

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 034**

51 Int. Cl.:

F23C 99/00 (2006.01)

F23C 10/01 (2006.01)

F23C 10/00 (2006.01)

C10G 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2009 E 09741326 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2344811**

54 Título: **Método y dispositivo optimizados para combustión en bucle químico sobre cargas de hidrocarburos líquidos**

30 Prioridad:

23.09.2008 FR 0805220

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

25.06.2015

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (50.0%)
1 & 4, avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR y
TOTAL RAFFINAGE CHIMIE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GAUTHIER, THIERRY;
HOTEIT, ALI y
FORRET, ANN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 539 034 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

Método y dispositivo optimizados para combustión en bucle químico sobre cargas de hidrocarburos líquidos

5 Campo de la invención

La invención se refiere a la combustión en bucle químico de cargas líquidas, en particular a una nueva tecnología de puesta en práctica de este método.

10 Técnica anterior

La combustión en bucle químico de cargas líquidas consiste en poner en contacto una carga de hidrocarburo líquido con un óxido metálico a temperatura elevada. El óxido metálico cede entonces una parte del oxígeno contenido en el mismo, que participa en la combustión de los hidrocarburos. Al final de esta combustión, los gases de combustión contienen principalmente óxidos de carbono, agua y en ocasiones hidrógeno. De hecho, no es necesario poner en contacto el aire con el hidrocarburo y por lo tanto los gases de combustión se componen principalmente de gas de combustión y en ocasiones un gas diluyente que sirve para el transporte y para la fluidificación de las partículas (por ejemplo del vapor de agua). Por lo tanto, es posible producir gases de combustión libres de principalmente de nitrógeno y que tienen contenidos de CO₂ elevados (> 90 % en vol.) lo que permite considerar la captación, y después el almacenamiento de CO₂. El óxido metálico que ha participado en la combustión se transporta a continuación hacia otro recipiente de reacción en el que se pone en contacto con aire para su reoxidación. Si las partículas que vuelven de la zona de combustión están libres de combustible, los gases resultantes en esta zona de reacción están principalmente libres de CO₂ – que entonces no está presente más que en cantidades traza, por ejemplo a concentraciones inferiores a un 1-2 % en volumen) – y que consisten básicamente en aire pobre en oxígeno, debido a la oxidación de las partículas metálicas.

La puesta en práctica de un método de combustión en bucle químico requiere cantidades de óxidos metálicos importantes en contacto con el combustible. Estos óxidos metálicos por lo general están contenidos vienen partículas de mineral, vienen partículas que provienen de tratamientos industriales (residuos de la industria siderúrgica o minera, catalizadores de la industria química o de refinado de sustancias usadas). Del mismo modo se pueden usar materiales sintéticos tales como por ejemplo soportes de alúmina o sílice sobre soporte de alúmina sobre los que se depositarán metales que se pueden oxidar (por ejemplo, óxido de níquel). De un óxido metálico a otro, la cantidad de oxígeno teóricamente disponible varía considerablemente y se pueden esperar valores elevados de aproximadamente un 30 %. Sin embargo, dependiendo de los materiales, la capacidad máxima de oxígeno disponible realmente no supera por lo general más de un 20 % del oxígeno presente. La capacidad de estos materiales para ceder oxígeno no supera por lo tanto una cantidad global de unos tantos por ciento en peso de las partículas y varía considerablemente de un óxido a otro, por lo general de un 0,1 a un 10 %, y que a menudo entre un 0,3 y un 1 % en peso. Por lo tanto, la puesta en práctica en lecho fluidizado es particularmente ventajosa para realizar la combustión. De hecho, las partículas de óxidos finamente divididas circulan más fácilmente en los recipientes de reacción de combustión y de oxidación, y entre estos recipientes, si se les transmite a las partículas las propiedades de un fluido (fluidificación).

La combustión en bucle químico permite producir energía, en forma de vapor o de electricidad por ejemplo. El calor de combustión de la carga es similar al que se encuentra en la combustión clásica. Esto corresponde a la suma de los calores de combustión y de oxidación en el bucle químico. El reparto entre los calores de combustión y de oxidación depende en gran medida de los óxidos metálicos usados para realizar la combustión en bucle químico. En ciertos casos, la reacción exotérmica se reparte entre la oxidación y la reducción del metal. En otros casos, la oxidación es altamente exotérmica y la reducción es endotérmica. En todos los casos, la suma de los calores de oxidación y de reducción es igual al calor de combustión del combustible. El calor se extrae mediante intercambiadores colocados en el interior, en la pared o en el apéndice de los recipientes de combustión y / o de oxidación, en las líneas de los gases de combustión, o en las líneas de transferencia de óxidos metálicos.

La combustión de las cargas sólidas y de las cargas gaseosas se describe bien en la bibliografía. Se conoce el principio de la combustión de cargas líquidas (solicitud de patente FR 08/02.450). Sin embargo, con respecto a las cargas gaseosas y a las cargas sólidas, la combustión de líquido en bucle químico presenta especificidades importantes que se detallan a continuación.

Después del contacto entre la carga líquida y los óxidos metálicos, una parte de la carga se vaporiza, pero el coque se deposita sobre las partículas debido al craqueo térmico resultante de la exposición del combustible líquido a temperaturas muy elevadas. Cuanto más pesadas son las cargas más tenderán a formar cantidades de coque elevadas. Por lo tanto, en un gasóleo o un destilado al vacío, la cantidad de coque formada será del orden de un 1 a un 20 % de la carga inyectada. En un residuo atmosférico o en un residuo al vacío, la cantidad de coque formada varía de un 10 a un 80 %, en función de la naturaleza de la carga inyectada. Esta formación de coque depende de la naturaleza de las cargas (concentración de precursores de coque, que se puede determinar midiendo el contenido de asfaltenos o el contenido de carbono Conradson). También depende de las condiciones de puesta en contacto (temperatura, relación del flujo de hidrocarburo con respecto al flujo de óxido, diámetro de las gotitas, diámetro de

las partículas...). Después del contacto entre la carga y los óxidos metálicos, intervienen dos tipos de reacciones de combustión entre los hidrocarburos y los óxidos metálicos, la primera, más fácil, que resulta de un contacto entre el hidrocarburo gaseoso y las partículas de óxido, la segunda, más lenta, que resulta de la gasificación del coque depositado sobre las partículas en el gas de síntesis, que se quemará rápidamente con los óxidos metálicos.

5 Por lo tanto, es importante minimizar la formación de coque durante la inyección de la carga líquida con el fin de tener reacciones de combustión tan rápidas como sea posible.

10 Por otra parte, antes de la formación de coque inevitable, es importante asegurarse de que las partículas vuelven de nuevo a la zona de combustión y se mantienen en la misma durante un período de tiempo suficiente para eliminar todo el coque formado. A diferencia del caso en el que la carga es sólida, de hecho es imposible considerar una separación de partículas de óxido todavía en forma de coque de las partículas de las que nos ha formado coque. En una combustión de cargas sólidas, la diferencia de densidad, tamaño, o incluso de las propiedades magnéticas entre las partículas de carbón y las partículas de óxido es importante. En el caso de una carga líquida, las partículas en la zona de combustión son exclusivamente partículas de óxidos metálicos en forma de coque y partículas de óxidos metálicos que no se presentan en forma de coque, con propiedades muy similares.

15 Los documentos de patente WO2008/036902 y US 2005/175533 describen un método y un dispositivo de combustión en bucle químico de una carga de hidrocarburo líquido inyectada en forma atomizada. La carga atomizada vaporizada entra en contacto con las partículas de óxidos metálicos en el interior de la zona de combustión.

20 La presente invención permite superar todos los problemas de puesta en práctica de la combustión en bucle químico de las cargas líquidas mencionadas anteriormente.

25 Descripción de la invención

Resumen de la invención

30 La invención se refiere a algún método mejorado de combustión en bucle químico de al menos una carga de hidrocarburo líquido, en el que:

- 35 ○ la carga líquida se atomiza con un gas de atomización para introducirlo en una zona de transporte (2) de óxidos metálicos, corriente arriba de la zona de combustión (3), a través de medios de atomización (6) lo que permite formar gotitas de líquido finamente dispersadas en el gas de atomización ;
- la carga líquida se vaporiza en forma de gotitas en contacto con al menos una parte de los óxidos metálicos en la zona de transporte (2), eligiéndose las condiciones de funcionamiento en la zona de transporte (2) para que la velocidad superficial del gas después de la vaporización de la carga líquida sea superior a la velocidad de transporte de las partículas de óxidos metálicos ;
- 40 ○ el conjunto de los efluentes resultantes de la zona de transporte (2) se envía a una zona de combustión (3) permitiendo la reducción de los óxidos metálicos, comprendiendo dicha zona de combustión (3) al menos un lecho fluidizado en fase densa.

45 La zona de combustión en fase densa (3) se dimensiona de forma ventajosa de manera que la hidrodinámica de las partículas en el o los lecho(s) fluidizado(s) en fase densa corresponde al menos a dos reactores agitados perfectamente en serie o al menos a dos etapas de lecho fluidizado en serie.

50 Los medios de atomización (6) se colocan preferentemente en la pared del reactor de la zona de transporte (2) y se eligen para que formen un chorro dirigido hacia el centro de la zona de transporte (2).

El chorro tiene preferentemente la forme de un pincel que tiene un ángulo de abertura en el plano vertical comprendido entre 7 y 20°, y un ángulo de abertura en el plano horizontal comprendido entre 30 y 80°.

55 De manera preferente, las gotitas de carga líquida inyectadas tienen un diámetro de Sauter medio comprendido entre 0,5 y 2 veces el diámetro medio de las partículas. Las partículas de los óxidos metálicos pueden llegar a la zona de transporte (2) desde la zona de oxidación (1) a través de una línea (13), o por un reciclado de las partículas que provienen de la zona de combustión (3), o incluso en forma de una mezcla de óxidos metálicos reoxidados que provienen de la zona de oxidación (1) y óxidos metálicos que provienen de la zona de combustión (3).

60 En el o los lechos fluidizados en fase densa de la zona de combustión (3) se pueden incluso introducir óxidos metálicos que provienen directamente de la zona de oxidación (1), de manera que una fracción inferior o igual a un 50 % de la cantidad total de los óxidos metálicos que circulan entre la zona de oxidación (1) y la zona de combustión (3) participa en la vaporización de la carga líquida en la zona de transporte (2).

65 En un modo de realización del método de acuerdo con la invención, el gas y las partículas que provienen de la zona de transporte (2) se introducen de forma conjunta en la base de al menos un lecho fluidizado de la zona de

combustión (3) equipando la parte superior de la zona de transporte (2) con medios de dispersión en dicho lecho fluidizado.

5 En otro modo de realización del método de acuerdo con la invención, el gas y las partículas se separan a la salida de la zona de transporte (2), bien para introducir de forma separada en la zona de combustión (3) el gas exento de la mayor parte de óxidos metálicos y el óxido metálico exento de la mayor parte del gas, o bien para introducir en la zona de combustión (3) el óxido metálico exento de la mayor parte del gas, y evacuar la fase gaseosa fuera de la zona de combustión (3).

10 Preferentemente, la carga líquida está formada por fracciones de hidrocarburos, solos o en mezcla, en los que menos de un 10 % tiene un punto de ebullición inferior a 340 °C.

15 De manera preferente, al menos un lecho fluidizado en fase densa de la zona de combustión (3) está equipado con medios (25) que permiten el flujo en etapas de las partículas de óxido metálico.

20 En un modo de realización, la zona de combustión (3) comprende al menos dos reactores (3a) y (3b) en lechos fluidizados en fase densa, colocados el uno por encima del otro, coincidiendo las paredes exteriores de estos dos reactores, con el fin de prolongar por continuidad la fase densa del reactor (3a) en la fase densa fluidizada del reactor (3b).

Del mismo modo, la invención se refiere a un dispositivo de combustión en bucle químico de al menos una carga de hidrocarburo líquido que comprende:

25 - una zona de transporte (2) de óxidos metálicos ligeramente alargada y ligeramente vertical que comprende:

30 ■ medios de inyección de la carga líquida que comprenden medios de mezcla de la carga líquida con un gas de atomización y medios de atomización (6) de la carga líquida colocados en la periferia de dicha zona de transporte;
 ■ medios de alimentación de al menos una parte de los óxidos metálicos ;

- una zona de combustión (3) de la carga atomizada por reducción de óxidos metálicos que comprende al menos un lecho fluidizado en fase densa, estando colocada la zona de transporte (2) corriente arriba de dicha zona de combustión (3).

35 Preferentemente, la zona de combustión (3) comprende un número de lechos fluidizados en fase densa, en uno o varios reactores de combustión, superior a dos.

Los medios de alimentación de óxidos metálicos pueden comprender una línea (13) de transporte desde la zona de oxidación (1), y/o una línea de reciclado de las partículas que provienen de la zona de combustión (3).

40 La zona de transporte (2) puede comprender en la salida medios de dispersión del gas y de las partículas sólidas en la zona de combustión (3).

45 La zona de transporte (2) puede comprender en la salida medios de separación del gas y de las partículas sólidas.

El método de acuerdo con la invención se puede usar para la captación de CO₂. Preferentemente, el índice de captación S del CO₂ es superior a un 90 %.

50 El método de acuerdo con la invención se puede usar para la producción de energía.

Descripción detallada de la invención

55 El objeto de la invención es proponer un colocación de zonas de reacción apropiada para la combustión de líquido por el bucle químico, permitiendo una inyección controlada y óptima del líquido en contacto con los óxidos metálicos y un control del tiempo de permanencia de las partículas en la zona de combustión. Esto permite realizar la parte fundamental de la combustión del coque depositado en las partículas en el reactor de combustión y por tanto tener, en los efluentes gaseosos del reactor de oxidación, un máximo de un 10 %, preferentemente de un 5 o un 2 %, incluso menos, del CO₂ resultante de la combustión de la carga introducida líquida en el método de combustión en bucle químico. Por lo tanto, el índice de captación S de CO₂ (definida como la relación entre el CO₂ emitido en los gases de combustión de la zona de combustión por reducción del óxido metálico con respecto a las emisiones totales de CO₂ del método) es preferentemente superior a un 90 %.

65 De hecho, en los gases de combustión de la zona de combustión por reducción del óxido metálico, el CO₂ está fuertemente concentrado y es posible transportarlo hacia zonas de almacenamiento. Por el contrario, los gases de combustión de la zona de oxidación no contienen más que cantidades bajas de CO₂ diluidas en el nitrógeno del aire, lo que hace que las posibilidades de almacenamiento de CO₂ no sean ventajosas.

En el método en bucle químico de acuerdo con la invención, la vaporización de la carga líquida se realiza por contacto del óxido metálico caliente que proviene del reactor de oxidación o que ya se ha dejado en contacto con los hidrocarburos. El control de las condiciones de vaporización de la carga líquida para minimizar la formación de coque se asegura por la inyección de la carga líquida finamente atomizada, preferentemente en forma de gotitas de cuyo tamaño es aproximadamente el tamaño de las partículas de los óxidos metálicos.

Las gotitas se inyectan en una zona de transporte de óxidos metálicos, con el fin de que la renovación de las partículas en contacto con las gotitas de carga líquida se asegure por un movimiento controlado de circulación. Se debe subrayar que la inyección de las gotitas en un lecho fluidizado denso, en el que la velocidad de fluidización de las partículas es inferior a la velocidad de transporte de las partículas y en el que la circulación de los sólidos depende intrínsecamente de la calidad de la fluidización y de la geometría del reactor, en este sentido, no es satisfactoria. Por lo tanto, es preferente inyectar las gotitas en un conducto en el que se transportan las partículas, dependiendo entonces la renovación de las partículas en contacto con las gotitas únicamente del equilibrio de la presión en los límites de la línea de transporte, que se puede ajustar durante el dimensionamiento de la instalación, o durante el funcionamiento ajustando la diferencia de presión entre los elementos del bucle de circulación, actuando en la abertura o en el cierre de las válvulas de circulación de sólido, o ajustando los rendimientos del caudal de fluidización. Para este fin, en el método de acuerdo con la invención, la zona de transporte por lo general es ligeramente alargada y es preferentemente vertical. Las condiciones de funcionamiento en los límites de esta zona de transporte (caudales, presión...) se eligen con el fin de que la velocidad superficial del gas después de la vaporización de la carga líquida sea superior a la velocidad de transporte de las partículas. Por "velocidad superficial del gas después de la vaporización de la carga líquida" se entiende el caudal de la fase gaseosa, formado por gases que provienen de la carga líquida y por gases auxiliares destinados a fluidizar el catalizador y para atomizar la carga líquida, basándose en la sección del reactor de la zona de transporte.

La relación de masas entre el caudal de óxidos metálicos y el caudal de líquido está comprendido por lo general entre 2 y 100, comprendido preferentemente entre 5 y 30, por un lado para proporcionar una energía suficiente a las gotitas por contacto con las partículas, por otro lado para maximizar el aire interfacial de las partículas que condicionará los intercambios térmicos y el depósito de coque sobre cada partícula, y para asegurar a continuación la vaporización y la reacción de la fracción de la carga líquida en transporte de las partículas gracias a la transferencia de cantidad de movimiento de la fase gaseosa (formada por gases que provienen de la carga líquida y gases auxiliares destinados a fluidizar el catalizador y para atomizar la carga líquida) hacia las partículas. Las gotitas se inyectan preferentemente en la periferia del reactor o las partículas se transportan, gracias a un número importante de medios de atomización colocados alrededor del reactor que forman un chorro dirigido hacia el centro del reactor.

Preferentemente, el chorro formado por cada atomizador tendrá la forma de un pincel, permitiendo la abertura del chorro cubrir un máximo de sección del reactor, con el fin de producir una cortina de gotitas que deberá ser atravesada por la circulación de catalizador.

Preferentemente, el ángulo de abertura del pincel proyectado en el plano horizontal está comprendido entre 30 y 80°.

Preferentemente, el ángulo de abertura del pincel en el plano vertical está comprendido entre 7 y 20° con el fin de limitar el espesor del chorro formado.

El chorro de gotitas está formado por gotitas en suspensión en un gas (preferentemente de vapor de agua, o una mezcla de vapor de agua-CO₂, o los gases de combustión reciclados) que sirve al menos en parte para atomizar las gotitas.

La relación de masa de gas inyectado con las gotitas está comprendida de forma ventajosa entre un 1 y un 15 % en peso, preferentemente de un 3 a un 8 % en peso.

Las gotitas y el gas inyectado con las gotitas forman un chorro que por lo general desembocan en la zona de transporte a una velocidad superficial media comprendida entre 10 y 150 m/s, comprendida preferentemente entre 30 y 100 m/s. Es importante inyectar la suspensión de gas-gotitas en la zona de transporte a una velocidad elevada con el fin de penetrar en el flujo de partículas.

Los medios de atomización que permiten formar gotitas de tamaño pequeño sobre caudales importantes de líquido en presencia de gas son bien conocidos por el experto en la materia. por ejemplo, se pueden usar inyectores de tipo venturi, en los que la atomización del líquido se realiza en presencia de gas mediante el paso en una restricción, a continuación, la suspensión fluye en una divergencia antes de su conformación en una boquilla. Del mismo modo se puede usar un inyector de tipo impacto, en el que se encuentra un objetivo al que llega el líquido a la velocidad y se cizalla con una corriente gaseosa antes de su transporte hacia una boquilla de conformación del chorro. Del mismo modo se pueden considerar sistemas más complejos que ya se han descrito en la literatura. Estos inyectores permiten formar, sobre caudales unitarios importantes (hasta 30-60 m³/h de líquido), gotitas cuyo tamaño es de

aproximadamente 100 micrómetros o inferior con caudales de las que varían de un 3 a un 8 % en peso del líquido siempre limitando la disipación de energía a pérdidas de cargas inferiores a 1000-1500 kPa.

5 De forma ventajosa, la reacción de combustión con puesta en práctica del bucle químico se realiza con las partículas de óxidos metálicos cuyo diámetro medio (diámetro de Sauter) está comprendido entre 50 y 300 micrómetros, teniendo las gotitas de carga líquida inyectadas un diámetro de Sauter medio comprendido entre 0,5 y 2 veces el diámetro medio de las partículas, preferentemente comprendido entre 0,8 y 1,2 veces el diámetro medio de las partículas.

10 Las partículas de los óxidos metálicos que circulan en la zona de transporte se transportan, antes del contacto con la carga líquida, en circulación densa (en ausencia de gas resultante de la vaporización y de la reacción).

15 Antes de la puesta en contacto con las gotitas, el índice de vacío de la suspensión de las partículas de óxidos metálicos está comprendido de forma ventajosa entre 0,5 y 0,9, preferentemente de aproximadamente 0,7 a 0,9 partes en volumen. La velocidad de transporte de la suspensión de las partículas antes del contacto con la carga líquida está comprendida de forma ventajosa entre 0,3 y 5 m/s, preferentemente de aproximadamente 0,6 a 2 m/s. En estas condiciones, las partículas circulan de manera que lo suficientemente densa en la zona de transporte, lo que permite dispersar bien el calor transmitido por las partículas a las gotitas y repartir uniformemente el coque que resulta del contacto entre el líquido y las partículas sobre todas las partículas que circulan en la zona de transporte.

20 Después de la vaporización de una gran parte de los hidrocarburos inyectados en contacto con las partículas, la velocidad superficial del gas en la zona de transporte aumenta, lo que permite el transporte de óxidos metálicos minimizando la disipación de energía en forma de pérdida de carga. De hecho, la expansión de volumen de la fase gaseosa provoca una dilución de las partículas y su aceleración, lo que acentúa aún más la dilución. La combustión de los hidrocarburos vaporizados, la calefacción del coque de las fracciones no vaporizadas y las reacciones de

25 gasificación del coque formado se inician en la zona de transporte. Esta zona toma preferentemente la forma de un reactor ligeramente alargado. Con el fin de optimizar el contacto entre el líquido y los óxidos metálicos, si fuera posible se limita al diámetro del reactor de transporte a un diámetro comprendido entre 2 y 3 metros. La altura del reactor depende del equilibrio de presión de la unidad y está comprendido de forma razonable entre 5 y 50 metros, preferentemente entre 10 y 30 metros. Los flujos de masas de las partículas transportadas en la zona de transporte

30 están comprendidos entre 50 y 1500 kg/s/m², comprendidos preferentemente entre 300 y 1000 kg/s/m² y la velocidad del gas en la parte superior de la zona de transporte no supera por lo general los 30 m/s, para limitar la pérdida de carga en la zona de transporte. La velocidad del gas resulta de la vaporización de una parte de la carga de hidrocarburo que se craquea. Se puede controlar de forma ventajosa mediante la adición de un gas de transporte corriente abajo del dispositivo de inyección de la carga (por ejemplo, gases de combustión).

35 Sin embargo, el tiempo de permanencia de las partículas y el gas en la zona de transporte por lo general es demasiado débil para considerar una combustión total del hidrocarburo inyectado, lo que además necesita cantidades de óxidos metálicos muy importantes. De hecho, las velocidades de transporte de gas en la zona de transporte varían de forma razonable entre 2 y 30 m/s, circulando las partículas como media dos o tres veces más

40 lentamente que el gas. En estas condiciones, el tiempo de permanencia del gas y de las partículas en el reactor de transporte es inferior a un minuto, lo que puede ser demasiado rápido para considerar la realización de la totalidad de la combustión de los hidrocarburos, y en particular del coque depositado en las partículas.

45 En función de las condiciones de puesta en práctica, para acabar la combustión de los hidrocarburos que se han vaporizado y del coque, es necesario prolongar el tiempo de contacto entre los óxidos metálicos y los hidrocarburos. Esto se realiza de forma ventajosa en la zona de combustión por medio de uno o varios lechos fluidizados en fase densa, en el que la velocidad superficial del gas está comprendida generalmente entre la velocidad mínima de fluidización de las partículas y la velocidad que limita el régimen de transporte. En la práctica, para el tipo de partículas usadas y la granulometría considerada, la velocidad superficial del gas está comprendida de forma

50 ventajosa entre 0,05 y 2 m/s, comprendida preferentemente entre 0,1 y 1 m/s. El índice de vacío del lecho fluidizado es de forma ventajosa de aproximadamente 0,4 a 0,8 en la fase densa, está comprendido preferentemente entre 0,5 y 0,7 partes en volumen. La altura de la fase densa del lecho fluidizado se determina de forma ventajosa en función del tiempo de permanencia de las partículas en la fase densa con el fin de dejar un tiempo suficiente al avance de la combustión del coque depositado en las partículas. Por lo tanto, el tiempo de permanencia global de las partículas

55 en la zona de transporte y en el (los) lecho(s) fluidizado(s) de la zona de combustión corriente abajo de la zona de transporte está comprendido a menudo entre 1 y 15 minutos, comprendido preferentemente entre 1 y 5 minutos, en función de la reactividad del óxido metálico usado para realizar la combustión por bucle químico.

60 La zona de transporte (2) que permite el contacto entre la carga líquida y las partículas de óxido metálico, que toma de forma ventajosa la forma de un reactor ligeramente alargado, desemboca preferentemente en el primer lecho fluidizado en fase densa de la zona de combustión (3). Son posibles numerosas disposiciones.

65 Por lo tanto, es posible introducir el gas y las partículas en conjunto en la base del lecho fluidizado de la zona de combustión (3) equipando la parte superior de la zona de transporte (2) con medios que permitan su dispersión en el lecho fluidizado bien conocidos por el experto en la materia (aberturas laterales en las paredes del reactor, ampliación y placa de orificio para cerrar la parte superior del reactor de transporte, la distribución del gas y de las

partículas en la fase densa del lecho fluidizado se realizan gracias a un dimensionamiento optimizado de los orificios de la placa de orificio...).

5 Del mismo modo es posible terminar la zona de transporte (2) con un separador de partículas de gas e introducir de forma separada en la zona de combustión en lecho fluidizado en fase densa (3) el gas exento de la mayor parte de óxidos metálicos y el óxido metálico exento de la mayor parte del gas.

10 En una variante, también se puede considerar terminar la zona de transporte (2) con un separador de partículas de gas e introducir de forma separada en la zona de combustión en lecho fluidizado en fase densa el óxido metálico exento de la mayor parte del gas y evacuar la fase gaseosa de la zona de reacción haciendo una derivación de la zona en lecho fluidizado en fase densa (3). En estas condiciones, sin embargo, la fase gaseosa que sale de la zona de transporte por lo general se quemará de forma incompleta y contendrá proporciones importantes de CO, H₂ o hidrocarburos sin quemar en función de las condiciones de funcionamiento y en particular del caudal de óxido metálico que circula en la zona de transporte.

15 Con el fin de terminar las reacciones de combustión, se introducen, de forma ventajosa en la zona de combustión (3) que comprende al menos un lecho fluidizado en fase densa, óxidos metálicos que provienen directamente de la zona de oxidación (1).

20 De hecho, la cantidad de óxidos metálicos necesaria para un buen contacto con la carga líquida no se corresponde con la mayoría de los casos (esto depende de la naturaleza de los óxidos metálicos usados y de su capacidad de transferencia de oxígeno) a la cantidad desde que métrica necesaria para realizar la reacción o para asegurar el equilibrio térmico del bucle químico. La cantidad de partículas de óxidos metálicos necesaria para asegurar un buen contacto con la carga líquida y asegurar la estequiometría de combustión en la zona de transporte (2) corresponde por lo general a menos de un 50 % del caudal de óxidos metálicos que circulan entre la zona de oxidación (1) y la zona de combustión o de reducción (3).

30 Por lo tanto, de forma preferente, una fracción que corresponde de un 50 a un 95 % de la cantidad total de óxidos metálicos que circulan entre la zona de oxidación (1) y la zona de combustión (3) se introducen por lo tanto directamente en el lecho fluidizado en fase densa de la zona de combustión (3) que proviene de la zona de oxidación (1), en función del transportador de oxígeno elegido, tendiendo esta proporción hacia proporciones más bajas cuando aumenta la capacidad de transporte de oxígeno.

35 Otro aspecto esencial de la invención se refiere al control del tiempo de permanencia de las partículas en la zona de combustión (3), que se realiza por medio de uno o varios lechos fluidizados en fase densa. El lecho fluidizado en fase densa es un interruptor en el que la mezcla axial de las partículas es muy intensa. En una primera aproximación, se puede suponer incluso que el flujo de las partículas está perfectamente mezclado. En un reactor perfectamente mezclado, la concentración de coque de las partículas que salen del reactor es igual a la concentración media de las partículas en el interior del reactor.

40 O, para optimizar de la mejor forma este reactor y minimizar el volumen de reacción necesario, se puede desear tener un flujo que se aproxime al flujo pistón, lo que permite tener un tiempo de permanencia de las partículas homogéneo y una distribución del tiempo de permanencia próximo alrededor del tiempo necesario para realizar la reacción de combustión minimizando (3) el volumen de reacción.

45 Permaneciendo con un lecho fluidizado clásico, se arrastrará necesariamente a la salida del reactor de combustión de las partículas con las que se ha formado coque hacia el reactor de aire, lo que impediría la captación del CO₂. De hecho, las partículas con las que se ha formado coque arrastradas se quemarían al contacto con el aire lo que induciría emisiones de CO₂ importantes en los afluentes del reactor de oxidación y sería perjudicial para la eficacia de la captación del CO₂ de la instalación de bucle químico.

50 Se sabe que poniendo en serie varios reactores perfectamente agitados, una aproximación al flujo pistón. La figura 1 muestra el efecto del número m de reactores perfectamente agitados en serie, en forma de una función acumulativa de distribución de los tiempos de permanencia en un reactor formado por m reactores perfectamente agitados en serie en función de la constante de tiempo adimensional $\tau = \text{Volumen/caudal}$.

60 Con el fin de mantener un índice de captación S de CO₂ global óptimo (en particular, superior a un 90, incluso superior a un 95 %) en el método de combustión por bucle químico siempre manteniendo tamaños de reactores razonables, los inventores han encontrado que era ventajoso poner en práctica una zona de combustión (3) en lecho fluidizado en fase densa que presenta características hidrodinámicas que corresponden al menos dos reactores perfectamente agitados en serie o al menos dos lechos fluidizados en fase densa en serie. Por ejemplo, se puede poner en práctica una hidrodinámica de las partículas en el lecho fluidizado similar a la que se tendría con tres reactores perfectamente agitados en serie. En estas condiciones, menos de un 1 % de las partículas permanecen en el reactor durante 15 % del tiempo de permanencia en medio definido por el volumen de fase densa en lecho fluidizado y dividido por el caudal total de partículas que circulan en el reactor, permaneciendo un 5 % de las partículas menos de 0,27 veces este tiempo de permanencia medio, permaneciendo un 20 % de las partículas

menos de 0,57 veces este tiempo de permanencia medio, definiéndose el tiempo de permanencia medio como el tiempo necesario para realizar una combustión total en un reactor en flujo pistón. En términos de rendimientos, se puede estimar que, estas condiciones, se podría realizar la combustión de un 82 % del coque en un reactor disponiendo de la misma cantidad de partículas que la de un reactor o el flujo de las partículas es perfectamente pistón en el que se tendría entonces un 90 % de la combustión del coque. En el mismo reactor, con un inventario de partículas idéntico, pero con una hidrodinámica de las partículas en el lecho fluidizado que corresponde a dos reactores perfectamente agitados en serie, la combustión del coque es de aproximadamente un 78 %. En el mismo reactor con un inventario de partículas idéntico, pero con una hidrodinámica de las partículas en el lecho fluidizado que corresponde a un solo reactor perfectamente agitado en serie, no se realizaría más que un 69 % de la combustión del coque depositado sobre las partículas. La cantidad de coque arrastrado hacia la zona de oxidación (1) disminuye por lo tanto en función de la naturaleza de la hidrodinámica de las partículas en este reactor.

Suponiendo que el coque depositado sobre las partículas representa un 45 % de la carga de hidrocarburo y dado que las fracciones vaporizadas se queman más rápidamente que el coque, se puede deducir que el CO₂ emitido en la zona de oxidación representa un 14 % del CO₂ emitido por la instalación global si se pone en práctica un reactor perfectamente agitado en la zona de combustión en fase densa (3) consecutivo a la zona de transporte (2), mientras que este valor desciende a menos de un 10 % si se pone en práctica en la zona de combustión en fase densa (3) una hidrodinámica de las partículas que corresponde a más de N = 2 reactores perfectamente agitados en serie. Este valor disminuye aproximadamente un 8 % si se pone en práctica en la zona de combustión en fase densa (3) una hidrodinámica de las partículas que corresponde a más de N = 3 reactores perfectamente agitados en serie. Cuanto más se aproxima la hidrodinámica de las partículas en la fase densa al flujo pistón en la zona de lecho fluidizado en fase densa, mejores la eficacia de captación de CO₂ de la instalación.

Listado de figuras

La figura 1 representa la distribución de los tiempos de permanencia en un reactor formado por m reactores perfectamente agitados en serie en función de la constante de tiempo adimensional $\tau = \text{Volumen/caudal}$.

Las figuras 2, 3, 4 describen esquemas de métodos que permiten la puesta en práctica de diferentes modos de realización de la invención. La figura 2 ilustra el ejemplo 2. La figura 3 se refiere a los ejemplos 3 y 4.

Figura 2:

La combustión se realiza en las zonas de reducción de óxidos metálicos: zona de transporte (2) y zona de combustión (3). La carga líquida introducida por la línea (4) se mezcla con un gas de atomización introducido por la línea (5) y la mezcla se introduce en la zona de transporte (2), que es un reactor de forma ligeramente alargada, a través de medios de atomización (6) que permitan formar gólicas de líquido finas dispersas en el gas de atomización. Son posibles varios puntos de inyección. Los medios de atomización (6) se reparten en la pared del reactor de la zona de transporte (2), ligeramente en la parte inferior del mismo. La zona de transporte (2) desemboca en la zona de combustión en lecho fluidizado en fase densa (3) en la que se dispersan la fase gaseosa y la fase sólida. El conjunto de los efluentes gaseosos entra en la zona de combustión en lecho fluidizado en fase densa (3) y sale por la línea (11). A continuación, la fase gaseosa está formada básicamente por CO₂ o por (CO, H₂) en función de las condiciones estequiométricas y de reacción impuestas, del vapor de agua y de los óxidos de azufre y de nitrógeno... Un gas de fluidización se introduce por una línea (8) en la base de la zona de combustión en fase densa (3) y permite una fluidización homogénea en toda la sección. Este gas de fluidización puede ser de forma ventajosa: vapor de agua, una fracción de los efluentes gaseosos que provienen de la línea (11) o una mezcla de vapor de agua y de fracciones de efluentes que provienen de la línea (11). Con el fin de limitar el arrastre de partículas corriente abajo, se colocan ciclones u otros medios de renovación bien conocidos por el experto en la materia en el interior de la zona de combustión en fase densa (3) o a la salida de la misma en el conducto (11).

Los óxidos metálicos se evacúan hacia la zona de oxidación (1) a través de una o varias líneas de transporte (14) que trasvasan el sólido del lecho fluidizado de la zona de combustión (3) o partes de retorno de los ciclones que aseguran la eliminación de polvo de los efluentes gaseosos de la zona de combustión (3).

En la zona de oxidación (1), el óxido metálico reducido por la combustión de la carga líquida se oxida de nuevo en contacto con el aire introducido por una línea (9) en un reactor fluidizado que funciona bien en fase densa bien en lecho en circulación. Los efluentes gaseosos que contienen básicamente el aire empobrecido en oxígeno salen de la zona de oxidación (1) por su parte superior por la línea (10), después de la eliminación del polvo por la puesta en práctica de medios conocidos por el experto en la materia. La zona de oxidación (1) puede estar formada por un lecho fluidizado en circulación (velocidad superficial del gas superior a la velocidad de transporte de las partículas) o por un lecho fluidizado en fase densa (velocidad superficial del gas inferior a la velocidad de transporte de las partículas superior a la velocidad mínima de fluidización). En el caso de un lecho fluidizado en circulación, una parte del óxido que circula en la zona de oxidación (1) se puede reciclar a la salida del reactor hacia la base de la zona de oxidación (1) en la proximidad de medios de introducción de aire después de la separación previa con medios de separación tales como los ciclones.

El óxido metálico, una vez que se oxida de nuevo, se envía a continuación para realizar la combustión en parte hacia la zona de transporte (2) a través de una o varias líneas de transporte (13) que desembocan en la zona de transporte (2) corriente arriba de los medios (6) que permiten la atomización de la carga. Un gas (7) de fluidización (por ejemplo vapor) se introduce en la zona (2) corriente arriba de las líneas de transporte (13) para asegurar la fluidización corriente arriba del contacto con la carga líquida. El resto del óxido metálico se envía directamente a la zona de combustión en fase densa (3) a través de la línea de transporte (12) que cortocircuita la zona de transporte (2).

El óxido metálico que participa en la reacción de combustión en la zona de transporte (2) en este ejemplo proviene de la zona de oxidación (1) a través de la línea (13). Del mismo modo se puede considerar la alimentación de la zona de transporte (2) de óxido metálico mediante un reciclado de las partículas que provienen de la zona de combustión en fase densa (3) o mediante una mezcla de óxidos metálicos oxidados de nuevo que provienen de la zona de oxidación (1) y óxidos metálicos que provienen de la zona de combustión (3).

Figura 3: La figura 3 describe otro modo de puesta en práctica de la invención, en el que la zona de combustión (3) comprende tres reactores en lecho fluidizado en fase densa en serie (3a), (3b) y (3c).

La combustión en bucle químico se realiza por reducción de óxidos metálicos en los reactores (2) y (3a, 3b y 3c).

La carga líquida introducida por la línea (4) se mezcla con un gas de atomización introducido por la línea (5) y la mezcla se introduce en la zona de transporte (2), que es un reactor de forma ligeramente alargada, a través de medios de atomización (6) que permite formar gotitas de líquido finas dispersas en el gas de atomización. Son posibles varios puntos de inyección. Los medios de atomización (6) se reparten en la pared del reactor de la zona de transporte (2), ligeramente en la parte inferior del mismo. La zona de transporte (2) desemboca en el reactor (3a) de la zona de combustión en lecho fluidizado en fase densa en el que se dispersan la fase gaseosa y la fase sólida. El conjunto de los efluentes gaseosos entra en el reactor (3a) de la zona de combustión en lecho fluidizado en fase densa y salen por la línea (17). La fase gaseosa está formada entonces básicamente por CO_2 o por (CO , H_2) en función de las condiciones estequiométricas y de reacción impuestas, del vapor de agua y de los óxidos de azufre y de nitrógeno... Un gas de fluidización se introduce por una línea (8) en la base de la zona de combustión en fase densa, en el reactor (3a), y permite una fluidización homogénea sobre toda la sección. Este gas de fluidización puede ser de forma ventajosa: vapor de agua, una fracción de los efluentes gaseosos que provienen de la línea (17) o una mezcla de vapor de agua y de fracciones de efluentes que provienen de la línea (17). Con el fin de limitar el arrastre de partículas corriente abajo, se colocan ciclones u otros medios de eliminación de polvo bien conocidos por el experto en la materia en el interior de la zona de combustión en fase densa (3a) o en la salida de la misma sobre el conducto (17).

Los óxidos metálicos se evacúan hacia dos reactores (3b) y (3c), fluidizados independientemente con gases que llegan por las líneas (15) y (16), en las que las partículas se fluidifican en fase densa (a una velocidad inferior a la velocidad de transporte de las partículas). En estos reactores, se realiza el final de la combustión del coque depositado en las partículas. Los efluentes gaseosos de combustión que salen de los reactores fluidizados en fase densa (3b) y (3c) respectivamente por las líneas (18) y (19), formadas básicamente por CO_2 o por (CO , H_2) en función de las condiciones estequiométricas y de reacción impuestas, del vapor de agua y de los óxidos de azufre y de nitrógeno. Los gases de fluidización introducidos por las líneas (15) y (16) en la base de los reactores (3b) y (3c) permiten la fluidización homogénea sobre toda la sección. Este gas de fluidización puede ser de forma ventajosa bien vapor de agua, una fracción de los efluentes gaseosos que provienen de las líneas (17), (18) o (19) o una mezcla de vapor de agua y de fracciones de efluentes que provienen de las líneas (17), (18) o (19). Con el fin de limitar el arrastre de partículas corriente abajo, se colocan ciclones u otros medios de eliminación de polvo bien conocidos por el experto en la materia en el interior de los reactores (3b) y (3c) o la salida de los mismos en los conductos de las líneas (18) y (19).

El óxido metálico sobre el que la parte fundamental del coque depositado se quemó mediante el paso sucesivo en los reactores (2), (3a), (3b) y (3c) se evacua a continuación hacia la zona de oxidación (1) a través de una o varias líneas de transporte que trasvasan el sólido del lecho fluidizado del reactor (3c) o partes de retorno de los ciclones que aseguran la eliminación de polvo de los efluentes gaseosos que provienen del reactor (3c).

En la zona de oxidación (1), el óxido metálico reducido por la combustión de la carga líquida se oxida de nuevo en contacto con el aire introducido en un reactor fluidizado que funciona bien en fase densa, bien en lecho en circulación. Los efluentes gaseosos que contienen básicamente el aire empobrecido en oxígeno salen de la zona de oxidación (1) en su parte superior, después de haber eliminado el polvo por la puesta en práctica de medios conocidos por el experto en la materia. La zona de oxidación (1) puede estar formada por un lecho fluidizado en circulación (velocidad superficial del gas superior a la velocidad de transporte de las partículas) o de un lecho fluidizado en fase densa (velocidad superficial del gas inferior a la velocidad de transporte de las partículas y superior a la velocidad mínima de fluidización). En el caso de un lecho fluidizado en circulación, una parte del óxido en circulación en la zona de oxidación (1) se puede reciclar en la salida del reactor hacia la parte baja de la zona de oxidación (1), en la proximidad de medios de introducción de aire después de su separación de forma previa con medios de separación tales como ciclones.

El óxido metálico oxidado de nuevo se envía a continuación para realizar la combustión en parte hacia la zona de transporte (2) a través de una o varias líneas de transporte (13) que desembocan en la zona de transporte (2) corriente arriba de los medios (6) que permiten la atomización de la carga. Un gas de fluidización (por ejemplo vapor) se introduce por una línea (7) corriente arriba de las líneas de transporte (13) para asegurar la fluidización corriente arriba del contacto con la carga líquida. El resto del óxido metálico se envía directamente a la zona de combustión en fase densa (3) a través de las líneas de transporte (14), (23) y (24) y hace una derivación de la zona de transporte (2). El reparto de los caudales de óxido entre las líneas (13), (14), (23) y (24) se repartirá de forma ventajosa en función del reparto de la combustión en cada una de las zonas que tienen como objetivo minimizar el caudal de óxido metálico que circula en las zonas (3a), a continuación (3b) a continuación (3c). Del mismo modo es posible inyectar el conjunto del óxido metálico a través de la línea (13), a través de la línea (13) y la línea (14) o a través de las líneas (13), (14) y (23). El óxido metálico que participan la reacción de combustión en la zona de transporte (2) provienen en este ejemplo de la zona de oxidación a través de la línea (13). Del mismo modo se puede considerar la alimentación de la zona de transporte (2) de óxido metálico mediante un reciclado de las partículas que provienen de las zonas (3a,3b o 3c) de combustión en fase densa o mediante una mezcla de óxidos metálicos oxidados de nuevo que provienen de la zona (1) y óxidos metálicos que provienen de las zonas (3a, 3b o 3c).

Figura 4:

La figura 4 describe un tercer modo de puesta en práctica de invención, en el que la zona de combustión (3) comprende dos reactores en lecho fluidizado en fase densa en serie (3a) y (3b), el reactor (3b) está equipado de partes internas (25) que permiten el flujo en etapas de las partículas de óxido metálico.

La combustión en bucle químico se realiza por reducción de óxidos metálicos en los reactores (2) y (3a, 3b).

La carga líquida introducida por la línea (4) se mezcla con un gas de atomización introducido por la línea (5) y la mezcla se introduce en la zona de transporte (2), que es un reactor de forma ligeramente alargada, a través de medios de atomización (6) que permite formar gotitas de líquido finas dispersas en el gas de atomización. Son posibles varios puntos de inyección. Los medios de atomización (6) se reparten en la pared del reactor de la zona de transporte (2), ligeramente en la parte inferior del mismo. La zona de transporte (2) desemboca en el reactor (3a) de la zona de combustión en lecho fluidizado en fase densa en el que se dispersan la fase gaseosa y la fase sólida. El conjunto de los efluentes gaseosos entra en el reactor (3a) de la zona de combustión en lecho fluidizado en fase densa y salen por la línea (17). La fase gaseosa transformada entonces básicamente por CO_2 o por (CO , H_2) en función de las condiciones estequiométricas y de reacción impuestas, del vapor de agua y de los óxidos de azufre y de nitrógeno... Un gas de fluidización se introduce por una línea (8) en la base de la zona de combustión en fase densa, en el reactor (3a), y permite una fluidización homogénea sobre toda la sección. Este gas de fluidización puede ser de forma ventajosa: vapor de agua, una fracción de los efluentes gaseosos que provienen de la línea (17) o una mezcla de vapor de agua y de fracciones de efluentes que provienen de la línea (17). Con el fin de limitar el arrastre de partículas corriente abajo, se colocan ciclones u otros medios de eliminación de polvo bien conocidos por el experto en la materia en el interior de la zona de combustión en fase densa (3a) o en la salida de la misma sobre el conducto (17).

Los óxidos metálicos se evacuan hacia un reactor (3b), en el que las partículas se fluidifican en fase densa mediante un gas que llega por la línea (15), a una velocidad inferior a la velocidad de transporte de las partículas. En este reactor, se realiza el final de la combustión del coque depositado en las partículas. Los efluentes gaseosos de combustión salen del reactor fluidificado en fase densa (3b) por la línea (18), formados básicamente por CO_2 o por (CO , H_2) en función de las condiciones estequiométricas y de reacción impuestas, del vapor de agua y de los óxidos de azufre y de nitrógeno. El gas de fluidización (15) introducido en la base del reactor (3b) permite la fluidización homogénea sobre toda la sección. Este gas de fluidización fue de esta reforma ventajosa bien como vapor de agua, una fracción de los efluentes gaseosos que provienen de las líneas (17) o (18) o una mezcla de vapor de agua y de fracciones de efluentes que provienen de las líneas (17) o (18). Con el fin de limitar el arrastre de partículas corriente abajo, se colocan ciclones u otros medios de eliminación de polvo bien conocidos por el experto en la materia en el interior del reactor (3b) o a la salida del mismo sobre el conducto de la línea (18).

El lecho fluidizado en fase densa contenido en el reactor (3b) está equipado con partes internas que constituyen los medios (25) que permiten el flujo en etapas de las partículas de óxido metálico. Estos medios son, por ejemplo, placas perforadas, rellenos estructurados, o conjuntos de barras, deflectores o espigas colocadas sucesivamente de acuerdo con planos ligeramente horizontales. El óxido metálico se introduce en el reactor (3b) por encima de la fila de elementos internos más elevada en el reactor (3b) y se retira por debajo de la fila de elementos internos más baja en el reactor (3b). Gracias a los medios (25), el flujo de óxidos metálicos se modifica y se puede realizar una contracorriente entre el gas que asciende y el óxido metálico que desciende, aproximándose el flujo del óxido metálico en el reactor (3b) al flujo que se puede observar en varios reactores perfectamente agitados sucesivos.

El óxido metálico sobre el que se ha quemado básicamente el coque depositado mediante el paso sucesivo en los reactores (2), (3a) y (3b) se evacua a continuación hacia la zona de oxidación (1) a través de una o varias líneas de

transporte (22) que trasvasan el sólido del lecho fluidizado del reactor (3b) o partes de retorno de los ciclones asegurando la eliminación del polvo de los efluentes gaseosos del reactor (3b).

En la zona de oxidación (1), el óxido metálico reducido por la combustión de la carga líquida se oxida de nuevo en contacto con el aire en un reactor fluidificado que funciona bien en fase densa bien en lecho en circulación. Los efluentes gaseosos que contienen básicamente el aire empobrecido en oxígeno salen de la zona de oxidación (1) en su parte superior, después de haber eliminado el polvo por la puesta en práctica de medios conocidos por el experto en la materia. La zona de oxidación (1) puede estar formada por un lecho fluidizado en circulación (velocidad superficial del gas superior a la velocidad de transporte de las partículas) o de un lecho fluidizado en fase densa (velocidad superficial del gas inferior a la velocidad de transporte de las partículas y superior a la velocidad mínima de fluidización). En el caso de un lecho fluidizado en circulación, una parte del óxido en circulación en la zona de oxidación (1) se puede reciclar en la salida del reactor hacia la parte baja de la zona de oxidación (1), en la proximidad de medios de introducción de aire después de su separación de forma previa con medios de separación tales como ciclones.

El óxido metálico oxidado de nuevo se envía a continuación en parte hacia la zona de transporte (2) a través de una o varias líneas de transporte (13) que desembocan en la zona de transporte (2) corriente arriba de los medios (6) que permiten la atomización de la carga. Un gas de fluidización (por ejemplo vapor) se introduce por una línea (7) corriente arriba de las líneas de transporte (13) para asegurar la fluidización corriente arriba del contacto con la carga líquida. El resto del óxido metálico se envía directamente al reactor (3b) de la zona de combustión en fase densa a través de la o las líneas de transporte (24) y hace una derivación de la zona de transporte (2). El reparto de los caudales de óxido entre las líneas (13) y (24) se repartirá de forma ventajosa en función del reparto de la combustión en cada una de las zonas que tienen como objetivo minimizar el caudal de óxido metálico en circulación en la zona (3a). Del mismo modo es posible inyectar el conjunto del óxido metálico a través de la línea (13), a través de la línea (13) y la línea (14) o a través de las líneas (13), (14) y (23).

En una variante, es posible colocar el reactor (3b) directamente bajo el reactor (3a), coincidiendo entonces las paredes exteriores de estos dos reactores. En estas condiciones, la fase densa del reactor (3a) se prolongará por continuidad en la fase densa fluidizada del reactor (3b). El efluente gaseoso del reactor (3b) atraviesa entonces la fase densa del reactor (3a) sin que entonces sea necesario proceder a la eliminación del polvo del afluente gaseoso que proviene de la fase densa contenida en el reactor (3b).

Del mismo modo se puede considerar la alimentación de la zona de transporte (2) de óxido metálico mediante un reciclado de las partículas que provienen de los reactores (3a o 3b) de la zona de combustión en fase densa o mediante una mezcla de óxidos metálicos oxidados de nuevo que provienen de la zona de oxidación (1) y óxidos metálicos que provienen de los reactores de combustión en fase densa (3a o 3b).

Para el conjunto de las puestas en práctica propuestas imaginables a partir de la invención, los medios siguientes permiten asegurar la estanqueidad entre las zonas de oxidación y reducción y controlar la circulación de óxido metálico entre los diferentes reactores, que se pueden poner en práctica:

- Con el fin de asegurar la estanqueidad entre las zonas de oxidación del óxido metálico y las zonas de reducción del óxido metálico, se pueden poner en práctica medios para limitar el arrastre gaseoso en estas zonas. Estos medios están formados tiempo sifones o válvulas sobre sólidos (por ejemplo, válvulas en L) bien conocidos por el experto en la materia, o válvulas mecánicas bien conocidas del mismo modo tales como válvulas de pala (válvulas de deslizamiento).
- El control de la circulación entre las diferentes zonas se puede ajustar bien jugando con los caudales de fluidización impuestos en los diferentes sifones y válvulas sobre el sólido, o bien jugando sobre la abertura de las válvulas mecánicas, o bien jugando sobre la diferencia de presión entre las diferentes zonas, gracias a válvulas colocadas corriente debajo de estas zonas sobre las líneas que evacuan los efluentes gaseosos.

Ejemplos

Se calcularon los rendimientos de una unidad de combustión que funciona por combustión en bucle químico y el tratamiento de una carga líquida formada por un residuo de vacío de petróleo cuya análisis es el siguiente:

Tabla 1

	% en peso
C	85,2
H	10,3
N	0,5
S	4

El óxido metálico usado es un mineral de titanio y de hierro capaz de transferir, durante la puesta en práctica de la combustión por bucle químico, un 1 % en eso de oxígeno con respecto a la masa de las partículas usadas. La cantidad de residuo tratado con esta unidad es de 30 kg/s. La circulación de las partículas necesarias para asegurar la combustión del residuo es de 34000 t/h.

5 En un primer caso, el índice de captación S de CO₂ (que corresponde a la cantidad de CO₂ recuperada en la zona de combustión del residuo por reducción de óxido metálico con respecto a la cantidad total de CO₂ emitido por la instalación) se calcula en diferentes configuraciones de la unidad.

10 En el ejemplo 1, la zona de reacción considerada para asegurar la combustión del residuo por reducción del óxido metálico es un lecho fluidizado sencillo que funciona a una velocidad superficial de gas inferior a la velocidad de transporte de los óxidos metálicos en el que el residuo se inyecta con medios de atomización en la pared del reactor.

15 En el ejemplo 2, la zona de reacción considerada para asegurar la combustión del residuo por reducción del óxido metálico está formada por una cadena de reactores tal como se describe en la figura 2. La cantidad de óxidos metálicos introducida en la zona de transporte por la línea (13) proviene de la zona de oxidación y corresponde a un caudal de aproximadamente 2000 t/h. El resto del óxido metálico en circulación se introduce directamente en la zona de combustión en fase densa por la línea (12).

20 En el ejemplo 3, la zona de reacción considerada para asegurar la combustión del residuo por reducción del óxido metálico está formada por una cadena de reactores tal como se describe en la figura 3, teniendo en cuenta una sucesión de dos zonas de reducción del óxido metálico (3a) y (3b). En este caso, la cantidad de óxidos metálicos introducida en la zona de transporte por la línea (13) proviene de la zona de oxidación y corresponde a un caudal de aproximadamente 2000t/h. El resto del óxido metálico en circulación se introduce del mismo modo en la zona de combustión en fase densa en la zona (3a) por la línea (14).

25 En el ejemplo 4, la zona de reacción considerada para asegurar la combustión del residuo por reducción del óxido metálico está formada por una cadena de reactores tal como se describe en la figura 3, pero teniendo en cuenta una sucesión de 5 zonas en serie de reducción del óxido metálico (3a, 3b, 3c, 3d y 3e). En este caso, la cantidad de óxidos metálicos introducida en la zona de transporte por la línea (13) proviene de la zona de oxidación y corresponde a un caudal de aproximadamente 2000t/h. El resto del óxido metálico en circulación se introduce del mismo modo en la zona de combustión en fase densa en la zona (3a) por la línea (14).

35 Los medios de atomización usados para introducir la carga son idénticos en todos los casos en su principio y en sus condiciones de puesta en práctica. Además, las temperaturas del óxido metálico que sale de cada una de las zonas de reducción y oxidación se suponen idénticas de un ejemplo al otro, respectivamente iguales a 900 y 950 °C. La presión en la salida de las zonas (1) y (3) es de aproximadamente 120 kPa. En un primer tiempo, se calcula el índice S de captación de CO₂ considerando un inventario M de óxido metálico constante en la zona global de combustión del residuo por reducción del óxido metálico e igual a aproximadamente 1130 t. Los resultados de este cálculo se indican en la tabla 2:

40

Tabla 2

Ejemplo	1	2	3	4
M (T)	1130	1130	1130	1130
S (%)	79	88	91,6	94

45 En un segundo tiempo, se calcula el inventario M del óxido metálico necesario en la zona de combustión global del residuo por reducción del óxido metálico para conseguir un índice S de captación de CO₂ igual a un 90 %. Los resultados de este cálculo se indican en la tabla 3:

Tabla 3

Ejemplo	1	2	3	4
M (T)	1616	1182	985	788
S (%)	90	90	90	90

50 La comparación de los ejemplos 1 y 2 muestra que la puesta en práctica del método de acuerdo con la invención, con inyección de residuo en una zona de transporte (2) permite mejorar básicamente el índice S de captación del CO₂ en los gases de combustión de la zona de reducción del óxido metálico (tabla 2), o reducir básicamente el inventario de partículas necesarias (y por tanto el tamaño de los reactores y la inversión necesaria para la puesta en práctica del método) para realizar la combustión manteniendo un índice S de captación de CO₂ constante e igual a un 90 %. Esto se debe a una reducción básica de la cantidad de coque formado en contacto de las partículas de óxido metálico con el residuo finamente atomizado.

55

- 5 La comparación de los ejemplos 2, 3 y 4 muestra que el aumento del número de reactores en la zona de combustión en lecho fluidizado en fase densa (3) permite mejorar el índice de captación S cuando el mismo inventario se reparten varios reactores fluidizados en serie, o reducir de forma significativa del inventario necesario y por tanto el tamaño de los reactores y la inversión necesaria para la puesta en práctica del método para realizar la combustión manteniendo un índice S de captación del CO₂ constante e igual a un 90 %. Esto se debe a un mejor control del flujo de las partículas durante la reducción en fase densa.

REIVINDICACIONES

1. Método mejorado de combustión en bucle químico de al menos una carga de hidrocarburo líquido, en el que:

- 5 - la carga líquida se atomiza con un gas de atomización para introducirlo en una zona de transporte (2) de óxidos metálicos, corriente arriba de la zona de combustión (3), a través de medios de atomización (6) lo que permite formar gotitas de líquido finamente dispersadas en el gas de atomización;
- 10 - la carga líquida se vaporiza en forma de gotitas en contacto con al menos una parte de óxidos metálicos en la zona de transporte (2), eligiéndose las condiciones de funcionamiento en la zona de transporte (2) para que la velocidad superficial del gas después de la vaporización de la carga líquida sea superior a la velocidad de transporte de las partículas de óxidos metálicos;
- 15 - el conjunto de los efluentes resultantes de la zona de transporte (2) se envía a una zona de combustión (3) permitiendo la reducción de óxidos metálicos, comprendiendo dicha zona de combustión (3) al menos un lecho fluidizado en fase densa.

2. Método mejorado de combustión en bucle químico de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la zona de combustión en fase densa (3) se dimensiona de modo que la hidrodinámica de las partículas en el o los lecho(s) fluidizado(s) en fase densa corresponde al menos a dos reactores agitados perfectamente en serie o al menos a dos etapas de lecho fluidizado en serie.

3. Método mejorado de combustión en bucle químico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 en el que los medios de atomización (6) se sitúan en la pared del reactor de la zona de transporte (2) y se eligen para que formen un chorro dirigido hacia el centro de la zona de transporte (2).

4. Método mejorado de combustión en bucle químico de acuerdo con la reivindicación 3 en el que el chorro tiene la forme de un pincel que tiene un ángulo de abertura en el plano vertical comprendido entre 7 y 20°, y un ángulo de abertura en el plano horizontal comprendido entre 30 y 80°.

5. Método mejorado de combustión en bucle químico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en el que las gotitas de carga líquida inyectadas tienen un diámetro de Sauter medio comprendido entre 0,5 y 2 veces el diámetro medio de las partículas.

6. Método mejorado de combustión en bucle químico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que las partículas de óxidos metálicos llegan a la zona de transporte (2) desde la zona de oxidación (1) a través de una línea (13), o por un reciclado de las partículas que provienen de la zona de combustión (3), o incluso en forma de una mezcla de óxidos metálicos reoxidados que provienen de la zona de oxidación (1) y óxidos metálicos que provienen de la zona de combustión (3).

7. Método mejorado de combustión en bucle químico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que en el o los lechos fluidizados en fase densa de la zona de combustión (3) se introducen óxidos metálicos que provienen directamente de la zona de oxidación (1), de manera que una fracción inferior o igual a un 50 % de la cantidad total de los óxidos metálicos que circulan entre la zona de oxidación (1) y la zona de combustión (3) participa en la vaporización de la carga líquida en la zona de transporte (2).

8. Método mejorado de combustión en bucle químico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que el gas y las partículas que provienen de la zona de transporte (2) se introducen de forma conjunta en la base de al menos un lecho fluidizado de la zona de combustión (3) equipando la parte superior de la zona de transporte (2) con medios de dispersión en dicho lecho fluidizado.

9. Método mejorado de combustión en bucle químico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en el que el gas y las partículas se separan a la salida de la zona de transporte (2):

- para introducir de manera separada en la zona de combustión (3) el gas exento de la mayor parte de óxidos metálicos y el óxido metálico exento de la mayor parte del gas,
- o para introducir en la zona de combustión (3) el óxido metálico exento de la mayor parte del gas, y evacuar la fase gaseosa fuera de la zona de combustión (3).

10. Método mejorado de combustión en bucle químico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que la carga líquida está formada por fracciones de hidrocarburos, solos o en mezcla, en el que menos de un 10 % tiene un punto de ebullición inferior a 340 °C.

11. Método optimizado de combustión en bucle químico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que al menos un lecho fluidizado en fase densa de la zona de combustión (3) está equipado con medios (25) que permiten el flujo en etapas de las partículas de óxido metálico.

12. Método optimizado de combustión en bucle químico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que la zona de combustión (3) comprende al menos dos reactores (3a) y (3b) en lechos fluidizados en fase densa, colocados el uno por encima del otro, coincidiendo las paredes exteriores de estos dos reactores, con el fin de prolongar por continuidad la fase densa del reactor (3a) en la fase densa fluidizada del reactor (3b).
- 5 13. Dispositivo de combustión en bucle químico de al menos una carga de hidrocarburo líquido que comprende:
- una zona de transporte (2) de óxidos metálicos ligeramente alargada y ligeramente vertical que comprende:
 - 10 ■ medios de inyección de la carga líquida que comprenden medios de mezcla de la carga líquida con un gas de atomización y medios de atomización (6) de la carga líquida colocados en la periferia de dicha zona de transporte;
 - medios de alimentación de al menos una parte de los óxidos metálicos ;
 - 15 - una zona de combustión (3) de la carga atomizada por reducción de óxidos metálicos que comprende al menos un lecho fluidizado en fase densa, estando colocada la zona de transporte (2) corriente arriba de dicha zona de combustión (3).
- 20 14. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13 en el que la zona de combustión (3) comprende un número de lechos fluidizados en fase densa, en uno o varios reactores de combustión, superior a dos.
- 25 15. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 14 en el que los medios de alimentación de óxidos metálicos comprenden una línea (13) de transporte desde la zona de oxidación (1), y/o una línea de reciclado de las partículas que provienen de la zona de combustión (3).
- 30 16. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 15 en el que la zona de transporte (2) comprende en la salida medios de dispersión del gas y de las partículas sólidas en la zona de combustión (3).
- 35 17. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 16 en el que la zona de transporte (2) comprende en la salida medios de separación del gas y de las partículas sólidas.
18. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 para la captación de CO₂.
19. Método de acuerdo con la reivindicación 18 en el que el índice de captación S del CO₂ es superior a un 90 %.
20. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 para la producción de energía.

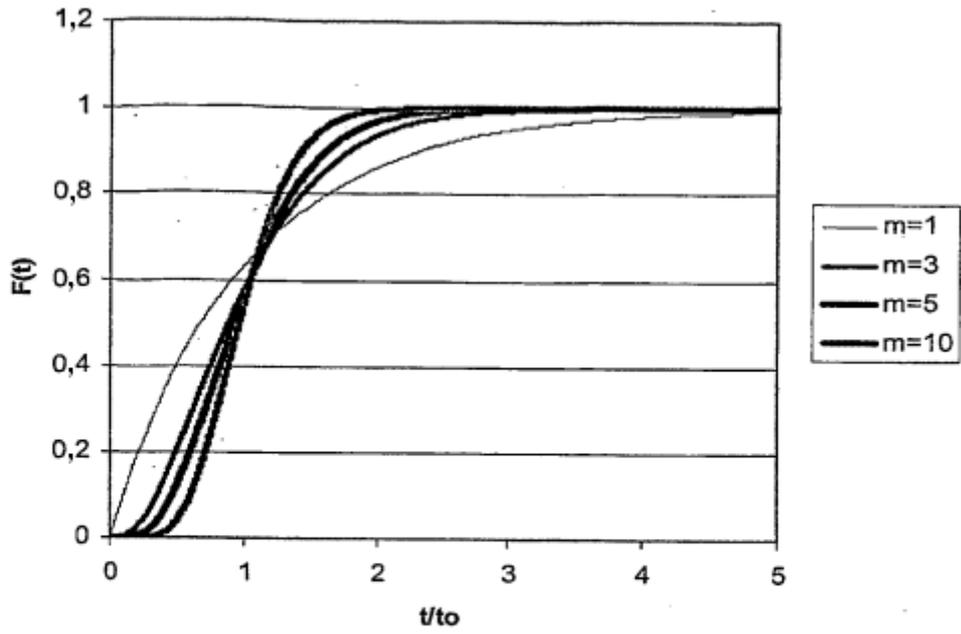


Fig. 1

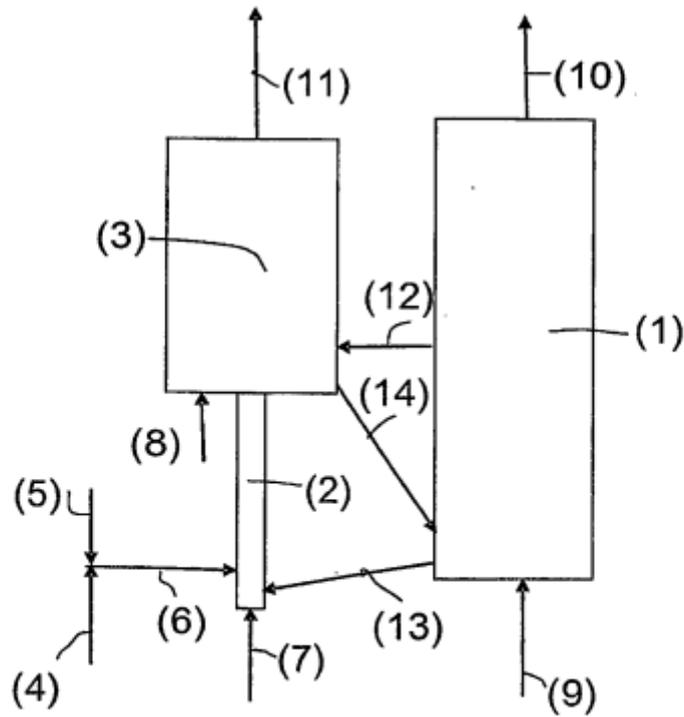


Fig. 2

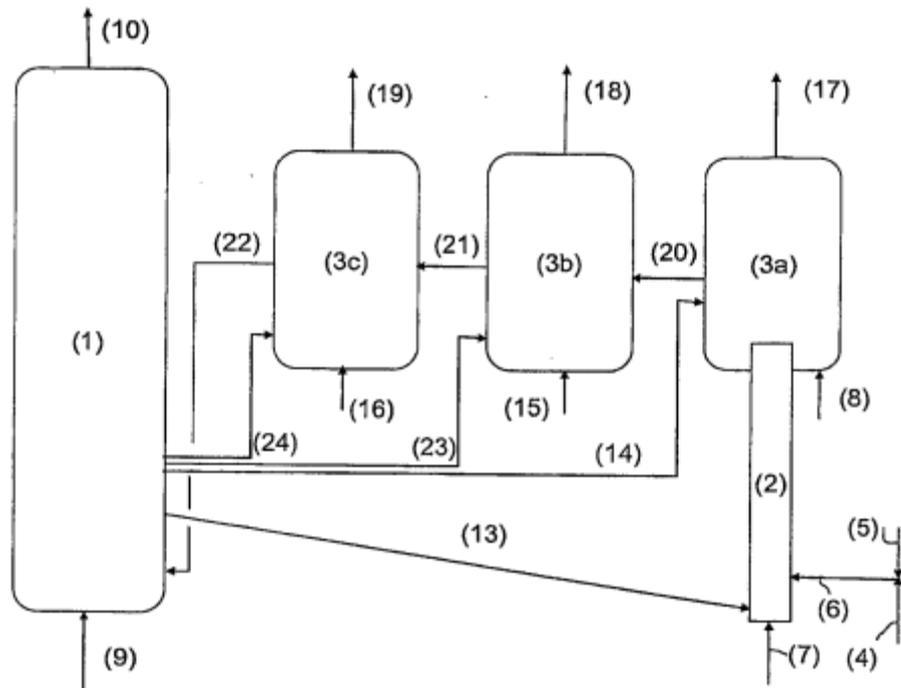


Fig. 3

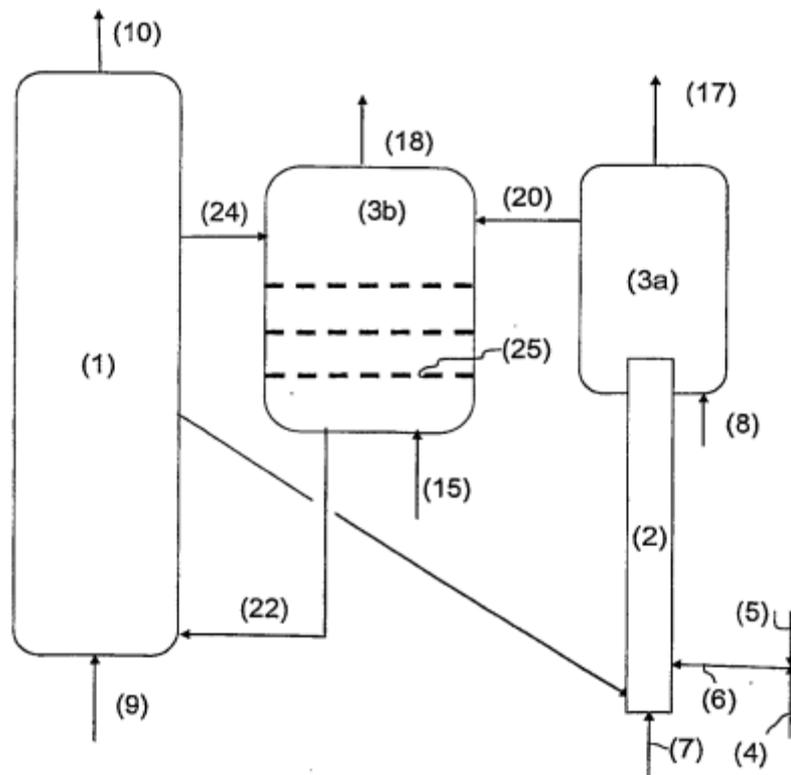


Fig. 4