

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 231**

51 Int. Cl.:

F23C 99/00 (2006.01)

F23C 10/00 (2006.01)

F23C 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2010 PCT/FR2010/000476**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.01.2011 WO11007055**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2010 E 10735030 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2454525**

54 Título: **Procedimiento de combustión en bucle químico con control independiente de la circulación de sólidos**

30 Prioridad:

16.07.2009 FR 0903502

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

13.03.2017

73 Titular/es:

**IFP ÉNERGIES 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:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 605 231 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).

DESCRIPCION

Procedimiento de combustión en bucle químico con control independiente de la circulación de sólidos

AMBITO DE LA INVENCIÓN

- 5 La invención se refiere al ámbito de la combustión en bucle químico. En lo que sigue del texto, se entiende por procedimiento de combustión en bucle químico CLC (Chemical Looping Combustion) un procedimiento de oxido-reducción en bucle sobre masa activa. Conviene notar que, de forma general, los términos oxidación y reducción son utilizados en relación con el estado respectivamente oxidado o reducido de la masa activa. El reactor de oxidación es aquél en el cual la masa oxido-reductora («masa activa» o «portador de oxígeno»), es oxidada y el reactor de reducción es el reactor en el cual la masa oxido-reductora se reduce. En la reducción de la masa oxido-reductora el combustible puede ser bien sea totalmente oxidado, produciendo CO₂ y H₂O, o parcialmente oxidado, produciendo gas de síntesis CO y H₂.

La oxidación de las masas activas puede realizarse al aire, o en presencia de un gas que puede ceder oxígeno en las condiciones del procedimiento, tal como por ejemplo el vapor de agua. En este caso, la oxidación de las masas activas permite producir un efluente gaseoso rico en hidrógeno.

- 15 De preferencia, las masas activas son óxidos metálicos.

Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento mejorado de combustión en bucle químico de una carga hidrocarbonada con control independiente de la circulación de las partículas sólidas entre las zonas de reacción, por medio de una o varias válvulas no mecánicas de tipo válvula en L.

LISTA DE LAS FIGURAS

- 20 La figura 1 representa una vista en sección de una válvula no mecánica llamada «válvula en L», como se ha descrito por Knowlton en Knowlton, T.M., "Standpipes and Nonmechanical Valves". Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems, Wen-Ching Yang, editor, páginas 571-597. Marcel Dekker, Inc. New York, 2003.

- 25 Las figuras 2 y 3 representan igualmente vistas en sección de la misma válvula en L que incluyen una representación esquemática de los flujos de sólidos y de gas, con flujos de gas hacia la parte baja (A) y flujos de gas hacia la parte alta (B).

La figura 4 representa una vista esquemática de un procedimiento en lecho circulante que utiliza las válvulas en L (técnica anterior).

La figuras 5 representa una vista esquemática de un procedimiento de combustión en caldera en lecho circulante (técnica anterior).

- 30 La figura 6 representa una vista esquemática de un procedimiento de craqueo catalítico de tipo FCC (Fluid Catalytic Cracking), en el cual válvulas de corredera («slide valve») o de obturación («plug valve») se utilizan para controlar la circulación entre los diferentes recintos (técnica anterior).

La figura 7 representa una vista esquemática de un procedimiento de combustión en bucle químico de tipo Chemical Looping (CLC) (técnica anterior).

- 35 La figura 8 representa una vista esquemática del procedimiento de combustión en bucle químico con control de la circulación de los sólidos según la invención, en el cual el dispositivo comprende un conducto ascendente de transporte de las partículas entre las zonas de reacción («lift» conducto ascendente de transporte, variante 1).

- 40 La figura 9 representa una vista esquemática del procedimiento de combustión en bucle químico con control de la circulación de los sólidos según la invención, sin conducto ascendente de transporte de las partículas entre las zonas de reacción (variante 2).

La figura 10 representa una vista esquemática del procedimiento de combustión en bucle químico según la invención que utiliza una regulación del gas inyectado en las válvulas en L (variante 3).

La figura 11 representa una vista esquemática de la maqueta descrita en el ejemplo.

- 45 La figura 12 es un gráfico que representa la pérdida de carga en una canalización ascendente de transporte de tipo «lift» en función del caudal de sólido circulante.

La figura 13 es un gráfico que representa la relación entre el caudal de aireación en cada válvula en L y el caudal de sólido que circula en la instalación.

EXAMEN DE LA TECNICA ANTERIOR

Las válvulas no mecánicas permiten, gracias a la inyección de gas río arriba de un codo, hacer circular las partículas en una canalización. Este tipo de equipamiento es bastante conocido y está descrito en la literatura (Knowlton, T. M., "Standpipes and Nonmechanical Valves" Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems, Wen-Ching Yang, editor, páginas 571-597. Marcel Dekker, Inc. New York, 2003.).

Así en la figura 1, se describe una válvula en L. La válvula en L está constituida por una canalización vertical equipada en su base con un codo de 90°. Si la canalización vertical está llena de partículas, la inyección de un gas, posicionada río arriba de este codo cerca del cambio de dirección permite favorecer la circulación de partículas en la canalización. En función de las condiciones de presión impuestas en los límites del sistema, una parte del gas inyectado baja por el conducto, pasa por el codo y favorece el transporte de las partículas (Figura 2 y 3, configuraciones A y B). Una parte del gas inyectado puede igualmente subir a contracorriente de la circulación de partículas (Figura 3, configuración B). La proporción de gas inyectado que sube se ajusta en función de las condiciones de presión en los terminales de la válvula.

Las válvulas en L permiten controlar la circulación de sólidos cuando la circulación en la canalización vertical río arriba del punto de inyección de gas no está fluidizada (es decir que la diferencia de velocidad entre la circulación del gas y la circulación de las partículas permanece inferior a la velocidad mínima de fluidización de las partículas a las condiciones). Estas válvulas son particularmente apropiadas para la puesta en práctica de partículas del grupo B de la clasificación de Geldart, que tienen una velocidad mínima de fluidización lo suficientemente elevada para permitir una circulación de partículas elevada.

Knowlton (Knowlton, T. M., "Standpipes and Nonmechanical Valves", Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems, Wen-Ching Yang, editor, páginas 571-597. Marcel Dekker, Inc. New York, 2003.) describe un sistema de lecho circulante que utiliza las válvulas en L (Figura 4). Un lecho fluidizado circulante (CFB), en el cual gas inyectado por la parte baja («Gas In») permite transportar las partículas, arrastra el gas y las partículas hasta un ciclón C. El gas exento de partículas sale del ciclón por un conducto («Gas Out») y las partículas separadas se reintroducen en el lecho circulante por una válvula en L («L-Valve»). Un sistema de este tipo permite desacoplar la circulación interna de sólidos en el interior del bucle de la circulación del gas en el lecho circulante, variando la presión disponible para el transporte de las partículas en el lecho circulante en función de la cantidad de gas de aireación inyectada («aération») en la válvula en L (que permite modificar la recuperación de presión en la parte vertical de la válvula en L).

En los procedimientos industriales clásicos de combustión en lecho fluidizado circulante sin embargo, las tecnologías utilizadas no permiten controlar independientemente la circulación interna de sólidos en el bucle. En la figura 5 (Nowak et al., IFSA 2008, Industrial Fluidization South Africa, páginas 25-33. Edited by T. Hadley and P. Smit Johannesburg: South Africa Institute of Mining and Metallurgy, 2008), una caldera de lecho circulante se encuentra representada, El aire de combustión se introduce en la base del lecho circulante y transporta las partículas de carbón y de arena hasta un ciclón. Las partículas son seguidamente recicladas en el lecho fluidizado circulante a través de una pata de retorno. La pata de retorno está dimensionada para favorecer el reciclo de sólido pero no permite el control de la circulación de sólidos. La misma no está equipada con válvulas en L. Algunas veces, sifones se encuentran posicionados sobre esta pata de retorno para evitar las subidas de gas en la pata de retorno. No obstante, en estos sistemas, la circulación de sólido en el interior del bucle depende completamente de la cantidad de aire de combustión introducida en el lecho circulante.

Existen otros medios de controlar la circulación de los sólidos. Cuando las condiciones lo permiten, se pueden utilizar válvulas mecánicas en sólidos. Así en el procedimiento de craqueo catalítico en lecho fluidizado (Fluid Catalytic Cracking: FCC), procedimiento que opera a temperaturas inferiores a los 800-850°C, válvulas de corredera («slide valve») o de obturación («plug valve») son utilizadas para controlar la circulación entre los diferentes recintos (Figura 6, Gauthier, IFSA 2008, Industrial Fluidization South Africa, páginas 35-87. Edited by T Hadley and P.Smit Johannesburg: South Africa Institute of Mining and Metallurgy, 2008).

En la figura 6, los elementos siguientes que permiten la puesta en práctica del procedimiento FCC están representados:

R1: regenerador nº 1

R2: regenerador nº 2

PV1: válvula mecánica de obturación (plug valve nº 1)

RSV1: válvula mecánica de corredera nº 1 (slide valve nº 1)

RSV2: válvula mecánica de corredera nº 1 (slide valve nº 2)

L: conducto ascendente de transporte (lift)

FI: inyección de carga (feed injection)

Q= "quench" (enfriar)

RR: "reactor riser" (reactor de columna ascendente)

5 RS: "reactor stripper" (reactor separador)

Estas válvulas operan en circulaciones fluidizadas y tienen la característica de controlar la circulación modificando la sección de paso, siendo la pérdida de carga de estas válvulas en general constante y dependiente únicamente de las condiciones de fluidización de las partículas río arriba de la válvula. Estas válvulas están particularmente adaptadas para la operación sobre partículas del grupo A de la clasificación de Geldart. Desafortunadamente, el funcionamiento de estas válvulas sobre partículas del grupo B es más delicado. En efecto, es imposible mantener las partículas del grupo B fluidizadas sin formar burbujas de gas de gran tamaño que perturban las circulaciones. Además, las partes móviles de éstas válvulas expuestas a la circulación no pueden exponerse a temperaturas muy elevadas (>900°C).

La combustión por bucle químico es una técnica que permite realizar la combustión parcial o total de cargas hidrocarbonadas gaseosas, líquidas o sólidas, por contacto con una masa activa como por ejemplo un óxido metálico a temperatura elevada. El óxido metálico cede entonces una parte del oxígeno que incluye, que participa en la combustión de los hidrocarburos. Por consiguiente ya no es necesario poner el hidrocarburo en contacto con el aire, como en los procedimientos clásicos. Por este motivo, los humos de combustión contienen mayoritariamente óxidos de carbono, agua y eventualmente hidrógeno, no diluidos por el nitrógeno del aire. Por consiguiente es posible así producir humos exentos mayoritariamente de nitrógeno y conteniendo contenidos en CO₂ elevados (>90% vol.) que permiten considerar la captación, y luego el almacenado de CO₂. El óxido metálico que ha participado en la combustión es seguidamente transportado hacia otro recinto de reacción donde es puesto en contacto con el aire para ser oxidado. Si las partículas que vuelven de la zona de combustión están exentas de combustible, los gases procedentes de esta zona de reacción están mayoritariamente exentos de CO₂ –que solo se encuentra entonces en estado de trazas, por ejemplo en concentraciones inferiores al 1-2% en volumen)- y consisten esencialmente en aire empobrecido en oxígeno, como consecuencia de la oxidación de las partículas metálicas.

La realización de un procedimiento de combustión por bucle químico requiere cantidades de masas activas, por ejemplo de óxidos metálicos importantes en contacto con el combustible. Los óxidos metálicos están generalmente contenidos bien sea en partículas de mineral, o en partículas resultantes de tratamientos industriales (residuos de la industria siderúrgica o minera, catalizadores de la industria química o del refinado usados). Se pueden igualmente utilizar materiales sintéticos, tales como por ejemplo soportes de alúmina o de sílice alúmina sobre los cuales se habrán depositado metales que pueden ser oxidados (óxido de níquel por ejemplo). De un óxido metálico a otro, la cantidad de oxígeno teóricamente disponible varía considerablemente y puede alcanzar valores elevados próximos al 30%. Según los materiales sin embargo, la capacidad máxima de oxígeno realmente disponible no excede en general más del 20% del oxígeno presente. La capacidad de estos materiales en ceder oxígeno no excede por consiguiente en total más de algunos porcentajes en peso de las partículas y varía considerablemente de un óxido a otro, generalmente de un 0,1 a un 10%, y a menudo entre un 0,3 y un 1% en peso. La realización en lecho fluidizado es por este motivo particularmente ventajosa para realizar la combustión. En efecto, las partículas de óxidos finamente divididas circulan más fácilmente por los recintos de reacción de reducción y de oxidación, y entre estos recintos, si se confiere a las partículas las propiedades de un fluido (fluidización).

La combustión por bucle químico permite producir energía, en forma de vapor o de electricidad por ejemplo. El calor de combustión de la carga es similar al encontrado en la combustión clásica. Esta corresponde a la suma de los calores de reducción y de oxidación en el bucle químico. El reparto entre los calores de reducción y de oxidación depende fuertemente de las masas activas (particularmente óxidos metálicos) utilizados para realizar la combustión por bucle químico. En algunos casos. La exotermicidad está repartida entre la oxidación y la reducción de la masa activa. En otros casos, la oxidación es fuertemente 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 es extraído mediante intercambiadores situados en el interior, en pared o en apéndice de los recintos de combustión y/o de oxidación, en los conductos de humos, o en los conductos de transferencia de óxidos metálicos.

El principio de combustión por bucle químico es ahora bastante conocido (Mohammad M. Hossain, Hugo I. de Lasa, Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations-a review, Chemical Engineering Science 63 (2008) 4433 – 4451; Lyngfelt A., Johansson M., and T. Mattisson, "Chemical Looping Combustion, status of development", in CFB IX. J. Werther, W. Nowak, K.-E. Wirth and E.-U. Hartge (Eds.), Tutech Innovation, Hamburg (2008, Figura 7). En la figura 7 se han representado esquemáticamente el reactor «aire» (1) en el cual son oxidados los óxidos metálicos, un ciclón (2) que permite separar las partículas del gas, y el reactor «fuel» o reactor de combustión (3), sede de la reducción de los óxidos metálicos. La puesta en práctica del bucle químico en una

instalación en continuo es sin embargo aún objeto de numerosas investigaciones y desarrollos.

En una instalación de combustión clásica en lecho circulante, la circulación interna de sólidos en el bucle de circulación es dependiente del caudal de aire introducido en el lecho circulante.

En un procedimiento CLC de combustión por bucle químico, el control de la combustión es en cambio dependiente de la cantidad de partículas sólidas alimentadas en contacto con el combustible. La circulación de partículas de masa activa que circulan por el recinto de combustión condiciona la cantidad de oxígeno disponible para la combustión y el estado final de oxidación de la masa activa al inicio de la combustión. Una vez la combustión realizada, la masa activa (óxido metálico lo más a menudo) debe ser oxidada de nuevo en contacto con el aire en un recinto distinto. La circulación entre los dos recintos condicionará:

- el intercambio de oxígeno entre el reactor de reducción y el reactor de oxidación;
- el intercambio de calor entre el reactor de combustión y el reactor de oxidación;
- el paso de gas entre uno y otro de estos recintos que debe minimizarse.

Por consiguiente, es importante poder controlar la circulación de sólidos en el reactor de aire y en el reactor de combustión, independientemente de los caudales de gas que circulan y condicionan el transporte de las partículas en el interior de cada uno de estos recintos (aire en el reactor de oxidación, vapor, hidrocarburos o humos de combustión en el reactor de fuel).

Los diferentes procedimientos propuestos hasta ahora no permiten un control independiente de la circulación de óxido. Así Johannsson et al. (2006) proponen un procedimiento de combustión en bucle químico en el cual la oxidación del óxido metálico se realiza en un lecho circulante. Los óxidos se separan en un ciclón que alimenta por descarga el reactor de fuel en el cual se realiza la combustión. El óxido metálico es seguidamente reciclado en el reactor de oxidación. Un sistema de este tipo no permite controlar la circulación de óxidos metálicos independientemente del caudal de aire en el reactor de oxidación. El caudal de óxido metálico que circula por el reactor de combustión no puede ser modificado más que cambiando el caudal de aire en el reactor de aire.

Otro dispositivo se describe en la patente FR2850156. En este caso, los dos reactores de combustión y de oxidación son lechos circulantes. Ahí aún, la circulación entre los dos reactores depende del caudal de gas introducido en cada uno de los recintos. En los dos casos, sifones están posicionados en los conductos de transferencia que permiten el transporte de los óxidos metálicos. Estos sifones permiten asegurar la estanqueidad de las fases gaseosas entre los dos recintos, evitando que el gas procedente del reactor de oxidación circule hacia el reactor de combustión a través de los conductos de transferencia y viceversa. Estos sifones no permiten controlar y modificar la circulación de óxidos metálicos.

Además, el procedimiento de combustión en bucle químico es realizado preferentemente a temperatura elevada (entre los 800 y los 1200°, típicamente entre los 900° y los 1000°). Por consiguiente no es posible controlar la circulación de óxidos metálicos utilizando válvulas mecánicas clásicamente utilizadas en otros procedimientos como el FCC.

La patente US 3.969.089 describe un procedimiento de combustión en bucle químico en el cual las zonas de reacción están constituidas por dos lechos fluidizados. La regulación de la circulación de las partículas sólidas de masa activa entre los lechos fluidizados se realiza por medio de válvulas no mecánicas constituidas cada una por una porción de canalización descendente, por una porción de canalización horizontal y por un codo que conecta las dos porciones. La regulación de los caudales de aireación en las válvulas no mecánicas se realiza con la ayuda de captadores de temperaturas instalados en los lechos fluidizados.

El objeto de la invención es por consiguiente proponer un nuevo procedimiento que permita un control de la circulación de los sólidos en el bucle químico independiente de los caudales de gas que circulan por los recintos de combustión (reducción) y de oxidación.

OBJETO DE LA INVENCIÓN

Un objeto de la presente invención es un procedimiento de combustión en bucle químico que permite realizar la combustión total o parcial de hidrocarburos gaseosos, líquidos o sólidos.

El procedimiento según la invención se realiza en una instalación que comprende al menos dos zonas de reacción fluidizadas, una que pone en contacto partículas sólidas de masa activa (de tipo óxidos metálicos por ejemplo) con el aire para oxidar las partículas, la otra que pone en contacto los hidrocarburos con la masa activa para realizar las reacciones de combustión, siendo el oxígeno de combustión aportado por la reducción de las partículas de masa activa.

En el procedimiento según la invención, la circulación de los sólidos (partículas de masa activa que juegan el papel de portadores de oxígeno) entre las diferentes zonas de reacción está controlada por válvulas no mecánicas de tipo

válvulas en L, constituidas cada una por una canalización sustancialmente vertical y luego por una canalización sustancialmente horizontal, siendo un gas de control inyectado río arriba del codo.

La presente invención se refiere igualmente a la utilización de dicho procedimiento de combustión en bucle químico con control de la circulación de los sólidos para la producción de calor, para la producción de gas de síntesis o para la producción de hidrógeno.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

Resumen de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de combustión en bucle químico de al menos una carga hidrocarbonada en al menos una zona de reacción de reducción (i) y al menos una zona de reacción de oxidación (i+1) en lecho fluidizado distintas, en el cual se controla la circulación de las partículas sólidas de masa activa entre cada una o una parte de las zonas de reacción por medio de una o varias válvulas no mecánicas constituidas cada una por una porción de canalización sustancialmente vertical, por una porción de canalización sustancialmente horizontal, y por un codo que conecta las dos porciones, transportando las partículas sólidas entre dos zonas de reacción sucesivas por:

- introducción de las partículas sólidas procedentes de la zona de reacción (i) o (i+1) por el extremo superior de la porción de canalización sustancialmente vertical de la indicada válvula;
- inyección de un gas de control con un caudal de aireación dado río arriba del codo de la indicada válvula;
- control de las condiciones de presión diferencial en los límites de la o de las válvula(s) no mecánica(s) para regular el caudal de las partículas sólidas en la porción de canalización sustancialmente horizontal de la indicada válvula, en función del caudal de aireación,
- alimentación de la zona de reacción sucesiva (i+1) o (i) del bucle por las partículas sólidas que salen de la o de las válvulas no mecánicas.

Cada zona de reacción puede estar constituida por un conjunto de uno o varios reactores fluidizados dispuestos entre ellos.

Se pueden posicionar varias válvulas no mecánicas en paralelo entre dos zonas de reacción sucesivas.

En un modo de realización del procedimiento según la invención:

- se introduce además entre (al menos) dos zonas de reacción (i) e (i+1) sucesivas y río abajo de la o de las válvula(s) no mecánica(s) un gas de transporte en un conducto ascendente de transporte («lift»), siendo el indicado conducto alimentado por las partículas sólidas que salen de la o de las válvulas no mecánica(s),
- se realiza el transporte de las partículas sólidas de la zona (i) a la zona (i+1) mediante el paso de las partículas fluidizadas por la o las válvula(s) no mecánica(s) situada(s) entre las zonas (i) y (i+1), luego por transporte de las partículas sólidas por medio de al menos un gas de transporte inyectado en el conducto ascendente de transporte, y se separan las partículas sólidas del gas de transporte gracias a medios de separación de gas-sólido situados a la salida del conducto ascendente para alimentar la zona (i+1) con partículas sólidas,
- se realiza el transporte de las partículas sólidas a la salida de la zona (i+1) hacia la zona (i) por el paso de las partículas fluidizadas por la o las válvula(s) no mecánica(s) situada(s) entre las zonas (i+1) e (i), luego por transporte de las partículas sólidas por medio de al menos un gas de transporte inyectado en el conducto ascendente de transporte, y se separan las partículas del gas de transporte gracias a medios de separación de gas-sólido situados a la salida del conducto ascendente para alimentar la zona (i) con partículas sólidas.

En otro modo de realización del procedimiento según la invención, una zona de reacción (i+1) está situada en la parte al menos por encima de la zona de reacción precedente (i) y:

- se transportan las partículas sólidas de la zona (i+1) a la zona (i) por circulación gravitacional por medio de la o de las válvula(s) no mecánica(s) situada(s) entre las zonas (i+1) e (i);
- se realiza el transporte de las partículas sólidas de la zona (i) a la zona (i+1) por el paso de las partículas fluidizadas por la o las válvula(s) no mecánica(s) situada(s) entre las zonas (i) e (i+1), luego por transporte de las partículas sólidas por medio de al menos un gas de transporte inyectado en un conducto ascendente de transporte, y se separan las partículas sólidas del gas de transporte gracias a medios de separación de gas-sólido situados a la salida del conducto ascendente para alimentar la zona (i+1) con partículas sólidas.

Es posible controlar la circulación de los sólidos por servocontrol del caudal de aireación del gas de control de las válvulas no mecánicas con mediciones de nivel en los reactores fluidizados y/o de pérdidas de carga en las canalizaciones de transporte, realizadas en las zonas de reacción.

Así, el caudal de aireación del gas de control (4) puede ser controlado por una válvula de regulación (21) servocontrolada (23) con la medición del nivel (25) en al menos un lecho fluidizado de la zona de reacción de reducción (1) y el caudal de aireación del gas de control (11) puede ser controlado por una válvula de regulación (22) servocontrolada (24) con la medición de la pérdida de carga (26) en el conducto ascendente de transporte de las partículas hacia la 1ª zona de reacción (12).

Ventajosamente, se selecciona una longitud de la porción horizontal de la o de las válvula(s) no mecánica(s) Lh comprendida entre 1 y 20 veces el diámetro de la porción de conducto horizontal Dh, preferentemente comprendida entre 3 y 7 veces Dh.

Ventajosamente, se selecciona el diámetro de la porción de conducto vertical Dv superior o igual al diámetro de la porción del conducto horizontal Dh de la o de las válvula(s) no mecánica(s).

De preferencia, se selecciona el diámetro de la porción de conducto vertical Dv y el diámetro de la porción de conducto horizontal Dh de la o de las válvula(s) no mecánica(s) sustancialmente idénticas.

Ventajosamente, se posiciona el punto de inyección de gas de control río arriba del codo a una distancia x (diferencia entre la altura del punto de inyección en la parte vertical y el punto más bajo de la válvula no mecánica) del orden de 1 a 5 veces el diámetro de la porción de conducto vertical Dv.

De preferencia, las partículas sólidas de masa activa pertenecen al grupo B de la clasificación de Geldart.

De forma muy preferida, las partículas sólidas de masa activa son óxidos metálicos.

La invención se refiere igualmente a la utilización del procedimiento según la invención para la producción de hidrógeno, para la producción de gas de síntesis, o para la producción de calor.

Descripción detallada de la invención

La combustión en bucle químico permite producir calor, gas de síntesis, hidrógeno por circulación de partículas sólidas que contienen masas activas que juegan el papel de portador de oxígeno, tales como óxidos metálicos, entre varias zonas de reacción en las cuales el óxido metálico es sucesivamente expuesto en contacto con un medio oxidante (por ejemplo aire) luego un medio reductor (por ejemplo un hidrocarburo gaseoso, líquido, o sólido).

Con el fin de facilitar la circulación y el contacto, la invención se refiere a un procedimiento en el cual las zonas de reacción están constituidas por reactores en lecho fluidizado.

Desde el punto de vista de la producción de calor, las partículas de masa activa (por ejemplo partículas de óxido metálico) son ventajosamente puestas en contacto con el aire en un lecho fluidizado, en el cual los óxidos metálicos son oxidados, luego son transportados por conductos en un lecho fluidizado en el cual los óxidos metálicos son puestos en contacto con hidrocarburos, por ejemplo el metano, gas natural, un fuel pesado que contiene residuos de destilación petrolera, carbón o coque de petróleo. El óxido es entonces reducido en contacto con hidrocarburos y este se quema al contacto con el oxígeno proporcionado por las partículas. Los humos de la zona de combustión contienen esencialmente los productos que resultan de la combustión parcial o total (CO, H₂, CO₂, H₂O, SO_x...) en ausencia de nitrógeno, pudiendo el lecho ser fluidizado por humos de combustión, vapor de agua por ejemplo. Por este motivo, los humos son a continuación fácilmente tratados para concentrar si es necesario el CO₂ o el gas de síntesis producido (condensación del agua, desulfuración de los humos), lo cual hace la captación del CO₂ o la utilización del gas de síntesis fácil e interesante. El calor de combustión puede ser recuperado por intercambio de calor en el interior de las zonas de reacción para producir vapor o cualquier otra utilización.

Desde el punto de vista de la producción de hidrógeno, resulta igualmente posible integrar otras zonas de reacción en el procedimiento, en las cuales se exponen por ejemplo las partículas que contienen los óxidos metálicos reducidos a un hidrocarburo o al vapor de agua.

Las condiciones en las cuales se realizan las reacciones de reducción y de oxidación por contacto con los óxidos metálicos son severas. Las reacciones se realizan generalmente entre los 800 y los 1200°C, típicamente entre los 900 y los 1000°C. Los procedimientos destinados para la producción de energía operan ventajosamente a una presión lo más próxima posible a la presión atmosférica. Los procedimientos destinados para la producción de gas de síntesis o de hidrógeno operan preferentemente a presiones más elevadas, que permiten la realización río abajo de procedimientos que utilizan los productos de reacción para minimizar el consumo energético relacionado con la compresión de los gases producidos, típicamente comprendida entre 20 y 50 bares, por ejemplo 30 bares en el caso de la utilización del gas de síntesis como carga de un procedimiento de síntesis Fischer Tropsch.

Los tiempos de reacción requeridos para realizar las reacciones de oxidación y de reducción dependen de la naturaleza de las cargas tratadas y de los óxidos metálicos utilizados y varían de algunos segundos a una decena de minutos aproximadamente. Las reacciones de combustión de las cargas líquidas y sólidas necesitan en general

tiempos de reacción más elevados, por ejemplo del orden de varios minutos.

Naturaleza de las partículas sólidas de masa activa

La instalación y el procedimiento según la invención pueden ser realizados con cualquier tipo de masa activa. De preferencia, las partículas de masa activa son partículas de óxidos metálicos.

- 5 La realización de un procedimiento de combustión en bucle químico requiere cantidades de masa activa importantes en contacto con el combustible.

De preferencia, estos sólidos están acondicionados en forma de polvo, con un diámetro de Sauter comprendido entre 30 y 500 micrones, y masa volúmica de grano comprendida entre 1400 y 8000 kg/m³, preferentemente entre 1400 y 5000 kg/m³.

- 10 En función de la granulometría de las partículas, las propiedades de circulación de las partículas varían (Geldart, 1973). Así, las partículas del grupo A de la clasificación de Geldart, más finas, se caracterizan por velocidades de fluidización más bajas, permitiendo las características de fluidización a baja velocidad considerar un transporte denso fluidizado. Las partículas del grupo B de la clasificación de Geldart, más gruesas, se caracterizan por velocidades de fluidización más elevadas, permitiendo las características de fluidización considerar un transporte denso no fluidizado en canalizaciones entre dos recintos de reacción.

- 15 En el caso en que la masa activa esté constituida por óxidos metálicos, estos últimos son generalmente bien sea contenidos en partículas de minerales (óxidos de Fe, Ti, Ni, Cu, Mg, Mn, Co, V, utilizados solos o en mezcla), o en partículas resultantes de tratamientos industriales (residuos de la industria siderúrgica o minera, catalizadores de la industria química o de refinado usados). Se pueden igualmente utilizar materiales sintéticos, tales como por ejemplo soportes de alúmina o de sílice alúmina sobre los cuales se habrán depositado metales que pueden ser oxidados (óxido de níquel por ejemplo).

- 20 De un óxido metálico a otro, la cantidad de oxígeno teóricamente disponible varía considerablemente y puede alcanzar valores elevados próximos al 30%. Según los materiales sin embargo, la capacidad máxima de oxígeno realmente disponible no excede en general más del 20% del oxígeno presente. La capacidad de estos materiales en ceder oxígeno no excede por consiguiente en total en más de algunos porcentajes en peso de las partículas y varía considerablemente de un óxido a otro, generalmente de un 0,1 a un 15%, y a menudo entre un 0,3 a un 1% en peso. La puesta en práctica en lecho fluidizado es por este motivo particularmente ventajosa para realizar la combustión. En efecto, las partículas de óxidos finamente divididas circulan más fácilmente en los recintos de reacción de combustión y de oxidación, y entre estos recintos, si se confiere a las partículas las propiedades de un fluido (fluidización).

Circulación de los sólidos entre las zonas de reacción

- 35 El control de la circulación de las partículas sólidas que juegan el papel de masa activa (o portadores de oxígeno) tales como partículas de óxidos metálicos por ejemplo, es esencial para el buen funcionamiento del procedimiento en bucle químico. En efecto, el transporte de las partículas entre los recintos condiciona el transporte de oxígeno, reactivo esencial para el buen funcionamiento del procedimiento y los intercambios de calor entre las diferentes zonas, y por consiguiente el nivel de temperatura en el cual cada una de las zonas operará en función de la temperatura en las otras zonas. El transporte de las partículas debe igualmente ser estudiado como vector de intercambio de gas entre las diferentes zonas, pudiendo las partículas en circulación en las zonas de transferencia arrastrar gases de una zona de reacción a otra.

- 40 A los niveles de temperatura considerados, las válvulas mecánicas no pueden ser utilizadas para controlar la circulación de sólidos entre dos zonas de reacción, salvo si se enfría la circulación antes del contacto con la válvula, solución energéticamente penalizante y tecnológicamente compleja. Por este motivo, el objeto de la invención consiste en realizar un procedimiento que utilice las válvulas no mecánicas de tipo "L-Valve" o "válvula en L", constituidas por un conducto sustancialmente vertical, un conducto sustancialmente horizontal, inyectándose un gas de control río arriba del codo constituido por las dos canalizaciones.

- 45 Las partículas procedentes de la primera zona de reacción entran en la válvula en L por el extremo superior del conducto sustancialmente vertical, alimentando la válvula por los medios de toma (cono, canalización inclinada, pozo de toma...) bien conocidos por el experto en la materia.

- 50 Las mismas fluyen seguidamente por la parte vertical en circulación granular, siendo la diferencia de velocidad real entre las partículas y el gas inferior a la velocidad mínima de fluidización.

El gas de control inyectado en la válvula en L puede bien sea subir a contracorriente de las partículas descendentes por el conducto vertical, o fluir hacia abajo con las partículas y favorecer la circulación de las partículas en la parte horizontal de la válvula.

El reparto entre el gas ascendente y el gas descendente depende de las condiciones de presión diferencial en los límites de la válvula en L. Si la presión río arriba de la válvula aumenta con relación a la presión río abajo de la válvula por ejemplo, entonces se podrá normalmente observar que la proporción de gas ascendente disminuirá. El caudal de sólido en la parte horizontal depende de la cantidad de gas descendente y que circula con las partículas en la parte horizontal.

Dimensionamiento de la válvula en L

Se apreciará por D_v el diámetro del conducto de la parte vertical de la válvula en L y por D_h el diámetro del conducto en la parte horizontal, por L_h la longitud de la canalización horizontal y por L_v la longitud de la canalización vertical, y por x la distancia entre la elevación del punto de inyección del gas de control en la parte vertical y la parte más baja de la válvula L.

La altura L_v depende de la posición relativa de los dos recintos de reacción y de las ganancias o pérdidas de presión a compensar para equilibrar el balance de presión del procedimiento. Esta altura resultará por consiguiente del dimensionamiento de la instalación caso por caso por el experto en la materia.

De forma ventajosa, la longitud de la canalización horizontal debe limitarse para asegurar una circulación estable de partículas. Esta longitud L_h estará preferentemente comprendida entre 1 y 20 D_h , preferentemente comprendida entre 3 y 7 D_h . El funcionamiento de la válvula en L será favorecido si los diámetros D_v y D_h son sustancialmente idénticos. En todos los casos es preferible que el diámetro de la parte horizontal D_h sea superior o igual a D_v .

Por último, el posicionamiento del punto de inyección de gas de control río arriba del codo se posicionará cerca de éste, preferentemente a una distancia X próxima del orden de 1 a 5 D_v , siendo los valores típicos próximos de $X = 2-3 D_v$.

Entre dos zonas de reacción, es posible posicionar una o varias válvulas en L en paralelo.

Funcionamiento de la instalación y del procedimiento según la invención

La figura 8 indicada más abajo describe un primer modo de realización de la invención. El procedimiento puesto en práctica es un procedimiento de combustión que utiliza el principio del bucle químico.

Una primera zona de reacción de reducción (1) permite el contacto entre un hidrocarburo gaseoso, líquido o sólido (15) y las partículas de masa activa (aquí óxido metálico) para realizar la combustión. La zona de reacción puede ser un simple reactor de lecho fluidizado constituido por una caja de distribución del gas en la sección, del lecho fluidizado y medios de eliminación del polvo de los efluentes gaseosos (16) constituidos en el caso presente por humos concentrados en CO_2 , o bien una combinación de lechos fluidizados, o de lechos fluidizados circulantes con reciclado interno o externo de partículas.

En esta zona de reacción, al menos una parte de la zona de contacto entre los hidrocarburos y el óxido metálico está constituida por una fase fluidizada densa. Las partículas de óxido metálico son tomadas de la primera zona de reacción (1), alimentando esta toma un conducto vertical (3) que termina por un conducto horizontal (5) que constituye una válvula en L. Un gas de control (por ejemplo nitrógeno, vapor de agua o humos) se inyecta en esta válvula en L por un conducto (4). La circulación de sólido por la válvula en L (3-5) depende de la cantidad de gas inyectado por el conducto (4). Las partículas salen de la válvula en L y alimentan un conducto ascendente («lift») de transporte (6) alimentado por un gas de transporte (19). A la salida del conducto ascendente «lift» (6), medios de separación (7), tales como ciclones, permiten separar el gas de transporte de las partículas. Las indicadas partículas son seguidamente transportadas por un conducto (8) hacia la segunda zona de reacción (2) en la cual se realizan las reacciones de oxidación de las partículas de óxido por contacto con el aire que alimenta la segunda zona de reacción por un conducto (17). La zona de reacción puede ser un simple reactor de lecho fluidizado constituido por una caja de distribución del gas en la sección, del lecho fluidizado y medios de eliminación del polvo de los efluentes gaseosos (18) constituidos en el presente caso por aire empobrecido, o bien una combinación de lechos fluidizados, o de lechos fluidizados circulantes con reciclado interno o externo de partículas. En esta zona de reacción al menos una parte de la zona de contacto entre los hidrocarburos y el óxido metálico está constituida por una fase fluidizada densa. Las partículas de óxido metálico son tomadas de la segunda zona de reacción (2), alimentando esta toma un conducto vertical (9) que acaba por un conducto horizontal (10) constituyendo una válvula en L. Un gas de control (por ejemplo nitrógeno, vapor de agua, o aire) se inyecta en esta válvula en L (11). La circulación de sólido en la válvula en L (9-10) depende de la cantidad de gas inyectado por el conducto (11). Las partículas salen de la válvula en L (9-10) y alimentan un conducto ascendente («lift») de transporte (12) alimentado por un gas de transporte (20). A la salida del conducto ascendente «lift» medios de separación (13), tales como ciclones, permiten separar el gas de transporte de las partículas que son transportadas por un conducto (14) hacia la primera zona de reacción (1) en la cual se realizan las reacciones de combustión.

La figura 8 describe un procedimiento y una instalación de dos zonas de reacción, pero es posible considerar un encadenamiento de tres o varias zonas de reacción dispuestas secuencialmente como en la figura 8.

En la realización del procedimiento según la invención, la transferencia de partículas entre las zonas de reacción solo depende de la cantidad de gas de control inyectada en las válvulas en L. Así, es posible modificar la circulación de óxidos metálicos modificando el caudal de gas de control inyectado en las válvulas en L, siendo todos los demás fluidos (15, 17, 19, 20) mantenidos constantes.

- 5 En las válvulas en L, la circulación de las partículas en la parte vertical (3, 9) es una circulación granular no fluidizada densa, fluyendo las partículas con una velocidad relativa con relación al gas que circula por estos conductos inferior a la velocidad mínima de fluidización. La puesta en práctica del procedimiento se realizará preferentemente con partículas pertenecientes al grupo B de la clasificación de Geldart. El gas inyectado en las válvulas en L (4, 11) representa generalmente una pequeña proporción (<1%) del gas necesario para asegurar el transporte (19, 20), siendo la velocidad mínima de fluidización de estos materiales muy baja ante la velocidad de transporte de las partículas.

El gas de transporte utilizado en los conductos ascendentes de transporte («lifts») (6, 12) puede por consiguiente estar constituido por vapor, humos reciclados, aire o gas inerte, y, en función de su elección, puede permitir crear una zona tampón que evite la mezcla de los gases arrastrados de una zona de reacción a otra.

- 15 En la configuración descrita en la figura 8, la válvula en L alimenta un conducto ascendente («lift») de transporte que permite el transporte de las partículas. El conducto ascendente «lift» está equipado a la salida de medios de separación que permiten el desacoplamiento del gas de transporte. Por consiguiente, es posible introducir entre los dos recintos de reacción (1) y (2) un gas para el transporte de las partículas, no penetrando este gas ni en el recinto (1), ni en el recinto (2) gracias a los medios de separación situados a la salida del conducto ascendente «lift» de transporte. Esta configuración resulta particularmente ventajosa cuando se desea una estanqueidad de los gases entre los recintos de reacción. En efecto, el gas que sirve para el control de la circulación en la válvula en L y el gas de transporte en el conducto ascendente «lift» pueden estar compuestos por gases inertes (vapor de agua, nitrógeno, dióxido de carbono...) que formarán estanqueidad entre la zona de reacción (1) en la cual se pueden encontrar hidrocarburos en fase gaseosa y la zona de reacción (2) en la cual se encuentra el oxígeno en fase gaseosa. Las cantidades de gas arrastradas de las zonas de reacción (1) o (2) hacia las válvulas en L son nulas o muy pequeñas. Las mismas dependen de las elevaciones de las presiones respectivas de los recintos y de los caudales de partículas circulantes. Estas pequeñas cantidades se diluirán por el gas de transporte del conducto ascendente «lift» (por ejemplo un gas inerte) y evacuadas de la unidad por las salidas de gas de los separadores (7, 13) situadas a la salida de los conductos ascendentes «lifts» de transporte. Por consiguiente, se aprecia que la configuración constituida por la disposición de válvulas en L y del conducto ascendente «lift» entre las zonas de reacción permite no solamente controlar la circulación, sino igualmente asegurar la estanqueidad gaseosa entre las zonas de reacción.

- La figura 9 representa otra disposición posible, diferente simplemente de la configuración presentada en la figura 8 por el hecho de que la zona de reacción de oxidación (2) está situada en parte al menos por encima de la zona de reducción-combustión (1). Entonces resulta posible transportar las partículas de óxido de la zona (2) a la zona (1) sin utilizar conducto ascendente «lift» de transporte. Una simple válvula en L (9, 10, 11) permite entonces realizar la transferencia de partículas de la zona (2) a la zona (1). La transferencia de la zona (1) a la zona (2) se realiza utilizando una válvula en L (3, 4, 5), un conducto ascendente de transporte (6) y medios de separación (7) de los óxidos metálicos y del gas de transporte.

- Es posible controlar la circulación de sólidos en el procedimiento entre los diferentes recintos gracias a una regulación del gas inyectado en las válvulas en L. La figura 10 retoma el procedimiento descrito en la figura 8. Si una válvula regula la inyección de gas en la válvula en L, es posible realimentar la cantidad de gas inyectada en la válvula en L con mediciones de nivel en un lecho fluidizado en fase densa o con una medición indirecta del caudal de circulación tal como la pérdida de carga en un conducto ascendente «lift» de transporte. Así, en la figura 10, la inyección de gas (4) es controlada por una válvula de regulación (21) servomandada (23) a la medición del nivel (25) en un lecho fluidizado del recinto de reacción (1) y la inyección de gas (11) está controlada por una válvula de regulación (22) servomandada (24) por la medición de la pérdida de carga (26) en el conducto ascendente «lift» (12). Otras formas de realimentación son posibles.

Ejemplo:

- Con el fin de ilustrar el funcionamiento de la invención, se facilita a continuación el ejemplo de un bucle de circulación dimensionado según las características principales de la invención, y puesto en práctica en las condiciones ambiente sin reacción.

- La maqueta (figura 11) está constituida principalmente por dos lechos fluidizados idénticos R1 y R2 de 10 cm de diámetro, conectados entre sí por dos bucles denominados circulantes. Cada bucle está formado por un conducto ascendente «lift» (conducto ascendente de transporte) de 20 mm de diámetro y 2,5 m de longitud, alimentado por una válvula en L, llamada también pata en L, constituida por una sección vertical y por una sección horizontal de idéntico diámetro (16 mm) en la cual un gas de aireación es inyectado a una altura de 30 mm con relación a la parte baja de la válvula en L. Las partículas son tomadas del lecho fluidizado (R1 o R2) en la parte superior de la parte vertical (Vv1 o Vv2) de la válvula en L. Las mismas fluyen por la parte vertical y luego por la parte horizontal (Vh1 o Vh2) de

la válvula en L. Las mismas son seguidamente transportadas en un conducto ascendente "lift" (L1 o L2) en el extremo del cual un ciclón (C1 o C2) separa el gas de transporte del conducto ascendente "lift" de las partículas. Las partículas se reinyectan en el lecho fluidizado (R2 o R1) a través de una pata de retorno y un sifón (S1 o S2).

Las partículas utilizadas en el transcurso de este ensayo son partículas de arena de diámetro medio 205 micrones y de masa volúmica de grano igual a 2500 kg/m³. En los lechos fluidizados R1 y R2, las partículas son fluidizadas a una velocidad superficial de 0,08 m/s. Esta velocidad de gas es superior a la velocidad mínima de fluidización (U_{mf}) que es del orden de 0,03 m/s. Las partículas del sólido descienden del primer reactor denominado "R1" por la pata vertical "V_{v1}" luego su circulación por la pata horizontal V_{h1} está asegurada por la inyección de un gas de control (caudal de aireación) introducido río arriba del cambio de dirección de la circulación en la válvula en L. Es regulando el caudal de aireación como se controla el caudal de sólido. En el conducto ascendente "lift", se mantiene un caudal de gas de transporte constante. Este gas de transporte se introduce por la parte baja del conducto ascendente "lift" y se diferencia del gas de aireación introducido en la válvula en L.

Con el fin de asegurar un transporte de las partículas satisfactorio, la velocidad del gas UL1 o UL2 en los conductos ascendentes "lifts" L1 o L2 se mantiene constante e igual a 6 m/s. Río abajo del conducto ascendente "lift", la suspensión circula por un conducto de transporte horizontal "T1 o T2" alimentando un ciclón "C1 o C2" que permite la separación entre las partículas y el gas. El gas deja el ciclón por la salida superior del ciclón y el sólido es enviado hacia un sifón "S1 o S2" y seguidamente reenviado hacia el segundo reactor (R2 o R1).

La cantidad de gas de control (gas de aireación) inyectada en la válvula en L está relacionada con la sección de paso en la parte vertical de la válvula en L (diámetro = 16 mm). Resulta así posible calcular la velocidad superficial de filtración de la aireación en esta sección. Luego, la aireación en la válvula en L 1 se expresará por su velocidad superficial de filtración U_{v1} y la aireación en la válvula en L 2 se expresará por su velocidad superficial de filtración U_{v2}.

Las cantidades de gas enviadas por las válvulas en L, que corresponden a las velocidades U_{v1} y U_{v2} permiten respectivamente controlar el caudal de sólido enviado hacia el reactor R2 por medio del conducto ascendente "lift" L1 (figura 12) y hacia el reactor R1 por medio del conducto ascendente "lift" R2.

En el bucle, es posible estimar los caudales de sólido gracias a funcionamientos no estacionarios en el transcurso de los cuales las variaciones de nivel en función del tiempo en los recintos permiten medir los caudales de sólidos instantáneos. Estos caudales de sólidos son seguidamente correlacionados con las pérdidas de carga en los conductos ascendentes "lifts" de transporte. En efecto, es conocido que para un caudal volúmico de gas fijo, la pérdida de carga en un conducto ascendente "lift" aumenta cuando el caudal de sólido aumenta. En este ejemplo el aumento de esta pérdida de carga es sustancialmente lineal en función del caudal de sólido, como lo muestra la figura 12, presentando los dos conductos ascendentes "lifts" pérdidas de carga similares (su geometría y la velocidad de transporte impuesta son idénticas).

Una vez realizadas estas calibraciones previas, un funcionamiento continuo en la instalación es establecido imponiendo un caudal de aireación del gas de control idéntico en cada una de las dos válvulas en L. Cuando el caudal del gas de control inyectado corresponde a una velocidad de gas en cada una de las válvulas en L (U_{v1} y U_{v2}) igual a 0,15 m/s, se observa un funcionamiento estable, permaneciendo los niveles en cada uno de los recintos constantes en el transcurso del tiempo. La pérdida de carga medida en estas condiciones en cada uno de los conductos ascendentes "lifts" es de aproximadamente 5 mbares, lo cual corresponde a un caudal de sólido en cada uno de los conductos ascendentes "lifts" de aproximadamente 60 kg/hora (Fig. 12).

El caudal de aireación en cada una de las válvulas en L es entonces aumentado para alcanzar una velocidad superficial (U_{v1} y U_{v2}) de 0,175 m/s. La circulación de sólido pasa entonces a aproximadamente 80 kg/h (pérdida de carga marcada en los conductos ascendentes "lifts" igual a 6 mb). Reduciendo seguidamente el caudal de aireación en las válvulas en L a 0,13 m/s, la circulación de sólido disminuye en los alrededores de 48 kg/h (pérdida de carga marcada en los conductos ascendentes "lifts" igual a 4 mb). Se desprende de este ejemplo que la circulación de sólidos en la instalación solo depende de la aireación impuesta por el gas de control en las válvulas en L. La figura 13 muestra la relación entre el caudal de aireación en cada válvula en L y el caudal de sólido que circula por la instalación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de combustión en bucle químico de al menos una carga hidrocarbonada en al menos una zona de reacción de reducción (i) y al menos una zona de reacción de oxidación (i+1) en lecho fluidizado distintas, en el cual se controla la circulación de las partículas sólidas de masa activa entre cada una o una parte de las zonas de reacción por medio de una o varias válvulas no mecánicas constituidas cada una por una porción de canalización sustancialmente vertical, por una porción de canalización sustancialmente horizontal, y por un codo que conecta las dos porciones, transportando las partículas sólidas entre dos zonas de reacción sucesivas por:
 - introducción de las partículas sólidas procedentes de la zona de reacción (i) o (i+1) por el extremo superior de la porción de canalización sustancialmente vertical de la indicada válvula;
 - inyección de un gas de control con un caudal de aireación dado río arriba del codo de la indicada válvula;
 - control de las condiciones de presión diferencia en los terminales de la o de las válvula(s) no mecánica(s) para regular el caudal de las partículas sólidas en la porción de canalización sustancialmente horizontal de la indicada válvula, en función del caudal de aireación,
 - alimentación de la zona de reacción sucesiva (i+1) o (i) del bucle por las partículas sólidas que salen de la o de las válvulas no mecánicas.
2. Procedimiento de combustión en bucle químico según la reivindicación 1 en el cual cada zona de reacción está constituida por un conjunto de uno o varios reactores fluidizados dispuestos entre ellos.
3. Procedimiento de combustión en bucle químico según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el cual se posicionan varias válvulas no mecánicas en paralelo entre dos zonas de reacción sucesivas.
4. Procedimiento de combustión en bucle químico según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual:
 - se introduce además entre (al menos) dos zonas de reacción (i) e (i+1) sucesivas y río abajo de la o de las válvula(s) no mecánica(s) un gas de transporte en un conducto ascendente de transporte, siendo el indicado conducto alimentado por las partículas sólidas que salen de la o de las válvulas no mecánica(s),
 - se realiza el transporte de las partículas sólidas de la zona (i) a la zona (i+1) mediante el paso de las partículas fluidizadas por la o las válvula(s) no mecánica(s) situada(s) entre las zonas (i) e (i+1), luego por transporte de las partículas sólidas por medio de al menos un gas de transporte inyectado en el conducto ascendente de transporte, y se separan las partículas sólidas del gas de transporte gracias a medios de separación de gas-sólido situados a la salida del conducto ascendente para alimentar la zona (i+1) con partículas sólidas,
 - se realiza el transporte de las partículas sólidas a la salida de la zona (i+1) hacia la zona (i) por el paso de las partículas fluidizadas por la o las válvula(s) no mecánica(s) situada(s) entre las zonas (i+1) e (i), luego por transporte de las partículas sólidas por medio de al menos un gas de transporte inyectado en el conducto ascendente de transporte, y se separan las partículas del gas de transporte gracias a medios de separación de gas-sólido situados a la salida del conducto ascendente para alimentar la zona (i) con partículas sólidas.
5. Procedimiento de combustión en bucle químico según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual una zona de reacción (i+1) está situada en parte al menos por encima de la zona de reacción precedente (i) y:
 - se transportan las partículas sólidas de la zona (i+1) a la zona (i) por circulación gravitacional por medio de la o de las válvula(s) no mecánica(s) situada(s) entre las zonas (i+1) e (i);
 - se realiza el transporte de las partículas sólidas de la zona (i) a la zona (i+1) por el paso de las partículas fluidizadas por la o las válvula(s) no mecánica(s) situada(s) entre las zonas (i) e (i+1), luego por transporte de las partículas sólidas por medio de al menos un gas de transporte inyectado en un conducto ascendente de transporte, y se separan las partículas sólidas del gas de transporte gracias a medios de separación de gas-sólido situados a la salida del conducto ascendente para alimentar la zona (i+1) con partículas sólidas.
6. Procedimiento de combustión en bucle químico según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se controla la circulación de los sólidos por servomando del caudal de aireación del gas de control de las válvulas no mecánicas por mediciones de nivel en los reactores fluidizados y/o pérdidas de carga en las canalizaciones de transporte, realizadas en las zonas de reacción.
7. Procedimiento de combustión en bucle químico según la reivindicación 6, en el cual el caudal de aireación del gas de control (4) es controlado por una válvula de regulación (21) servomandada (23) por la medición del nivel (25) en al menos un lecho fluidizado de la zona de reacción de reducción (1) y el caudal de aireación del gas de control (11) es controlado por una válvula de regulación (22) servomandada (24) por la medición de la pérdida de carga (26) en el conducto ascendente de transporte de las partículas hacia la otra zona de reacción (12).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores en el cual se selecciona una longitud de la porción horizontal de la o de las válvula(s) no mecánica(s) Lh comprendida entre 1 y 20 veces el diámetro de la porción de

conducto horizontal Dh, preferentemente comprendida entre 3 y 7 veces Dh.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se selecciona el diámetro de la porción de conducto vertical Dv superior o igual al diámetro de la porción del conducto horizontal Dh de la o de las válvula(s) no mecánica(s).

5 **10.** Procedimiento según la reivindicación 9, en el cual se selecciona el diámetro de la porción de conducto vertical Dv y el diámetro de la porción de conducto horizontal Dh de la o de las válvula(s) no mecánica(s) sustancialmente idénticos.

10 **11.** Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores en el cual se posiciona el punto de inyección de gas de control río arriba del codo a una distancia x (diferencia entre la altura del punto de inyección en la parte vertical y el punto más bajo de la válvula no mecánica) del orden de 1 a 5 veces el diámetro de la porción de conducto vertical Dv.

12. Procedimiento de combustión en bucle químico según una de las reivindicaciones anteriores en el cual las partículas sólidas de masa activa pertenecen al grupo B de la clasificación de Geldart.

15 **13.** Procedimiento de combustión en bucle químico según una de las reivindicaciones anteriores en el cual las partículas sólidas de masa activa son óxidos metálicos.

14. Utilización del procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores para la producción de hidrógeno.

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

16. Utilización del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, para la producción de calor.

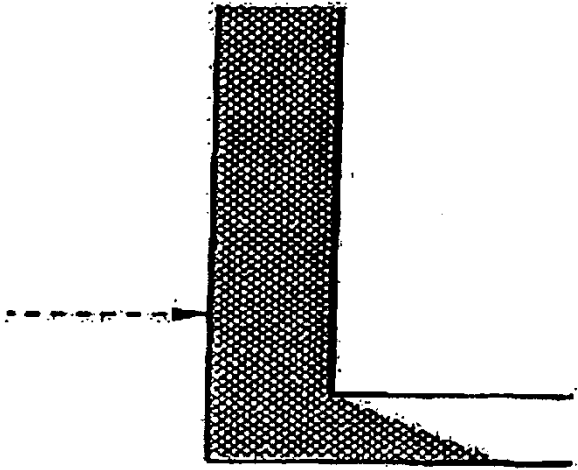


Fig. 1

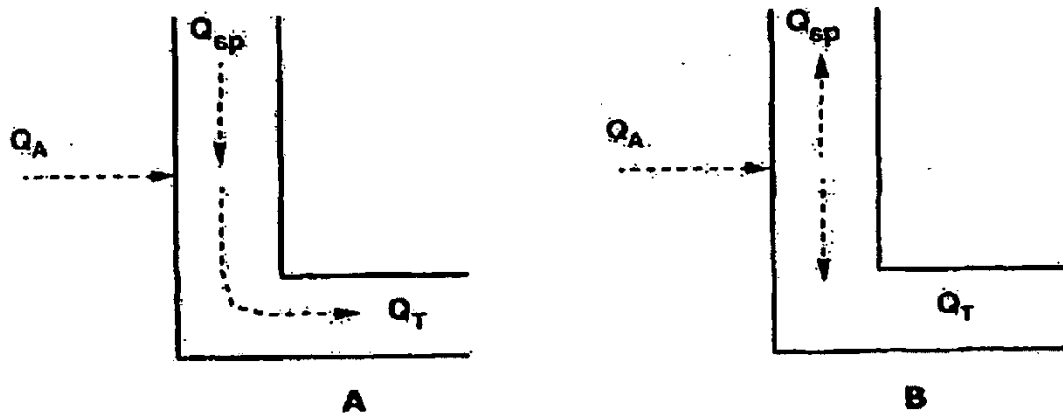


Fig. 2 - Fig. 3

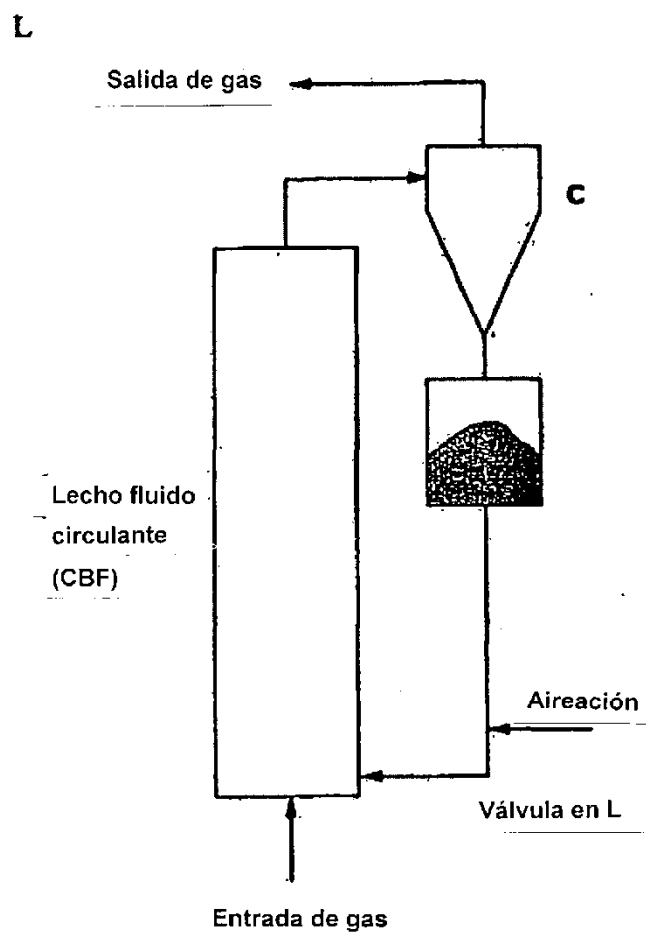


Fig. 4.

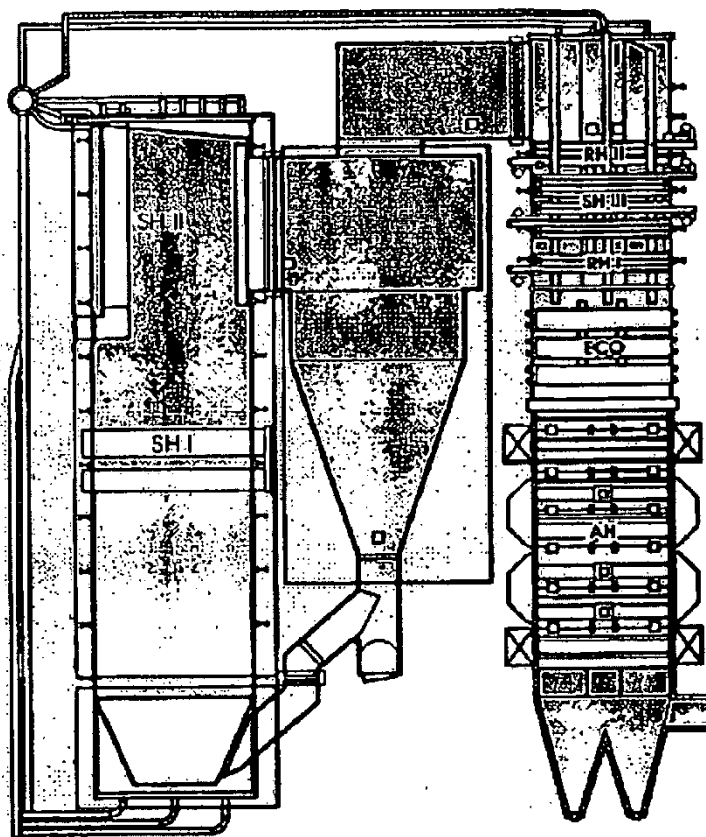


Fig. 5

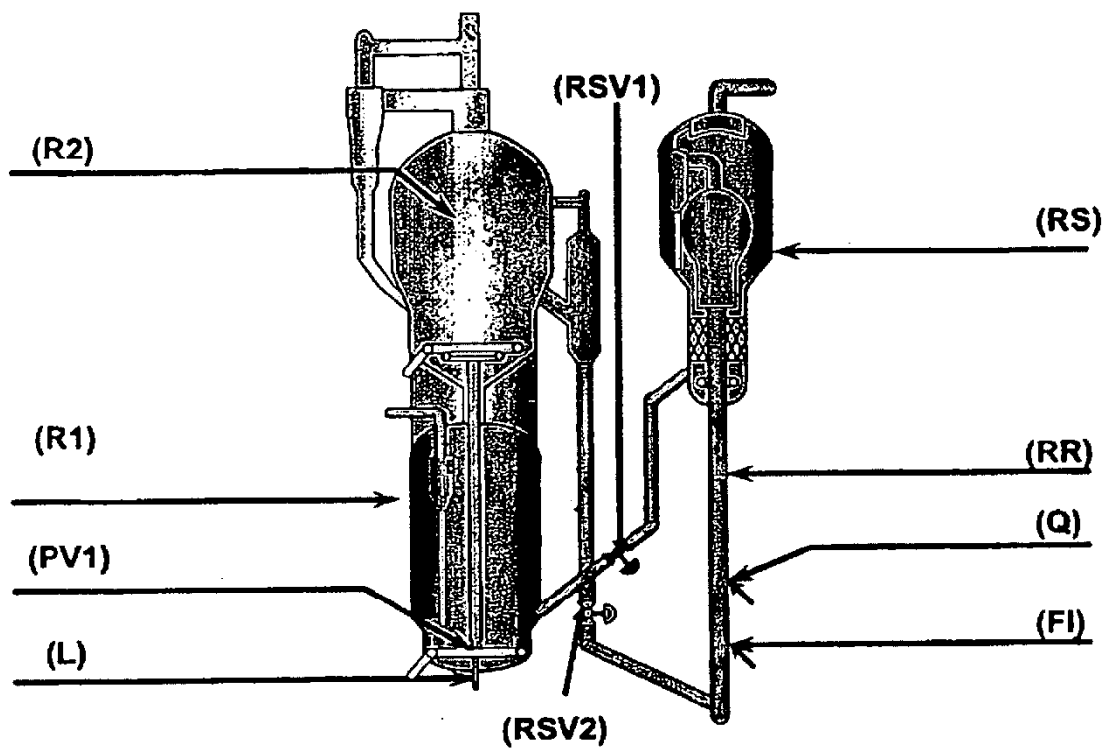


Fig. 6

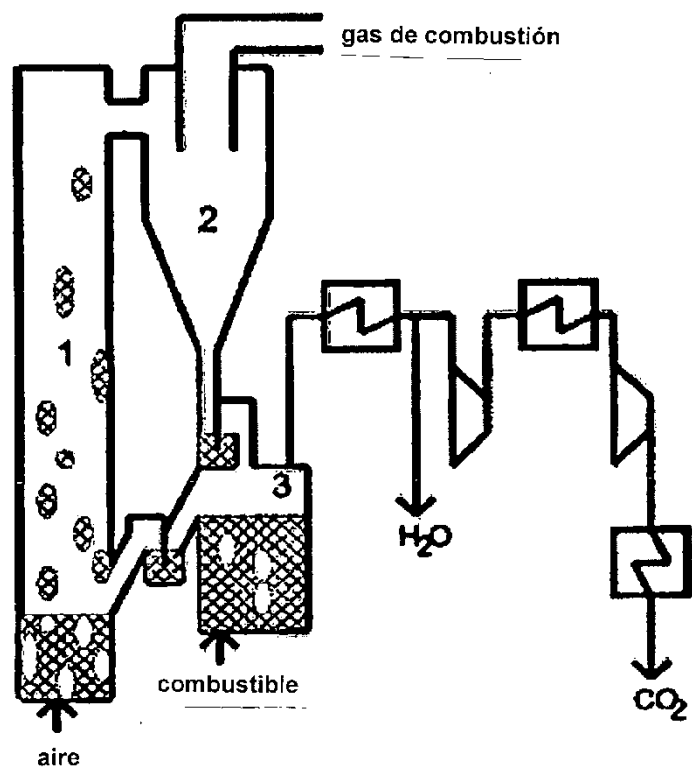


Fig. 7

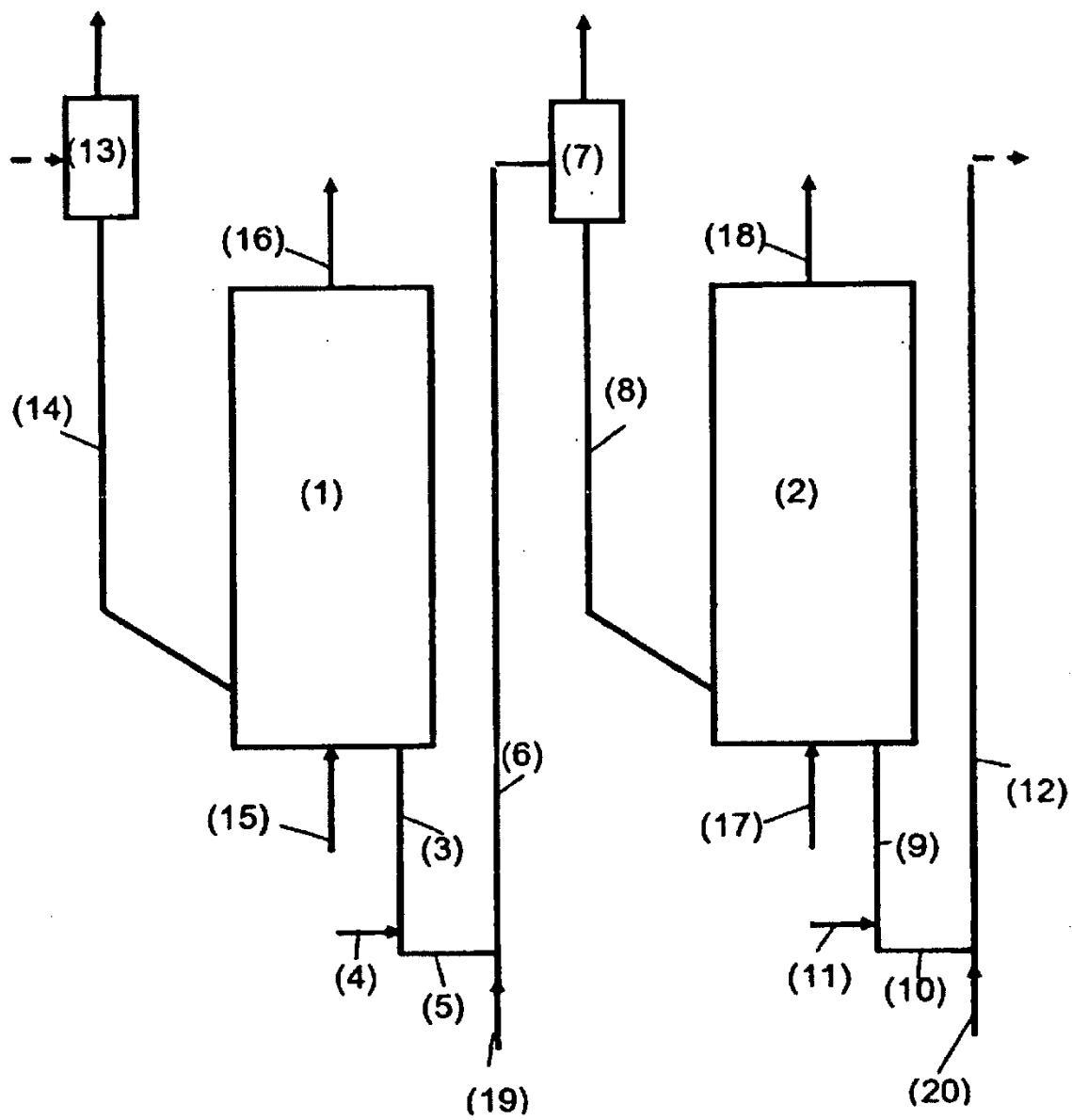


Fig. 8

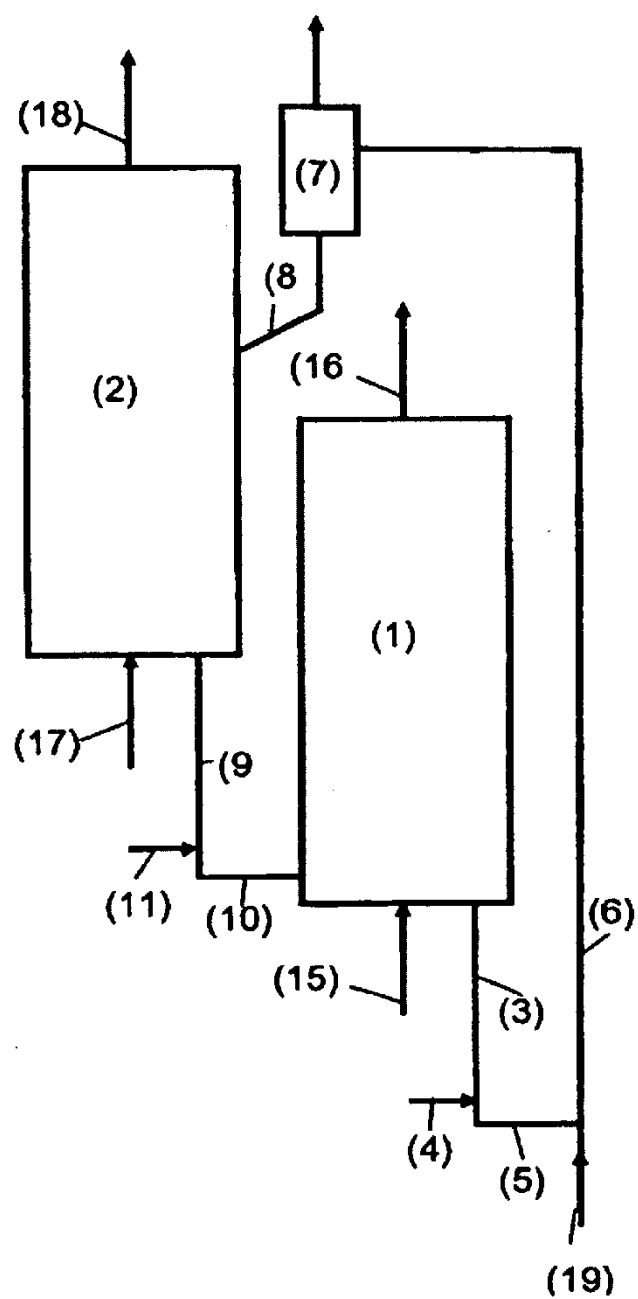


Fig. 9

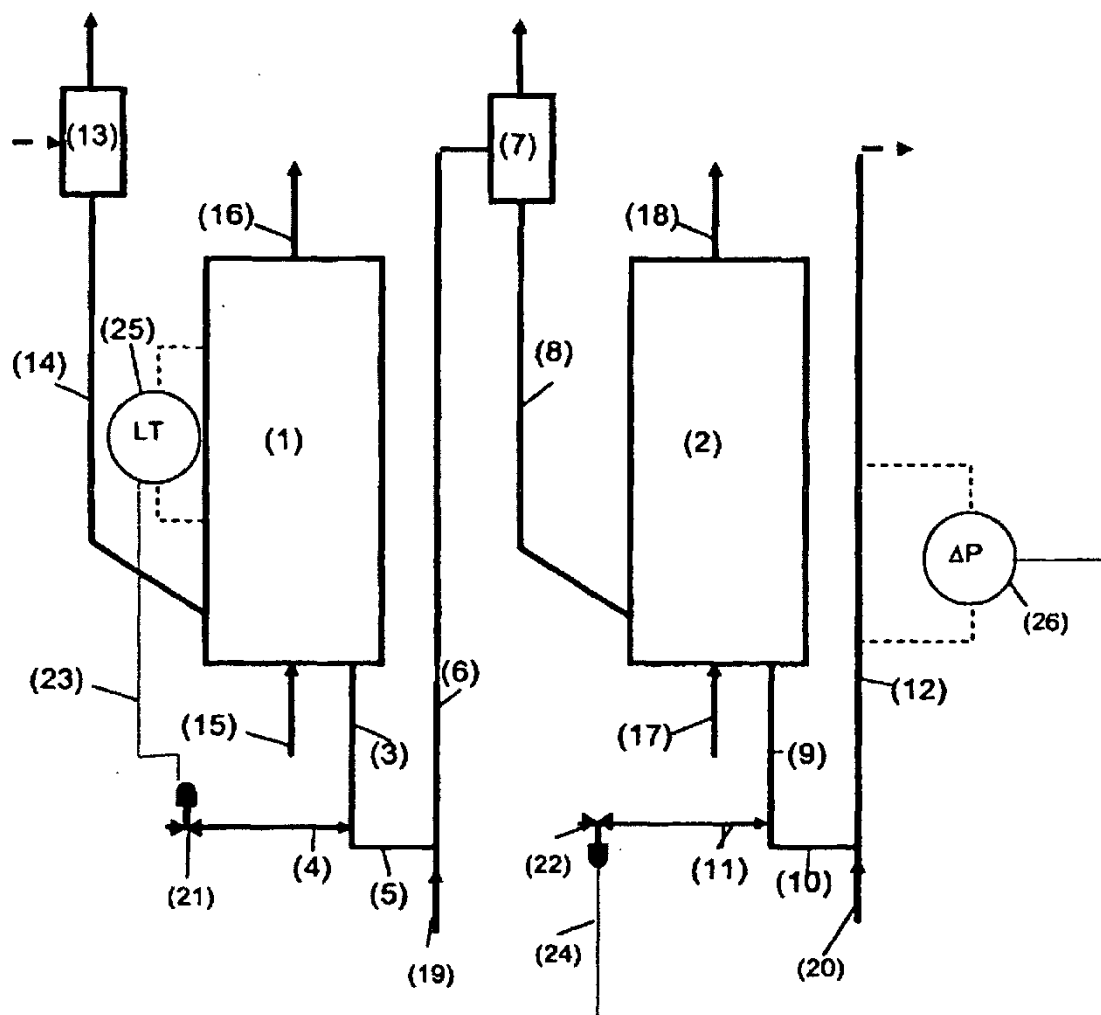


Fig. 10

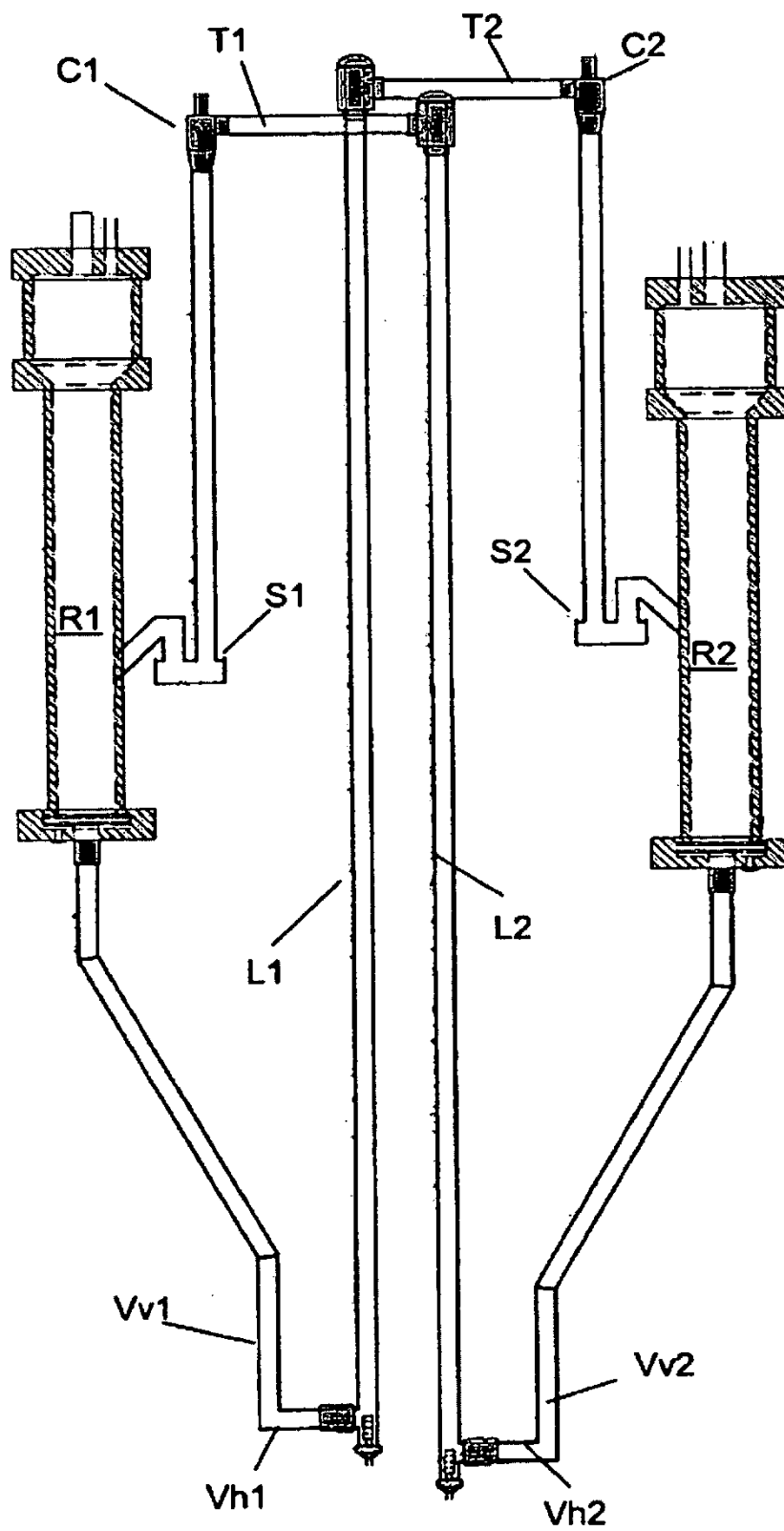


Fig. 11

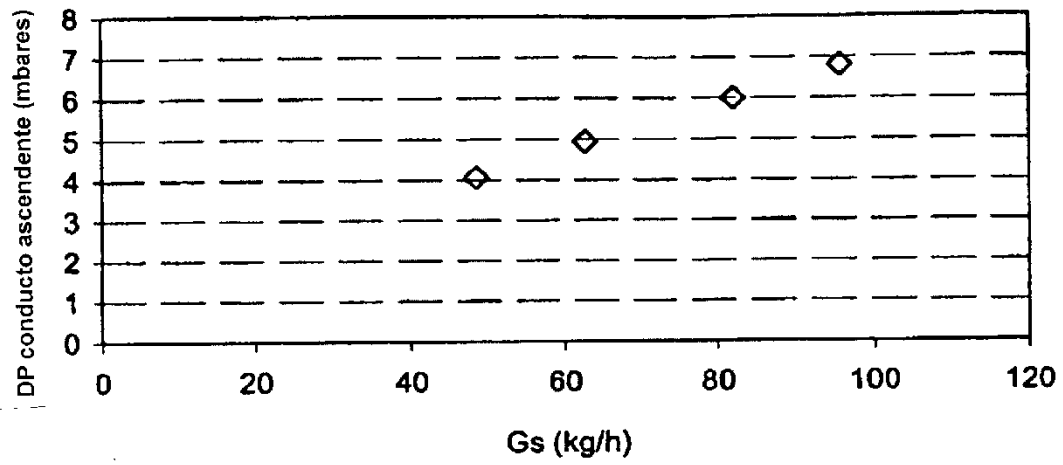


Fig. 12

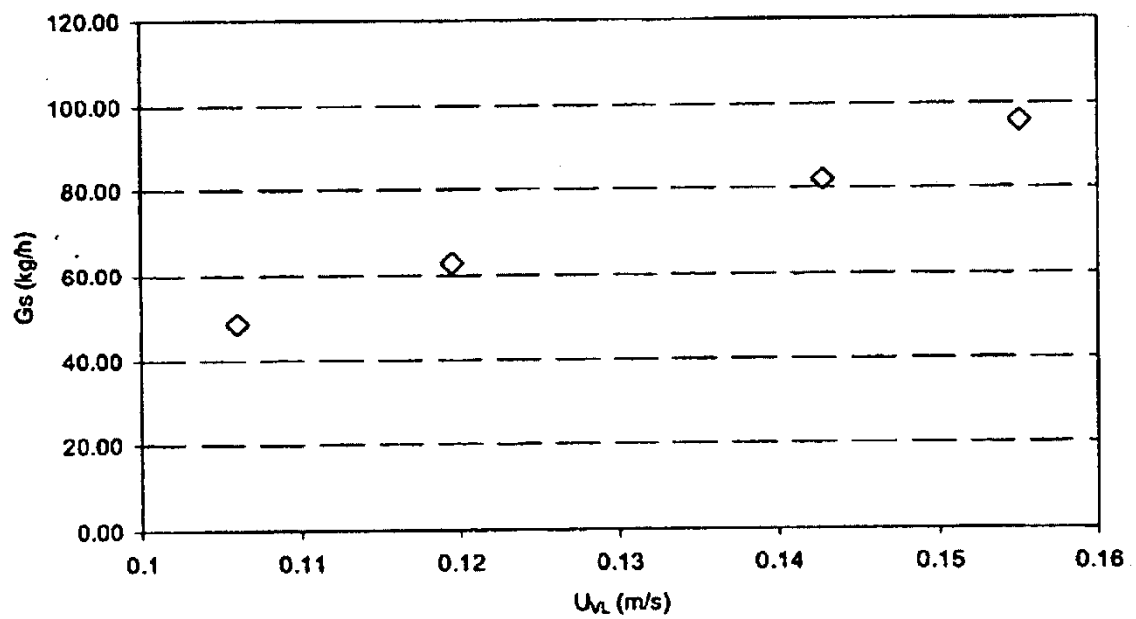


Fig. 13