

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 448**

51 Int. Cl.:

B01J 8/22 (2006.01)
C01B 3/34 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
C01B 3/44 (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01)
F23C 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2009 PCT/FR2009/000498**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2009 WO09138588**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2009 E 09745907 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2274233**

54 Título: **Procedimiento de combustión en bucle químico de fracciones hidrocarbonadas líquidas pesadas**

30 Prioridad:

30.04.2008 FR 0802450

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FORRET, ANN;
PELLETANT, WILLIAM y
HOTEIT, AII

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 702 448 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

Procedimiento de combustión en bucle químico de fracciones hidrocarbonadas líquidas pesadas

5 Campo de la invención

La invención se refiere a la puesta en contacto de cargas líquidas pesadas con partículas sólidas capaces de ceder oxígeno en una zona de reacción de reducción. El oxígeno cedido por las partículas permite realizar la combustión de la carga líquida. Los efluentes de la zona de combustión contienen esencialmente óxidos gaseosos que son resultado de la combustión y vapor de agua. Las partículas que han participado en la combustión se descargan acto seguido a una zona de reacción de oxidación en la que se reoxidan por contacto con el aire. La circulación de forma continua de las partículas oxidadas entre las dos zonas permite realizar de forma continua una combustión de la carga líquida evitando cualquier contacto directo entre la carga líquida y el aire. Este procedimiento permite efectuar la combustión del combustible en ausencia de nitrógeno y producir humos concentrados de CO₂ exentos de nitrógeno que facilitan el secuestro de CO₂.

Se ha descubierto que los líquidos de tipo subproductos petrolíferos se pueden utilizar como cargas para el procedimiento de combustión en bucle químico, a fin de quemarlos, bien completamente y producir CO₂ y agua, bien parcialmente y producir gas de síntesis compuesto de CO y H₂.

Este procedimiento que utiliza las cargas líquidas resulta particularmente interesante puesto que permite aprovechar los subproductos petrolíferos a fin de producir calor con captura de CO₂ emitido o producir gas de síntesis.

Examen de la técnica anterior

25

Terminología

Procedimiento de *Chemical Looping Combustion* o CLC por sus siglas en inglés: en el resto del texto, se entiende por procedimiento CLC (*Chemical Looping Combustion*) un procedimiento de óxido-reducción en bucle en masa activa. Cabe señalar que, en general, los términos oxidación y reducción se utilizan en relación con el estado respectivamente oxidado o reducido de la masa activa. El reactor de oxidación es aquel en el que la masa óxido-reductora se oxida y el reactor de reducción es el reactor en el que se reduce la masa óxido-reductora. Durante la reducción de la masa óxido-reductora, el combustible puede bien oxidarse completamente, produciendo CO₂ y H₂O, o bien oxidarse parcialmente, produciendo gas de síntesis de CO y H₂.

35

Técnica anterior

A menudo se busca un aprovechamiento de los cortes petroleros pesados, no destilables en condiciones atmosféricas.

Una forma conocida de aprovechar directamente los cortes petroleros no destilables en condiciones atmosféricas (corte 340 °C+) es quemarlos para producir energía. Sin embargo, la combustión de este tipo de combustibles plantea la problemática de capturar CO₂ emitido en los humos, lo que resulta perjudicial para el medio ambiente.

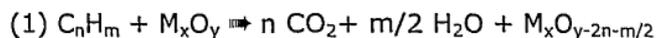
El procedimiento CLC (*Chemical Looping Combustion*) o procedimiento de óxido-reducción en bucle en masa activa consiste en llevar a cabo reacciones de óxido-reducción de una masa activa para descomponer la reacción de combustión en dos reacciones sucesivas. Una primera reacción de oxidación de la masa activa con aire o un gas que desempeña el papel de oxidante, permite, debido al carácter exotérmico de la oxidación, obtener un gas caliente cuya energía puede ser a continuación explotada. Una segunda reacción de reducción de la masa activa así oxidada por medio de un compuesto reductor permite a continuación obtener una masa activa reutilizable, así como una mezcla gaseosa que comprende esencialmente dióxido de carbono y agua. Por lo tanto, esta técnica permite aislar dióxido de carbono en una mezcla gaseosa que está prácticamente desprovista de oxígeno y nitrógeno.

La patente US 5.447.024, describe un procedimiento CLC que comprende un primer reactor de reducción de una masa activa que utiliza un gas reductor y un segundo reactor de oxidación que permite restaurar la masa activa en su estado oxidado por una reacción de oxidación con aire húmedo. La tecnología de lecho fluidizado circulante se utiliza para permitir el paso continuo de la masa activa desde su estado oxidado a su estado reducido.

La masa activa que pasa alternativamente de su forma oxidada a su forma reducida y viceversa, describe un ciclo de óxido-reducción. Cabe señalar que, en general, los términos oxidación y reducción se utilizan en relación con el estado respectivamente oxidado o reducido de la masa activa. El reactor de oxidación es aquel en el que la masa óxido-reductora se oxida y el reactor de reducción es el reactor en el que se reduce la masa óxido-reductora.

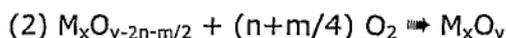
Así, en el reactor de reducción, la masa activa (M_xO_y) se reduce primero al estado M_xO_{y-2n-m/2}, por medio de un hidrocarburo C_nH_m, que se oxida de manera correlativa a CO₂ y H₂O, según la reacción (1), u opcionalmente a una mezcla CO + H₂ según las proporciones utilizadas.

65



En el reactor de oxidación, la masa activa es restaurada a su estado oxidado ($M_x O_y$) al contacto con el aire según la reacción (2), antes de regresar al primer reactor.

5



10

15

La eficacia del procedimiento CLC en lecho fluidizado circulante se basa en gran medida en las propiedades fisicoquímicas de la masa activa de óxido-reducción. La reactividad del o de los pares óxido-reductores involucrados, así como la capacidad de transferencia de oxígeno asociada, son parámetros que influyen en el dimensionamiento de los reactores y en las velocidades de circulación de las partículas. La vida útil de las partículas depende tanto de la resistencia mecánica de las partículas como de su estabilidad química. Con el fin de obtener partículas que se puedan utilizar para este procedimiento, las partículas empleadas están compuestas generalmente por un par o por un conjunto de pares óxido-reductores seleccionados entre CuO/Cu, Cu₂O/Cu, NiO/Ni, Fe₂O₃/Fe₃O₄, FeO/Fe, Fe₃O₄/FeO, MnO₂/Mn₂O₃, Mn₃O₃/Mn₃O₄, Mn₃O₄/MnO, MnO/Mn, Co₃O₄/CoO, CoO/Co, y por un aglutinante que aporta la estabilidad físico-química necesaria.

20

25

Se han llevado a cabo numerosos estudios con cargas de gas (principalmente metano) y cargas sólidas que han demostrado la viabilidad de la combustión en bucle químico para este tipo de cargas.

Para las cargas de gas, una química reactiva directa tiene lugar entre las partículas sólidas oxidadas y el combustible. Para las cargas sólidas, primero es necesario gasificarlas (en gas de síntesis CO y H₂) para permitir su conversión al contacto con la masa óxido-reductora. La gasificación representa, temporalmente, por ende, la etapa limitante. Asimismo, para aumentar el tiempo de residencia de la carga sólida, la fracción no convertida surgida del reactor de reducción se separa de la masa óxido-reductora (por diferencia de densidad entre la carga sólida y la masa óxido-reductora a través de un separador sólido/sólido - patente 2 896 709) para ser reciclada.

30

35

La solicitud de patente WO 2008/036902 A2 describe el procedimiento CLC aplicado generalmente a varias cargas: gaseosas, líquidas y sólidas. No se contempla el uso de cargas líquidas pesadas, productos de refinado que tengan la particularidad de no ser destilables en las condiciones atmosféricas.

El uso de combustibles líquidos acarrea dificultades adicionales de implementación que no se encuentran con las cargas gaseosas o sólidas, a saber, la vaporización de la carga al contacto con las masas óxido-reductoras así como la formación de coque alrededor de las partículas óxido-reductoras. A diferencia de las cargas sólidas, no es viable separar los residuos no quemados (coque depositado en la masa óxido-reductora) de la masa óxido-reductora para un reciclado en el reactor de reducción (diferencias de densidad y tamaño de partículas demasiado pequeños). El tiempo de residencia de la carga líquida en este reactor es ventajosamente controlado de manera rigurosa para garantizar la oxidación de la carga vaporizada, así como la gasificación del coque formado y su oxidación, para llegar a obtener el nivel de oxidación deseado en una sola pasada.

40

Se ha descubierto que la combustión de cargas líquidas pesadas podría realizarse en un procedimiento de tipo *Chemical Looping Combustion*, por puesta en contacto de la carga líquida con una masa óxido-reductora en lecho fluidizado, para aprovechar las fracciones petroleras líquidas pesadas del refinado, evitando al mismo tiempo la problemática de humos ricos en CO₂.

45

Objetos de la invención

El objeto de la invención es utilizar el procedimiento de combustión en bucle químico para aprovechar cargas líquidas pesadas, bien para producir energía oxidando por completo las cargas líquidas pesadas, al tiempo que se permite la captura directa de CO₂ emitido en los humos de combustión, bien para producir un gas de síntesis (compuesto de hidrógeno y monóxido de carbono).

50

Descripción de la invención

55

La invención consiste en poner en contacto una carga líquida pesada, es decir, que tiene menos del 10 % en volumen de sus componentes cuyo punto de ebullición en condiciones atmosféricas es inferior a 340 °C, con una masa óxido-reductora en lecho fluidizado a fin de efectuar la combustión en un procedimiento de tipo *Chemical Looping*.

60

Resumen de la invención

La invención se refiere a un procedimiento tal que se desvela en la presente reivindicación 1. Los modos de realización preferidos son presentados en las reivindicaciones dependientes. Preferentemente, la carga líquida comprende un residuo de destilación al vacío. Ventajosamente, la carga líquida se atomiza dentro del lecho fluidizado.

Preferentemente, la temperatura del lecho fluidizado está comprendida entre 700 °C y 1.200 °C.

En un modo de realización, se efectúa una combustión parcial de la carga.

5 En este caso, se produce gas de síntesis.

El gas que permite la fluidización puede comprender vapor de agua, y el procedimiento permite producir una mezcla gaseosa de CO₂ + H₂.

10 En otro modo de realización, se efectúa una combustión total de la carga.

En este caso, el procedimiento permite simultáneamente la producción de energía y la captura de CO₂ emitido.

Descripción detallada de la invención

15 Procedimiento:
La implementación del procedimiento de *Chemical Looping* se realiza utilizando un lecho fluidizado circulante, que utiliza dos reactores interconectados. En el primer reactor de oxidación, la masa óxido-reductora se oxida al contacto con el aire. Después de producirse la separación de la masa oxidada y el aire empobrecido en oxígeno, la masa óxido-reductora se inyecta en el segundo reactor, la cámara de combustión o reactor de reducción. El combustible inyectado consume el oxígeno del portador (reducción de la masa óxido-reductora) para oxidarse en una mezcla compuesta principalmente de CO₂ y agua, fácilmente separables. La masa reducida se vuelve a inyectar en el primer reactor para proseguir con un nuevo ciclo.

25 La implementación de este procedimiento se realiza mediante un lecho fluidizado circulante.

El tiempo de reacción está comprendido entre 10 segundos y 10 minutos, preferentemente entre 1 minuto y 5 minutos.

30 Es posible fluidizar la masa óxido-reductora con vapor de agua y/o CO₂ y/o compuestos de azufre SO_x como gas de fluidización.

35 La temperatura de la masa óxido-reductora (temperatura del lecho) durante la puesta en contacto está comprendida entre 700 y 1.200 °C, preferentemente entre 800 y 1.000 °C.

40 En función del uso de los gases de combustión, se ajustará la presión del procedimiento. De este modo, para efectuar una combustión total, resultará conveniente trabajar a baja presión para minimizar el coste energético de compresión de gases y así maximizar la eficiencia energética de la instalación. Para producir gas de síntesis, se podrá de manera ventajosa, en ciertos casos, trabajar con presión, con el fin de evitar la compresión del gas de síntesis aguas arriba del procedimiento de síntesis aguas abajo: el procedimiento Fischer Tropsch funciona, por ejemplo, a presiones comprendidas entre 20 y 40 bars, se podrá observar un interés en producir el gas a una presión más elevada.

45 La capacidad de almacenamiento de oxígeno de la masa óxido-reductora está ventajosamente comprendida, dependiendo del tipo de material, entre 4 y 30 % en peso. La masa óxido-reductora puede estar compuesta de óxidos metálicos por separado o en combinación, con o sin aglutinante, óxidos metálicos-cerina/circonia, espinelas, minerales (tales como ilmenita), perovskitas o cualquier otra masa que tenga las propiedades de óxido-reducción requeridas y las características necesarias para llevar a cabo la fluidización.

50 La tasa de utilización del oxígeno disponible varía generalmente entre 2 y 50 % en peso, preferentemente entre 5 y 20 % en peso.

Inyección de la carga

55 La carga líquida se inyecta en el lecho denso del reactor de reducción. Preferentemente, se atomiza dentro del lecho fluidizado para formar gotitas de tamaño cercano al tamaño de las partículas, todo ello con el fin de optimizar el contacto líquido-sólido. De hecho, una parte de la carga líquida se vaporiza en contacto con la masa óxido-reductora caliente, la otra parte se condensa para formar un depósito de coque en la superficie de la masa óxido-reductora.

60 La carga líquida puede precalentarse, en particular para reducir su viscosidad.

El tiempo de residencia de la masa óxido-reductora es ventajosamente al menos igual al tiempo de reacción de la carga líquida. El tiempo de residencia de la masa óxido-reductora está comprendido entre 10 segundos y 10 minutos, preferentemente entre 1 minuto y 5 minutos.

65

La relación entre el caudal másico de la masa óxido-reductora respecto del caudal másico de carga está ventajosamente comprendida entre 20 y 1.000, preferentemente entre 50 y 400.

Cargas líquidas:

5 Las cargas líquidas que se pueden utilizar en este procedimiento de combustión en bucle químico en lecho fluidizado se refieren a cualquier fracción hidrocarbonada líquida procedente de la producción o del refinado de petróleo cuyo punto de ebullición en condiciones atmosféricas es predominantemente superior a 340 °C (es decir, cualquier corte cuya curva de destilación muestre que menos del 10 % en volumen de sus componentes hierve a 10 una temperatura inferior a 340 °C).

15 Las cargas en cuestión son, en particular, los cortes de tipo residuos atmosféricos (residuos de destilación llevados a cabo en condiciones atmosféricas); o preferentemente los cortes de tipo residuos al vacío (residuos de destilación llevados a cabo al vacío) para los cuales menos del 10 % en volumen de los componentes tiene un punto de ebullición inferior a 500 °C; o por último los residuos de procedimientos de desasfaltado constituidos por el precipitado obtenido después del contacto con un disolvente parafínico constituido por un alcano cuyo número de carbono está comprendido entre 3 y 7.

20 Por ende, la carga contiene principalmente fracciones pesadas que son difíciles de convertir y no pueden integrarse en las bases de carburante, por separado o en combinación, tales como combustibles para uso marítimo, residuos de destilación atmosférica o de destilación al vacío, residuos del procedimiento de conversión (hidroconversión en lecho burbujeante, FCC ...), asfaltos resultantes de los procedimientos de desasfaltado, en particular desasfaltado con propano, butano, pentano, hexano, heptano o betunes asfálticos (por ejemplo, fracciones de crudos petrolíferos pesados de Canadá no destilables).

25 El porcentaje de residuo sólido resultante de la vaporización y de la pirólisis de un producto petrolero se define por su carbono Conradson. El procedimiento según la invención permite aprovechar las cargas pesadas que tienen un carbono Conradson de hasta un 40 %.

30 De manera similar, el procedimiento según la invención es ventajosamente aplicable a cargas pesadas que tienen un contenido de asfalteno precipitante en heptano de hasta un 25 %.

Combustión total o parcial

35 Si la oxidación de la carga líquida es completa, el procedimiento según la invención permite obtener humos altamente concentrados de CO₂ (que pueden comprimirse, transportarse y almacenarse). Por consiguiente, el procedimiento según la invención se puede utilizar para la captura de CO₂.

40 Si la oxidación de la carga líquida es parcial, el procedimiento según la invención permite producir gas de síntesis (CO y H₂).

En el caso de la combustión parcial, la relación masa activa/combustible se ajusta generalmente con el fin de realizar la oxidación parcial del combustible, produciendo un gas de síntesis en forma de una mezcla de CO + H₂.

45 Con el fin de obtener solo una oxidación parcial de la carga, también es posible, con respecto a las condiciones necesarias a la obtención de una combustión total por *Chemical Looping Combustion*:

- reducir el tiempo de residencia de las partículas en el reactor de oxidación (para no oxidar totalmente las partículas),
- 50 - utilizar una masa óxido-reductora con una menor capacidad de almacenamiento de oxígeno,
- reducir el caudal de circulación de los óxidos metálicos en el reactor de oxidación,
- aumentar el caudal de la carga en el reactor de reducción.

55 Este gas de síntesis se puede utilizar como carga para otros procedimientos de transformación química, por ejemplo, el procedimiento Fischer Tropsch que permite producir, a partir del gas de síntesis, hidrocarburos líquidos con cadenas hidrocarbonadas largas que luego se pueden utilizar como bases carburantes.

60 En el caso de que el gas de fluidización utilizado sea vapor de agua o una mezcla de vapor de agua y otro(s) gas(es), también puede tener lugar la reacción del gas CO de agua (o *water gas shift* en términos anglosajones,



), lo que resulta en la producción de una mezcla de CO₂ + H₂ a la salida del reactor.

65 En este caso, el gas de combustión se puede utilizar con fines de producción de energía dado su valor calorífico.

También es concebible utilizar este gas para la producción de hidrógeno, por ejemplo, para alimentar unidades de hidrogenación, de hidrotreamiento por refinado o una red de distribución de hidrógeno (después de la reacción de *water gas shift*, desplazamiento del gas de agua).

5 En el caso de la combustión total, el flujo de gas a la salida del reactor de reducción está compuesto esencialmente de CO₂ y vapor de agua. Luego se obtiene un flujo de CO₂ listo para ser secuestrado por condensación del vapor de agua. De este modo, el procedimiento se puede utilizar para la producción de energía, al tiempo que permite la captura del CO₂ contenido en los humos.

10 Descripción de las figuras

Las figuras 1 a 4 ilustran la invención sin limitar el alcance.

Figura 1: Esquema de la instalación experimental utilizada en el ejemplo. Se aplican las siguientes siglas:

15

Cd: condensador

Gf: unidad de frío

Ft: filtro

An.: analizador

20 FID: detector de ionización por llama

GV: generador de vapor

T°: medición de la temperatura

T_L: medición de la temperatura del lecho

T_H: medición de la temperatura del horno

25 P: medición de la presión.

Figura 2: Esquema del reactor utilizado en el ejemplo y detalle de la parte que permite la inyección, compuesta por un tubo central (tc) y por una parte anular (pa).

30 an.: analizador

F: frita

Pt: pozos para termopares

35 Figura 3: Esquema del sistema de inyección que utiliza una válvula de 6 vías utilizada en el ejemplo, en la que cada una de las vías lleva un número del 1 al 6. La inyección se realiza desde un depósito de carga B con una jeringa S. La válvula de 6 vías permite alternar la inyección de carga con la del gas de fluidización Gf en el reactor R, el gas de fluidización es enviado al orificio de ventilación E durante la inyección de la carga.

40 Figura 4: Gráfico que muestra el carbono emitido en % C en forma de CO₂ en función del tiempo t en minutos para las cargas de combustible para uso doméstico FOD y gasoil pesado FL n.º 2 inyectados puntualmente en t = 0, sobre NiO/NiAl₂O₄ a 900 °C (ejemplo).

45 Figura 5: Curva de destilación simulada (DS421) del gasoil pesado n.º 2 del ejemplo (fracción volumétrica en función de la temperatura T en °C).

Ejemplo:

El siguiente ejemplo ilustra la invención a modo no limitativo.

50 Se ha puesto de manifiesto la combustión total por bucle químico de diferentes cargas líquidas (combustible para uso doméstico: carga no acorde con la invención y gasoil pesado n.º 2: carga acorde con la invención).

El gasoil pesado n.º 2 tiene las características siguientes:

55 densidad a 15 °C = 0,9858

viscosidad cinemática = 38 mm²/s a 100 °C

viscosidad cinemática = 522 mm²/s a 50 °C

contenido de azufre S = 1,3 % en peso

contenido de hidrógeno H = 10,8 % en peso

60

Fracción volumétrica con un punto de ebullición inferior a 340 °C: 9 % en volumen.

La curva de destilación simulada (DS421) del gasoil pesado n.º 2 (carga acorde con la invención) se muestra en la figura 5.

A título comparativo, el combustible para uso doméstico tiene una densidad a 15 °C de 0,8562, un contenido de azufre de 0,1 % en peso y un contenido de hidrógeno H = 12,4 % en peso. Además, la fracción de combustible para uso doméstico que tiene un punto de ebullición inferior a 340 °C representa un 87 % en volumen.

5 La herramienta experimental utilizada (cf. figura 1) está compuesta por un reactor de cuarzo que contiene un lecho fluidizado de masa óxido-reductora, un sistema de inyección líquida en el reactor y un sistema de análisis de humos. El reactor es de cuarzo, su diámetro interior es de 2 cm. El reactor puede ser fluidizado con diferentes gases (aire, nitrógeno N₂, CO₂, H₂O) y alimentado con diferentes líquidos. Los líquidos que se van a probar pueden precalentarse hasta 180 °C con el fin de reducir su viscosidad si es necesario y asegurar su inyección en el reactor.
10 La masa óxido-reductora (45 g) forma un lecho de partículas sólidas de óxidos de níquel NiO en un soporte NiAl₂O₄ (en proporción 60 % en peso/40 % en peso), con una granulometría comprendida entre 100 y 300 μm, continuamente fluidizado. Para obtener una simulación del procedimiento de *Chemical Looping Combustion*, se utiliza un reactor que funciona por lotes con la masa óxido-reductora fluidizada (sin circulación de la masa óxido-reductora).

15 Los óxidos metálicos se someten a varios ciclos de oxidación-reducción. Durante la fase de oxidación del metal, el lecho se fluidiza en el aire. Durante la fase de reducción de metal, una cantidad definida de carga líquida (2 ml) se inyecta puntualmente en el lecho de partículas sólidas, y el lecho se fluidiza con nitrógeno. El caudal de gas de fluidización en el reactor se distribuye equitativamente en dos zonas (cf. figura 2): por el tubo central (30 NI/h) y por
20 la parte anular (30 NI/h).

Se utilizan una válvula de 6 vías, un depósito de carga líquida B y una jeringa S para inyectar puntualmente la carga el reactor. El protocolo de inyección se describe en la figura 3. La jeringa S se llena primero con la carga líquida (posición 1 de la válvula de 6 vías, llenado de la jeringa S). Durante la fase de oxidación de la masa óxido-reductora,
25 la válvula está en la posición 1, el líquido contenido en la jeringa S se empuja hacia el depósito de carga B; el lecho se fluidiza con el gas de fluidización G_f que es aire (30 NI/h en el tubo central y 30 NI/h en la parte anular).

Una vez que el metal está completamente oxidado (el oxígeno del aire se restituye completamente a la salida del reactor), el aire de fluidización G_f se reemplaza con nitrógeno. Durante la fase de reducción de la masa óxido-reductora, la válvula se cambia a la posición 2, durante el tiempo de inyección de la carga (duración: dos segundos). El líquido, empujado por la jeringa, es dirigido hacia el reactor R por el tubo central; el lecho se fluidiza con nitrógeno (30 NI/h en la parte anular). Después de la duración programada de la inyección, la válvula cambia de nuevo a la posición 1. El lecho se fluidiza luego con el nitrógeno que pasa por el tubo central y la parte anular; la carga líquida empujada por la jeringa se dirige hacia el depósito de carga. Los humos se analizan de forma continua mediante un
30 analizador para múltiples gases NGA 2000 MLT4 (An. CO, CO₂, O₂, CH₄, H₂) para mediciones de CO/CO₂/CH₄/O₂/H₂. Un aparato de tipo FID (detector de ionización por llama: An. FID) también permite medir la concentración de carbono total.

35 Las dos cargas líquidas descritas anteriormente fueron probadas: combustible para uso doméstico y gasoil pesado n.º 2. El óxido de níquel de la masa óxido-reductora se oxida primero por completo. La temperatura del lecho (T_L) durante la inyección de las distintas cargas líquidas es de 900 °C. La figura 4 muestra el porcentaje de carbono emitido en los humos en forma de CO₂ en función del tiempo, dos ml de carga líquida se inyectan en dos segundos a t = 0. Se observa que casi la totalidad del carbono contenido en las dos cargas líquidas analizadas (>99 % en peso) se convierte en CO₂. Como la reacción de reducción de óxido de níquel es endotérmica, se observa una bajada de la temperatura del lecho de aproximadamente 30 °C con las dos cargas. Durante la re-oxidación del metal, se emite una cantidad limitada de CO₂ (<1 % en peso del carbono contenido en la carga inyectada), lo que muestra que no hay o hay muy poco coque residual en la masa óxido-reductora. La exotermia observada durante la oxidación del metal genera un aumento en la temperatura del lecho de aproximadamente 30 °C. Estos experimentos muestran la viabilidad del procedimiento de combustión en bucle químico aplicado a cargas líquidas pesadas (como el gasoil pesado n.º 2 probado), y en particular a los residuos de petróleo.
50

Con la herramienta experimental descrita en el ejemplo, la combustión parcial por bucle químico se puede llevar a cabo de manera similar para la producción de gas de síntesis, por ejemplo, disminuyendo la cantidad de oxígeno almacenado en los óxidos metálicos.
55

Este experimento muestra que, al jugar con la cantidad de oxígeno disponible almacenado en los óxidos metálicos, el procedimiento CLC se puede utilizar para la producción de energía mientras se captura el CO₂ emitido en los humos (combustión total, grado de oxidación del metal elevado), o para la producción de gas de síntesis (combustión parcial, grado de oxidación del metal bajo).
60

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de aprovechamiento de una carga líquida compuesta por fracciones hidrocarbonadas, por separado o en combinación, de la cual menos del 10 % en volumen tiene un punto de ebullición inferior a 340 °C por combustión en bucle químico de óxido-reducción en lecho fluidizado, en el que:
- 10 a) se oxida una masa óxido-reductora al contacto con aire en un reactor de oxidación;
b) se separa la masa oxidada del aire empobrecido en oxígeno;
c) se reduce la masa oxidada en un reactor de reducción o combustión y se oxida la carga líquida para formar una mezcla compuesta principalmente por CO₂ y agua;
d) se vuelve a inyectar la masa reducida en el reactor de oxidación de la etapa a) para comenzar un nuevo ciclo.
- 15 el tiempo de residencia de la masa óxido-reductora en el reactor de combustión está comprendido entre 10 segundos y 10 minutos.
- 20 2. Procedimiento de aprovechamiento de una carga líquida según la reivindicación 1, en el que el tiempo de residencia está comprendido entre 1 y 5 minutos.
3. Procedimiento de aprovechamiento de una carga líquida según la reivindicación 1 o 2, en el que la carga líquida comprende un residuo de destilación al vacío.
- 25 4. Procedimiento de aprovechamiento de una carga líquida según la reivindicación 1 a 3, en el que la carga líquida se atomiza dentro del lecho fluidizado.
5. Procedimiento de aprovechamiento de una carga líquida según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura del lecho fluidizado está comprendida entre 700 °C y 1.200 °C.
- 30 6. Procedimiento de aprovechamiento de una carga líquida según una de las reivindicaciones precedentes por combustión parcial de la carga.
7. Procedimiento de aprovechamiento de una carga líquida según la reivindicación 6, en el que se produce gas de síntesis.
- 35 8. Procedimiento de aprovechamiento de una carga líquida según la reivindicación 6, en el que el gas que permite la fluidización comprende vapor de agua y en el que se produce, tras la reacción del gas CO de agua, una mezcla gaseosa de CO₂ + H₂ a la salida del reactor.
- 40 9. Procedimiento de aprovechamiento de una carga líquida según una de las reivindicaciones 1 a 5 por combustión total de la carga.
10. Procedimiento de aprovechamiento de una carga líquida según la reivindicación 9 por producción de energía y captura del CO₂ emitido.

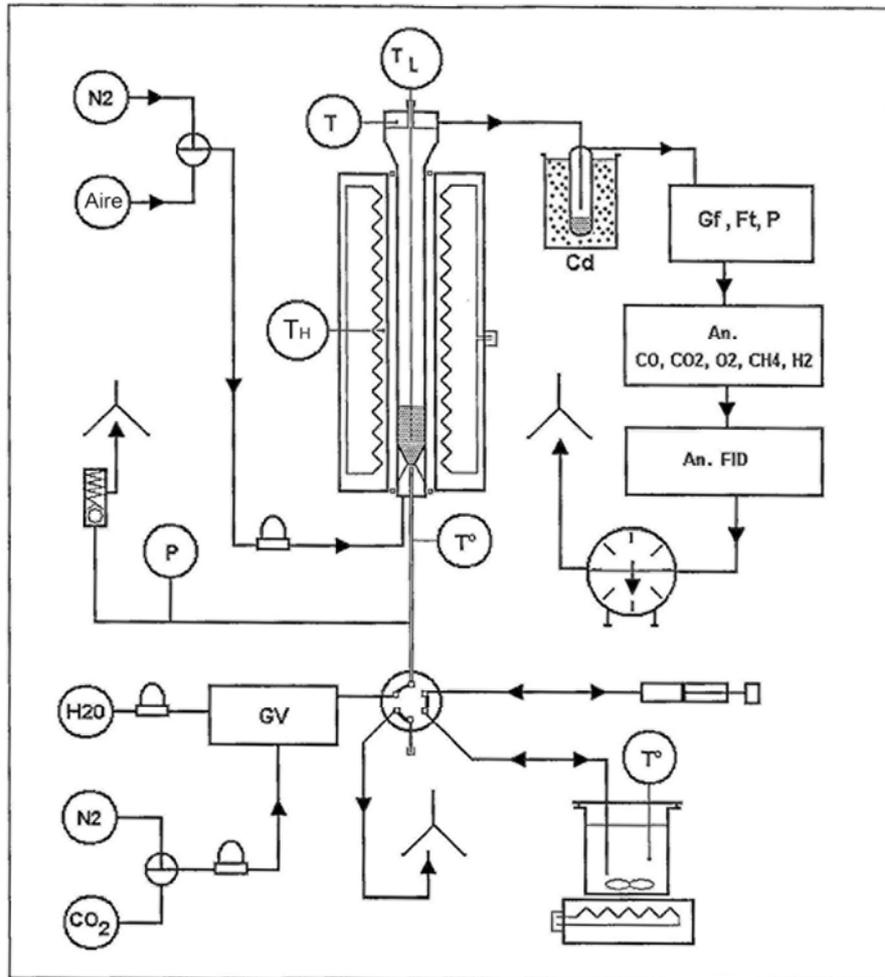


FIG. 1

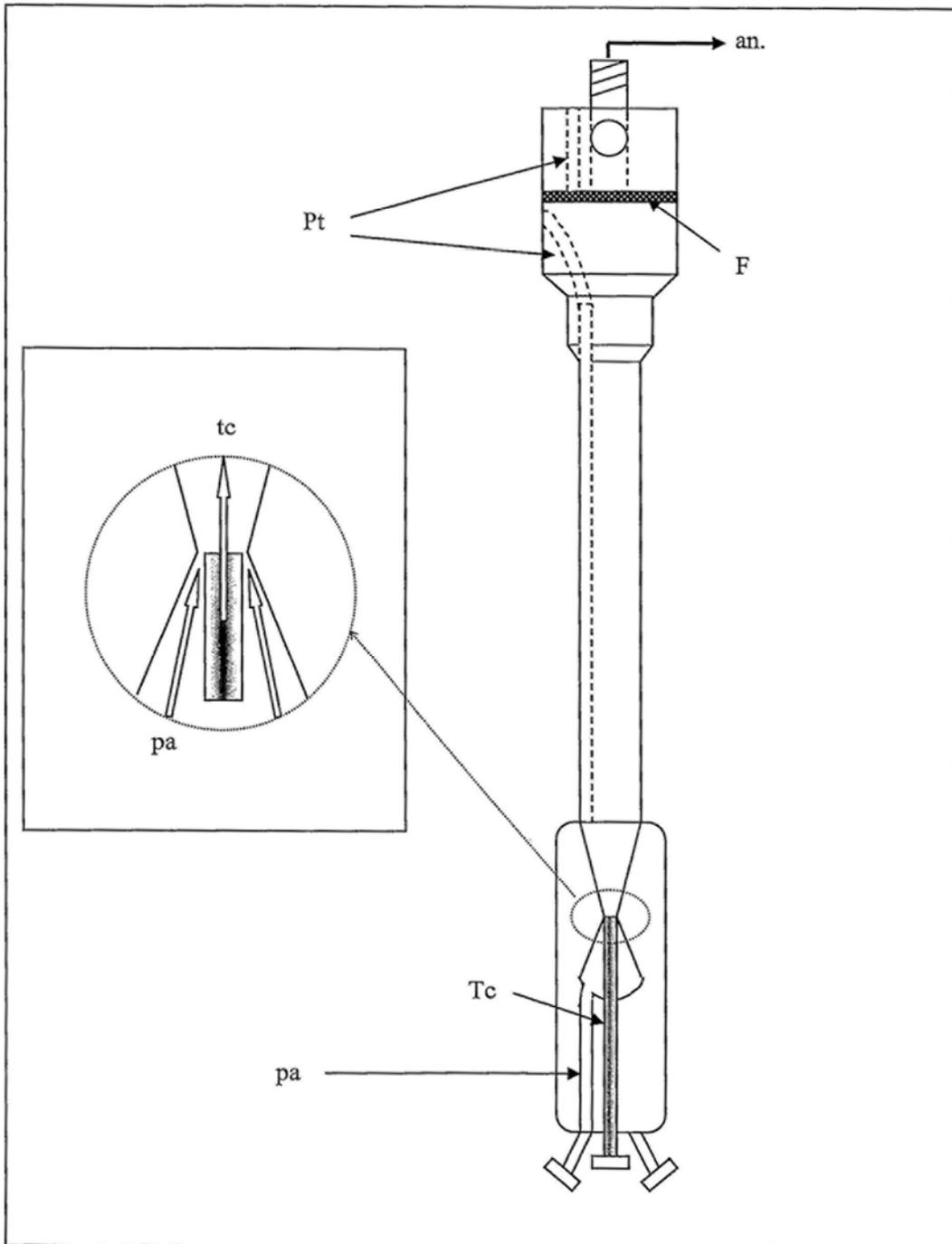


FIG. 2

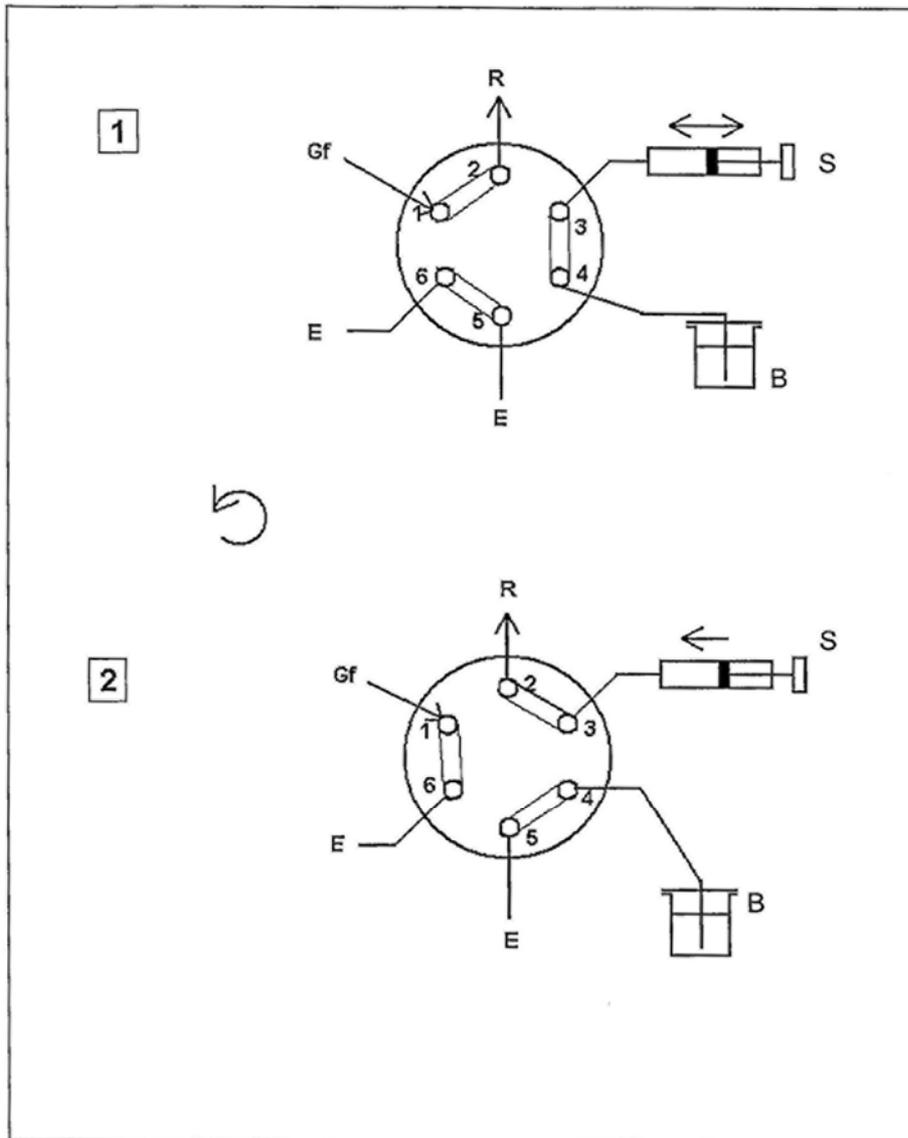


FIG. 3

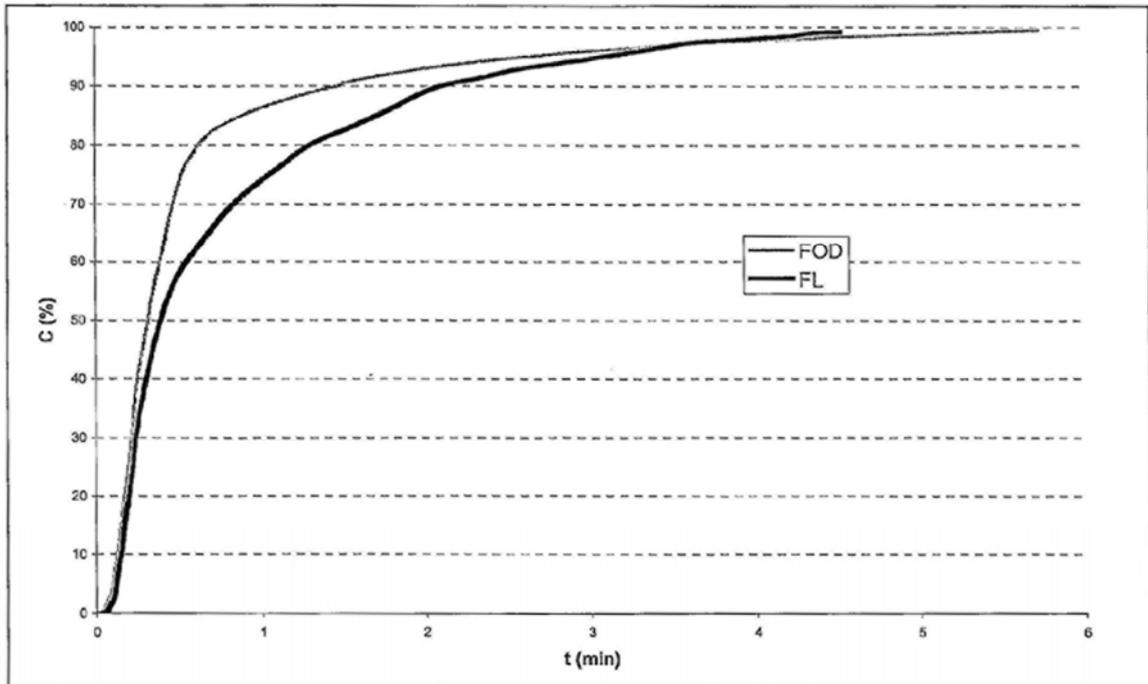


FIG. 4

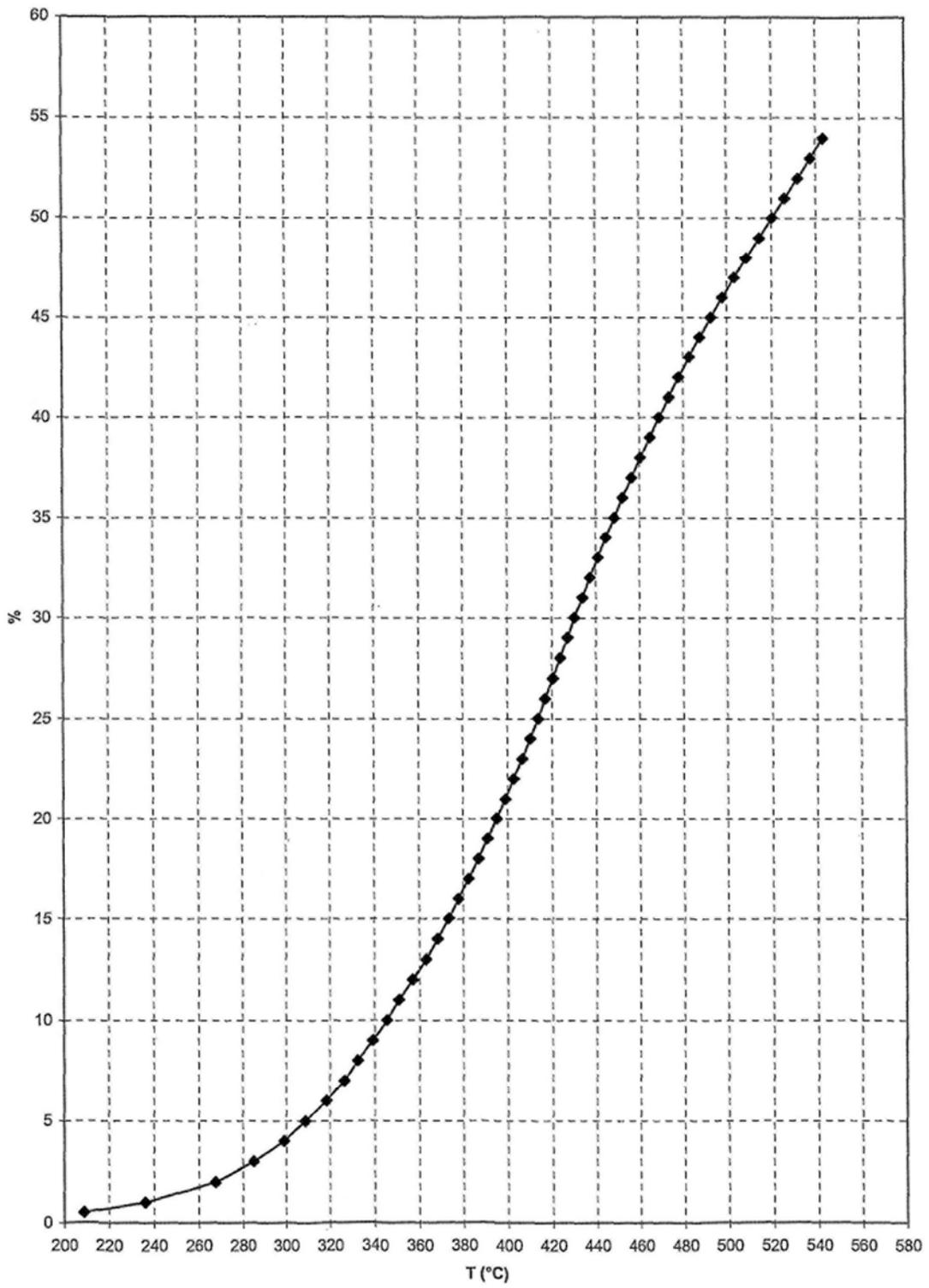


FIG. 5