natural de síntesis, estando situado este medio de separación corriente abajo de la derivación.

Estos modos de realización mejoran la adaptación a las especificaciones de los productos de la reacción de metanización.

En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende un medio de separación de dióxido de carbono del gas natural de síntesis, estando situado este medio de separación corriente arriba de la derivación.

40 Estos modos de realización mejoran más la simplificación de la adaptación a las especificaciones de los productos de la reacción de metanización.

En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende, corriente arriba del conducto de suministro de gas de síntesis, un medio de coelectrólisis a alta temperatura de una mezcla de dióxido de carbono y agua.

45 En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende:

- un medio de inyección de un gas de barrido para barrer un ánodo del medio de coelectrólisis y
- un medio de separación del agua de los productos de la coelectrólisis,
- un medio de recuperación de dióxígeno o de aire enriquecido en dióxígeno a la salida del medio de separación.

50

Estos modos de realización permiten que el vapor inyectado logre una contrapresión con respecto a la presión de funcionamiento catódica del medio de coelectrólisis.

En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende un medio de compresión, dióxido de carbono destinado a su mezcla con agua.

5 Estos modos de realización permiten mejorar el funcionamiento del medio de coelectrólisis implementado.

En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende, corriente arriba de la entrada del reactor, un medio de enfriamiento de la mezcla a una temperatura superior a la temperatura del punto de rocío de la mezcla para evitar cualquier condensación previa del agua de la mezcla e inferior a la temperatura de funcionamiento del reactor para permitir el enfriamiento del reactor.

10 Estos modos de realización permiten que el gas de síntesis se ajuste a las temperaturas de funcionamiento del reactor de metanización.

En modos de realización, el medio de enfriamiento de la mezcla enfría esta mezcla a una temperatura comprendida entre 150 °C y 300 °C.

15 En modos de realización, el medio de enfriamiento de la mezcla enfría esta mezcla a una temperatura superior a 230 °C e inferior a la temperatura de funcionamiento del reactor.

En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende:

- un sensor de temperatura en el interior o a la salida del reactor y
- un recirculador, del gas natural que entra en la derivación, controlado en función de un valor de la temperatura detectada.

20 Estos modos de realización permiten regular el caudal de los productos de reacción recirculados en función de la temperatura detectada. Si la temperatura detectada es superior a una temperatura predeterminada, correspondiente a las condiciones óptimas de la reacción de metanización, el caudal de los productos recirculados aumenta para enfriar el medio de reacción del reactor. A la inversa, si la temperatura detectada es inferior a la temperatura predeterminada, se reduce el caudal de productos recirculados.

25 En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende un conducto de desviación, de una parte de los productos calientes de las reacciones de metanización, que comprende:

- una entrada situada entre la salida del reactor y el medio de separación de agua y
- una salida situada corriente arriba de la entrada del reactor y corriente abajo del medio de enfriamiento.

30 Estos modos de realización permiten regular el caudal que entra en el reactor para darle al dispositivo una gran flexibilidad, sea cual sea la cantidad de energía eléctrica producida corriente arriba.

En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende:

- un medio de medición del caudal del gas de síntesis corriente abajo del lugar de mezcla y corriente arriba del reactor de metanización, y
  - un recirculador, de productos calientes de reacciones de metanización introducidos en el conducto de derivación, controlado en función del caudal de gas de síntesis medido.
- 35

Estos modos de realización permiten regular el caudal que entra en el reactor en función del caudal de gas de síntesis medido.

En modos de realización, el medio de separación de agua está configurado para enfriar los gases naturales de síntesis a una temperatura comprendida entre -5 °C y +60 °C.

40 En modos de realización, el medio de separación de agua está configurado para enfriar los gases naturales de síntesis a una temperatura inferior a la temperatura del punto de rocío en las condiciones de funcionamiento del reactor.

Estos modos de realización permiten la separación de casi toda el agua contenida en el SNG a la salida del reactor de metanización.

En modos de realización, el reactor isotérmico es un reactor de lecho fluidizado.

45 En modos de realización, el dispositivo objeto de la presente invención comprende al menos una superficie de intercambio de calor situada en el lecho fluidizado.

Estos modos de realización permiten regular la temperatura en el interior del reactor de metanización.

Estos modos de realización permiten homogeneizar simplemente la temperatura en la capa catalítica del reactor isotérmico.

5 De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de producción de gas natural de síntesis, de acuerdo con la reivindicación 15.

El procedimiento objeto de la presente invención correspondiente al dispositivo objeto de la presente invención, los objetivos, ventajas y características particulares de este procedimiento son idénticos a los del dispositivo objeto de la presente invención. Estos objetivos, ventajas y características no se recuerdan en el presente documento.

10 En modos de realización, el procedimiento objeto de la presente invención comprende una etapa de separación del dióxido de carbono del gas natural de síntesis deshidratado a la salida de la etapa de separación del agua.

En modos de realización, el procedimiento objeto de la presente invención comprende una etapa de desviación de una parte de los productos calientes de las reacciones de metanización hacia corriente arriba de la etapa de metanización.

### Breve descripción de los dibujos

15 Otras ventajas, objetivos y características particulares de la invención se colegirán de la siguiente descripción no limitativa de al menos un modo de realización particular del dispositivo y del procedimiento para la producción de gas natural de síntesis, objetos de la presente invención, en comparación con los dibujos adjuntos, en los cuales:

- la figura 1 representa, esquemáticamente, un primer modo de realización particular del dispositivo objeto de la presente invención,
- 20 - la figura 2 representa, esquemáticamente, un segundo modo de realización particular del dispositivo objeto de la presente invención,
- la figura 3 representa, esquemáticamente y en forma de un diagrama de flujo, una sucesión de etapas particulares del procedimiento objeto de la presente invención,
- 25 - la figura 4 representa, en forma de curva, el índice de Wobbe del gas de síntesis obtenido por el primer y el segundo modo de realización del dispositivo y el procedimiento objeto de la presente invención,
- la figura 5 representa, en forma de curva, el PCS del gas de síntesis obtenido por el primer y el segundo modo de realización del dispositivo y el procedimiento objeto de la presente invención,
- 30 - la figura 6 representa, en forma de curva, la disminución relativa del flujo molar de dihidrógeno en el interior del reactor durante la implementación del primera y del segundo modo de realización del dispositivo en comparación con un dispositivo comparable sin recirculación,
- la figura 7 representa, en forma de curva, la exotermicidad de la reacción de metanización durante la implementación del primer y del segundo modo de realización del dispositivo y del procedimiento objetos de la presente invención y
- la figura 8 representa esquemáticamente un ejemplo de un sistema implementado en el estado de la técnica.

### 35 Descripción de ejemplos de realización de la invención

La presente descripción se da sin limitación, pudiendo combinarse cada característica de un modo de realización con cualquier otra característica de cualquier otro modo de realización de una manera ventajosa.

Se señala desde ya que las figuras no están a escala.

40 Se observa, en la figura 8, una vista esquemática de un ejemplo de un sistema 80 implementado en el estado de la técnica.

En estos sistemas 80, los reactivos de metanización entran en un reactor de metanización 805 que puede ser parte de una serie (no representada) de dichos reactores.

A la salida de la etapa de metanización, el agua se separa de los productos de metanización a través de un medio de separación 825 de esta agua, tal como un intercambiador de calor, por ejemplo.

45 El gas natural de síntesis deshidratado se trata luego por un medio de separación 845 del dióxido de carbono.

Finalmente, el gas natural de síntesis se trata por un medio de separación 855 del dihidrógeno para que este gas natural de síntesis cumpla las especificaciones de inyección en una red de distribución.

## ES 2 804 550 T3

Las etapas de separación de agua, dióxido de carbono y dihidrógeno se pueden llevar a cabo en cualquier orden.

Se observa, en la figura 1, que no está a escala, una vista esquemática de un primer modo de realización del dispositivo 10 que es objeto de la presente invención. Este dispositivo 10 de producción de gas natural de síntesis comprende:

- 5           - un medio 805 de coelectrólisis a alta temperatura de una mezcla de dióxido de carbono y agua para producir un gas de síntesis que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y dihidrógeno,
- un reactor 105 isotérmico de metanización que comprende:
  - una entrada 110 para el gas de síntesis producido por el medio de coelectrólisis, conectada a un conducto 115 de suministro de gas de síntesis y
- 10           - una salida 120 para gas natural de síntesis,
- un medio 125 de separación de agua que comprende:
  - una entrada 130 para gas natural de síntesis,
  - una salida 135 para gas natural de síntesis deshidratado y
- 15           - una salida 127 para el agua separada del gas natural de síntesis y una derivación 140 de parte del gas natural de síntesis deshidratado desde la salida del medio de separación de agua hacia el conducto 115 de suministro de gas de síntesis para que una mezcla, gas de síntesis y gas natural de síntesis derivado, se suministre al reactor.

El agua, el H<sub>2</sub>O y el CO<sub>2</sub> se coelectrolizan a alta temperatura, del orden de 750 a 850 °C, para producir gas de síntesis que comprenda CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y el H<sub>2</sub> que da lugar, por reacción catalítica, a hidrocarburos en el reactor 105. Este sistema utiliza a la vez energía eléctrica y calor para electrolizar las moléculas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

El reactor 105 es, preferentemente, un reactor isotérmico de metanización de lecho fluidizado que funciona a una temperatura predeterminada. La fluidización del catalizador por la mezcla de reacción permite una homogeneización casi perfecta de las temperaturas en todos los puntos de la capa catalítica y el reactor se puede equiparar a un reactor isotérmico. En variantes, este reactor 105 puede ser un reactor de agua en ebullición, conocido por los expertos en la técnica con la abreviatura "BWR" (para *Boiling Water Reactor*). En otras variantes, este reactor 105 puede ser un reactor de lecho enfriado por las paredes o un reactor intercambiador.

En modos de realización, el reactor 105 comprende al menos una superficie 106 de intercambio de calor situada en el lecho fluidizado del reactor 105 isotérmico.

Esta superficie 106 es, por ejemplo, un tubo configurado para formar un circuito de circulación de un fluido desde el exterior del reactor 105 hacia el interior de este reactor 105, enfriándose el fluido en el exterior del reactor 105.

Este fluido es, por ejemplo, vapor saturado o sobrecalentado.

Este reactor 105 está configurado para llevar a cabo la metanización de monóxido de carbono y/o dióxido de carbono.

Este reactor 105 comprende la entrada 110 para gas de síntesis que es, por ejemplo, un orificio del reactor 105 provisto de una conexión (no representada) compatible con el conducto de alimentación 115 de gas de síntesis.

Los gases naturales de síntesis salen del reactor 105 por la salida 120 del reactor. Esta salida 120 es, por ejemplo, un orificio conectado a una conexión (no representada) que permite la fijación de un conducto estanco de transporte de gas natural de síntesis.

El medio de separación 125 de agua es, por ejemplo, un intercambiador de calor para enfriar los gases naturales de síntesis a una temperatura inferior a la temperatura del punto de rocío del agua. Esta temperatura está preferentemente comprendida entre -5 °C y +60 °C. Preferentemente, esta temperatura está comprendida entre 5 °C y 40 °C. Preferentemente, esta temperatura es inferior a la temperatura del punto de rocío del agua en las condiciones de funcionamiento de la presente invención para evitar cualquier condensación previa del agua de la mezcla e inferior a la temperatura de funcionamiento del reactor para permitir que el enfriamiento del reactor 105.

El agua así separada se recoge por una salida 127 para agua y se puede inyectar en el medio de producción 830 de vapor o utilizarse por un dispositivo externo o calentarse para su transformación en vapor de agua que, como se indica a continuación, se puede inyectar en el medio de compresión 825.

El medio de separación 125 de agua comprende la entrada 130 para gas natural de síntesis. Esta entrada 130 es, por ejemplo, un orificio asociado a una conexión (no representada) para conectarse al conducto estanco de transporte del gas natural de síntesis procedente del reactor 105.

El medio de separación 125 de agua comprende la salida 135 para gas natural de síntesis deshidratado. Esta salida 135 es, por ejemplo, un orificio asociado a una conexión (no representada) para conectarse a un conducto (no representado) estanco de transporte del gas natural de síntesis deshidratado.

5 La derivación 140 es, por ejemplo, un conducto estanco conectado al conducto de transporte del gas natural de síntesis deshidratado para captar una parte del flujo que pasa a través de este conducto de transporte.

Esta derivación 140 inyecta los gases naturales de síntesis deshidratados en el conducto de suministro 115 de gas de síntesis.

10 De esta manera, el gas de síntesis y el gas natural de síntesis deshidratado, enfriados por el procedimiento de separación del agua, forman una mezcla que, en el reactor 105, reduce la exotermicidad de la reacción de metanización y mejora además las especificaciones del gas natural de síntesis procedente del reactor 105.

En particular, la mezcla producida permite evitar la separación corriente abajo de H<sub>2</sub> en el SNG.

El conducto de suministro 115 es estanco y recibe, por ejemplo, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub> procedente de un medio de coelectrólisis de agua y dióxido de carbono.

En modos de realización preferentes, como la representada en la figura 1, el dispositivo 10 comprende

- 15
- un medio 810 de inyección de un gas de barrido, tal como vapor de agua o una mezcla de aire y vapor de agua, para barrer un ánodo del medio 805 de coelectrólisis,
  - un medio 815 de separación del agua de los productos de la coelectrólisis,
  - un medio 820 de recuperación de dióxígeno o de aire enriquecido en dióxígeno a la salida del medio 815 de separación.

20 El medio de inyección 810 es, por ejemplo, un conducto asociado con una válvula de inyección que permite el barrido de un ánodo del medio 805 de coelectrólisis.

A este conducto de inyección se le suministra agua desde un medio 830 de producción de vapor de agua.

25 El dióxígeno producido durante la coelectrólisis se evacua del medio 805 de coelectrólisis por un conducto diferente del conducto conectado al conducto de suministro 115. Este conducto de evacuación de dióxígeno atraviesa el medio de separación de agua 815 de los productos de la coelectrólisis. Este medio de separación de agua es, por ejemplo, un intercambiador de calor para enfriar el dióxígeno y el agua o el aire enriquecido y el agua a una temperatura inferior a la temperatura del punto de rocío del agua. El agua así separada se dirige hacia el depósito que suministra el agua al medio de inyección 810 de vapor.

30 El medio de recuperación 820 de oxígeno o de aire enriquecido es, por ejemplo, un conducto asociado al medio 830 de producción de vapor de agua.

En modos de realización preferentes, tales como el representado en la figura 1, el dispositivo 10 comprende un medio 825 de comprensión del dióxido de carbono destinado a mezclarse con agua. Este medio de comprensión puede ser de cualquier tipo conocido por el experto en la técnica.

35 Preferentemente, el medio de comprensión 825 es, por ejemplo, un eyector que usa vapor como fluido portador. Este vapor proviene, por ejemplo, del conducto de inyección de vapor que constituye el medio de inyección 810 de vapor.

En modos de realización preferentes, como el representado en la figura 1, el dispositivo 10 comprende, corriente arriba de la entrada del reactor 105, un medio 160 de enfriamiento de la mezcla a una temperatura superior a la temperatura del punto de rocío de la mezcla e inferior a la temperatura de funcionamiento del reactor.

40 En modos de realización preferentes, tales como el representado en la figura 1, el medio 160 de enfriamiento de la mezcla enfrían esta mezcla a una temperatura comprendida entre 150 °C y 300 °C y preferentemente a una temperatura superior o igual a 230 °C para evitar la formación de compuestos tóxicos como, por ejemplo, tetracarbonilo de níquel.

Este medio de enfriamiento 160 es, por ejemplo, un intercambiador de calor para enfriar el gas de síntesis.

45 Además, el dispositivo 10 puede comprender, en estos modos de realización, un sensor 162 de la temperatura de la mezcla corriente abajo del medio de enfriamiento 160. La temperatura del medio de enfriamiento 160 varía en función de la temperatura detectada y de una temperatura establecida predeterminada. Si la temperatura detectada es superior a la temperatura establecida, se aumenta la potencia del medio de enfriamiento 160. A la inversa, la potencia del medio de enfriamiento 160 se reduce cuando la temperatura detectada es inferior a la temperatura establecida.

En modos de realización preferentes, como la representada en la figura 1, el dispositivo 10 comprende:

## ES 2 804 550 T3

- un sensor 150 de temperatura en el interior o a la salida 120 del reactor 105 y
- un recirculador 155, de productos calientes de reacciones de metanización introducidos en la derivación, controlado en función de la temperatura detectada.

5 El sensor 150 se sitúa en el interior o en el exterior del reactor 105. Este sensor 150 detecta la temperatura del catalizador que forma el lecho fluidizado, de la atmósfera del reactor 105 y/o de la pared del reactor 105 y/o de la temperatura de la salida 120 del reactor 105.

El recirculador 155 tiene como objetivo compensar las pérdidas de carga o de presión, sucesivamente en:

- el medio de precalentamiento 160, el reactor 105, el medio de separación 125 de agua, en particular para el dispositivo 10 descrito con referencia a la figura 1 y
- 10 - el medio de precalentamiento 260, el reactor 205, el medio de separación 225 de agua y el medio de separación 245 de dióxido de carbono para el dispositivo 20 descrito con referencia a la figura 2

y el conjunto de canalizaciones de conexiones de estos diversos equipos.

15 Dicha pérdida de carga se estima entre 200 y 800 mbar, por ejemplo. El recirculador 155 es, por ejemplo, un ventilador, un sobrepresor o un eyector. En el caso de un eyector, el fluido utilizado para producir el mecanismo de eyección es, por ejemplo, vapor de agua para permitir que la reacción de WGS tenga lugar en el reactor 105.

Si la temperatura detectada es superior a una temperatura predeterminada, correspondiente a las condiciones óptimas de la reacción de metanización, el caudal de los productos recirculados aumenta para enfriar el medio de reacción del reactor 105. A la inversa, si la temperatura detectada es inferior a la temperatura predeterminada, se reduce el caudal de productos recirculados.

20 En modos de realización preferentes, como el representado en la figura 1, el dispositivo 10 comprende un conducto 170 de desviación, de una parte de los productos calientes de las reacciones de metanización, que comprende:

- una entrada 175 situada entre la salida del reactor 105 y el medio 125 de separación de agua y
- una salida 180 situada corriente arriba de la entrada 110 del reactor 105 y corriente abajo del medio de enfriamiento 160.

25 El conducto de desviación 170 es, por ejemplo, un conducto estanco. La entrada 175 es, por ejemplo, un orificio que se abre en el interior del conducto de transporte de gas natural de síntesis, corriente arriba del medio de separación 125 de agua. La salida 180 es, por ejemplo, un orificio de inyección del gas natural sintético en la mezcla, corriente abajo del medio de enfriamiento 160.

Los gases naturales de síntesis, calientes, permiten mantener constante el caudal en el reactor 105.

30 El caudal de gas de síntesis es enteramente una función de las cantidades de energía eléctrica disponibles. Para mantener la estabilidad de conversión durante la operación de metanización, las condiciones hidrodinámicas se deben mantener tan constantes como sea posible. Sin embargo, si la potencia eléctrica disponible es insuficiente y, en consecuencia, se reduce el caudal de gas de síntesis, es aconsejable mantener un caudal general que entre en el reactor 105 constante u optar por una tecnología muy flexible. Incluso en el caso del lecho fluidizado capaz de funcionar en un intervalo de caudales de uno a seis, caudales demasiado bajos pueden causar una degradación del enfriamiento y, por tanto, de la conversión. Para paliar esta dificultad, en el caso de una caída significativa del caudal de gas de síntesis, el flujo a la salida del medio de enfriamiento 160 se completa mediante una recirculación en caliente que procede directamente de la salida 120 del reactor 105 por medio del conducto de desviación 170. El hecho de utilizar un fluido de recirculación caliente no provoca un desequilibrio térmico del reactor 105 pero permite que el dispositivo 10 se vuelva muy flexible.

40 En modos de realización preferentes, como la representada en la figura 1, el dispositivo 10 comprende:

- un medio de medición 185 del caudal del gas de síntesis corriente abajo del lugar de mezcla y corriente arriba del reactor 105 y
- 45 - un recirculador 190, del gas natural introducido en el conducto 170 de desviación, controlado en función del caudal medido.

El medio de medición 185 del caudal puede ser de cualquier tipo conocido por el experto en la técnica que sea adecuado para medir el caudal de gas, tal como un anemómetro, un caudalímetro de efecto Coriolis, un caudalímetro de efecto vórtice o un caudalímetro electromagnético, por ejemplo.

50 El recirculador 190 es similar al recirculador 155 en términos estructurales. El control de este recirculador 190 se lleva a cabo en función del caudal medido por el medio de medición 185 del caudal y de un valor de caudal establecido

187. Si el caudal medido es inferior a un caudal establecido predeterminado 187, el recirculador 190 se acciona para compensar la diferencia entre el caudal medido y el caudal establecido 187 por un caudal equivalente de gas natural de síntesis.

5 En modos de realización preferentes, el dispositivo 10 comprende un medio de separación 145 de dióxido de carbono del gas natural de síntesis situado corriente abajo de la derivación 140. La implementación del dispositivo 10, el objeto de la presente invención, permite obtener gas de síntesis próximo a las especificaciones de la red de distribución de gas que requiere pocas operaciones adicionales.

Además, el dispositivo 10 se puede implementar así para un intervalo de presión comprendido entre 1 bar y 100 bar y un intervalo de temperaturas predeterminadas comprendido entre 230 °C y 700 °C.

10 Se observa, en la figura 2, que no está a escala, una vista esquemática de un segundo modo de realización del dispositivo 20 que es objeto de la presente invención. Este dispositivo 20 de producción de gas de síntesis es similar al dispositivo 10 descrito con referencia a la figura 1. Así, las referencias 205, 210, 215, 220, 225, 227, 230, 235, 240, 250, 255, 260, 262, 270, 275, 280, 285, 287, 290, 905, 910, 915, 920, 925 y 930 del dispositivo 20 corresponden respectivamente a las referencias 105, 110, 115, 120, 125, 127, 130, 135, 140, 150, 155, 160, 162, 170, 175, 180, 185, 187, 190, 805, 810, 815, 820, 825 y 830 del dispositivo 10.

15 El dispositivo 20 comprende, además, un medio de separación 245 de dióxido de carbono del gas natural de síntesis situado corriente arriba de la derivación 240. Este medio de separación 245 se puede situar corriente arriba o corriente abajo del medio de separación 225 de agua.

20 Se observa, en la figura 3, en forma de diagrama de flujo de etapas, un modo de realización particular del procedimiento 30 objeto de la presente invención. Este procedimiento 30 de producción de gas natural de síntesis comprende:

- una etapa 340 de coelectrólisis a alta temperatura de una mezcla de dióxido de carbono y agua para producir un gas de síntesis que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y dihidrógeno,

- una etapa 305 de reacción de metanización que comprende:

25 

- una etapa de entrada 310 en un reactor isotérmico de metanización, del gas de síntesis procedente de la etapa 340 de coelectrólisis, por un conducto de suministro de gas de síntesis y

- una etapa 315 de salida para gas natural de síntesis,

- una etapa 320 de separación de agua que comprende:

- una etapa 325 de entrada para gas natural de síntesis y

30 

- una etapa 330 de salida para gas natural de síntesis deshidratado,

- una etapa 335 de derivación de una parte del gas natural de síntesis deshidratado a la salida de la etapa de salida de la etapa de separación de agua hacia el conducto de suministro de gas de síntesis para que una mezcla, del gas de síntesis y del gas natural de síntesis derivado, sea suministrada al reactor,

35 

- preferentemente, una etapa 345 de separación del dióxido de carbono contenido en el gas natural de síntesis deshidratado, pudiendo llevarse a cabo esta etapa 345 de separación entre la etapa 305 de reacción y la etapa de separación 320 de agua o corriente abajo de la etapa 320 de separación de agua y

- preferentemente, una etapa 350 de desviación de una parte de los productos calientes de las reacciones de metanización desde corriente arriba de la etapa de metanización.

40 Este procedimiento 30 se implementa, por ejemplo, mediante un dispositivo 10 o 20 objeto de la presente invención y descrito con referencia a las figuras 1 y 2.

Se señala que las figuras 4 a 7 son el resultado de simulaciones realizadas para determinar el impacto del dispositivo y del procedimiento objeto de la presente invención. Estos resultados se comparan con una simulación de un caso de recirculación sin deshidratación. El objetivo del dispositivo y del procedimiento objetos de la presente invención es también minimizar las etapas de adaptación a las especificaciones mientras se realiza una metanización de una sola etapa a presión moderada y aceptable en términos de costes. Por estas mismas razones, el SNG se comprime preferentemente al final de la cadena de producción después de las separaciones requeridas para la inyección en la red. Las simulaciones realizadas y presentadas a continuación se llevaron a cabo a 8 bares y una temperatura de metanización de 320 °C.

50 Las figuras 4 y 5 representan, respectivamente, el índice de Wobbe y el PCS del SNG antes de la separación de H<sub>2</sub> para la configuración de referencia con recirculación del SNG húmedo, la recirculación del SNG deshidratado y la recirculación del SNG deshidratado y descarbonatado.

Estos resultados se presentan en función de la tasa de recirculación que corresponde, con respecto a los caudales volumétricos, a las condiciones normales de presión y de temperatura del flujo recirculado y del flujo de gas de síntesis. Para la "configuración de referencia", el flujo recirculado se reemplaza por un caudal de SNG húmedo equivalente al flujo que pasa a través del conducto de desviación.

- 5 Se observa, en la figura 4, en el eje de ordenadas, el índice de Wobbe del gas natural de síntesis producido por el dispositivo, 10 o 20, en función de la tasa de recirculación, en el eje de abscisas, y de la naturaleza del gas natural de síntesis recirculado a la entrada del reactor, 105 o 205, de metanización.

Se observa, en particular, que la recirculación del gas natural de síntesis húmedo 405 no tiene ningún efecto sobre el índice de Wobbe del gas natural de síntesis producido por el dispositivo.

- 10 Finalmente, se observa que la recirculación del gas natural de síntesis deshidratado y descarbonatado 415 mejora el índice de Wobbe del gas natural de síntesis producido por el dispositivo, incluso con una tasa de recirculación inferior a uno.

Se observa, además, que la recirculación del gas natural de síntesis deshidratado 410 mejora aún más el índice de Wobbe del gas natural de síntesis producido por el dispositivo.

- 15 Se observa, en la figura 5, en el eje de ordenadas, el PCS del gas natural de síntesis producido por el dispositivo, 10 o 20, en función de la tasa de recirculación, en el eje de abscisas, y de la naturaleza del gas natural de síntesis recirculado a la entrada del reactor, 105 o 205, de metanización.

Se observa, en particular, que la recirculación del gas natural de síntesis húmedo 505 no tiene ningún efecto sobre el PCS del gas natural de síntesis producido por el dispositivo.

- 20 Finalmente, se observa que la recirculación del gas natural de síntesis deshidratado y descarbonatado 515 mejora el PCS del gas natural de síntesis producido por el dispositivo, incluso con una tasa de recirculación inferior a uno.

Se observa, además, que la recirculación del gas natural de síntesis deshidratado 510 mejora aún más el PCS del gas natural de síntesis producido por el dispositivo.

- 25 Según los resultados obtenidos en términos del índice de Wobbe y el PCS, la tasa de recirculación del gas húmedo, es decir, la configuración de referencia, no tiene ningún efecto sobre la calidad del gas y muestra que la separación del H<sub>2</sub> es indispensable para alcanzar las especificaciones de inyección. La recirculación después de una deshidratación simple o con descarbonatación conduce a un aumento más o menos significativo del índice de Wobbe y del PCS. Estas mejoras se podrían interpretar como el resultado de una dilución simple pero la figura 6 pone de relieve una mejora real de los equilibrios de reacción con una drástica caída del flujo molar de H<sub>2</sub> a la salida del dispositivo 10 o 20.

Se observa, en la figura 6, en el eje de ordenadas, el flujo molar relativo de H<sub>2</sub> a la salida del dispositivo, 10 o 20, en función de la tasa de recirculación, en el eje de abscisas, y de la naturaleza del gas natural de síntesis recirculado a la entrada del reactor, 105 o 205, de metanización con respecto a un dispositivo de recirculación de gas natural de síntesis húmedo o sin recirculación.

- 35 Se observa, en particular, que la recirculación de gas natural de síntesis húmedo 605 no tiene ningún efecto sobre el flujo molar de H<sub>2</sub> a la salida del dispositivo.

Se observa, además, que la recirculación de gas natural de síntesis deshidratado 610 provoca una reducción del flujo molar de H<sub>2</sub> a la salida del dispositivo.

- 40 Finalmente, se observa que la recirculación de gas natural de síntesis deshidratado y descarbonatado 615 provoca también una reducción del flujo molar de H<sub>2</sub> a la salida del dispositivo.

A pesar de la dilución por recirculación, la relación CO/H<sub>2</sub>O después de la recirculación se conserva a la entrada del reactor con respecto a la relación CO/H<sub>2</sub>O inicial sin recirculación. Por lo tanto, el riesgo asociado a una desactivación del catalizador de metanización por coquización sigue siendo relativamente bajo. Entre los dos dispositivos, 10 y 20, la descarbonatación corriente abajo de la recirculación del gas natural de síntesis parece aún más eficaz en términos de reducción molar del H<sub>2</sub>. Por lo tanto, para respetar los criterios de inyectabilidad, se requiere un caudal de recirculación de dos a tres veces menor en la deshidratación simple en comparación con la solución con descarbonatación. Para las condiciones de funcionamiento utilizadas para la simulación, y cuando solo se implementa la deshidratación antes de la recirculación, la tasa mínima de recirculación necesaria para evitar la separación de H<sub>2</sub> se estima en 0,4. Cuando la deshidratación se completa con una etapa de descarbonatación, la tasa requerida es del orden de 1. Estas tasas respectivas permiten efectivamente responder a las restricciones vinculadas a la inyección; sin embargo, requieren un sistema interno de enfriamiento del reactor para conservar la isotermicidad y, en este caso, no se pueden aplicar a tecnologías con lechos fijos no refrigerados. Con respecto a los reactores intercambiadores, el reactor de agua en ebullición o de lecho fluidizado, esta novedad, en estas condiciones de funcionamiento, permite reducir la superficie del intercambiador en un 15 % y un 5 %, respectivamente.

La figura 7 permite visualizar la evolución de la exotermicidad normalizada del reactor, es decir, el calor que se va a eliminar con respecto a un caso sin recirculación, en función de la tasa de recirculación para la configuración de referencia y los dos dispositivos, 10 y 20, descritos anteriormente.

5 Se observa, en la figura 7, en el eje de ordenadas, la exotermicidad del reactor de metanización del dispositivo, 10 o 20, en función de la tasa de recirculación, en el eje de abscisas, y de la naturaleza del gas natural de síntesis recirculado a la entrada del reactor, 105 o 205, de metanización.

Se observa, en particular, que la recirculación de gas natural de síntesis húmedo 705 reduce la exotermicidad del reactor de metanización.

10 Se observa, además, que la recirculación del gas natural de síntesis deshidratado 710 reduce también la exotermicidad del reactor de metanización.

Finalmente, se observa que la recirculación de gas natural de síntesis deshidratado y descarbonatado 715 reduce también la exotermicidad del reactor de metanización.

15 Parece que el aumento de la tasa de recirculación da lugar a una disminución lineal de la exotermicidad del reactor. Aquí, el SNG recirculado desempeña el papel de volante térmico que es más marcado en presencia de H<sub>2</sub>O debido a una mayor capacidad calorífica. El hecho de alcanzar un nivel de recirculación correspondiente a una temperatura ideal de funcionamiento de los dispositivos, 10 y 20, permite liberarse del intercambiador interno del reactor y de la separación de H<sub>2</sub> de adaptación a las especificaciones. Más allá de eso, el reactor es alotérmico y, por tanto, requiere calor adicional para mantener las reacciones.

20 Las fracciones molares de las especies H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> en función de la tasa de recirculación para las diferentes configuraciones simuladas evolucionan en el sentido de mejorar la calidad del SNG. Sin embargo, la fracción molar de CO aumenta con el dispositivo 10 de recirculación del SNG deshidratado. Sin embargo, para las condiciones de funcionamiento consideradas, el valor establecido nunca se sobrepasa. En este caso, la deshidratación simple conduce a la concentración del contenido de CO<sub>2</sub> a la entrada del reactor y desplaza el equilibrio de la reacción de WGS hacia la producción de CO y el consumo de H<sub>2</sub>. Para el dispositivo 20, la extracción de CO<sub>2</sub> integrada en el  
25 circuito de recirculación permite favorecer la reacción de WGS hacia la producción de H<sub>2</sub> que luego se convierte en CH<sub>4</sub>.

**REIVINDICACIONES**

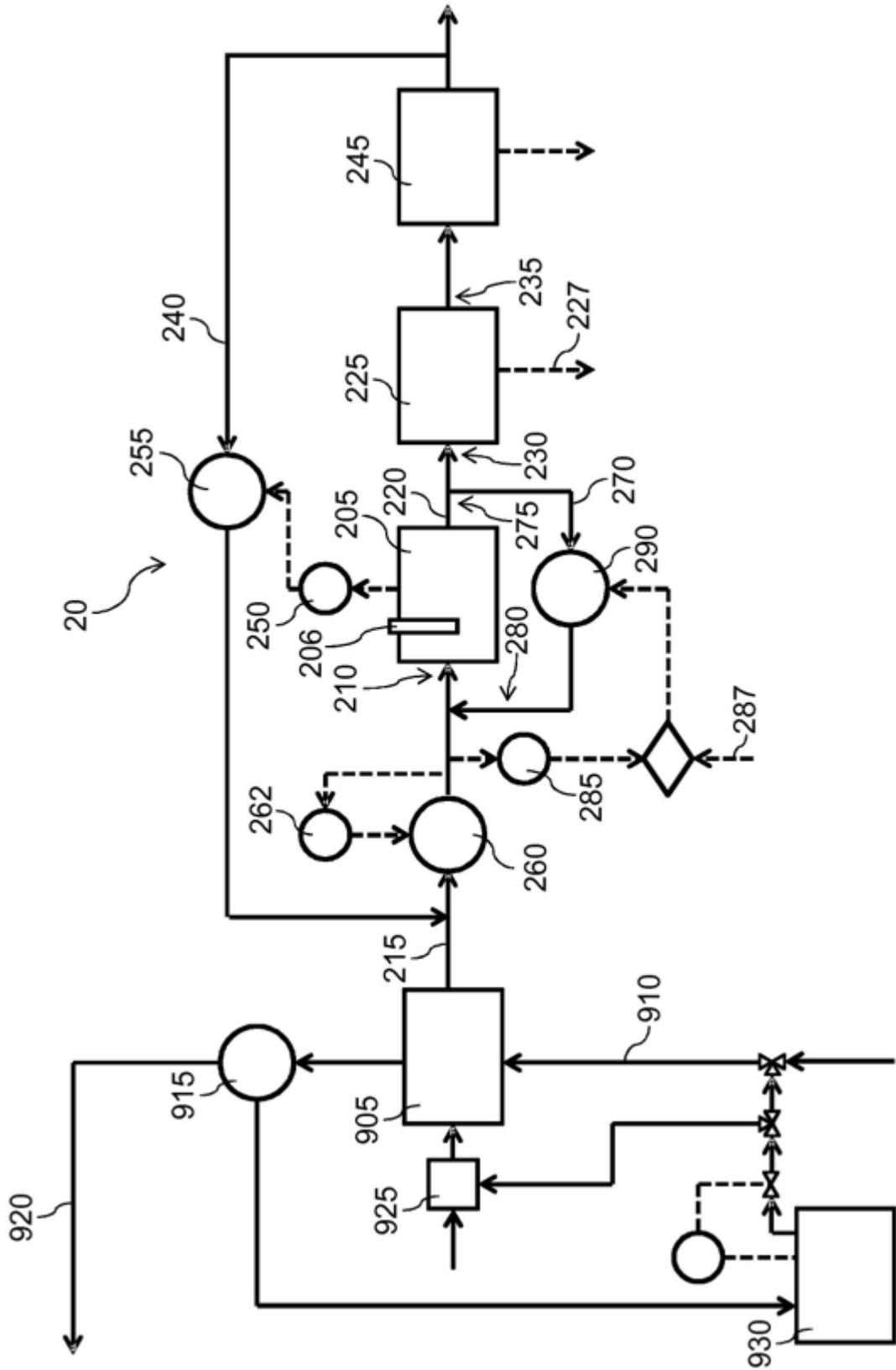
1. Dispositivo (10, 20) de producción de gas natural sintético, caracterizado por que comprende:
  - un medio (805, 905) de coelectrólisis a alta temperatura de una mezcla de dióxido de carbono y agua para producir un gas de síntesis que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y dihidrógeno,
- 5        - un reactor (105, 205) isotérmico de metanización que comprende:
  - una entrada (110, 210) para el gas de síntesis producido por el medio de coelectrólisis, conectada a un conducto (115, 215) de suministro de gas de síntesis y
  - una salida (120, 220) para gas natural de síntesis,
- 10       - un medio (125, 225) de separación de agua que comprende:
  - una entrada (130, 230) para gas natural de síntesis conectada a la salida para gas natural de síntesis y
  - una salida (135, 235) para gas natural de síntesis deshidratado,
- 15       - una desviación (140, 240) de una parte del gas natural de síntesis deshidratado desde la salida del medio de separación de agua hacia el conducto de suministro de gas de síntesis para que una mezcla, de gas de síntesis y de gas natural de síntesis derivados, sea suministrada al reactor.
2. Dispositivo (10) de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un medio (145) de separación de dióxido de carbono del gas natural de síntesis, estando situado este medio de separación corriente abajo de la derivación (140).
3. Dispositivo (20) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende un medio (245) de separación de dióxido de carbono del gas natural de síntesis, estando situado este medio de separación corriente arriba de la derivación (240).
- 20       4. Dispositivo (10, 20) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende un medio (825, 925) de compresión, del dióxido de carbono destinado a mezclarse con agua.
- 25       5. Dispositivo (10, 20) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende, corriente arriba de la entrada del reactor (105, 205), un medio (160, 260) de enfriamiento de la mezcla a una temperatura superior a la temperatura del punto de rocío de la mezcla para evitar cualquier condensación previa del agua de la mezcla e inferior a la temperatura de funcionamiento del reactor para permitir el enfriamiento del reactor (105, 205).
6. Dispositivo (10, 20) de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el medio (160, 260) de enfriamiento de la mezcla enfría esta mezcla a una temperatura comprendida entre 150 °C y 300 °C.
- 30       7. Dispositivo (10, 20) de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el medio (160, 260) de enfriamiento de la mezcla enfría esta mezcla a una temperatura superior a 230 °C e inferior a la temperatura de funcionamiento del reactor (105, 205).
8. Dispositivo (10, 20) de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende un conducto (170, 270) de desviación, de una parte de los productos calientes de las reacciones de metanización, que comprende:
  - 35       - una entrada (175, 275) situada entre la salida del reactor (105, 205) y el medio (125, 225) de separación de agua y
  - una salida (180, 280) situada corriente arriba de la entrada del reactor y corriente abajo del medio (160, 260) de enfriamiento.
9. Dispositivo (10, 20) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:
  - 40       - un sensor (150, 250) de temperatura en el interior o a la salida del reactor (105, 205) y
  - un recirculador (155, 255), de productos calientes de reacciones de metanización introducidos en la derivación (140, 240), controlado en función de un valor de la temperatura detectada.
10. Dispositivo (10, 20) de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende:
  - 45       - un medio de medición (185, 285) del caudal del gas de síntesis corriente abajo del lugar de mezcla y corriente arriba del reactor de metanización (105, 205) y
  - un recirculador (190, 290), del gas natural introducido en el conducto (170, 270) de derivación, controlado

en función del caudal de gas de síntesis medido.

11. Dispositivo (10, 20) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende:
- un medio (810, 910) de inyección de un gas de barrido para barrer un ánodo del medio (805, 905) de coelectrólisis y
  - 5 - un medio (815, 915) de separación del agua de los productos de la coelectrólisis,
  - un medio (820, 920) de recuperación de dióxigeno o de aire enriquecido en dióxigeno a la salida del medio de separación.
12. Dispositivo (10, 20) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el medio (125, 225) de separación está configurado para enfriar los gases naturales de síntesis a una temperatura comprendida entre -5 °C y +60 °C.
- 10 13. Dispositivo (10, 20) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el medio de separación (125, 225) de agua está configurado para enfriar los gases naturales de síntesis a una temperatura inferior a la temperatura del punto de rocío en las condiciones de funcionamiento del reactor.
- 15 14. Dispositivo (10, 20) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el reactor (105) isotérmico es un reactor de lecho fluidizado.
15. Procedimiento (30) de producción de gas natural sintético, caracterizado por que comprende:
- una etapa (340) de coelectrólisis a alta temperatura de una mezcla de dióxido de carbono y agua para producir un gas de síntesis que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y dihidrógeno,
  - una etapa (305) de reacción de metanización que comprende:
    - 20 - una etapa de entrada (310) en un reactor isotérmico de metanización, del gas de síntesis procedente de la etapa de coelectrólisis, por un conducto de suministro de gas de síntesis y
    - una etapa (315) de salida para gas natural de síntesis,
  - una etapa (320) de separación de agua que comprende:
    - 25 - una etapa (325) de entrada para gas natural de síntesis conectada a la salida para gas natural de síntesis y
    - una etapa (330) de salida para gas natural de síntesis deshidratado y
  - una etapa (335) de derivación de una parte del gas natural de síntesis deshidratado a la salida de la etapa de separación de agua hacia el conducto de suministro de gas de síntesis para que una mezcla, del gas de síntesis y del gas natural de síntesis derivados, sea suministrada al reactor.
- 30



Figura 2



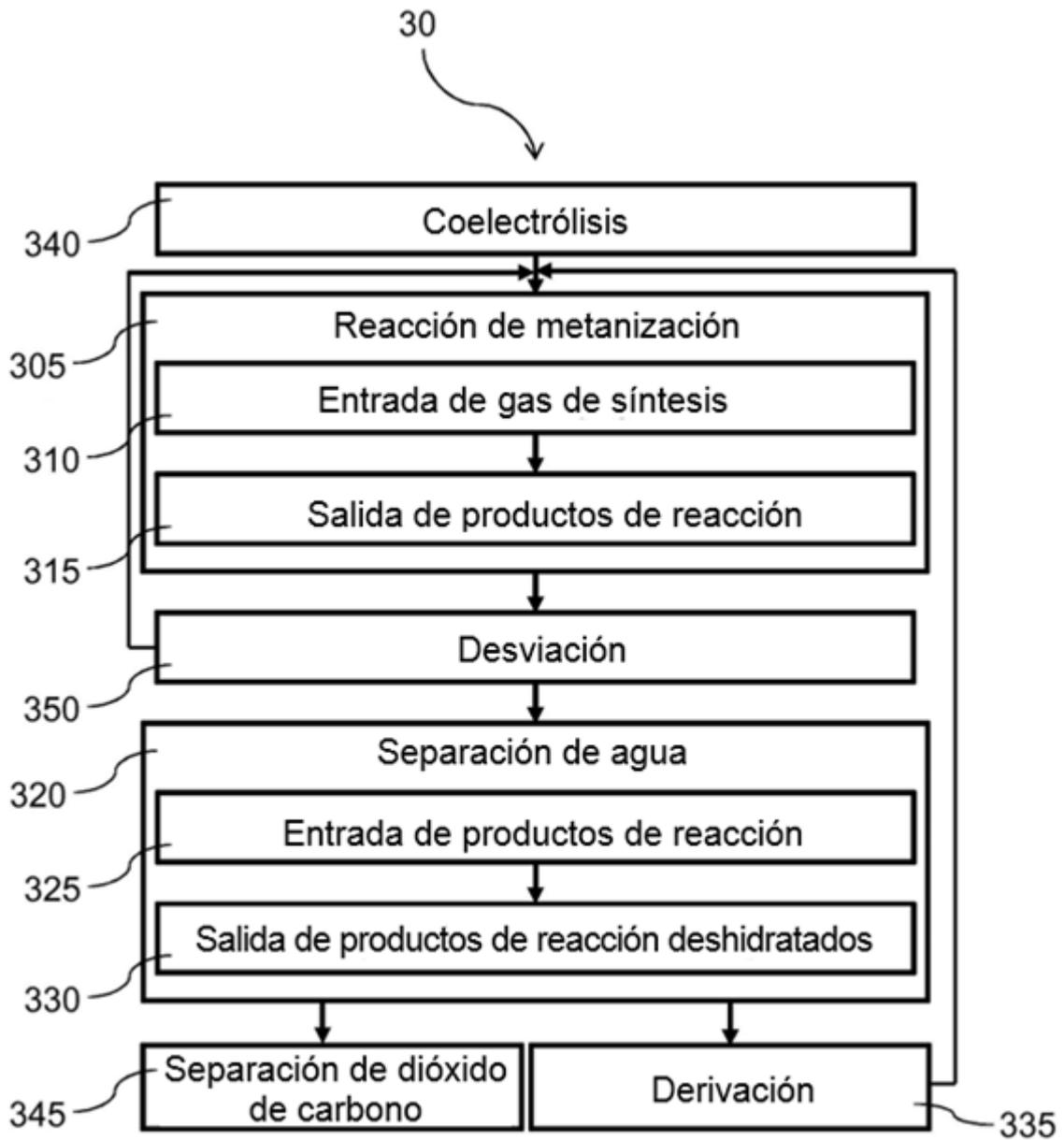


Figura 3

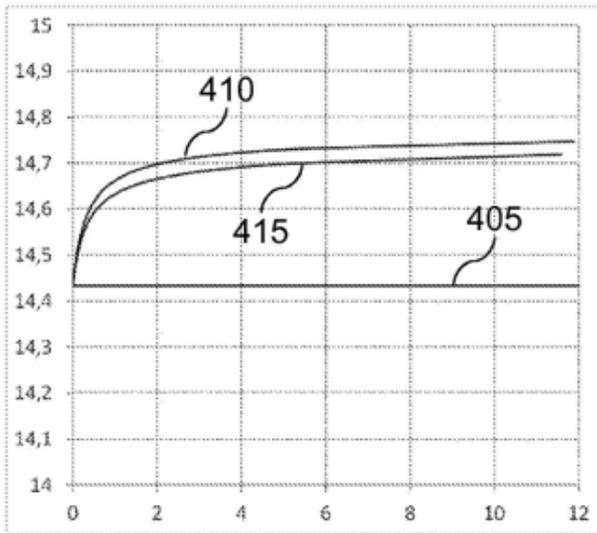


Figura 4

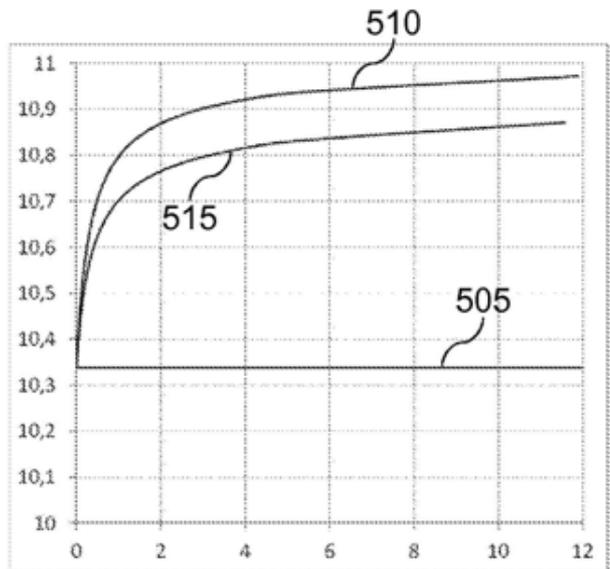


Figura 5

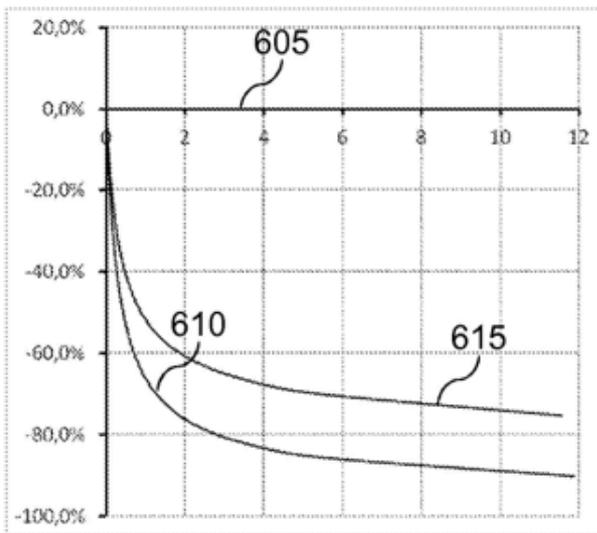


Figura 6

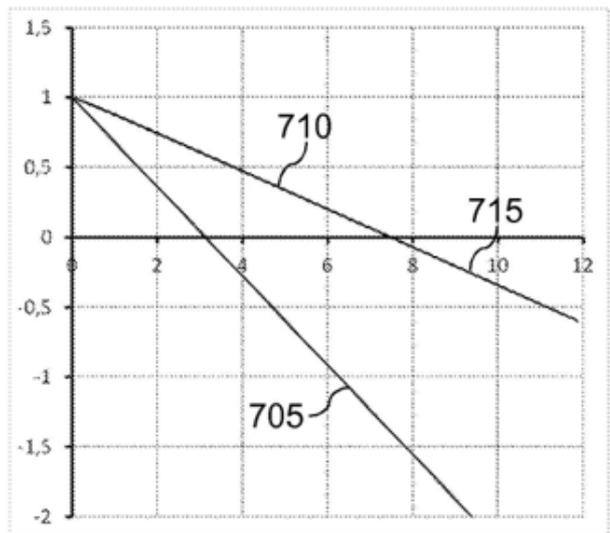


Figura 7

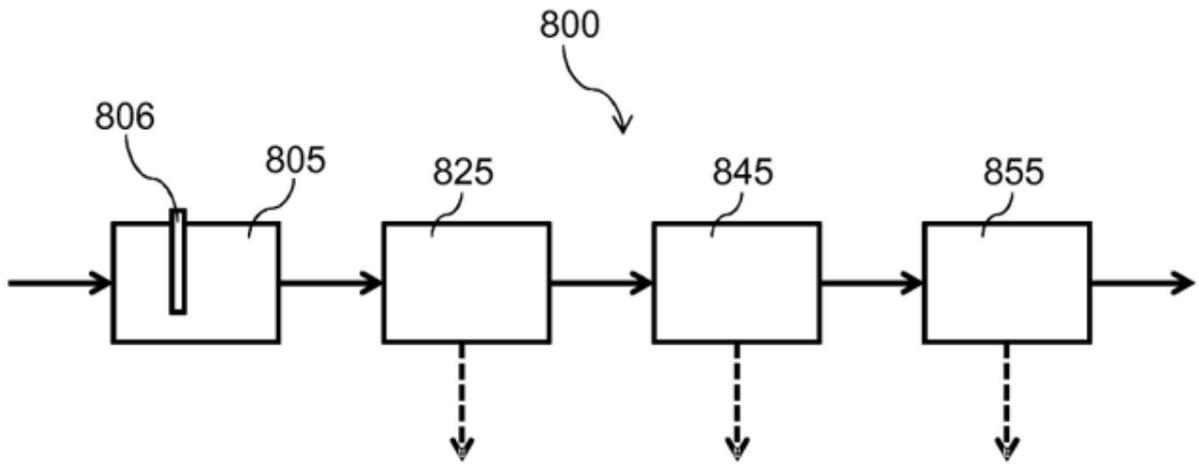


Figura 8