

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 954**

51 Int. Cl.:

B01J 8/28 (2006.01)
B01J 8/32 (2006.01)
B01J 8/38 (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)
F23C 1/02 (2006.01)
F23C 10/10 (2006.01)
F23C 6/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2014 PCT/FR2014/050546**
87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14162075**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2014 E 14715357 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2981350**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo de combustión por bucle químico de cargas de hidrocarburos líquidos**

30 Prioridad:

05.04.2013 FR 1353064

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.04.2019

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:

**YAZDANPANA, MAHDI;
SOZINHO, TIAGO;
GAUTHIER, THIERRY y
GUILLOU, FLORENT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 707 954 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 y dispositivo de combustión por bucle químico de cargas de hidrocarburos líquidos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la combustión por oxidorreducción en bucle químico (CLC) de cargas de hidrocarburos líquidos, en particular una nueva tecnología de realización de este procedimiento.

10 Contexto general

Procedimiento de "Chemical Looping Combustion" o "CLC": en lo sucesivo del texto, se entiende por procedimiento CLC (Chemical Looping Combustion) un procedimiento de oxidorreducción en bucle sobre masa activa. Conviene señalar que, de manera general, los términos oxidación y reducción se utilizan en relación con el estado respectivamente oxidado o reducido de la masa activa. El reactor de oxidación es aquel en el que la masa oxidoreductora se oxida y el reactor de reducción es el reactor en el que la masa oxidoreductora se reduce.

20 En un contexto de demanda energética mundial creciente, la captura del dióxido de carbono para su retención se ha vuelto una necesidad inevitable para limitar la emisión de gas de efecto invernadero perjudicial para el medioambiente. El procedimiento CLC permite producir energía a partir de combustibles de hidrocarburos, facilitando al mismo tiempo la captura del dióxido de carbono emitido durante la combustión.

25 El procedimiento CLC consiste en utilizar unas reacciones de oxidorreducción de una masa activa, típicamente un óxido metálico, para descomponer la reacción de combustión en dos reacciones sucesivas. Una primera reacción de oxidación de la masa activa, con aire o un gas que tiene el papel de comburente, permite oxidar la masa activa.

30 Una segunda reacción de reducción de la masa activa así oxidada con la ayuda de un gas reductor permite después obtener una masa activa reutilizable así como una mezcla gaseosa que comprende esencialmente dióxido de carbono y agua, incluso gas de síntesis que contiene hidrógeno y monóxido de carbono. Esta técnica permite por lo tanto aislar el dióxido de carbono o el gas de síntesis en una mezcla gaseosa prácticamente desprovista de oxígeno y de nitrógeno.

35 Al ser la combustión globalmente exotérmica, es posible producir energía a partir de este procedimiento, en forma de vapor o de electricidad, disponiendo unas superficies de intercambio en el bucle de circulación de la masa activa o sobre los efluentes gaseosos aguas abajo de las reacciones de combustión o de oxidación.

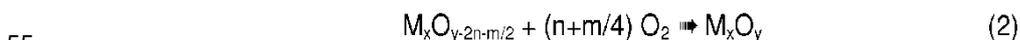
40 La patente US 5 447 024 describe un procedimiento de combustión en bucle químico que comprende un primer reactor de reducción de una masa activa con la ayuda de un gas reductor y un segundo reactor de oxidación que permite restaurar la masa activa en su estado oxidado por una reacción de oxidación con aire húmedo. La tecnología del lecho fluidizado circulante se utiliza para permitir el paso continuo de la masa activa de su estado oxidado a su estado reducido y de su estado reducido a su estado oxidado.

45 La masa activa, que pasa alternativamente de su forma oxidada a su forma reducida e inversamente, describe un ciclo de oxidorreducción.

Así, en el reactor de reducción, la masa activa (M_xO_y) se reduce en primer lugar al estado $M_xO_{y-2n-m/2}$, por medio de un hidrocarburo C_nH_m , que se oxida correlativamente en CO_2 y H_2O , según la reacción (1), o eventualmente en mezcla $CO + H_2$ según las proporciones utilizadas.



En el reactor de oxidación, la masa activa se restaura a su estado oxidado (M_xO_y) al contacto del aire según la reacción (2), antes de volver hacia el primer reactor.



En las ecuaciones (1) y (2) anteriores, M representa un metal.

60 La eficacia del procedimiento de combustión en bucle químico (CLC) en lecho fluidizado circulante se basa en una amplia medida sobre las propiedades fisicoquímicas de la masa activa de oxidorreducción.

La reactividad de la o de las parejas oxidorreductores utilizadas así como la capacidad de transferencia de oxígeno asociada son unos parámetros que influyen sobre el dimensionamiento de los reactores y sobre las velocidades de circulación de las partículas.

En cuanto a la vida útil de las partículas, ésta depende de la resistencia mecánica de las partículas, así como de su estabilidad química.

5 A fin de obtener unas partículas utilizables para este procedimiento, las partículas empleadas se componen generalmente de una pareja o de un conjunto de parejas de oxidorreductores seleccionadas entre CuO/Cu, Cu₂O/Cu, NiO/Ni, Fe₂O₃/Fe₃O₄, FeO/Fe, Fe₃O₄/FeO, MnO₂/Mn₂O₃, Mn₂O₃/Mn₃O₄, Mn₃O₄/MnO, MnO/Mn, Co₃O₄/CoO, CoO/Co, y de un ligando que aporta la estabilidad fisicoquímica necesaria. Son posibles interacciones con soportes, tales como Al₂O₃.

10 Las cargas líquidas, en particular las cargas líquidas denominadas "pesadas", es decir que tienen una relación elevada de carbono sobre hidrógeno, producen una cantidad elevada de gas de efecto invernadero. Así, la combustión de estos combustibles es una aplicación particularmente interesante para el procedimiento CLC.

15 Mientras que numerosos estudios con cargas gas (esencialmente metano) y cargas sólidas se han llevado a cabo y han mostrado la viabilidad del bucle químico de combustión para este tipo de combustibles, pocas soluciones satisfactorias se han propuesto para la combustión de cargas líquidas pesadas.

20 Se conoce el principio de la combustión en bucle químico de oxidorreducción en lecho fluidizado de cargas líquidas, y se describe, por ejemplo, en la patente FR 2.930.771. Con respecto a los procedimientos CLC de cargas gaseosas o sólidas, la combustión en bucle químico de cargas líquidas presenta las especificidades descritas a continuación.

25 La carga de hidrocarburos líquidos se inyecta en el lecho denso del reactor de reducción, y se atomiza preferentemente dentro del lecho fluidizado para formar finas gotitas. Una parte de la carga líquida se vaporiza al contacto con la masa activa oxido-reductora caliente, en un medio generalmente a más de 700°C, y la otra parte se condensa para formar un depósito de coque en la superficie de la masa oxido-reductora a causa del craqueo térmico que resulta de la exposición del combustible líquido a temperaturas muy altas. Cuanto más pesadas sean las cargas, más tenderán a formar unas cantidades elevadas de coque. Así, sobre un gasóleo o sobre un destilado al vacío, la cantidad de coque formada será del orden del 1 al 20% de la carga inyectada. En un residuo atmosférico o sobre un residuo al vacío, la cantidad de coque formada varía del 10 al 80% en función de la naturaleza de la carga inyectada. Esta formación de coque depende de la naturaleza de las cargas (concentración en precursores de coque, determinable mediante la medición del contenido en asfaltenos o del contenido en carbono conradson). Depende también de las condiciones de puesta en contacto (temperatura, relación del caudal de hidrocarburo sobre el caudal de la masa activa, diámetro de gotitas de la carga líquida, diámetro de partículas, etc.) que gobiernan la transferencia de calor entre las partículas y las gotitas, y por lo tanto la competición entre el fenómeno físico de vaporización y la degradación química relacionada con el craqueo térmico de los hidrocarburos. Después de poner en contacto la carga líquida y la masa activa oxido-reductora, intervienen dos tipos de reacciones de combustión entre los hidrocarburos y la masa activa oxido-reductora. Una primera reacción consiste en la oxidación del combustible líquido vaporizado al contacto con la masa activa oxido-reductora. Una segunda reacción, más lenta que la primera reacción, corresponde a la gasificación del coque depositado sobre las partículas que producen un gas de síntesis (CO + H₂), que quemará después rápidamente con la masa activa oxido-reductora.

45 Esta formación de coque sobre la masa oxido-reductora constituye un problema mayor en el campo del CLC de cargas de hidrocarburos líquidos, en particular por que provoca una disminución importante de la capacidad de transferencia del oxígeno de la masa activa oxido-reductora. Esto tiene por efecto degradar de manera general los rendimientos del procedimiento CLC, ya sea en término de captación de CO₂, de producción de energía o de producción de gas de síntesis según las aplicaciones consideradas para el CLC.

50 Además, por que la formación de coque contribuye a ralentizar las reacciones de combustión, es deseable, de manera general, minimizar la formación de coque durante la inyección de la carga líquida a fin de obtener unas reacciones de combustión tan rápidas como sea posible.

55 Finalmente, la formación de coque sobre la masa oxido-reductora constituye una imposición sobre el tiempo de estancia de la masa activa en el reactor de combustión, que debe ser suficientemente largo para que todo el coque de las partículas que vuelven a la zona de combustión, después de su paso en el reactor de oxidación, sea eliminado por el proceso lento de gasificación.

60 La patente FR 2.936.301 propone, para paliar los diferentes problemas relacionados con la formación de coque durante la combustión de cargas líquidas, una disposición de zonas de reacción adapta a la combustión de cargas líquidas por bucle químico, que permite una inyección controlada y óptima de líquido al contacto de los óxidos metálicos y un control del tiempo de estancia de las partículas en la zona de combustión. Así, lo esencial de la combustión del coque depositado sobre las partículas se realiza en el reactor de combustión, lo que permite limitar la cantidad de CO₂ liberada en los efluentes gaseosos en la salida del reactor de oxidación y alcanzar un porcentaje de captación muy elevado de CO₂ (definida como la relación entre el CO₂ emitido en los humos de la zona de combustión por reducción del óxido metálico con respecto a las emisiones totales de CO₂ del anterior). Sin embargo, las cantidades de óxidos empleados deben ser importantes a fin de permitir un tiempo de estancia importante del

coque depositado sobre las partículas y su gasificación.

El documento FR 1134513 A describe un procedimiento de conversión catalítica de hidrocarburos en presencia de partículas de catalizador y de sólidos inertes de transferencia de calor.

Los documentos FR 2960940 A1 y FR 2980258 A1 describen un procedimiento de combustión en bucle químico de una carga de hidrocarburos sólidos.

El documento US 2012/0214160 A1 describe un procedimiento de combustión en bucle químico de una carga de hidrocarburos líquidos.

Descripción de la invención

Objetivos y resumen de la invención

La presente invención tiene por objetivo paliar al menos en parte los problemas de realización de combustión en bucle químico de cargas líquidas evocados anteriormente, y propone un procedimiento CLC para la combustión de cargas de hidrocarburos líquidos según la reivindicación 1, que comprende la utilización de partículas a alta temperatura distintas de las partículas del transportador de oxígeno, que permite volatilizar la carga líquida de hidrocarburos y llevar el coque así formado, a fin de evitar la pérdida de capacidad de transferencia de oxígeno por coquización de las partículas del transportador de oxígeno. Estas partículas utilizadas para llevar el coque pueden especialmente formar un segundo bucle de circulación de partículas en lecho fluidizado, siendo la primera la de las partículas del transportador de oxígeno que circula entre los reactores de oxidación y de combustión, permitiendo entonces el reciclaje de dichas partículas en el procedimiento.

La invención permite así mejorar los rendimientos del procedimiento CLC, en término de captación de CO₂ y/o de producción de energía. La invención permite, por ejemplo, alcanzar un porcentaje de captación de CO₂ superior al 90%.

La presente invención permite también minimizar la cantidad de masa activa oxido-reductora utilizada como transportador de oxígeno. Así, es por ejemplo posible, a rendimientos iguales, por ejemplo para un porcentaje de captación de CO₂ del 90%, minimizar el tamaño de las instalaciones CLC, y por lo tanto los costes de inversión asociados.

La invención se refiere, según un primer aspecto, a un procedimiento de combustión de una carga de hidrocarburos líquidos por oxido-reducción en bucle químico realizado en lecho fluidizado en el que se vaporiza parcialmente la carga de hidrocarburos líquidos al contacto de un sólido caliente en forma de partículas para formar una carga líquida parcialmente vaporizada y para formar un coque sobre dicho sólido, antes de poner en contacto la carga líquida parcialmente vaporizada con una masa activa oxido-reductora en forma de partículas distintas del sólido caliente para realizar la combustión de la carga líquida parcialmente vaporizada en la que:

- se vaporiza parcialmente la carga líquida al contacto de las partículas del sólido caliente en una primera zona de reacción, siendo las partículas de dicho sólido unas partículas de grupo A según la clasificación de Geldart;

- se envían los efluentes procedentes de la primera zona de reacción en una segunda zona de reacción en la que se realiza una gasificación del coque de las partículas del sólido y se realiza una combustión de la carga líquida parcialmente vaporizada y del gas procedente de la gasificación del coque mediante una puesta en contacto con las partículas de la masa activa oxido-reductora, siendo dichas partículas de la masa activa oxido-reductora unas partículas de grupo B según la clasificación de Geldart;

- se prosigue la combustión de la carga líquida parcialmente vaporizada y/o del gas procedente de la gasificación del coque procedente de la segunda zona de reacción en una tercera zona de reacción;

- se separa dentro de la mezcla procedente de la tercera zona de reacción la mayoría de las partículas de la masa activa oxido-reductora y un flujo gaseoso que contiene la mayoría de las partículas del sólido en una zona de separación;

- se realiza una reoxidación de las partículas de la masa activa oxido-reductora procedentes de la zona de separación en una cuarta zona de reacción antes de reenviar al menos una parte de dichas partículas de la masa activa oxido-reductora en la segunda zona de reacción.

Ventajosamente, se separa dentro del flujo gaseoso que contiene la mayoría de las partículas del sólido procedente de la zona de separación las partículas del sólido y el gas antes de reenviar dichas partículas del sólido en la primera zona de reacción.

De manera preferida, la carga de hidrocarburos líquidos se atomiza con un gas de atomización para formar unas

gotitas de líquido finalmente dispersadas en el gas de atomización antes de ponerse en contacto con las partículas del sólido en la primera zona de reacción.

5 El sólido se puede seleccionar entre los materiales siguientes: un catalizador de craqueo catalítico usado, coque de petróleo, arena, caliza.

10 Preferentemente, las partículas del sólido tienen una distribución granulométrica y una densidad inferiores a las de las partículas de la masa activa oxido-reductora. En particular, las partículas del sólido tienen una distribución granulométrica tal que más del 90% de las partículas tienen un tamaño comprendido entre 50 micrómetros y 150 micrómetros y una densidad comprendida entre 1000 kg/m^3 y 1500 kg/m^3 , y las partículas de la masa activa oxido-reductora tienen una distribución granulométrica tal que más del 90% de las partículas tienen un tamaño comprendido entre 100 micrómetros y 500 micrómetros y tienen una densidad comprendida entre 2500 kg/m^3 y 4500 kg/m^3 .

15 La proporción másica de coque depositada sobre el sólido en la primera zona de reacción está ventajosamente comprendida entre el 1% y el 20%.

20 Preferentemente, las partículas del sólido puestas en contacto con la carga líquida en la primera zona de reacción tienen una temperatura comprendida entre 600°C y 1000°C .

25 Preferentemente, la velocidad superficial del gas en la primera zona de reacción está comprendida entre 1 m/s y 15 m/s, el tiempo de estancia medio del conjunto de las partículas está comprendido entre 1 segundo y 20 segundos; la velocidad superficial del gas en la segunda zona de reacción está comprendida entre 0,3 m/s y 3 m/s, y el tiempo de estancia medio del conjunto de partículas está comprendido entre 0,25 y 20 minutos; y la velocidad superficial del gas en la tercera zona de reacción está comprendida entre 1 m/s y 30 m/s, el tiempo de estancia medio del gas está comprendido entre 1 segundo y 20 segundos, el tiempo de estancia medio del conjunto de las partículas está comprendido entre 2 segundos y 1 minuto.

30 La invención se refiere, según un segundo aspecto, a un dispositivo de combustión en bucle químico de una carga de hidrocarburos líquidos por oxido-reducción en lecho fluidizado según la reivindicación 10 que comprende:

- una primera zona de reacción para la vaporización parcial de la carga líquida de hidrocarburos y el depósito de coque sobre un sólido caliente en forma de partículas que comprende:

35 - medios de inyección de la carga líquida de hidrocarburos,

- medios de alimentación en dicho sólido, y

40 - medios de inyección de un gas de fluidización;

- una segunda zona de reacción para la gasificación del coque de las partículas del sólido y para la combustión de la carga líquida parcialmente vaporizada y del gas procedente de la gasificación del coque, situada aguas abajo de la primera zona de reacción y que comprende unos medios de alimentación en una masa activa oxido-reductora en forma de partículas distinta del sólido caliente,

45 - una tercera zona de reacción para finalizar la combustión de la carga líquida parcialmente vaporizada y/o del gas procedente de la gasificación del coque;

50 - una zona de separación para separar dentro de una mezcla procedente de la tercera zona de reacción la mayoría de las partículas de la masa activa oxido-reductora y un flujo gaseoso que contiene la mayoría de las partículas del sólido, que comprende:

- un conducto de admisión para dicha mezcla,

55 - un conducto de evacuación para la mayoría de las partículas de la masa activa oxido-reductora, y

- un conducto de salida para el flujo gaseoso que contiene la mayoría de las partículas del sólido; y

60 - una cuarta zona de reacción para la reoxidación de las partículas de la masa activa oxido-reductora procedentes de la zona de separación que comprende:

- medios de alimentación en partículas de la masa activa oxido-reductora procedentes de la zona de separación,

65 - medios de inyección de un gas de oxidación, y

- medios de evacuación de un flujo gaseoso que comprende la mayoría de las partículas de la masa activa oxido-

reductora reoxidadas.

Ventajosamente, los medios de inyección de la carga líquida de hidrocarburos de la primera zona de reacción comprenden unos medios de mezcla de la carga líquida con un gas de atomización y unos medios de atomización de la carga líquida.

Según un modo de realización, el dispositivo comprende además una zona de separación gas-sólido para separar las partículas del sólido y el gas dentro del flujo gaseoso que contiene la mayoría de dichas partículas procedentes de la zona de separación y reciclar dichas partículas en la primera zona de reacción.

Según otro modo de realización, las primera, segunda y tercera zonas de reacción forman respectivamente tres partes sucesivas de un único y mismo reactor, estando una primera parte a la base del reacción que comprende la primera zona de reacción sustancialmente alargada y vertical y desembocando en una segunda parte en el centro del reactor que comprende la segunda zona de reacción, prolongándose dicha segunda parte por una tercera parte del reactor que comprende la tercera zona de reacción sustancialmente alargada y vertical, teniendo dicha segunda parte del reactor una sección más grande que la de las primera y tercera partes del reactor.

Según otro modo de realización, cada zona de reacción corresponde a un reactor independiente, estando los reactores independientes conectados por unos conductos que permiten el transporte de los efluentes que comprenden las partículas.

Otros objetos y ventajas de la invención aparecerán a la lectura de la descripción que comprende unos ejemplos de realizaciones particulares de la invención, dados a título no limitativos, realizándose la descripción en referencia a las figuras anexas descritas a continuación.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un esquema del principio del procedimiento según la invención.

La figura 2 es un esquema del procedimiento según un modo de realización de la invención.

En las figuras, las mismas referencias designan unos elementos idénticos o análogos.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento según la invención permite la combustión de una carga de hidrocarburos líquidos por oxidoreducción en bucle químico. Una realización en lecho fluidizado se lleva a cabo en la zona de oxidación y en la zona de reducción. Según la invención, se vaporiza parcialmente la carga de hidrocarburos líquidos al contacto de un sólido caliente en forma de partículas para formar una carga líquida parcialmente vaporizada y para formar coque sobre dicho sólido, antes de poner en contacto la carga líquida parcialmente vaporizada con una masa activa oxidoreductora en forma de partículas para realizar la combustión de la carga líquida parcialmente vaporizada. El sólido caliente, utilizado para la vaporización de la carga de hidrocarburos líquidos antes de que esta esté puesta en contacto con la masa oxidoreductora, tiene así el papel de portador de coque en el procedimiento CLC, que permite limitar el depósito de coque sobre las partículas de la masa oxidoreductora, y, en consecuencia, la pérdida de capacidad de transferencia de oxígeno de esta última que impacta negativamente los rendimientos del procedimiento CLC. El procedimiento CLC según la invención permite por ejemplo obtener unos porcentajes de captación de CO₂ muy elevados, superiores al 90%.

El procedimiento comprende las etapas principales siguientes: vaporización parcial de la carga de hidrocarburos líquidos con formación de coque al contacto con el sólido portador de coque, gasificación del coque, combustión de los gases procedentes de los fenómenos de gasificación y de vaporización al contacto del transportador de oxígeno, y reoxidación del transportador de oxígeno, realizándose estas etapas en cuatro zonas de reacción principales 3, 4, 5 y 7, en referencia a las figuras 1 y 2. Un etapa de separación de las partículas del sólido de las de la masa activa oxidoreductora se realiza también al final de la combustión. Estas diferentes etapas se detallan a continuación de la descripción. Tal procedimiento se ilustra mediante las figuras 1 y 2.

La figura 1 ilustra el principio del procedimiento CLC según la invención. En el esquema de la figura 1, se representa un modo de realización del procedimiento CLC y del dispositivo según la invención en el que cada una de las zonas de reacción 3, 4, 5 corresponde a un reactor independiente, estando los reactores independientes conectados por unos conductos que permiten el transporte de los efluentes que comprenden las partículas.

En una primera zona de reacción 3 o reactor de vaporización, se inyecta una carga de hidrocarburos líquidos 2 mediante medios de inyección y se introduce un sólido caliente 1 que se presenta en forma de partículas mediante medios de alimentación. La puesta en contacto de la carga líquida 2 y de las partículas del sólido caliente 1 produce una vaporización de una parte del combustible líquido, mientras que la parte restante se deposita sobre las partículas del sólido 1 en forma de coque. El coque corresponde por lo tanto aquí al residuo sólido carbonado que

5 resulta de la vaporización a alta temperatura, típicamente a una temperatura superior a 400°C, que es la temperatura de equilibrio del medio después del contacto entre las gotitas y las partículas, una vez la vaporización efectuada. Preferentemente, la temperatura de las partículas del sólido 1 introducidas en la primera zona de reacción 3 está comprendida entre 600°C y 1000°C. La carga de hidrocarburos líquidos se introduce a una temperatura que puede permitir una buena atomización, generalmente comprendida entre 100°C y 350°C en función de su viscosidad.

10 Las partículas de sólido 1, además de permitir la vaporización parcial de la carga líquida 2 y el craqueo térmico de una parte de esta carga, lo que contribuya a mejorar claramente la cinética de combustión, tiene también el papel de portador de coque en el procedimiento CLC. Depositando así el coque formado durante la vaporización parcial de la carga líquida sobre las partículas del sólido 1, se limita la formación de coque sobre la masa activa oxido-reductora utilizada para la combustión de la carga líquida, y, en consecuencia, se reduce la pérdida de capacidad de transferencia de oxígeno de la masa activa oxido-reductora relacionada con el recubrimiento de la superficie de las partículas de la masa oxido-reductora por coque. Se aumenta así los rendimientos del procedimiento, tal como el porcentaje de captación de CO₂ y/o la producción de energía.

15 Las partículas de sólido 1 son unas partículas de tipo A según la clasificación de Geldart relativa a la aptitud de las partículas a la fluidización, es decir unas partículas finas de fluidización relativamente fácil (Geldart D., Powder Technology, 7, p 285-292 (1973)). Unos ejemplos de sólido 1 se dan más abajo en la descripción. Las propiedades físicas de las partículas del sólido 1 son tales que pueden fluidizarse fácilmente, y aptas para separarse de las partículas de la masa activa oxido-reductora. Preferentemente, las partículas del sólido 1 tienen una distribución granulométrica tal que más del 90% de las partículas tienen un tamaño (diámetro medio de Sauter) comprendido entre 50 micrómetros y 150 micrómetros y una densidad comprendida entre 1000 kg/m³ y 1500 kg/m³.

20 En referencia a la caracterización de los materiales en forma de partículas utilizadas en la presente invención, se entiende por densidad del material en forma de partículas la densidad de grano que tiene en cuenta la porosidad.

25 La carga líquida 2 está preferiblemente atomizada antes de su puesta en contacto con las partículas del sólido caliente 1, con un gas de atomización, preferentemente vapor de agua, para formar unas gotitas de líquido finalmente dispersas en el gas de atomización. El tamaño de las gotitas de líquido es preferentemente cercano al tamaño de las partículas del sólido 1, a fin de optimizar el contacto sólido-líquido. Esta atomización permite el control de las condiciones de vaporización de la carga líquida 2 a fin de minimizar la formación de coque.

30 Los medios de inyecciones de la carga líquida 2 comprendida por la primera zona de reacción 3 pueden así comprender unos medios de mezcla de la carga líquida 2 con el gas de atomización y unos medios de atomización de la carga líquida 2 (no representados en la figura 1). Estos medios son descritos, por ejemplo, en la patente FR 2.936.301.

35 Los medios de atomización que permiten formar unas gotitas de pequeño tamaño sobre caudales importantes de líquido en presencia de gas son bien conocidos por el experto en la materia. Se pueden utilizar, por ejemplo, unos inyectores de tipo venturi, en el que la atomización del líquido se efectúa en presencia de gas por paso en una restricción, después la suspensión fluye en un divergente antes de conformarse en una boquilla. Se puede utilizar también un inyector de tipo impacto, en el que se encuentra una diana sobre la cual el líquido llega a alta velocidad y se cizalla por una corriente gaseosa antes de transportarse hacia una boquilla de puesta en forma del chorro. Se puede considerar también unos sistemas más complejos ya bien descritos en la bibliografía. Estos inyectores permiten formar sobre unos caudales unitarios importantes (hasta 30-60 m³/h de líquido) unas gotitas cuyo tamaño es cercano a 100 micrones o menos con unos caudales de gas que varían del 3% al 8% en peso del líquido, limitando al mismo tiempo la disipación de energía con pérdidas de cargas inferiores a 10-15 bares.

40 Las gotitas se inyectan preferiblemente en la periferia de la primera zona de reacción 3 en la que las partículas del sólido 1 se transportan, gracias a un número importante de medios de atomización dispuestos alrededor de dicha zona y que forman un chorro dirigido hacia el centro de la zona.

45 El chorro de gotitas formado por cada atomizador está constituido de gotitas en suspensión en un gas (preferiblemente vapor de agua, o una mezcla vapor de agua-CO₂, o los humos reciclados) que han servido, al menos en parte, a atomizar las gotitas.

50 La relación másica del gas inyectado con las gotitas está ventajosamente comprendida entre el 1 y el 15% en peso, preferiblemente del 3% al 8%.

55 Las gotitas y el gas inyectado con las gotitas forman un chorro que desemboca generalmente en la primera zona de reacción 3 a una velocidad superficial media comprendida entre 10 m/s y 150 m/s, preferiblemente comprendida entre 30 y 100 m/s. Se entiende por velocidad superficial la relación entre el caudal volumétrico de gas a las condiciones pasante en la sección (m³/s) del reactor y la sección del reactor (m²). Es importante inyectar la suspensión gas-gotitas en la primera zona de reacción 3 a una velocidad elevada a fin de penetrar el flujo de partículas.

Preferentemente, la velocidad superficial del gas en la primera zona de reacción 3 está comprendida entre 1 m/s y 15 m/s.

El porcentaje de vacío antes de la vaporización está preferiblemente comprendido entre 0,5 y 0,9 (50% - 90%). Después de la vaporización de la carga de hidrocarburos líquidos, el porcentaje de vacío aumenta y está preferentemente y de manera general comprendido, de promedio, entre 0,8 y 0,98.

El tiempo de estancia medio del conjunto de las partículas está preferentemente comprendido entre 1 segundo y 20 segundos.

La primera zona de reacción 3 corresponde a una zona de transporte en la que la renovación de las partículas de sólido caliente 1 puestas en contacto con la carga líquida 2 inyectada, preferentemente en forma de gotitas, se asegura por un movimiento de circulación controlado a fin de asegurarse que el líquido inyectado está siempre al contacto con un sólido caliente que se introduce en la zona de reacción 3 y que va hacia la segunda zona de reacción 4. En efecto, al contacto del líquido, el sólido 1 se enfría. El movimiento de circulación en la primera zona de reacción 3 puede asegurarse por el resultado de presión en los umbrales de la zona de reacción, por ejemplo por el balance de presión del bucle de circulación del sólido 1 cuando el sólido se recicla.

La primera zona de reacción 3 comprende unos medios de inyección de un gas de fluidización para fluidizar las partículas del sólido 1 (no representado en la figura 1), situados aguas arriba de la inyección de la carga de hidrocarburos. El gas de fluidización es preferentemente vapor de agua, CO₂ o una mezcla de los dos, a fin de favorecer la gasificación del coque, en particular en la etapa siguiente. Los medios de fluidización (no representados) son bien conocidos por el experto en la materia y son, por ejemplo, unas rejillas de distribución planas o troncocónicas, unas coronas de distribución o unos "rociadores".

Cabe subrayar que la inyección de gotitas en un lecho fluidizado denso, en el que la velocidad de fluidización de las partículas es inferior a la velocidad de transporte de las partículas y en el que la circulación de sólidos depende intrínsecamente de la calidad de fluidización y de la geometría del reactor no es, en este sentido, satisfactoria. Por lo tanto, es preferible inyectar las gotitas de líquido en un conducto en el que las partículas de sólido caliente 1 se transportan, la renovación de estas partículas al contacto de las gotitas depende entonces únicamente del balance de presión en los límites de la línea de transporte, que puede ajustarse durante el dimensionamiento de la instalación, o durante la operación ajustando la diferencia de presión entre los elementos del bucle de circulación. Para este fin, en el procedimiento según la invención, la primera zona de reacción 3 es preferentemente de manera sustancial alargada y vertical. Las condiciones de realización en los límites de esta zona de transporte (caudales, presión, etc.) se seleccionan a fin de que la velocidad superficial del gas después de la vaporización de la carga líquida 2 sea superior a la velocidad de transporte de las partículas del sólido 1.

La relación másica entre el caudal de las partículas del sólido 1 y el caudal de líquido 2 está comprendida típicamente entre 1 y 100, preferiblemente comprendida entre 1 y 30, para aportar suficientemente energía a las gotitas por contacto con las partículas por un lado, para maximizar el aire interfacial de las partículas del sólido 1 que condicionará los intercambios térmicos y el depósito de coque sobre cada partícula por otro lado, y para asegurar después, por vaporización y reacción de una fracción de la carga líquida 2, el transporte de las partículas del sólido 1 gracias a la transferencia de cantidad de movimiento de la fase gaseosa (constituida de los gases que provienen de la carga líquida y de los gases auxiliares destinados a fluidizar el sólido portador de coque y atomizar la carga líquida) hacia las partículas del sólido 1.

En la salida de esta primera zona de reacción 3, el porcentaje másico de coque depositado sobre el sólido 1 que lleva el coque está ventajosamente comprendido entre el 1% y el 20%, preferentemente entre el 3% y el 10%, aún más preferiblemente entre el 5% y el 10%. Este porcentaje corresponde a la fracción de materia procedente del hidrocarburo que se deposita sobre las partículas tras la no vaporización de una parte de este. Si M es la masa de una partícula antes del contacto con la carga, su masa se vuelve M' después de la inyección de carga y el porcentaje de coque depositado corresponde a $(M'-M)/M \cdot 100$.

Se envía en una segunda zona de reacción 4 o reactor de gasificación-combustión 4 los efluentes procedentes de la primera zona de reacción 3, a saber una mezcla que comprende las partículas de sólido 1 coqueadas, la carga líquida parcialmente vaporizada 19 y unos gases auxiliares de fluidización y eventualmente de atomización, y se pone en contacto estos efluentes con una masa oxido-reductora en forma de partículas 12. La segunda zona de reacción 4 comprende unos medios de alimentación de partículas de la masa oxido-reductora 12 procedentes de una cuarta zona de reacción 7 o reactor de oxidación en la que la masa oxido-reductora se oxida.

La segunda zona de reacción 4 puede también comprender unos medios de inyección de un gas de fluidización (no representados), a fin de facilitar la mezcla del efluente que proviene de la primera zona de reacción 3 y que entra en la segunda zona de reacción 4 con las partículas de óxidos metálicos 12.

La masa activa oxido-reductora tiene el papel de transportador de oxígeno entre las zonas de reacción (4, 5) de reducción de la carga líquida parcialmente vaporizada 19 y el reactor de oxidación 7. La masa oxido-reductora

puede estar compuesta de óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, unos óxidos de Fe, Ti, Ni, Cu, Mn, Co, V, solos o en mezcla, que pueden provenir de minerales (por ejemplo ilmenita o pirolusita) o ser sintéticos (por ejemplo partículas de óxido de níquel soportadas sobre alúmina NiO/NiAl₂O₄), con o sin ligando, y presenta las propiedades de oxido-reducción requeridas y las características necesarias para la realización de la fluidización.

5 La masa oxido-reductora se pone en forma de partículas cuya granulometría se selecciona a fin de facilitar el transporte y el flujo de las partículas en y entre las diversas zonas de reacción. Las partículas de la masa oxido-reductora son unas partículas de tipo B según la clasificación de Geldart. Al ser las partículas de sólido 1 de tipo A según esta misma clasificación, es posible considerar una fase de separación de los dos tipos de partículas para reciclar al menos las partículas del transportador de oxígeno, y preferentemente para reciclar los dos tipos de partículas: las del transportador de oxígeno que vuelven a la zona de reacción 4 después de la separación y de la oxidación en el reactor 7, y las partículas del sólido 1 que pueden volver a la zona de reacción 3 después de la separación.

15 Por estas mismas razones, las partículas de la masa activa oxido-reductora tienen preferentemente una distribución granulométrica y una densidad superior a aquellas de las partículas del sólido 1. Ventajosamente, las partículas de la masa activa oxido-reductora tienen una distribución granulométrica tal que más del 90% de las partículas tienen un tamaño comprendido entre 100 micrómetros y 500 micrómetros y tienen una densidad de grano comprendida entre 2500 kg/m³ y 4500 kg/m³.

20 La capacidad de almacenamiento en oxígeno de la masa oxido-reductora está ventajosamente comprendida, según el tipo de material, entre el 1% y el 15% en peso. Ventajosamente, la cantidad de oxígeno efectivamente transferida por el óxido metálico está comprendida entre el 1 y el 2% en peso, lo que permite utilizar sólo una fracción de la capacidad de transferencia de oxígeno, idealmente menos del 30% de esta a fin de limitar los riesgos de envejecimiento mecánico o de aglomeración de las partículas.

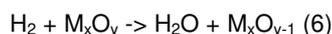
25 La masa oxido-reductora se denomina activa en relación con sus capacidades reactivas, en el sentido en el que es apta a tener un papel de transportador de oxígeno en el procedimiento CLC captando y liberando oxígeno. La masa activa oxido-reductora puede sufrir una fase de activación a fin de aumentar sus capacidades reactivas que pueden consistir en una fase de subida en temperatura, preferentemente progresiva, y preferiblemente bajo atmósfera oxidante (por ejemplo bajo aire). Esta fase de activación puede, por ejemplo, realizarse en la instalación, en particular introduciendo las partículas de la masa oxido-reductora en el momento del inicio del procedimiento, antes de que sean iniciados los ciclos de oxido-reducción con la introducción de combustible en el procedimiento.

35 En la segunda zona de reacción 4, se efectúan dos tipos de reacciones:

- la reacción (3) a continuación corresponde a la reacción de gasificación del carbono depositado sobre las partículas del sólido 1 portador de coque, que produce gas de síntesis (CO+H₂).



- el conjunto de las reacciones (4), (5) y (6) a continuación traduce la oxidación de la carga de hidrocarburos líquidos parcialmente vaporizada 19 y del gas de síntesis al contacto de los óxidos metálicos:



50 Las condiciones de fluidización son tales que esta segunda zona de reacción 4 actúa preferentemente en lecho fluidizado denso. Por lecho fluidizado denso, se entiende un lecho fluidizado en el que la fracción de gas ϵ_g es inferior a 0,9, preferentemente inferior a 0,8. En esta segunda zona 4, la velocidad del gas es preferentemente débil a fin de obtener una fase densa, y el tiempo de estancia de las partículas es preferentemente elevado.

55 Ventajosamente, la velocidad superficial del gas está comprendida entre 0,3 m/s y 3 m/s, y el tiempo de estancia medio del conjunto de las partículas está comprendido entre 0,25 minutos y 20 minutos.

60 De promedio, en la segunda zona de reacción 4, el porcentaje de vacío puede estar comprendido entre 0,5 y 0,9, preferentemente entre 0,7 y 0,9.

La temperatura en la segunda zona de reacción 4 es sustancialmente homogénea, y es preferentemente superior a 800°C, y preferentemente comprendida entre 900°C y 1000°C, a fin de minimizar la duración requerida para gasificar el coque.

65 En una tercera zona de reacción 5 o reactor de combustión, se prosigue la combustión a fin de completar la

oxidación de la fracción de combustible no quemado (carga líquida parcialmente vaporizada 19 y/o gas de síntesis) en el reactor de gasificación-combustión 4 para formar principalmente CO₂ y vapor de agua. El oxígeno requerido para esta oxidación, realizada según las ecuaciones de reacción (3), (4) y (5), se proporciona por la masa activa oxido-reductora.

5 Preferentemente, el tiempo de estancia medio del gas en esta tercera zona de reacción 5 está comprendido entre 1 segundo y 20 segundos, el tiempo de estancia medio del conjunto de las partículas está comprendido entre 2 segundos y 1 minuto, y el porcentaje de vacío es superior a 0,9.

10 La velocidad superficial del gas es preferentemente superior a 1 m/s e inferior a 30 m/s, preferentemente comprendida entre 1 y 15 m/s, más preferiblemente entre 3 y 15 m/s, a fin de facilitar el transporte del conjunto de las partículas minimizando al mismo tiempo las pérdidas de carga a fin de optimizar el rendimiento energético del procedimiento.

15 Esta zona de reacción 5 actúa preferentemente en lecho fluidizado diluido. Por lecho fluidizado diluido, se entiende un lecho fluidizado en el que la fracción volúmica de las partículas (sólido + masa activa oxido-reductora) es inferior a 10% en volumen.

20 Al final de esta etapa, la mezcla en la salida de la zona de reacción 5 comprende las partículas de la masa activa oxido-reductora parcialmente reducidas, las partículas del sólido 1 mayoritariamente regeneradas, es decir que no lleva más coque, y los gases procedentes de la combustión, mayoritariamente CO₂ y vapor de agua.

25 El oxígeno proporcionado por la masa activa oxido-reductora en las zonas de reacción 4 y 5 es preferiblemente inferior al 2% másico con respecto a la masa de óxido metálico.

La temperatura en la tercera zona de reacción 5 es preferentemente superior a 800°C, y más preferiblemente comprendida entre 900°C y 1000°C.

30 Al final de la combustión en la tercera zona de reacción 5, la mezcla gas/partículas se envía en una zona de separación 6 a fin de separar dentro de dicha mezcla las partículas pesadas de las partículas ligeras. Las partículas pesadas están esencialmente constituidas por las partículas de la masa activa oxido-reductora a reciclar, y las partículas ligeras por las partículas de sólido 1, que se busca preferentemente reciclar hacia la primera zona de reacción 3, especialmente por que pueden contener coque sin quemar.

35 Esta etapa de separación permite enviar al menos una parte de las partículas de la masa activa oxido-reductora hacia la zona de oxidación 7, que se enviará después de nuevo, al menos en parte, hacia la zona de gasificación-combustión 4, formando así un primer bucle de circulación. Las partículas del sólido 1 que salen de la zona de separación 6 pueden enviarse ventajosamente a la primera zona de reacción 3 (reactor de vaporización) para su reciclaje, formando así un segundo bucle de circulación en el procedimiento según la invención.

40 Tal separador de partículas se describe, por ejemplo, en detalle en la solicitud de patente europea EP 2.577.162, y sus principales características son recogidas a continuación.

45 La zona de separación 6 comprende un conducto de admisión para dicha mezcla, un conducto de evacuación para las partículas de la masa activa oxido-reductora y un conducto de salida para el flujo gaseoso que contiene la mayoría de las partículas del sólido 1.

50 La zona de separación 6 puede también comprender un conducto (no representado) para la introducción de un gas que proviene de una fuente exterior. Este gas puede contener oxígeno o un gas oxidante para proseguir las reacciones de combustión del CO e hidrógeno en el separador 6.

Dentro de la zona de separación 6, la velocidad superficial de flujo gaseoso es superior a la velocidad terminal de caída de las partículas del sólido 1 para permitir su arrastre con el gas.

55 Así, sometiendo la mezcla gas/partículas procedente de la tercera zona de reacción 5 a un flujo gaseoso de velocidad impuesta, es posible proceder a una separación "rápida" entre las partículas pesadas y las partículas ligeras.

60 Por separación rápida, se entiende una separación que se realiza en menos de 1 minuto y preferiblemente en menos de 20 segundos, correspondiendo esta duración al tiempo de estancia de las partículas ligeras en la fase diluida del separador.

La fase diluida presenta generalmente un porcentaje de partículas en general inferior al 5%, incluso inferior al 1% (vol.).

65 La zona de separación 6 comprende al menos un recinto que comprende el conducto de admisión de dicha mezcla,

y en el que el conducto de evacuación para la mayoría de las partículas de la masa activa oxido-reductora 12 está situado en la parte inferior del recinto y el conducto de salida para el flujo gaseoso que contiene la mayoría de las partículas del sólido 1 se sitúa en la parte superior del dispositivo. Los parámetros de admisión y de evacuación/salida se seleccionan para crear en el recinto una fase densa en la parte inferior y una fase diluida en la parte superior, y el conducto de admisión desemboca en la fase diluida.

Así, la separación se realiza en la fase diluida del separador a fin de obtener la mejor eficacia de separación posible.

Se puede definir la eficacia de separación mediante la fórmula:

$X = \text{cantidad de partículas de sólido 1 arrastradas con el gas} / \text{cantidad total de partículas de sólido 1 en la mezcla de partículas que entra en el separador 6.}$

Gracias a la utilización de tal dispositivo de separación, se puede obtener una eficacia de separación generalmente superior al 70%, incluso superior al 80%. Debido a esta buena eficacia de separación, es posible aumentar el porcentaje de captación en CO₂ del procedimiento, definiéndose este por la relación cantidad de CO₂ emitida a nivel de la zona de combustión / cantidad total de CO₂ emitida en el bucle CLC.

Así, la utilización de tal dispositivo de separación, hecha posible por la utilización de los dos tipos de partículas conforme a la invención, contribuye a alcanzar un porcentaje de captación superior al 90%.

De manera preferida, el flujo gaseoso a velocidad impuesta se induce totalmente por el efluente gaseoso que contiene las partículas que provienen de la tercera zona de reacción 5, pero es también posible ajustar la velocidad por inyección complementaria de un gas que proviene de una fuente externa, que puede también contribuir a la fluidización de una fase densa que acumula las partículas sedimentadas.

Preferentemente, la velocidad superficial del gas en la fase diluida de la zona de separación se fija a un valor generalmente comprendido entre el 30 y el 300% de la velocidad terminal de caída media de las partículas de la masa activa oxido-reductora, preferentemente comprendido entre el 50% y el 150%, y aún más preferiblemente comprendido entre el 75% y el 125%.

La velocidad terminal de caída media se obtiene a partir de la fórmula (7) siguiente (extraída de Fluidization Engineering, Butterworth-Heinemann, Daizo Kunii, Octave Levenspiel, p.80).

$$V_t = \left(\frac{4d_p(\rho_s - \rho_g)g}{3\rho_g C_D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

en la que:

d_p es el diámetro medio de las partículas

ρ_s es la masa volúmica de las partículas (kg/m³)

ρ_g es la masa volúmica del gas (kg/m³)

C_D el coeficiente de resistencia aerodinámica

A la salida de la zona de separación 6, el flujo gaseoso que contiene las partículas más ligeras se envía hacia uno o varios ciclones de separación gas-sólido 8. En la salida del o de los ciclones, el flujo gaseoso 11 no contiene más que un contenido en partículas generalmente comprendido entre 100 mg/m³ y 1 g/m³. Se pueden considerar tratamientos ulteriores, tales como el desempolvado último, la condensación del agua, la recuperación de calor, la deSOx, la deNOx, etc.

La unión entre la tercera zona de reacción 5 y la zona de separación 6 puede estar constituida de un cono divergente, abierto hacia el vértice de la zona de separación 6, según un ángulo comprendido ventajosamente entre 6° y 30°. En este caso, la velocidad mínima del gas en la salida del cono es superior a 3 m/s y preferentemente superior a 5 m/s, a fin de alcanzar unas condiciones de transporte satisfactorias en la salida de la tercera zona de reacción 5. De manera análoga, este cono divergente puede estar constituido por un inserto colocado en cabeza de la tercera zona de reacción 5. De esta manera, se asegura una buena distribución de la mezcla gaseosa que contiene unas partículas sobre toda la sección transversal de la zona de separación 6. Así, puede limitarse la altura total de la zona de separación 6.

En lo que se refiere a las partículas de la masa activa oxido-reductora 12 separadas directamente en la parte inferior

de la zona de separación 6, éstas se envían por un conducto 13 hacia la cuarta zona de reacción de oxidación 7, compuesta de uno o varios lechos fluidizados en paralelo o en serie alimentada con un gas oxidante 9 tal como aire o vapor de agua.

5 El conducto 13 puede alimentar un recinto (no representado) que actúa como zona tampón. Esta zona tampón puede materializarse por un lecho fluidizado concéntrico y periférico en la tercera zona de reacción 5, obteniéndose la fluidización por inyección de un gas portado por un conducto (no representado). De manera ventajosa, este gas participa en la separación en la zona de separación 6 canalizándose hacia dicha zona de separación por otro conducto (no representado). En este lecho fluidizado de la zona tampón, es ventajoso disponer de medios de intercambio de calor que pueden ser unos tubos en pared o en el lecho fluidizado que permite recuperar una parte variable que representa generalmente del 5% al 60% del calor producido en el procedimiento de combustión en bucle químico. Un conducto (no representado) permite separar las partículas de la masa activa oxido-reductora de la zona tampón hacia la cuarta zona de oxidación 7 para oxidar de nuevo ésta.

15 De la zona de separación 6, una parte de las partículas pesadas que han decantado (mayoritariamente unas partículas de la masa activa oxido-reductora) puede extraerse por un conducto (no representado) para reciclarse hacia la zona de reacción 4. Es así posible, eventualmente, favorecer la homogeneidad de temperatura en las zonas de reacción 4, 5 y en la zona de separación 6.

20 La cuarta zona de reacción 7 trabaja en lecho fluidizado a una temperatura generalmente comprendida entre 700°C y 1200°C, preferentemente entre 950°C y 1100°C, en función del caudal de circulación de las partículas de la masa activa oxido-reductora entre este reactor y las zonas de combustión y de la capacidad de transferencia de oxígeno del material.

25 Una vez las partículas de portador de oxígeno reoxidadas, éstas se reenvían después hacia la segunda zona de reacción 4. El efluente gaseoso 10 en la salida del reactor 7 está empobrecido en oxígeno.

A pesar de que no está representado en la figura 1, un dispositivo de separación gas/sólido de tipo ciclón está dispuesto preferentemente aguas abajo del reactor 7 para permitir la separación en la salida de dicho reactor del gas empobrecido en oxígeno y las partículas de la masa activa oxido-reductora.

30 Un segundo modo de realización del procedimiento y del dispositivo según la invención se ilustra en la figura 2. Este segundo modo de realización difiere del primer modo de realización de la invención ilustrado en la figura 1, esencialmente por que las primera, segunda y tercera zonas de reacción (3, 4, 5) forman respectivamente tres partes sucesivas de un único y mismo reactor 15. Según este modo de realización, las etapas de vaporización parcial de la carga líquida, de gasificación del coque y de combustión se realizan en un único reactor 15 cuyas secciones de paso pueden variar en función de la elevación. La primera parte de la base del reactor 15 comprende la primera zona de reacción 3, en la que se realiza la vaporización parcial de la carga líquida 2 al contacto de las partículas de sólido caliente 1. Esta primera parte del reactor es sustancialmente alargada y vertical (se utiliza generalmente el término de "riser" en inglés), y desemboca en una segunda parte en el centro del reactor 15 que comprende la segunda zona de reacción 4, en la que se realiza la gasificación del coque de las partículas del sólido 1 y la combustión de la carga líquida parcialmente vaporizada y del gas procedente de la gasificación del coque al contacto de las partículas de la masa activa oxido-reductora 12b. Esta segunda parte 4 se prolonga por una tercera parte del reactor 15 que comprende la tercera zona de reacción 5. Esta tercera parte 5 del reactor 15 es sustancialmente alargada y vertical. Según esta configuración, la segunda parte 4 del reactor 15 tiene una sección más grande que la sección de la primera parte 3 y que la sección de la tercera parte 5 del reactor 15.

50 Esta configuración de un reactor único 15 para las tres zonas de reacción (3, 4, 5) permite especialmente obtener un dispositivo más compacto, simplifica el dimensionamiento y la ingeniería de la instalación, y minimiza las pérdidas térmicas.

La carga de hidrocarburos líquidos 2 y el gas de fluidización 14 se inyectan en la parte baja de la primera parte (riser) del reactor 15, con la ayuda, preferentemente, de un atomizador de carga. El sólido 1 en forma de partículas se inyecta después en esta misma primera parte del reactor 15 a fin de volatilizar parcialmente la carga líquida y formar coque sobre las partículas del sólido 1. La sección del reactor 15 es más ancha en su segunda parte 4 a fin de aumentar el tiempo de estancia de la fase gas y de la fase sólida en esta zona de reacción. Esto permite asegurar el avance de la gasificación del coque depositado en la superficie de las partículas del sólido 1, que es una reacción restrictiva desde el punto de vista cinético. La sección del reactor 15 se reduce en su tercera parte que corona la segunda parte, en la que finaliza la combustión dentro de un lecho en fase diluida.

60 La configuración del reactor 15 tal como se representa esquemáticamente en la figura 2 no es limitativa, y otras configuraciones en las que la sección del reactor único varía son posibles, por ejemplo la utilización de un reactor único para sólo las etapas de vaporización y gasificación-combustión, o para las etapas de gasificación-combustión y finalización de la combustión, o formas de reactor diferentes.

65 La separación de las partículas de los dos tipos (masa activa oxido-reductora (12a, 12b, 12c) y sólida 1) se efectúa

en una zona de separación 6 a la salida del riser 5 por diferencia de masa. Las partículas del transportador de oxígeno más pesadas son sustraídas en la parte inferior del separador 6 y las partículas del sólido 1 se separan por la parte alta del separador con los gases procedentes de la combustión. Las partículas del sólido 1 se separan después del flujo gaseoso procedente de la combustión en un ciclón 8, y se reciclan ventajosamente hacia la zona de reacción 3 del reactor a través de un sifón para iniciar un nuevo ciclo. Las partículas del transportador de oxígeno se conducen hacia el reactor de oxidación 7, controlándose el caudal preferentemente por una válvula no mecánica de tipo válvula en L que permite controlar el caudal de partículas por inyección controlada de un gas de insuflación aguas arriba de un codo en un lecho de transporte en el que un gas se inyecta para transportar las partículas. Se pueden utilizar diferentes configuraciones para el reactor de oxidación 7. Un dispositivo de separación gas/sólido 16 de tipo ciclón está dispuesto preferentemente aguas abajo del reactor 7 para permitir la separación en la salida de dicho reactor del gas empobrecido en oxígeno y de las partículas de la masa activa oxido-reductora 12a. Se utiliza, por ejemplo, un lecho fluidizado circulante, en el que un sifón 17 con dos salidas divide el flujo de partículas 12a en dos sub-flujos 12c y 12b, volviendo el sub-flujo 12c hacia el reactor de oxidación 7, y volviendo el sub-flujo 12b hacia el reactor de gasificación-combustión 4. Ventajosamente, unos medios de intercambio de calor 18, que pueden ser unos tubos de pared o en el lecho fluidizado, permiten recuperar una parte del calor producido en el procedimiento de combustión en bucle químico (por ejemplo de 5% al 60% del calor producido).

Las cargas líquidas que pueden utilizarse en este procedimiento de bucle químico de combustión en lecho fluidizado se refiere a cualquier fracción de hidrocarburos líquidos que proviene de la producción o del refinado de petróleo cuyo punto de ebullición en las condiciones atmosféricas es mayoritariamente superior a 340°C (es decir cualquier corte cuya curva de destilación hace parecer que menos del 10% de sus componentes hierve a una temperatura inferior a 340°C).

Las cargas en cuestión son en particular los cortes de tipo residuos atmosféricos (residuos de destilación llevada en las condiciones atmosféricas); o preferentemente los cortes de tipo residuos al vacío (restos de destilación llevada al vacío) para los cuales menos del 10% de los componentes tiene un punto de ebullición inferior a 500°C; o finalmente los restos de procedimientos de desfasado constituidos del precipitado obtenido después del contacto con un disolvente parafínico constituido de un alcano cuyo número de átomos de carbono está comprendido entre 3 y 7.

La carga contiene por lo tanto mayoritariamente fracciones pesadas difícilmente convertibles y no integrables en las bases de carburante, solas o en mezcla, tales como los fueles de depósito, los residuos de destilación atmosférica o de destilación al vacío, los residuos de procedimiento de conversión (hidroconversión en lecho burbujeante, FCC, etc.), los asfaltos procedentes de los procedimientos de desasfaltado, especialmente de desasfaltado con propano, butano, pentano, hexano, heptano o betunes (por ejemplo fracciones de crudos pesados del Canadá no destilables).

El porcentaje de residuos sólidos resultante de la vaporización y de la pirolisis de un producto de petróleo se define por su carbono Conradson. El procedimiento según la invención permite valorizar unas cargas pesadas que tienen un carbono Conradson que va hasta un 40%.

Asimismo, el procedimiento según la invención es ventajosamente aplicable a cargas pesadas que tienen un contenido en asfaltenos que precipita en el heptano que va hasta un 25%.

El sólido 1, que tiene el papel de portador de coque, está en forma de partículas, y presenta unas propiedades físicas, en particular una densidad y una granulometría, tales que las partículas son preferentemente de tipo A según la clasificación de Geldart. Así, en el procedimiento según la invención puede considerarse la separación entre estas partículas y las de la masa activa oxido-reductora.

Cualquier sólido que presenta tales propiedades puede utilizarse en el procedimiento según la invención. El sólido 1 puede ser, de manera no limitativa, un catalizador usado de craqueado catalítico, de coque de petróleo, de cal o de arena.

Entre las ventajas relacionadas con la utilización de un catalizador de craqueado catalítico usado, se pueden citar los siguientes:

- tales catalizadores representan unos desechos habitualmente poco valorizados, y su utilización en el procedimiento según la invención permite su reciclaje;

- puede no ser necesario realizar una etapa de moldeado de dichos catalizadores de craqueado catalítico antes de su utilización en el procedimiento según la invención, ya que estos ya lo han sido para el procedimiento de craqueado catalítico. En lo último, el catalizador está en forma de partículas y circula en continuo entre una zona de reacción y una zona de regeneración, perteneciendo las partículas al grupo A de la clasificación periódica de Geldart, con preferentemente un diámetro medio (diámetro de Sauter) de las partículas comprendido entre 50 micrones y 100 micrones, preferiblemente alrededor de 70 micrones, y la masa volúmica de grano estará comprendida entre 1000 kg/m³ y 3500 kg/m³. La distribución granulométrica del polvo utilizado en el procedimiento de craqueado catalítico se extiende preferentemente. Tales propiedades pueden alcanzarse gracias a un moldeado del catalizador mediante técnicas tales como el secado por atomización ("spray drying"). En estas condiciones, es

posible fabricar unos polvos cuyo diámetro medio está comprendido entre 50 micrones y 100 micrones, pero que contiene unas cantidades importantes de finas partículas (preferiblemente del 5% al 20% en peso);

- tales catalizadores pueden presentar la capacidad de aprisionar los metales pesados contenidos en el combustible, por ejemplo níquel, vanadio o hierro, que pueden contribuir modestamente a la capacidad de transferencia de oxígeno;

- la utilización de un catalizador de craqueo catalítico usado permite el craqueo catalítico de la carga líquida vaporizada durante el procedimiento según la invención, lo que mejora la cinética de combustión en presencia de partículas de la masa activa oxido-reductora que favorece la descomposición de moléculas pesadas en moléculas más pequeñas y más reactivas.

Tales catalizadores se utilizan en los procedimientos de craqueo catalítico en los que la carga se convierte para la realización de reacciones de craqueo por catálisis ácida. Es bien conocido que la acidez del catalizador puede obtenerse utilizando unos sólidos a base de sílice y de alúmina, o de estructuras cristalinas complejas como las zeolitas. El catalizador de craqueo catalítico comprende en general una o varias zeolitas. La zeolita más habitualmente utilizada es la zeolita USY. Pueden utilizarse, por ejemplo, otras zeolitas como la ZSM-5. Estas últimas pueden integrarse en una matriz de sílice alúmina de composición variable. En un catalizador de craqueo catalítico usado, la relación Si/Al de zeolita es generalmente cercana a 4 a 10, frecuentemente cercana a 5 a 6. Los catalizadores pueden contener a veces unos óxidos de tierras raras hasta un 5% en peso.

El sólido 1 puede ser coque de petróleo. En este caso, el sólido 1 es ventajosamente en sí mismo un combustible que contribuye a mejorar los rendimientos del procedimiento en términos de porcentaje de captación de CO₂ y/o de producción de energía. Se trata entonces de una co-combustión de cargas de hidrocarburos líquidos y sólidos. En el caso de la utilización de coque de petróleo, un dispositivo de atrición está colocado preferentemente en la primera zona de reacción 3, que comprende por ejemplo un sistema de inyección de gas a alta velocidad, para permitir el control de la granulometría del coque de petróleo en la instalación y evitar un crecimiento demasiado importante de algunas partículas relacionado con el depósito de coque que se recubre sobre las partículas durante la vaporización y que pueden también generar una aglomeración de las partículas entre sí.

La utilización de cal (CaCO₃) como sólido 1 es ventajosa, ya que la cal constituye una fuente fácil y ampliamente disponible a un coste interesante. En las condiciones del procedimiento, la cal se transforma en óxido de calcio CaO, que es comúnmente utilizado como agente de DeSO_x de los humos de combustión. La utilización de cal en el procedimiento según la invención presenta por lo tanto la doble ventaja de permitir el transporte de coque formado durante el procedimiento y así evitar la coquización de la masa activa oxido-reductora utilizada para la combustión, permitiendo al mismo tiempo la desulfuración de los gases procedentes de la combustión en las zonas de combustión.

Las principales ventajas relacionadas con la utilización de arena como sólido 1 son el bajo coste y la disponibilidad de este material.

Ejemplos

Ejemplo 1: unidad de combustión en bucle químico de cargas líquidas sin portador de coque

En un primer ejemplo, se han calculado los rendimientos de una unidad de combustión que actúan por combustión en bucle químico y que trata una carga de hidrocarburos líquidos del tipo constituida de un residuo al vacío de petróleo, cuya composición química se da en la tabla 1 siguiente. En este ejemplo, no hay utilización de partículas de un segundo tipo que tiene el papel de portador de coque.

La unidad CLC en lecho fluidizado comprende un reactor "fuel" en el que se realiza la combustión de la carga líquida, introducida con un gas de fluidización, al contacto de la masa activa oxido-reductora en forma de partículas y un reactor "aire" en el que se realiza la oxidación de la masa activa oxido-reductora al contacto de aire, que circula entre los dos reactores. El aire que sale del reactor aire está empobrecido en O₂ y comprende un 10% de CO₂. Los efluentes gaseosos en la salida del reactor de fuel comprenden vapor de agua y un 90% de CO₂. El flujo de partículas que va del reactor de fuel hacia el reactor aire comprende las partículas de la masa activa oxido-reductora parcialmente reducidas así como coque no oxidado.

Tabla 1

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

La cantidad de residuo tratada por esta unidad es de 30 kg/s. Para este ejemplo 1, se toman en cuenta dos rendimientos en coque:

- caso A: un 30% de rendimiento en coque para un residuo de composición similar a la composición tipo y para el cual un 30% del resto se transforma en coque, es decir aproximadamente 9 kg/s de coque formado, y un 70% del residuo se vaporiza.

- caso B: un 15% de rendimiento en coque para un residuo de composición similar a la composición tipo y más ligero que el residuo del caso A, y para el cual un 15% del residuo se transforma en coque y un 85% del resto se vaporiza.

Además, se considera como base de cálculo una eficacia de captación del CO₂ del 90%, es decir que un 90% del CO₂ sale en el efluente gaseoso del reactor de fuel. Esto corresponde a un porcentaje de conversión del coque del 66,7% para el caso A y del 33,3% para el caso B.

El transportador de oxígeno se utiliza a un porcentaje R0ΔX del 2%, es decir que para cada 100 gramos de la masa activa oxido-reductora, se utilizan 2 gramos de oxígeno. Teniendo en cuenta este porcentaje de utilización, la circulación de partículas de la masa activa oxido-reductora requeridas para asegurar la combustión del 90% del residuo es de 4407,6 kg/s para el caso A y de 4339,9 kg/s para el caso B (porcentaje de coquización del sólido del 20%, que corresponde a 20 g de coque para cada 100 g de transportador de oxígeno coqueado).

La conversión del coque en función del tiempo de estancia y de la temperatura del reactor se ha calculado en las condiciones de realización del reactor de fuel para los caso A y B, dadas en la tabla 2.

Tabla 2

Condiciones de realización del reactor de fuel	Caso A	Caso B
Temperatura (°C)	950	950
Tiempo de estancia (segundos)	369,9	92,2
Conversión del coque (%)	66,7	33,3
Inventario del transportador de oxígeno (toneladas)	1630	400

Ejemplo 2: unidad de combustión en bucle químico de cargas líquidas con portador de coque

En este segundo ejemplo, se han calculado los rendimientos de una unidad de combustión que actúa por combustión en bucle químico y que trata una carga de hidrocarburo líquido constituida de un residuo al vacío de petróleo del mismo tipo que el del ejemplo 1 (véase el análisis químico dado en la tabla 1). En este ejemplo, se utiliza el procedimiento según la invención, en el que unas partículas distintas de las del transportador de oxígeno se utilizan para llevar el coque formado durante la vaporización de la carga.

Esta unidad está compuesta de dispositivos ya descritos en relación con la figura 1.

La cantidad de resto tratada por esta unidad es de 30 kg/s. Como para el primer ejemplo, se han tomado en cuenta dos rendimientos en coque:

- caso A: un 30% de rendimiento en coque para un residuo de composición similar a la composición tipo y para el cual un 30% del residuo se transforma en coque, es decir aproximadamente 9 kg/s de coque formado, y un 70% del residuo se vaporiza; y

- caso B: un 15% de rendimiento en coque para un residuo de composición similar a la composición tipo y más ligero que el residuo del caso A, y para el cual un 15% del resto se transforma en coque y un 85% del resto se vaporiza.

Se considera como base de cálculo una eficacia de captación del CO₂ del 90%, es decir que un 90% del CO₂ sale en el efluente gaseoso del reactor de fuel. Esto corresponde a un porcentaje de conversión del coque del 66,7% para el caso A y del 33,3% para el caso B.

El transportador de oxígeno se utiliza a un porcentaje R0ΔX del 2%, es decir que para cada 100 gramos de la masa activa oxido-reductora, se utilizan 2 gramos de oxígeno. Teniendo en cuenta este porcentaje de utilización, la circulación de partículas de la masa activa oxido-reductora requeridas para asegurar la combustión del 90% del resto es de 4317,4 kg/s para los casos A y B.

El grado de coquización del sólido portador de coque se fija para este segundo ejemplo al 20%, que corresponde a un caudal para las partículas del sólido portador del coque de 90,2 kg/s para el caso A, y de 45,1 kg/s para el caso B, lo que permite el depósito de coque durante la vaporización de la carga líquida.

La conversión del coque en función del tiempo de estancia y de la temperatura del reactor se ha calculado en las condiciones de realización del reactor de fuel para los casos A y B, dadas en la tabla 3.

Tabla 3

Condiciones de realización del reactor de fuel	Cas A	Cas B
Temperatura (°C)	950	950
Tiempo de estancia (segundos)	135,4	41,4
Conversión del coque por paso (%)	42,3	18,3
Conversión del coque global (%)	66,7	33,3
Inventario del transportador de oxígeno (toneladas)	584	179

- 5 Estos resultados ilustran los rendimientos del procedimiento y del dispositivo según la invención, especialmente que la coquización de la masa activa oxido-reductora está muy limitado en comparación con un procedimiento CLC según la técnica anterior (ejemplo 1) que no utiliza partículas distintas de las de la masa tal como se ha descrito, así como lo muestran las cifras que se refieren al inventario del transportador de oxígeno. Gracias a la presente invención, la cantidad de masa activa oxido-reductora utilizada se divide por más de 3 en comparación con el
- 10 ejemplo 1 para el caso A (residuos más pesados), y por más de dos para el caso B (residuos más ligeros).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de combustión de una carga de hidrocarburos líquidos por oxido-reducción en bucle químico realizado en lecho fluidizado en el que se vaporiza parcialmente la carga de hidrocarburos líquidos (2) al contacto de un sólido caliente (1) en forma de partículas para formar una carga líquida parcialmente vaporizada (19) y para formar coque sobre dicho sólido (1), antes de poner en contacto la carga líquida parcialmente vaporizada (19) con una masa activa oxido-reductora en forma de partículas (12, 12a, 12b, 12c) distinta del sólido caliente para realizar la combustión de la carga líquida parcialmente vaporizada (19), en el que:
- 5
- 10 - se vaporiza parcialmente la carga líquida al contacto de las partículas del sólido caliente (1) en una primera zona de reacción (3), siendo las partículas de dicho sólido (1) unas partículas de grupo A según la clasificación de Geldart;
- 15 - se envían los efluentes procedentes de la primera zona de reacción (3) en una segunda zona de reacción (4) en la que se realiza una gasificación del coque de las partículas del sólido (1) y se realiza una combustión de la carga líquida parcialmente vaporizada (19) y del gas procedente de la gasificación del coque por una puesta en contacto con las partículas de la masa activa oxido-reductora (12, 12a, 12b, 12c), siendo dichas partículas de la masa activa oxido-reductora (12, 12a, 12b, 12c) unas partículas de grupo B según la clasificación de Geldart;
- 20 - se prosigue la combustión de la carga líquida parcialmente vaporizada (19) y/o del gas procedente de la gasificación del coque procedente de la segunda zona de reacción (4) en una tercera zona de reacción (5);
- 25 - se separa, dentro de la mezcla procedente de la tercera zona de reacción (5), la mayoría de las partículas de la masa activa oxido-reductora (12, 12a, 12b, 12c) y un flujo gaseoso que contiene la mayoría de las partículas del sólido (1) en una zona de separación (6);
- 30 - se realiza una reoxidación de las partículas de la masa activa oxido-reductora (12, 12a, 12b, 12c) procedentes de la zona de separación (6) en una cuarta zona de reacción (7) antes de reenviar al menos una parte de dichas partículas de la masa activa oxido-reductora (12, 12a, 12b, 12c) en la segunda zona de reacción (4).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se separa, dentro del flujo gaseoso que contiene la mayoría de las partículas del sólido (1) procedente de la zona de separación (6), las partículas del sólido (1) y el gas antes de reenviar dichas partículas del sólido (1) en la primera zona de reacción (3).
- 35 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la carga de hidrocarburo líquido (2) se atomiza con un gas de atomización para formar unas gotitas de líquido finamente dispersadas en el gas de atomización antes de ponerse en contacto con las partículas del sólido (1) en la primera zona de reacción (3).
- 40 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el sólido (1) se selecciona entre los materiales siguientes: un catalizador de craqueo catalítico usado, coque de petróleo, arena, cal.
- 45 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas del sólido (1) tienen una distribución granulométrica y una densidad inferiores a las de las partículas de la masa activa oxido-reductora (12, 12a, 12b, 12c).
- 50 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que las partículas del sólido (1) tienen una distribución granulométrica tal que más del 90% de las partículas tienen un tamaño comprendido entre 50 micrómetros y 150 micrómetros y una densidad comprendida entre 1000 kg/m³ y 1500 kg/m³, y las partículas de la masa activa oxido-reductora (12, 12a, 12b, 12c) tienen una distribución granulométrica tal que más del 90% de las partículas tienen un tamaño comprendido entre 100 micrómetros y 500 micrómetros y tienen una densidad comprendida entre 2500 kg/m³ y 4500 kg/m³.
- 55 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción másica de coque depositada sobre el sólido (1) en la primera zona de reacción (3) está comprendida entre el 1% y el 20%.
- 60 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas del sólido (1) puestas en contacto con la carga líquida (2) en la primera zona de reacción (3) tienen una temperatura comprendida entre 600°C y 1000°C.
- 65 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que:
- la velocidad superficial del gas en la primera zona de reacción (3) está comprendida entre 1 m/s y 15 m/s, el tiempo de estancia medio del conjunto de las partículas está comprendido entre 1 segundo y 20 segundos;
- la velocidad superficial del gas en la segunda zona de reacción (4) está comprendida entre 0,3 m/s y 3 m/s, y el tiempo de estancia medio del conjunto de las partículas está comprendido entre 0,25 minutos y 20 minutos;

- la velocidad superficial del gas en la tercera zona de reacción (5) está comprendida entre 1 m/s y 30 m/s, el tiempo de estancia medio del gas está comprendido entre 1 segundo y 20 segundos, y el tiempo de estancia medio del conjunto de las partículas está comprendido entre 2 segundos y 1 minuto.

5 10. Dispositivo de combustión en bucle químico de una carga de hidrocarburos líquidos por oxido-reducción en lecho fluidizado que comprende:

10 - una primera zona de reacción (3) para la vaporización parcial de la carga líquida de hidrocarburos (2) y el depósito de coque sobre un sólido caliente (1) en forma de partículas antes de una puesta en contacto de dicha carga líquida parcialmente vaporizada (19) con una masa oxido-reductora en forma de partículas (12, 12a, 12b, 12c) distinta del sólido caliente, comprendiendo dicha primera zona de reacción (3):

15 ◦ medios de inyección de la carga líquida de hidrocarburos (2),

◦ medios de alimentación en dicho sólido (1), y

◦ medios de inyección de un gas de fluidización;

20 - una segunda zona de reacción (4) para la gasificación del coque de las partículas del sólido (1) y para la combustión de la carga líquida parcialmente vaporizada (19) y del gas procedente de la gasificación del coque, situada aguas abajo de la primera zona de reacción (3) y que comprende medios de alimentación en una masa activa oxido-reductora en forma de partículas (12, 12a, 12b, 12c) distinta del sólido caliente;

25 - una tercera zona de reacción (5) para finalizar la combustión de la carga líquida parcialmente vaporizada (19) y/o del gas procedente de la gasificación del coque;

30 - una zona de separación (6) para separar, dentro de una mezcla procedente de la tercera zona de reacción (5), la mayoría de las partículas de la masa activa oxido-reductora (12, 12a, 12b, 12c) y un flujo gaseoso que contiene la mayoría de las partículas del sólido (1), que comprende:

◦ un conducto de admisión para dicha mezcla,

35 ◦ un conducto de evacuación para las partículas de la masa activa oxido-reductora (12, 12a, 12b, 12c), y

◦ un conducto de salida para el flujo gaseoso que contiene la mayoría de las partículas del sólido (1);

40 - una cuarta zona de reacción (7) para la reoxidación de las partículas de la masa activa oxido-reductora (12, 12a, 12b, 12c) procedentes de la zona de separación (6) que comprende:

40 ◦ medios de alimentación (13) en partículas de la masa activa oxido-reductora (12, 12a, 12b, 12c) procedentes de la zona de separación (6),

45 ◦ medios de inyección de un gas de oxidación (9), y

◦ medios de evacuación de un flujo gaseoso que comprende las partículas de la masa activa oxido-reductora (12, 12a, 12b, 12c) reoxidadas.

50 11. Dispositivo según la reivindicación 10, en el que los medios de inyección de la carga líquida de hidrocarburos (2) de la primera zona de reacción (3) comprenden unos medios de mezcla de la carga líquida (2) con un gas de atomización y unos medios de atomización de la carga líquida (2).

55 12. Dispositivo según una de las reivindicaciones 10 y 11, que comprende además una zona de separación gas-sólido (8) para separar las partículas del sólido (1) y el gas dentro del flujo gaseoso que contiene la mayoría de dichas partículas (1) procedente de la zona de separación (6) y reciclar dichas partículas (1) en la primera zona de reacción (3).

60 13. Dispositivo según una de las reivindicaciones 10 a 12, en el que las primera, segunda y tercera zonas de reacción (3, 4, 5) forman respectivamente tres partes sucesivas de un solo y único reactor (15), siendo una primera parte de la base del reactor que comprende la primera zona de reacción (3) sustancialmente alargada y vertical y desembocando en una segunda parte en el centro del reactor (15) que comprende una zona de reacción (4), prolongándose dicha segunda parte por una tercera parte del reactor (15) que comprende la tercera zona de reacción (5) sustancialmente alargada y vertical, teniendo dicha segunda parte del reactor una sección mayor que la de las primera y tercera partes del reactor (15).

65

14. Dispositivo según una de las reivindicaciones 10 a 12, en el que cada zona de reacción (3, 4, 5) corresponde a un reactor independiente, estando los reactores independientes conectados por unos conductos que permiten el transporte de los efluentes que comprenden las partículas.

5

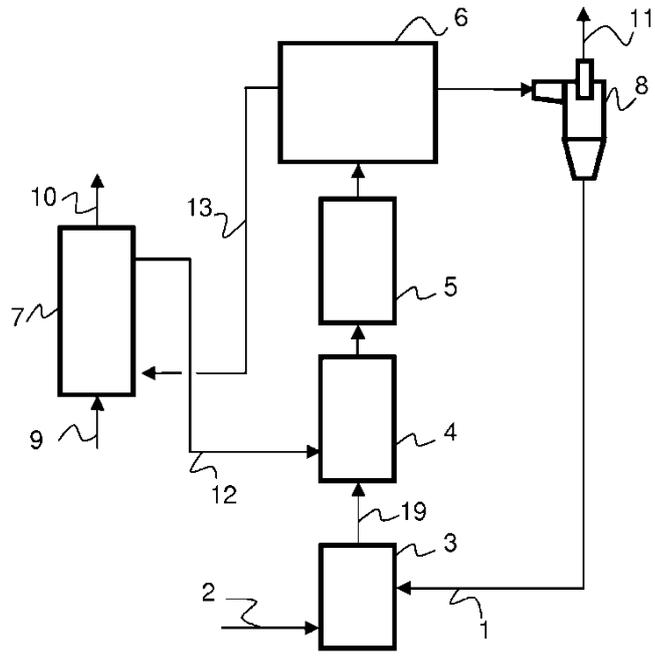


FIG. 1

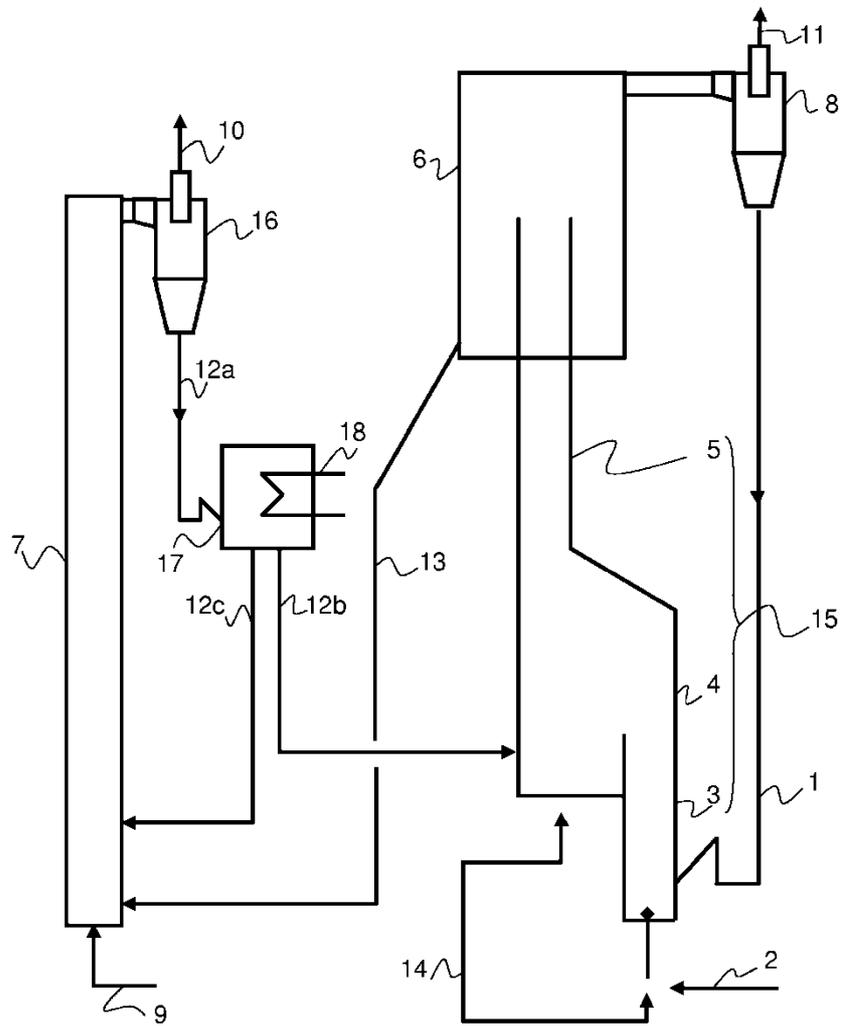


FIG. 2