

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 821**

51 Int. Cl.:

<b>F23C 6/04</b>	(2006.01)
<b>B01J 8/26</b>	(2006.01)
<b>B01J 8/38</b>	(2006.01)
<b>B01J 8/00</b>	(2006.01)
<b>F23C 10/00</b>	(2006.01)
<b>F23C 10/10</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2016 PCT/EP2016/066977**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17013038**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2016 E 16741903 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 3325878**

54 Título: **Procedimiento e instalación CLC con producción de nitrógeno de alta pureza**

30 Prioridad:

**21.07.2015 FR 1556884**

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

**17.02.2020**

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:

**GUILLOU, FLORENT;  
BERTHOLIN, STEPHANE y  
YAZDANPANAH, MAHDI**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 742 821 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 e instalación CLC con producción de nitrógeno de alta pureza

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de la combustión de cargas de hidrocarburo por óxido-reducción de bucle químico (CLC), y más particularmente, a la producción de nitrógeno en la CLC.

**10 Contexto general**

La combustión de bucle químico (CLC, ("Chemical Looping Combustion")) es un procedimiento que consiste en llevar a cabo reacciones de óxido-reducción 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 en contacto con un gas oxidante, típicamente aire, y una segunda reacción de reducción de la masa activa en contacto con la carga, cuya combustión se desea. El procedimiento CLC se asemeja a la oxicomustión, con la principal diferencia de que la combustión no se alimenta por un flujo de oxígeno puro dedicado, como en el caso de la oxicomustión, sino por la masa activa oxidorreductora que actúa como transportador de oxígeno. Este material sólido está en forma de partículas que son transportadas neumáticamente por los reactivos gaseosos. Estas partículas se oxidan en contacto con el aire en una primera zona de reacción denominada reactor de aire. Después, se transportan a una segunda zona de reacción denominada reactor de combustible donde se ponen en contacto con una carga de hidrocarburos sólida, líquida o gaseosa, cuya combustión se desea realizar. El oxígeno transportado por las partículas del material transportador de oxígeno alimenta la combustión de la carga. Esto da como resultado un efluente gaseoso formado por la combustión de la carga y un flujo de partículas reducidas. Las partículas son devueltas al reactor de aire para su reoxidación, cerrando así el bucle.

Debe observarse que, en general, los términos oxidación y reducción se usan en relación con el estado oxidado o reducido respectivamente de la masa activa. El reactor de oxidación, también conocido como reactor de aire, es aquel en el que la masa oxidorreductora se oxida y el reactor de reducción, también conocido como reactor de combustible, es el reactor en el que se reduce la masa oxidorreductora. Los reactores funcionan en lecho fluido y la masa activa circula entre el reactor de oxidación y el reactor de reducción. La tecnología de lecho fluido circulante se utiliza para permitir el paso continuo de la masa activa desde su estado oxidado en el reactor de oxidación a su estado reducido en el reactor de reducción.

La combustión por bucle químico permite producir energía en forma de vapor o electricidad, por ejemplo. El calor de combustión de la carga es similar al encontrado en la combustión convencional. Esto corresponde a la suma de los calores de reducción y oxidación en el bucle químico. El calor se extrae generalmente mediante intercambiadores situados en el interior, en la pared o adjuntos con los reactores de combustible y/o aire, en las líneas de humos o en las líneas de transferencia de la masa activa.

La principal ventaja de la implementación de una combustión de bucle químico es realizar una separación intrínseca de CO<sub>2</sub>, con el objetivo de capturar el CO<sub>2</sub> y almacenarlo, por ejemplo, en un acuífero profundo, o de mejorarlo, por ejemplo, empleándolo para mejorar el rendimiento del desarrollo de las explotaciones petroleras en los procedimientos de recuperación mejorada de petróleo (EOR ("Enhanced Oil Recovery")) o recuperación mejorada de gas (EGR ("Enhanced Gas Recovery")).

Otra ventaja resultante de este modo de combustión es: producir un aire empobrecido, concretamente, un flujo muy rico en nitrógeno. Este aire empobrecido se obtiene después de la oxidación de la masa activa en el reactor de aire.

El grado de pureza de nitrógeno de este efluente depende en particular del modo de combustión seleccionado, y en particular, del exceso de aire requerido para asegurar una reoxidación satisfactoria de las partículas de la masa activa en el reactor de aire. Típicamente, para prever una combustión total, es deseable un exceso de aire para la reacción de oxidación para asegurarse de reoxidar completamente las partículas en el reactor de aire. Este exceso de aire también se conoce en la presente descripción como superestequiometría de aire.

La implementación de un exceso de aire se traduce en un caudal de aire mayor que el que sería necesario para realizar la reacción de oxidación en condiciones estequiométricas. Cuanto mayor sea el exceso de aire para realizar la reacción de oxidación de la masa activa, menor será la pureza en nitrógeno del efluente y, en particular, mayor será la cantidad de oxígeno residual que contendrá ya que el oxígeno del aire no se utiliza completamente para oxidar la masa activa. Este exceso de aire se rige, entre otras cosas, por el equilibrio termodinámico de la masa activa oxidada con respecto al efluente gaseoso, es decir, el aire empobrecido en la salida del reactor de aire.

Por lo tanto, una superestequiometría de aire en el reactor de aire es necesaria para asegurar una oxidación satisfactoria de la masa activa en el contexto de la combustión total. Sin embargo, esta condición es incompatible con la producción de un flujo de nitrógeno de alta pureza en un solo paso tal como se realiza convencionalmente en un procedimiento CLC.

De forma general, el aire empobrecido a la salida del reactor de aire contiene del orden del 2 % en volumen de oxígeno, estando el complemento compuesto principalmente por nitrógeno y argón. Este 2 % de oxígeno corresponde a una superestequiometría del orden del 10 % para la combustión total de la carga. Esta cantidad de oxígeno, aunque es relativamente pequeña, sigue siendo muy superior a las especificaciones requeridas con respecto al nitrógeno para ciertas aplicaciones, por ejemplo, del orden de 10 ppmv (partes por millón en volumen) para ciertas aplicaciones que requieren condiciones de tipo anóxico.

La producción de un flujo de nitrógeno de alta pureza es de hecho particularmente interesante porque puede usarse en una diversidad de aplicaciones, en particular en el campo de la industria petrolera. Por ejemplo, puede usarse en la refinería como un gas inerte en diferentes procedimientos de refinación de petróleo o para el tratamiento del agua de producción, o como un gas inyectado bajo tierra en procedimientos EOR.

Por lo tanto, existe la necesidad de que el flujo de nitrógeno producido en un procedimiento CLC se purifique de su oxígeno residual, en particular cuando se prevé una combustión total de la carga.

La producción de nitrógeno de alta pureza por CLC se aborda en el artículo de Proll et al., 2010 ("Syngas and a separate nitrogen/argon stream via chemical looping reforming - A 140kw pilot plant study", T. Proll et al., Fuel 89 (2010):1249-1256). Este artículo se refiere a un procedimiento CLC destinado a producir gas de síntesis. En este caso, solo se desea una oxidación parcial de la carga de hidrocarburos a fin de producir el gas de síntesis y, por consiguiente, la oxidación del transportador de oxígeno sólido está limitada. Los ensayos divulgados que, en este caso, se puede obtener un consumo casi total del oxígeno del aire en el reactor de aire, y que, por lo tanto, es posible producir, naturalmente, un efluente compuesto exclusivamente por nitrógeno y argón.

Sin embargo, este modo operativo no es concebible cuando se desea una combustión total de la carga de hidrocarburos, ya que la oxidación de la masa activa que transporta el oxígeno debe ser significativa para limitar la cantidad de masa activa empleada. Esta restricción requiere operar el reactor de oxidación con un exceso de aire (superestequiometría de aire), lo que conduce a una concentración de oxígeno de bajo porcentaje en el flujo de nitrógeno producido, como se explica anteriormente.

La producción de nitrógeno de alta pureza por CLC también se divulga en la solicitud de patente WO 2014/091024 A1. En este documento, el nitrógeno producido en una unidad CLC se utiliza para extraer el gas natural de depósitos geológicos. El nitrógeno se inyecta en el depósito para aumentar la presión y mejorar la tasa de recuperación de gas natural. En el procedimiento CLC divulgado, la carga tratada en la unidad CLC es gas natural diluido que contiene una gran cantidad de nitrógeno (más del 20 %) procedente de la inyección de nitrógeno en el depósito de hidrocarburos.

El flujo de nitrógeno se produce en la unidad CLC a partir del efluente gaseoso que sale del reactor de oxidación alimentado con un gas que contiene nitrógeno y oxígeno, y con un portador de oxígeno de tipo de metal u óxido metálico en forma reducida. El gas que contiene nitrógeno y oxígeno que alimenta el reactor de oxidación es típicamente aire o aire enriquecido con nitrógeno por una técnica de separación de membrana antes de introducirse en el reactor de oxidación.

Se menciona que la eliminación casi completa del oxígeno del aire en el reactor de aire se logra en un solo paso a través del reactor de aire o, como alternativa, haciendo pasar el flujo de aire a través del reactor de aire varias veces, o incluso haciendo pasar el flujo de aire a varios reactores de aire hasta que el oxígeno se haya eliminado en gran medida. También se puede implementar una etapa de purificación de flujo de salida del reactor de aire para obtener un contenido de oxígeno inferior a 10 ppm. Se prevé una separación por vía catalítica.

Sin embargo, independientemente de la tecnología de separación empleada, una etapa complementaria de este tipo, realizada fuera del bucle químico en el gas antes o después de su paso por el reactor de aire es costosa en cuando a inversión y costes energéticos. Además, no se muestra cómo se podría obtener un contenido inferior a 10 ppm sin una etapa de purificación complementaria.

El artículo de Edrisi et al., 2014, también aborda la producción de nitrógeno de alta pureza en un procedimiento CLC ("Hydrogen, nitrogen and carbon dioxide production through chemical looping using iron-based oxygen carrier - A green plant for H2 and N2 production", A. Edrisi et al., International Journal of Hydrogen Energy 39(2014): 10380-10391). Los autores proponen un procedimiento CLC para la producción simultánea de efluentes de hidrógeno, nitrógeno y CO<sub>2</sub> de alta pureza. La producción de nitrógeno se realiza en el reactor de oxidación del transportador de oxígeno sólido mediante el consumo de oxígeno del aire en contacto con el sólido. Los autores tienen en cuenta la necesidad de operar con un exceso de aire, y se divulga un reactor de oxidación por etapas con dos etapas de oxidación: la primera etapa consiste en poner en contacto el óxido reducido con el aire, y se realiza con falta de aire, es decir, que el caudal de aire en esta primera etapa es inferior al caudal de aire necesaria para realizar la oxidación completa de la masa activa. Por lo tanto, se produce nitrógeno de alta pureza al final de esta primera etapa. La segunda etapa consiste en poner en contacto el óxido parcialmente oxidado obtenido de la primera etapa con el aire, y se realiza en un exceso de aire para garantizar la oxidación completa de la masa activa.

Sin embargo, según esta configuración de CLC, la producción de nitrógeno es limitada ya que la primera etapa se opera con aire que contiene una cantidad muy grande de oxígeno a eliminar (casi el 21 % en volumen de oxígeno).

### Objetivos y resumen de la invención

La presente invención está destinada a superar, al menos parcialmente, los problemas de la técnica anterior expuestos anteriormente.

La presente invención tiene el objetivo de manera general de proporcionar un procedimiento y una instalación CLC que permita producir nitrógeno de alta pureza, en particular cuando se desea una combustión total, en particular con un buen rendimiento y una minimización de los costes de producción en términos de inversión y gasto energético.

Por lo tanto, para lograr al menos uno de los objetivos mencionados anteriormente, entre otros, la presente invención, según un primer aspecto, propone un procedimiento CLC para una carga de hidrocarburos, en el que una masa activa oxidorreductora en forma de partículas circula entre al menos una zona de reducción y dos zonas de oxidación que operan en lecho fluido, que comprende las siguientes etapas:

(a) se realiza la combustión de dicha carga de hidrocarburos se realiza por reducción de la masa activa oxidorreductora en contacto con la carga en al menos una zona de reducción;

(b) se realiza, en una primera zona de oxidación, una primera etapa de oxidación de la masa activa oxidorreductora reducida obtenida al final de la etapa (a) poniéndose en contacto con una primera fracción de un flujo de aire empobrecido en oxígeno, para producir un flujo de nitrógeno que comprende una cantidad inferior o igual a 100 ppmv de dióxígeno y un flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada;

(c) se realiza, en una segunda zona de oxidación, una segunda etapa de oxidación del flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada obtenida al final de la etapa (b) poniéndose en contacto con aire para producir un flujo de aire empobrecido en oxígeno y un flujo de masa activa oxidorreductora reoxidada para su uso en la etapa (a).

(d) se divide dicho flujo de aire empobrecido en oxígeno obtenido al final de la etapa (c) para formar la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno utilizada en la etapa (b), y una segunda fracción complementaria de flujo de aire empobrecido en oxígeno extraída del bucle químico;

Se puede ajustar la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno en la etapa (d) a la cantidad de masa activa oxidorreductora reducida obtenida al final de la etapa (a) y enviada a la primera zona de oxidación para obtener un flujo de dinitrógeno que comprende una fracción de dióxígeno dada.

Preferiblemente, el flujo de dinitrógeno contiene una cantidad inferior o igual a 10 ppmv de dióxígeno.

Ventajosamente, se aplica una superestequiometría de oxígeno durante la segunda etapa de oxidación (c), para obtener un flujo de aire empobrecido en oxígeno que comprende aproximadamente el 2 % de dióxígeno.

Preferiblemente, la masa activa oxidorreductora comprende un óxido de manganeso, el flujo de aire empobrecido en oxígeno comprende aproximadamente el 2 % de dióxígeno, y la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno es inferior al 7,4 % de flujo de aire empobrecido en oxígeno para producir un flujo de dinitrógeno que comprende menos de 10 ppmv de dióxígeno.

Según una implementación del procedimiento, la primera zona de oxidación es un reactor que incluye un recinto dotado de medios de intercambio de calor que comprenden un fluido de transferencia de calor y, en el transcurso de la primera etapa de oxidación (b):

- se crea un lecho fluido de partículas de masa activa oxidorreductora por medio de la inyección de la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno en dicho recinto,

- se realiza un intercambio de calor entre el lecho fluido de partículas y el fluido de intercambio de calor;

- dicho flujo de dinitrógeno se evacua por una primera salida situada en una parte superior del recinto, y

- el flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente oxidada se evacua a través de una segunda salida situada en una parte inferior del recinto para el envío a la segunda zona de reacción, preferiblemente por medio de una válvula neumática.

Según esta realización, la primera zona de oxidación se opera preferiblemente de manera que la velocidad superficial del aire empobrecido en oxígeno en el recinto sea entre 2 veces y 10 veces la velocidad terminal de caída de las partículas de la masa activa oxidorreductora.

Según una implementación adicional del procedimiento, la primera y segunda etapas de oxidación (b) y (c) se realizan respectivamente en un primer reactor de oxidación y un segundo reactor de oxidación, ambos de tipo elevador, y:

- 5 - en la etapa (b), dicho primer reactor de oxidación se opera de tal manera que la velocidad superficial del aire empobrecido en oxígeno en dicho primer reactor está entre 2 y 15 m/s;
- una mezcla que sale de la parte superior del primer reactor de oxidación se separa del flujo de dinitrógeno y el flujo de masa activa oxidorreductora en un separador de gas/sólido tal como un ciclón;
- 10 - el flujo de masa activa parcialmente reoxidada se envía al segundo reactor por medio de una línea de transporte que comprende un sifón para asegurar la estanqueidad al gas entre el primer y segundo reactores; y
- 15 - en la etapa (c), dicho segundo reactor de oxidación se opera de tal manera que la velocidad superficial del aire en dicho segundo reactor está entre 3 y 10 m/s.

La presión de la primera fracción del flujo de aire empobrecido en oxígeno puede alta antes de que entre en la primera zona de oxidación.

20 Preferiblemente, el contacto de las partículas de la masa activa oxidorreductora reducida y la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno en la primera zona de oxidación, y el contacto del flujo de partículas de la masa activa oxidorreductora parcialmente oxidadas y el aire en la segunda zona de oxidación, se hace en la misma dirección.

25 Según un segundo aspecto, la invención propone una instalación para realizar la combustión de una carga de hidrocarburos según el procedimiento descrito, que comprende:

- 30 - al menos una zona de reducción para llevar a cabo la etapa (a) de combustión, que comprende una entrada para un flujo de masa activa oxidorreductora en forma de partículas, una entrada para dicha carga de hidrocarburos, una evacuación para un flujo gaseoso y para la masa activa oxidorreductora reducida;
- una primera zona de oxidación para realizar la primera etapa de oxidación (b), que comprende una entrada conectada a la evacuación de la masa activa oxidorreductora reducida resultante de la zona de reducción, una entrada para la primera fracción de flujo de aire empobrecido, una salida para el flujo de dinitrógeno y una evacuación para el flujo de masa oxidorreductora parcialmente reoxidada;
- 35 - una segunda zona de oxidación para realizar la segunda etapa de oxidación (c), que comprende una entrada conectada a la evacuación de flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada de la primera zona de oxidación, una entrada para un flujo de aire, una salida para el flujo de aire empobrecido y una evacuación de un flujo de masa activa oxidorreductora reoxidada conectada a la zona de reducción;
- 40 - medios para dividir el flujo de aire empobrecido situados a la salida de flujo de aire empobrecido de la segunda zona de oxidación, que comprende un primer conducto para enviar la primera fracción de flujo de aire empobrecido a la entrada de aire empobrecido de la primera zona de oxidación y un segundo conducto para sacar del bucle químico una segunda fracción complementaria de flujo de aire empobrecido en oxígeno;
- 45

las zonas de reducción y oxidación tienen cada una medios de fluidización.

50 Preferiblemente, la instalación comprende medios para ajustar la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno a la cantidad de masa activa oxidorreductora reducida introducida en la primera zona de oxidación para obtener un flujo de dinitrógeno que comprende una cantidad dada de dióxígeno, preferiblemente una cantidad de dióxígeno inferior o igual a 10 ppmv.

55 Según una realización, la primera zona de oxidación es un reactor que incluye un recinto dotado de medios de intercambio de calor y medios de fluidización, incluyendo los medios de intercambio de calor un fluido de transferencia de calor y una superficie de intercambio de calor en contacto con el fluido de transferencia de calor y la masa activa oxidorreductora y separando el fluido de transferencia de calor de la masa activa oxidorreductora, incluyendo los medios de fluidización medios de inyección de aire empobrecido en oxígeno para formar un lecho fluido de partículas, estando el lecho fluido en contacto con la superficie de intercambio de calor, la evacuación para el flujo de dinitrógeno se encuentra en una parte superior del recinto, y la salida para el flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada se encuentra en una parte inferior del recinto conectada a la entrada de flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada de la segunda zona de reacción.

60

Según otra realización, la instalación comprende:

- 65 - un primer reactor de oxidación de tipo elevador como la primera zona de oxidación;

- un segundo reactor de oxidación de tipo elevador como la segunda zona de oxidación;

- un separador de gas/sólido, tal como un ciclón, colocado aguas abajo de un primer reactor de oxidación para recibir una mezcla que sale en la parte superior del primer reactor de oxidación, comprendiendo la mezcla el flujo de dinitrógeno y el flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente oxidada;

- un sifón colocado en una línea de transporte de flujo de masa activa parcialmente reoxidada desde el separador al segundo reactor de oxidación, para asegurar la estanqueidad al gas entre el primer y segundo reactores de oxidación.

Ventajosamente, la instalación comprende además un dispositivo de compresión, tal como un compresor o un soplador, colocado en el primer conducto que envía la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno a la primera zona de oxidación.

Otros objetos y ventajas de la invención se harán evidentes tras la lectura de la siguiente descripción de ejemplos de realizaciones particulares de la invención, dados a modo de ejemplos no limitativos, haciéndose la descripción en referencia a las figuras adjuntas descritas a continuación.

### Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un esquema de principio de implementación de un procedimiento CLC.

La figura 2 es un esquema de principio de implementación de la oxidación de la masa activa oxidorreductora con producción de dinitrógeno en el procedimiento CLC de la invención.

Las figuras 3 y 4 son esquemas que ilustran dos ejemplos de implementación de la oxidación de la masa activa con producción de dinitrógeno en el procedimiento CLC de la invención.

La figura 5 es un diagrama que representa el equilibrio termodinámico reactivo simulado para un ejemplo de masa activa basándose en óxido de manganeso parcialmente reducido en presencia de aire empobrecido, para diferentes relaciones de flujo másico de masa activa sobre el flujo másico de oxígeno.

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

### Descripción de la invención

El objeto de la invención es proponer una purificación, integrada con el CLC, del efluente producido tras la oxidación de la masa activa oxidorreductora con aire, de tal manera que se produzca un flujo de nitrógeno de alta pureza que después puede utilizarse en muchas aplicaciones, tal como la recuperación mejorada de petróleo o gas o la refinación de petróleo.

Más precisamente, la presente invención propone, para producir tal flujo de dinitrógeno de alta pureza, purificar una fracción de aire empobrecido producido en el bucle químico poniéndolo en contacto con la masa activa oxidorreductora en su estado más reducido.

Por flujo de nitrógeno de alta pureza se entiende un flujo de nitrógeno que comprende esencialmente dinitrógeno, es decir, al menos el 99 % de dinitrógeno, y una cantidad de dióxígeno inferior o igual a 100 ppmv, y preferiblemente inferior o igual a 10 ppmv. La parte complementaria puede estar formada por los demás gases que habitualmente están presentes en el aire, tales como gases raros, esencialmente argón, pero también neón, criptón, xenón, tal como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o metano. También puede contener otros gases en forma de trazas, es decir, cantidades insignificantes, inferiores a 1 ppmv, tal como dihidrógeno, ozono o radón.

En la presente descripción, el término oxígeno se utiliza para designar tanto el elemento químico oxígeno, como también la molécula de dióxígeno cuando se hace referencia, implícita o explícitamente, al gas. De manera similar, el término nitrógeno se utiliza para designar tanto el elemento químico nitrógeno, como también la molécula de dinitrógeno cuando se hace referencia, implícita o explícitamente, al gas.

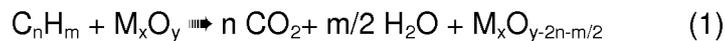
También debe observarse que en la presente descripción, las expresiones "material transportador de oxígeno" y "masa activa oxidorreductora" son equivalentes. Se dice que la masa oxidorreductora es activa con respecto a sus capacidades reactivas, en el sentido de que es capaz de actuar como transportador de oxígeno en el procedimiento CLC al capturar y liberar oxígeno. También podrían usarse la expresión abreviada "portador de oxígeno" o "masa activa" o el término "sólido".

La figura 1 es un esquema que representa el principio operativo general de la combustión de bucle químico. Un portador de oxígeno reducido 15 se pone en contacto con un flujo de aire 10 en una zona de reacción 100 definida anteriormente como el reactor de aire (o reactor de oxidación). Se produce un flujo de aire empobrecido 11 y un flujo

de partículas reoxidadas 14. El flujo de partículas del portador de oxígeno oxidado 14 se transfiere a la zona de reducción 110 definida anteriormente como el reactor de combustible (o reactor de reducción). El flujo de partículas 14 se pone en contacto con un combustible 12, típicamente una carga de hidrocarburos. Esto produce un efluente de combustión 13 y un flujo de partículas del portador de oxígeno reducido 15. Para fines de simplificación, la representación de la figura 1 no incluye los diversos equipos que forman parte de la unidad CLC para el intercambio de calor, la compresión, la separación o la posible recirculación de material alrededor de los reactores de aire y combustible.

En la zona de reducción 110, la carga de hidrocarburos 12 se pone en contacto en la misma dirección con la masa activa oxidorreductora en forma de partículas para realiza la combustión de dicha carga mediante la reducción de la masa activa oxidorreductora.

La masa activa oxidorreductora  $M_xO_y$ , en la que M representa un metal, se reduce en estado, por medio de la carga de hidrocarburos  $C_nH_m$ , que esta correlativamente oxidada en  $CO_2$  y  $H_2O$ , según la reacción (1) a continuación, o posiblemente en la mezcla  $CO + H_2$  según las proporciones utilizadas.



En la presente invención, el objetivo es la combustión completa de la carga de hidrocarburos.

La combustión de la carga en contacto con la masa activa se lleva a cabo a una temperatura generalmente entre 600 °C y 1400 °C, preferiblemente entre 800 °C y 1000 °C. El tiempo de contacto varía según el tipo de carga de combustible utilizada. Típicamente varía entre 1 segundo y 10 minutos, por ejemplo, preferiblemente entre 1 y 5 minutos para una carga sólida o líquida y, por ejemplo, preferiblemente de 1 a 20 segundos para una carga gaseosa.

Una mezcla que comprende los gases obtenidos de la combustión y las partículas de la masa activa se evacua desde la parte superior de la zona de reducción 110. Se pueden usar medios de separación de gas/sólido (no mostrados), tal como un ciclón, para separar los gases de combustión 13 de las partículas sólidas de la masa activa en su estado más reducido 15. Estas últimas se envían a la zona de oxidación 100 para la reoxidación a una temperatura que generalmente está entre 600 °C y 1400 °C, preferiblemente entre 800 y 1000 °C.

En el reactor de oxidación 100, la masa activa se restaura a su estado oxidado  $M_xO_y$  en contacto con el aire 10, según la reacción (2) a continuación, antes de regresar a la zona de reducción 110 y después de haberse separado del aire empobrecido en oxígeno 11 evacuado de la parte superior de la zona de oxidación 100.



La masa activa, que pasa alternativamente de su forma oxidada a su forma reducida y viceversa, describe un ciclo de óxido-reducción.

Las cargas de hidrocarburos tratadas pueden ser cargas de hidrocarburos sólidas, líquidas o gaseosas: combustibles gaseosos (por ejemplo: gas natural, gas de síntesis, biogás), líquidas (por ejemplo: combustible, betún, diesel, gasolinas, etc.) o sólidas (por ejemplo: carbón, coque, coque de petróleo, biomasa, arenas bituminosas, etc.).

La masa oxidorreductora puede estar compuesta por óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, óxidos de Fe, Ti, Ni, Cu, Mn, Co o V, en solitario o como una mezcla, que pueden proceder de minerales (por ejemplo, ilmenita o pirolusita), o ser sintéticos (por ejemplo, partículas de óxido de níquel soportadas sobre alúmina,  $NiO/NiAl_2O_4$ ), con o sin un aglutinante, y tiene las propiedades oxidorreductoras requeridas y las características necesarias para implementar la fluidización. Según el tipo de material, la capacidad de almacenamiento de oxígeno de la masa oxidorreductora está ventajosamente entre el 1 % y el 15 % en peso. Ventajosamente, la cantidad de oxígeno eficazmente transferida por el óxido metálico está comprendida entre el 1 y el 3 % en peso, lo que permite solo utilizar una fracción de la capacidad de transferencia de oxígeno, idealmente menos del 30 % del mismo para limitar los riesgos de envejecimiento mecánico o de aglomeración de partículas. El uso de solo una fracción de la capacidad de transporte de oxígeno también tiene la ventaja de que el lecho fluido actúa como balasto térmico y suaviza de este modo las variaciones de temperatura en la extensión del lecho.

La masa activa está en forma de partículas fluidas que pertenecen a los grupos A, B o C de la clasificación Geldart. A modo de ejemplo y de manera no limitativa, las partículas de la masa activa oxidorreductora pueden pertenecer al grupo B de la clasificación Geldart, y tener una granulometría de tal forma que más del 90 % de las partículas tienen un tamaño entre 100  $\mu m$  y 500  $\mu m$ , preferiblemente entre 150  $\mu m$  y 300  $\mu m$ , para una densidad entre 1000  $g/m^3$  y

5000 kg/m<sup>3</sup> y preferiblemente entre 1500 g/m<sup>3</sup> y 4000 kg/m<sup>3</sup>.

La masa activa oxidorreductora puede experimentar una fase de activación de tal manera que se aumenten sus capacidades reactivas, que pueden consistir en una fase de aumento de temperatura, preferiblemente progresiva, y preferiblemente en una atmósfera oxidante (por ejemplo, en aire).

El procedimiento CLC según la invención tiene el esquema general presentado en la figura 1, con la excepción de la parte de oxidación del portador de oxígeno, que se describe en general a continuación, en relación con la figura 2.

Según la invención, el procedimiento CLC incluye una purificación de una fracción del aire empobrecido formado durante la oxidación de la masa activa oxidorreductora.

Por lo tanto, comprende las siguientes etapas:

(a) *Una etapa de combustión de la carga de hidrocarburos.*

Se realiza mediante la reducción de la masa activa oxidorreductora al ponerse en contacto con la carga en al menos una zona de reducción, tal como se describe anteriormente en relación con la figura 1.

(b) una primera etapa de oxidación de la masa activa oxidorreductora reducida obtenida en la etapa (a): se realiza en una primera zona de oxidación 201, poniendo en contacto la masa activa obtenida de (a) con una primera fracción de un flujo de aire empobrecido, para producir un flujo de dinitrógeno que comprende una cantidad inferior o igual a 100 ppmv de dióxígeno y un flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada.

(c) una segunda etapa de oxidación del flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada obtenida al final de la etapa (b): se realiza en una segunda zona de oxidación 200 poniendo en contacto la masa activa obtenida de (b) con el aire para producir dicho flujo de aire empobrecido y un flujo de masa activa oxidorreductora oxidada destinado a usarse en la etapa (a).

(d) una etapa de división de flujo de aire empobrecido obtenido de la etapa (c): esta división permite formar la primera fracción de aire empobrecido utilizada en la etapa (b) y una segunda fracción complementaria al flujo de aire empobrecido extraído del bucle químico.

Las etapas (b) a (d) se detallan a continuación.

*Etapas (b): Primera etapa de oxidación y producción de un flujo de dinitrógeno*

El flujo de partículas del portador de oxígeno en su estado más reducido 25 se introduce en una primera zona de oxidación 201.

Por estado más reducido se entiende de reducción máxima de la masa activa oxidorreductora que sale de la zona de reducción 110 y que está en su forma  $M_xO_{y-2n-m/2}$  según las ecuaciones (1) y (2). Por ejemplo, en el caso del par oxidorreductor  $Fe_2O_3/FeO$ , el estado de reducción máxima de la masa activa corresponde a la forma  $FeO$ . La proporción de masa activa en forma de  $FeO$  depende de la cantidad de oxígeno transferido durante la etapa de reducción que está entre el 1 y el 3 % en peso.

Esta primera zona de reacción 201 tiene por función la reoxidación parcial de la masa activa oxidorreductora por contacto con una fracción de aire empobrecido 21b producida por una segunda zona de oxidación 200, teniendo esta última la misma función que el reactor de aire 100, concretamente, reoxidar totalmente la masa activa oxidorreductora para que se use nuevamente en el reactor de combustible 110. El contacto de las partículas y la fracción de aire empobrecido se realiza en la misma dirección.

Se produce un efluente gaseoso 28 a partir de esta primera etapa de oxidación que tiene una concentración de oxígeno inferior a 100 ppmv, y preferiblemente inferior a 10 ppmv, y un flujo de partículas al menos parcialmente reoxidadas 26.

Por flujo de partículas parcialmente reoxidadas se entiende un flujo de partículas en la que la proporción de masa activa presente en la forma oxidada es inferior a la contenida en el flujo de partículas oxidadas durante la segunda etapa de oxidación completa. En otras palabras, la masa de oxígeno transportada por el flujo de partículas parcialmente reoxidadas es inferior a la transportada por el flujo de partículas totalmente reoxidadas durante la segunda etapa. La diferencia en la masa de oxígeno transportada entre estos dos flujos depende de la cantidad de aire empobrecido reciclado 21b y de la pureza de nitrógeno prevista en el efluente gaseoso 28.

Por lo tanto, la primera etapa de oxidación en la primera zona de reacción 201 permite producir el flujo de dinitrógeno de alta pureza.

Este flujo 28 se ha definido anteriormente. Contiene una cantidad inferior o igual a 100 ppmv de dióxígeno, preferiblemente una cantidad inferior o igual a 10 ppmv.

En el contexto de CLC, el CO<sub>2</sub> posiblemente puede estar presente en el efluente a la salida del reactor de aire, vinculado a la introducción en este reactor de hidrocarburos no quemados del reactor de combustible, lo que acompaña al lecho circulante, principalmente en el caso en que se lleva a cabo la combustión de cargas de hidrocarburos sólidas o líquidas. Sin embargo, en este caso, el contenido de CO<sub>2</sub> puede controlarse con la ayuda de equipos específicos, tales como dispositivos para la separación de partículas descritos en las solicitudes de patente WO 2011/151535 y WO 2011/151537.

*Etapa (c): segunda etapa de oxidación*

El flujo de partículas 26 se transfiere a la segunda zona de oxidación 200 para ponerse en contacto con un flujo de aire 20 destinado a la reoxidación completa de las partículas de la masa activa oxidorreductora. El contacto de las partículas y el aire se realiza en la misma dirección.

El aire enviado a esta primera zona de oxidación 200, también conocido convencionalmente como aire fresco, está compuesto por aproximadamente el 21 % de dióxígeno y el 78 % de dinitrógeno. El complemento de aproximadamente el 1 % está compuesto principalmente por argón, pero también por otros gases raros como neón, criptón y xenón, así como dióxido de carbono en una cantidad de aproximadamente el 0,04 %.

Esta segunda etapa de oxidación produce un flujo de partículas del portador de oxígeno en un estado máximo y deseado de oxidación 24 y un flujo de aire empobrecido 21. La oxidación se realiza en condiciones de superestequiometría de aire, para asegurarse de que las partículas del portador de oxígeno estén en su estado máximo de oxidación al final de esta segunda etapa de oxidación.

Por partículas de masa activa reoxidadas se entiende las partículas en su estado de máxima oxidación, en su forma M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, según las ecuaciones (1) y (2). Por ejemplo, en el caso del par oxidorreductor Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO, el estado de oxidación máxima significa que el óxido de hierro está en la forma Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en todas las partículas.

Por aire empobrecido se entiende aire empobrecido en oxígeno, en comparación con un aire inicial (aire fresco) antes de la reacción en la zona de oxidación. El aire empobrecido contiene preferiblemente menos del 4 % de dióxígeno. El contenido de dióxígeno del aire empobrecido depende de la cantidad de dióxígeno contenido inicialmente en el aire inicial (aproximadamente el 21 % en el caso del aire fresco), y de la superestequiometría aplicada para garantizar el estado de oxidación máxima de todas las partículas.

Típicamente, el aire empobrecido comprende aproximadamente el 2 % de dióxígeno. Por aproximadamente se entiende más o menos el 0,5 %. Esto es resultado de la elección de aplicar una superestequiometría del orden del 10 % para garantizar el estado de oxidación máxima del conjunto de partículas. Esta superestequiometría es necesaria para superar las limitaciones de transferencia entre el oxígeno y las partículas y puede variar en función de la cinética de reacción con el portador de oxígeno y la hidrodinámica en el reactor.

*Etapa (d): división del aire empobrecido*

El flujo de aire empobrecido 21 se divide a la salida de la segunda zona de oxidación 200 para formar una primera fracción de aire empobrecido reciclado 21b en la primera zona de oxidación 201 para llevar a cabo la primera etapa de oxidación, y una segunda fracción complementaria 21a que se evacua de la unidad CLC. La segunda fracción no es nula: no se prevé enviar todo el flujo de aire empobrecido obtenido de la segunda zona de oxidación a la primera zona de oxidación. La tasa de reciclaje de aire empobrecido va en función de la pureza deseada del nitrógeno. A modo de ejemplo no limitativo, un reciclado del 15 % para el flujo de aire agotada, es decir, una primera fracción igual al 15 % del aire empobrecido total 21, que inicialmente contiene un 2 % de dióxígeno, permite producir un flujo 28 que contenga del orden de 2 a 3 ppmv de dióxígeno.

Ventajosamente, después se ajusta la primera fracción de aire empobrecido en la etapa (d) a la cantidad de masa activa oxidorreductora reducida obtenida al final de la etapa (a) y enviada a la primera zona de oxidación 201 para obtener un flujo de dinitrógeno 28 que comprende una fracción de dióxígeno dada.

Por ejemplo, para una masa activa dada, con propiedades conocidas, se determina el caudal de la fracción de aire empobrecido 21b, para cuyo aire empobrecido se conoce el contenido de dióxígeno, por ejemplo, de aproximadamente el 2 %, para oxidar parcialmente el flujo de partículas 25 cuyo caudal se conoce, de tal manera que se produce un flujo de dinitrógeno que comprende una cantidad inferior o igual a 100 ppmv de dióxígeno, y más preferiblemente inferior o igual a 10 ppmv.

Según un ejemplo de realización, la masa activa oxidorreductora comprende un óxido de manganeso, el flujo de aire empobrecido comprende aproximadamente el 2 % de dióxígeno, y la primera fracción de aire empobrecido es inferior al 7,4 % de flujo de aire empobrecido para producir un flujo de dinitrógeno que comprende menos de 10 ppmv de

dioxígeno.

Antes de ponerse en contacto con las partículas del portador de oxígeno, el flujo de aire empobrecido 21b puede acondicionarse para adaptarse a las condiciones operativas de la zona de reacción 201, por medio de un dispositivo de acondicionamiento 202. De hecho, el funcionamiento adecuado de una unidad CLC cuyo transportador de oxígeno está en un lecho circulante generalmente se garantiza controlando con precisión el equilibrio de presión de la unidad. Por lo tanto, la etapa de acondicionamiento puede comprender típicamente una presurización de la fracción de aire empobrecido 21b con la ayuda de un dispositivo de presurización tal como un compresor, o incluso un soplador, para producir una fracción de aire empobrecido comprimido 27. La etapa de acondicionamiento también puede comprender, si es necesario, un intercambio de calor con la ayuda de un dispositivo de intercambio de calor para adaptarlo a la tecnología de compresor seleccionada. Se prefiere esta etapa de acondicionamiento, pero es opcional siempre que el equilibrio de presión de la unidad se pueda ajustar modificando la posición relativa de las zonas de reacción.

El procedimiento CLC se realiza en una instalación que comprende, con referencia a la figura 1 para la reducción de la porción de masa activa, y a la figura 2 para la parte de oxidación de la masa activa:

- al menos una zona de reducción 110 para realizar la combustión de la carga 12, que comprende una entrada para el flujo de masa activa 14, una entrada para la carga de hidrocarburos 12, una evacuación para los gases de combustión 13, esencialmente CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, y para la masa activa oxidorreductora reducida 25. Se puede emplear una pluralidad de zonas de reducción para implementar la combustión de la carga (combustión total prevista).

- una primera zona de oxidación 201 para realizar la primera etapa de oxidación (b), que comprende una entrada conectada a la evacuación de la masa activa oxidorreductora reducida 25 resultante de la zona de reducción 110, una entrada para la primera fracción de aire empobrecido 21b, una salida para el flujo de dinitrógeno 28 y una evacuación para el flujo de masa oxidorreductora parcialmente reoxidada 26.

- una segunda zona de oxidación 200 para realizar la segunda etapa de oxidación (c), que comprende una entrada conectada a la evacuación de flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada 26 de la primera zona de oxidación 201, una entrada para un flujo de aire 20, una salida para el flujo de aire empobrecido 21 y una evacuación de un flujo de masa activa oxidorreductora reoxidada 24 conectada a la zona de reducción 110.

- medios para dividir el flujo de aire empobrecido situados a la salida de flujo de aire empobrecido 21 de la segunda zona de oxidación 200, que comprende un primer conducto para enviar la primera fracción de aire empobrecido 21b a la entrada de aire empobrecido de la primera zona de oxidación 201 y un segundo conducto para sacar del bucle químico una segunda fracción complementaria de aire empobrecido 21a. Los medios para dividir el flujo de aire empobrecido comprenden preferiblemente un sistema de válvulas para ajustar el caudal de las dos fracciones de aire empobrecido 21a y 21b. La distribución del flujo de gas 21a y 21b entre los conductos puede realizarse, por ejemplo, mediante la instalación de un dispositivo de separación de sólidos/gases dedicados, tales como ciclones, distintos para cada uno de los conductos. En este caso, la modificación del flujo hacia uno u otro de los conductos se realiza controlando a la vez la sección de cada uno de los conductos y controlando el equilibrio de presión de la unidad. Esta separación también puede llevarse a cabo aguas abajo de los dispositivos de separación de sólido/gas adaptando las pérdidas de presión sobre uno u otro de los conductos o incluso sobre ambos, utilizando dispositivos que inducen pérdidas de presión, tales como válvulas. Típicamente, estas válvulas son mecánicas, por ejemplo de tipo mariposa o guillotina. La elección del tipo de válvula tiene en cuenta la temperatura operativa en cuanto a la elección de los materiales (aceros refractarios, aleaciones especiales, sistema de refrigeración interno, poder calorífico). Aquí de nuevo, esta distribución puede modularse modificando los diámetros respectivos de los conductos. Si el sistema de acondicionamiento 202 requiere una reducción en la temperatura del fluido 21b, preferiblemente, el dispositivo de modulación de presión se colocará sobre el fluido refrigerado. De la misma manera, si se proporciona un dispositivo para modular la pérdida de presión en el conducto del flujo 21a, se coloca preferiblemente aguas abajo de los elementos de recuperación de calor que opcionalmente están instalados allí.

Las zonas de reducción y oxidación comprenden medios de fluidización para asegurar el funcionamiento del lecho fluido circulante del bucle químico.

Estos medios de fluidización son, por ejemplo, dispositivos para inyectar gas del tipo de corona de inyección o cualquier otro dispositivo apropiado (placa perforada, bandejas de burbujas, boquillas de inyección, difusores, etc.), que se conocen bien por el experto en la técnica.

Debe entenderse que la instalación CLC puede incluir varios dispositivos no mostrados, entre los que pueden citarse, sin ser limitantes, dispositivos para controlar el flujo de sólidos, tales como válvulas, dispositivos de separación de gases/sólidos, dispositivos de intercambio de calor, dispositivos de elutriación, o dispositivos de sellado, tales como sifones.

Las figuras 3 y 4 ilustran cada una un ejemplo de implementación del procedimiento CLC según la invención. Estos ejemplos no son limitantes y se pueden prever muchas otras configuraciones. Solo se muestra una parte de la

instalación de CLC relacionada con la oxidación de la masa activa y con la producción de un flujo de dinitrógeno.

En referencia a la figura 3, la instalación CLC comprende dos reactores de oxidación 301 y 300 del tipo elevador, que forman respectivamente la primera zona de oxidación en la que se forma el flujo de dinitrógeno de alta pureza 28, y la segunda zona de oxidación en la que se reoxida totalmente la masa activa. Un reactor de tipo elevador es un reactor sustancialmente alargado y vertical que funciona en modo de lecho fluido transportado. Un separador de gas/sólido 303, tal como un ciclón, se coloca aguas abajo del primer reactor de oxidación 301 para recibir la mezcla que sale de la parte superior del reactor 301, que comprende el flujo de dinitrógeno 28 y el flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada o masa activa 26. Se coloca un sifón en la línea de transporte del flujo de masa activa parcialmente reoxidada 26 desde dicho separador 303 hacia el segundo reactor de oxidación 300, para asegurar la estanqueidad al gas entre los dos reactores de aire, 301 y 300. Un separador de gas/sólido 304, tal como un ciclón, se coloca aguas abajo del segundo reactor de oxidación 300 para recibir la mezcla que sale de la parte superior del reactor 300, que comprende el aire empobrecido (21a y 21b) y el flujo de masa activa oxidorreductora reoxidada 24. A la salida del ciclón 304, se proporcionan dos conductos para dividir el flujo de aire empobrecido. Un primer conducto transporta una primera fracción de aire empobrecido 21b hacia el primer reactor de aire 301. Un segundo conducto extrae la segunda fracción complementaria de aire empobrecido 21a de la unidad CLC. Un dispositivo de compresión 302, tal como un compresor o un soplador, puede estar presente en el conducto que lleva la fracción de aire empobrecido 21b a la entrada de aire empobrecido del reactor de aire 301.

La fracción de aire empobrecido 21a se extrae a la salida del segundo reactor de aire 300 para reciclarse aguas arriba del reactor 300 en el primer reactor de aire 301. En este primer reactor 301, esto se pone en contacto con el portador de oxígeno reducido 25. La presión de la fracción de aire empobrecido 21a aumenta antes de su introducción, en forma de un flujo 27, en el reactor 301 principalmente para compensar las pérdidas de presión de los lechos fluidos en las zonas de reacción 300 y 301, así como las generadas por los dispositivos de inyección respectivos de estas dos zonas. Este aumento de presión puede realizarse por medio de un compresor 302 o incluso un soplador, siempre que, en la mayoría de los casos, la pérdida de presión a compensar sea inferior a 1 bar.

Según esta realización, el primer reactor de aire 301 comprende un lecho fluido transportado en el que la velocidad de la fase gaseosa está entre 2 m/s y 15 m/s, y preferiblemente entre 2 y 10 m/s. A modo de ejemplo, un reactor de este tipo puede tener un diámetro entre 3 m y 6 m para una altura entre 10 m y 30 m. El gas producido 28 se separa entonces del flujo de sólido 26 en el separador de gas/sólido 303. La estanqueidad de los gases entre los reactores 301 y 300 se asegura, por ejemplo, por el sifón fluidizado con nitrógeno (procedente del flujo de nitrógeno producido en el reactor 301). De hecho, la estanqueidad se requiere para mantener las especificaciones con respecto al contenido de dióxígeno en el flujo de dinitrógeno 28.

En el segundo reactor de aire 300, el flujo del portador de oxígeno concluye su reoxidación para producir un flujo de portador de oxígeno reoxidado 24, destinado a utilizarse de nuevo en la etapa de reducción para la combustión de la carga de hidrocarburos. La velocidad del gas en el segundo reactor de aire 300 es típicamente entre 3 m/s y 10 m/s. La mezcla que comprende aire empobrecido y el flujo de partículas reoxidadas sale de la parte superior del reactor 301 y entra en el separador de gas/sólido 304. El flujo de aire empobrecido que sale del ciclón 304 se divide entonces en una primera fracción 21b y una segunda, fracción complementaria 21a que sale del bucle químico.

Según otra realización, la primera zona de oxidación se instala en un espacio dedicado a otra función tal como la oxidación de la masa activa.

Por lo tanto, haciendo referencia a la figura 4, la instalación de CLC comprende un primer reactor 401 que comprende un recinto dotado de medios de intercambio de calor y medios de fluidización, para operar en modo lecho fluido, y un segundo reactor de aire 400 de tipo elevador.

Los medios de intercambio de calor incluyen un fluido de transferencia de calor y una superficie de intercambio de calor. Esta superficie permite el intercambio de calor entre las partículas de masa activa y el fluido de transferencia de calor que están separadas por esta superficie.

Los medios de fluidización comprenden medios para la inyección de aire empobrecido con el fin de formar un lecho fluido de partículas, en contacto con la superficie de intercambio de calor.

El recinto de reactor 401 comprende una evacuación para el flujo de dinitrógeno 28 situada en una parte superior del recinto, y una salida para el flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada 26 situada en una parte inferior del recinto y conectada a la entrada de flujo de partículas del segundo reactor de aire 400.

Por lo tanto, según esta realización, el primer reactor 401 permite extraer una fracción del calor producido por la combustión. El intercambio de calor se realiza ventajosamente aguas abajo (refiriéndose aquí a la circulación del portador de oxígeno sólido) de la zona de reducción, es decir, aguas abajo de la zona de reacción generalmente endotérmica.

Las condiciones operativas se fijan preferiblemente de tal manera que el aire empobrecido tenga una velocidad

superficial entre 2 y 10 veces la velocidad terminal de caída de las partículas del portador de oxígeno. A modo de ilustración, esto corresponde a un intercambiador de calor (recinto 401) con una sección rectangular de 10 m por 20 m, con una producción de nitrógeno a 10 ppmv de dióxígeno entre 13 y 80 toneladas/h en un reactor 401 operado a 900 °C. Las partículas de masa activa después de la reacción en el primer reactor 401, se descargan entonces en el segundo reactor de aire 400, por ejemplo, por medio de una válvula neumática de tipo válvula en L. La estanqueidad se asegura preferiblemente por el equilibrio de presión que hace que la fase gaseosa caiga desde el primer reactor 401 hacia el segundo reactor de aire 400.

Las reacciones en los reactores de aire 401 y 400 son idénticas a las descritas con referencia a las figuras 2 y 3. De manera similar, el circuito de los flujos que salen del segundo reactor de aire 400 es idéntico al descrito para la figura 3 y no se repetirá aquí.

**Aplicaciones**

Una de las aplicaciones para la cual es ventajoso implementar la presente invención es la recuperación mejorada de hidrocarburos (EOR o EGR), en la que el nitrógeno puede emplearse para presurizar un depósito de hidrocarburos líquidos o gaseosos de tal manera que aumente la tasa de recuperación. Uno de los gases utilizados habitualmente para esta aplicación es el CO<sub>2</sub>, que tiene ventajas con respecto al uso de nitrógeno, principalmente en el caso de EOR principalmente en cuanto a viscosidad y miscibilidad con los hidrocarburos. Sin embargo, una EOR con nitrógeno, también conocida por el término N<sub>2</sub>-EOR, puede presentar ventajas particulares, tal como la ausencia de problemas de corrosión, a menudo encontrados con el uso de CO<sub>2</sub> en condiciones húmedas y en instalaciones antiguas. El uso de nitrógeno no requiere entonces la implementación de metalurgia específica, ni la inyección de reactivos anticorrosión, ni el reemplazo de piezas corroídas en los equipos existentes.

Otro elemento crítico en las técnicas para la recuperación mejorada de hidrocarburos es la presión del depósito. En los casos en que la presión del depósito es baja, la miscibilidad del CO<sub>2</sub> en los hidrocarburos a extraer no es suficiente para reducir su viscosidad. El parámetro que controla la salida del hidrocarburo del depósito es entonces solo la presión que se aplicará, una función que puede cumplir tanto el nitrógeno como el CO<sub>2</sub>.

Finalmente, otro parámetro que determina la elección del gas empleado para la recuperación mejorada de hidrocarburos es su disponibilidad. Los lugares donde más se usa EOR con CO<sub>2</sub> para la producción de petróleo son lugares que incluyen grandes reservas naturales de CO<sub>2</sub>. Cuando este recurso no está disponible y la configuración del depósito lo permite (por ejemplo, baja presión en el depósito), puede ser ventajoso usar N<sub>2</sub>-EOR.

Actualmente, hay ejemplos de uso de N<sub>2</sub>-EOR en los que la producción de un flujo de dinitrógeno que incluye menos de 10 ppmv de O<sub>2</sub> se realiza por destilación criogénica. Esta baja concentración de O<sub>2</sub> se requiere en particular para limitar las reacciones con los lubricantes del equipo de compresión, para evitar la oxidación de los hidrocarburos del depósito, y para evitar reacciones secundarias que podrían dar como resultado subproductos o precipitados no deseados. Además, dado que una parte del gas inyectado sale con los hidrocarburos producidos, es deseable limitar el contenido de dióxígeno para que no surjan problemas de seguridad (explosión, incendio de productos). Por lo tanto, la presente invención permite proporcionar un flujo de dinitrógeno de alta pureza que puede usarse para N<sub>2</sub>-EOR como una alternativa a la producción de nitrógeno por destilación criogénica.

Otro ejemplo de una aplicación para la presente invención es la provisión de una utilidad de nitrógeno en una refinería de hidrocarburos. De hecho, en las refinerías de hidrocarburos, típicamente refinerías de petróleo, el dinitrógeno se usa ampliamente. A modo de ejemplo, una pequeña refinería con una producción de 40000 barriles por día (bpd) tiene un consumo de nitrógeno de 2,5 t/h, es decir, 2150 Nm<sup>3</sup>/h. Este nitrógeno tiene una pureza mínima del 99,9 %. La tabla 1 a continuación detalla las especificaciones esperadas para este gas.

Tabla 1

Componente	Especificación
N <sub>2</sub>	99,9 % en peso/peso mín.
O <sub>2</sub>	10 ppmv máx.
CO <sub>2</sub>	10 ppmv máx.
CO	10 ppmv máx.
Otros compuestos de carbono	5 ppmv máx.
Cl <sub>2</sub>	1 ppmv máx.
H <sub>2</sub> O	5 ppmv máx.
H <sub>2</sub>	20 ppmv máx.

En las refinerías, el nitrógeno se utiliza para inertizar en diversos equipos de procedimiento de refinado, para inertizar diversos equipos de almacenamiento o de transporte de productos en el sitio. El objetivo de esta inertización es, en particular, evitar la formación de atmósferas peligrosas o explosivas y evitar la oxidación de los productos. El dinitrógeno también se utiliza en el tratamiento del agua para eliminar los compuestos orgánicos volátiles (COV) del agua de producción.

### Ejemplo

El siguiente ejemplo pretende ilustrar algunas de las ventajas de la presente invención.

Se considera una central térmica CLC con una potencia nominal de 1000 MWth. La carga de hidrocarburos en este ejemplo fue un carbón sudafricano cuya composición típica se indica en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Elemento	Contenido (%)
Ceniza	15,1
C	70,7
H	4,3
O	7,7
N	1,3
S	0,9

La unidad CLC comprendía dos reactores de aire para realizar la oxidación de la masa activa oxidorreductora, tal como se describe en relación con la figura 2.

El caudal de aire necesario para la combustión total de esta carga es de 290 Nm<sup>3</sup>/s, considerando una superestequiometría del 10 %.

De manera simplificada, el aire está compuesto por el 21 % de oxígeno y el 79 % de nitrógeno.

Este caudal de aire se suministra al segundo reactor de aire 200 para oxidar el portador de oxígeno. El flujo de aire empobrecido obtenido del segundo reactor de aire contenía el 2 % de O<sub>2</sub>. La fracción de aire empobrecido que se recicla y se pone en contacto con las partículas de portador de oxígeno en el primer reactor de aire reducido 201 depende de la pureza requerida para el flujo de dinitrógeno, así como de la naturaleza del transportador de oxígeno utilizado.

Se pueden usar diferentes tipos de transportador de oxígeno. En particular, pueden usarse óxidos de metales de transición en solitario o en mezcla como, entre otros, níquel, cobalto, cobre, hierro o manganeso. El rendimiento de estos transportadores de oxígeno se midió en función de su capacidad para transportar oxígeno, pero también en función de su estabilidad con respecto a una presión parcial reducida en oxígeno. En este ejemplo, se considera el uso de un transportador de oxígeno basándose en manganeso (óxidos empleados: MnO<sub>2</sub>, MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). La figura 5 representa el equilibrio termodinámico reactivo de un óxido de manganeso parcialmente reducido en presencia de aire empobrecido para tres relaciones de flujo de masa de masa activa sobre el flujo de masa de gas tratado (flujo de gas que entra en el primer reactor de aire 201 que contiene el 2 % de oxígeno).

En la figura 5, la curva A como una línea continua representa este equilibrio para una relación r igual al flujo de masa activa sobre el flujo de O<sub>2</sub> del aire entrante de 1,8 t/kg, la curva B en guiones cortos representa este equilibrio para una relación de 6 t/kg, y la curva C, en guiones largos, representa este equilibrio para una relación de 9 t/kg. La abscisa indica la temperatura (en °C) y la ordenada la concentración de O<sub>2</sub> del gas tratado (% en moles). La flecha al lado de cada curva indica cuál de los valores de la ordenada debe leerse. Los valores para las curvas A y B se leen en el eje de ordenadas a la izquierda del gráfico, y los valores para la curva C se deben leer en la ordenada a la derecha del gráfico.

En este ejemplo, el segundo reactor de aire 200 funciona a 900 °C. La concentración resultante de aire empobrecido en O<sub>2</sub> del 2 % se obtiene del aire fresco para una relación de 10,7 kg de masa activa por kg de aire inyectado.

En el primer reactor, la concentración del 2 % de oxígeno en el gas a tratar corresponde a una relación de 0,6 toneladas de masa activa por kg de oxígeno inyectado.

La figura 5 muestra que, al multiplicar el valor de esta relación por un factor de 3, correspondiente a la curva A (relación  $r$  de 1,8 t/kg), la concentración residual de  $O_2$  cae al 1,4 %.

5 Esta misma concentración cae a 174 ppmv al multiplicar el valor de esta relación por 10 (caso de la curva B, con una relación  $r$  de 6 t/kg), y a 2,6 ppmv al multiplicar el valor de esta relación por 15 (caso de la curva C, con una relación  $r$  de 9 ton/kg).

10 En el caso de que se desee asegurar una concentración inferior a 10 ppmv, se debe aplicar una relación de un mínimo de 8,1 toneladas de masa activa por kg de oxígeno, lo que significa que el primer reactor de aire 201 se opera con una fracción del caudal de aire empobrecido que sale del reactor de aire contiene un 2 % de  $O_2$  igual a 1/13,5, es decir, al 7,4 % del caudal de aire empobrecido 21.

15 Según este ejemplo, el caudal de aire de 290 Nm<sup>3</sup>/s utilizado para la combustión total en el segundo reactor produce aire empobrecido que contiene un 2 % de oxígeno, correspondiente a un caudal de nitrógeno de 1000 t/h. Al tratar el 7,4 % de este aire empobrecido en el primer reactor, se pueden producir 74 t/h de nitrógeno que contiene 10 ppmv de  $O_2$  con una unidad CLC de 1000 MWth.

20 Según la invención, es ventajoso utilizar aire empobrecido en el primer reactor de aire en lugar de aire fresco para producir un flujo de dinitrógeno de alta pureza.

Una primera ventaja es que, por lo tanto, es posible reducir el tamaño del primer reactor de aire que produce el flujo de dinitrógeno, porque aproximadamente el 90 % del oxígeno del aire se ha consumido en el segundo reactor de aire.

25 Otra ventaja de usar aire empobrecido es que es posible producir más nitrógeno en comparación con la producción que se obtendría con aire fresco. De hecho, la concentración de oxígeno a la salida del reactor se rige por el equilibrio termodinámico entre el oxígeno del aire y la concentración de oxígeno en las partículas de masa activa. En el caso de una inyección de aire fresco, la masa activa debe consumir más oxígeno para alcanzar la especificación deseada (10 ppmv de  $O_2$ ). Volviendo de nuevo a los datos del presente ejemplo, se requiere una relación de 10,7 kg de masa activa por kg de aire inyectado en el segundo reactor para llevar a cabo la combustión total de la carga. Para un caudal de aire de 290 Nm<sup>3</sup>/s, el caudal de masa activa es, por consiguiente, 3,9 t/s. En el primer reactor, se requiere una relación mínima de 8,1 toneladas de masa activa por kg de oxígeno para alcanzar la especificación de 10 ppmv de dioxígeno. Por lo tanto, para un caudal de masa activa de 3,9 t/s, el caudal máximo de oxígeno que puede purificarse en el primer reactor es de 0,48 kg/s.

35 Al utilizar aire empobrecido, este caudal de oxígeno corresponde al 2 % molar de caudal total, siendo el complemento nitrógeno. La producción de nitrógeno de 10 ppm de  $O_2$  aumenta en este caso a 74 t/h.

40 Al usar aire fresco, este mismo caudal de oxígeno correspondería al 21 % molar del caudal total, siendo el complemento nitrógeno. Por lo tanto, sería necesario reducir el caudal total en comparación con el caso anterior para satisfacer la memoria descriptiva, lo que limitaría la producción de nitrógeno de 10 ppm de  $O_2$  a 5,7 t/h.

45 Por lo tanto, para una misma cantidad de masa activa empleada, la producción de nitrógeno puede multiplicarse por un factor de 13, en las condiciones del ejemplo, prefiriendo la utilización del aire empobrecido en lugar de aire fresco.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de combustión de una carga de hidrocarburos por óxido-reducción en bucle químico en el que circula una masa activa oxidorreductora en forma de partículas entre al menos una zona de reducción y dos zonas de oxidación que operan en un lecho fluido, en el que:
- (a) se realiza la combustión de dicha carga de hidrocarburos se realiza por reducción de la masa activa oxidorreductora en contacto con dicha carga en al menos una zona de reducción;
- (b) se realiza, en una primera zona de oxidación (201, 301, 401), una primera etapa de oxidación de la masa activa oxidorreductora reducida (25) obtenida al final de la etapa (a) poniéndose en contacto con una primera fracción de un flujo de aire empobrecido en oxígeno (21b), para producir un flujo de nitrógeno (28) que comprende una cantidad inferior o igual a 100 ppmv de dióxígeno y un flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada (26);
- (c) se realiza, en una segunda zona de oxidación (200, 300, 400), una segunda etapa de oxidación del flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada (26) obtenida al final de la etapa (b) poniéndose en contacto con aire (20) para producir un flujo de aire empobrecido en oxígeno (21) y un flujo de masa activa oxidorreductora reoxidada (24) para su uso en la etapa (a).
- (d) se divide dicho flujo de aire empobrecido en oxígeno (21) obtenido al final de la etapa (c) para formar la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno (21b) utilizada en la etapa (b), y una segunda fracción complementaria de flujo de aire empobrecido en oxígeno (21a) extraída del bucle químico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno (21b) en la etapa (d) se ajusta a la cantidad de masa activa oxidorreductora reducida (25) obtenida al final de la etapa (a) y enviada a la primera zona de oxidación (201, 301, 401) para obtener el flujo de dinitrógeno (28) que comprende una fracción de dióxígeno dada.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el flujo de dinitrógeno (28) contiene una cantidad inferior o igual a 10 ppmv de dióxígeno.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se aplica una superestequiometría de oxígeno en la segunda etapa de oxidación (c), para obtener un flujo de aire empobrecido en oxígeno (21) que comprende aproximadamente el 2 % de dióxígeno.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la masa activa oxidorreductora comprende un óxido de manganeso, el flujo de aire empobrecido en oxígeno (21) comprende aproximadamente el 2 % de dióxígeno, y la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno (21b) es inferior al 7,4 % de flujo de aire empobrecido en oxígeno (21) para producir el flujo de dinitrógeno (28) que comprende menos de 10 ppmv de dióxígeno.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera zona de oxidación (401) es un reactor que comprende un recinto dotado de medios de intercambio de calor, comprendiendo dichos medios de intercambio de calor un fluido de intercambio de calor, y en el que, durante la primera etapa de oxidación (b):
- se crea un lecho fluido de partículas de masa activa oxidorreductora por medio de la inyección de la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno (21b) en dicho recinto,
  - se realiza un intercambio de calor entre el lecho fluido de partículas y el fluido de intercambio de calor;
  - dicho flujo de dinitrógeno (28) se evacua por una primera salida situada en una parte superior del recinto, y
  - el flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente oxidada (26) se evacua a través de una segunda salida situada en una parte inferior del recinto para el envío a la segunda zona de reacción (400), preferiblemente por medio de una válvula neumática.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la primera zona de oxidación (401) se opera de manera que la velocidad superficial del aire empobrecido en oxígeno en el recinto sea entre 2 veces y 10 veces la velocidad terminal de caída de las partículas de la masa activa oxidorreductora.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la primera y segunda etapas de oxidación (b) y (c) se realizan respectivamente en un primer reactor de oxidación (301) y un segundo reactor de oxidación (300) ambos de tipo elevador, y en el que:
- en la etapa (b), dicho primer reactor de oxidación (301) se opera de tal manera que la velocidad superficial del

aire empobrecido en oxígeno en dicho primer reactor está entre 2 y 15 m/s;

- una mezcla que sale de la parte superior del primer reactor de oxidación (301) se separa del flujo de dinitrógeno (28) y el flujo de masa activa oxidorreductora (26) en un separador de gas/sólido tal como un ciclón (303);

- dicho flujo de masa activa parcialmente reoxidada (26) se envía a dicho segundo reactor (300) por medio de una línea de transporte que comprende un sifón para asegurar la estanqueidad al gas entre dichos primer y segundo reactores (301, 300); y

- en la etapa (c), dicho segundo reactor de oxidación (300) se opera de tal manera que la velocidad superficial del aire en dicho segundo reactor está entre 3 y 10 m/s.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión de la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno (21b) se eleva antes de la entrada en la primera zona de oxidación (301).

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contacto de las partículas de la masa activa oxidorreductora reducida (25) y la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno (21b) en la primera zona de oxidación (201, 301, 401), y el contacto del flujo de partículas de la masa activa oxidorreductora parcialmente oxidadas (26) y el aire (20) en la segunda zona de oxidación (200, 300, 400), se hace en la misma dirección.

11. Instalación para realizar la combustión de una carga de hidrocarburos según una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende:

- al menos una zona de reducción para llevar a cabo la etapa (a) de combustión, que comprende una entrada para un flujo de masa activa oxidorreductora en forma de partículas, una entrada para dicha carga de hidrocarburos, una evacuación para un flujo gaseoso y para la masa activa oxidorreductora reducida;

- una primera zona de oxidación (201, 301, 401) para realizar la primera etapa de oxidación (b), que comprende una entrada conectada a la evacuación de la masa activa oxidorreductora reducida (25) resultante de la zona de reducción, una entrada para la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno (21b), una salida para el flujo de dinitrógeno (28) y una evacuación para el flujo de masa oxidorreductora parcialmente reoxidada (26);

- una segunda zona de oxidación (200, 300, 400) para realizar la segunda etapa de oxidación (c), que comprende una entrada conectada a la evacuación de flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada (26) de la primera zona de oxidación (201, 301, 401), una entrada para un flujo de aire (20), una salida para el flujo de aire empobrecido en oxígeno (21) y una evacuación de un flujo de masa activa oxidorreductora reoxidada (24) conectada a la zona de reducción;

- medios para dividir el flujo de aire empobrecido en oxígeno (21) situados a la salida de flujo de aire empobrecido en oxígeno de la segunda zona de oxidación (200, 300, 400), que comprende un primer conducto para enviar la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno (21b) a la entrada de aire empobrecido en oxígeno de la primera zona de oxidación (201, 301, 401) y un segundo conducto para sacar del bucle químico una segunda fracción complementaria de flujo de aire empobrecido en oxígeno (21a);

dichas zonas de reducción y oxidación tienen cada una medios de fluidización.

12. Instalación según la reivindicación 11, que comprende medios para ajustar la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno (21b) a la cantidad de masa activa oxidorreductora reducida (25) introducida en la primera zona de oxidación (201, 301, 401) para obtener el flujo de dinitrógeno (28) que comprende una cantidad dada de dióxígeno, preferiblemente una cantidad de dióxígeno inferior o igual a 10 ppmv.

13. Instalación según cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, en la que:

- la primera zona de oxidación (401) es un reactor que comprende un recinto dotado de medios de intercambio de calor y medios de fluidización, comprendiendo dichos medios de intercambio de calor un fluido de transferencia de calor y una superficie de intercambio de calor en contacto con dicho fluido de transferencia de calor y dicha masa activa oxidorreductora y separando dicho fluido de transferencia de calor de dicha masa activa oxidorreductora, comprendiendo dichos medios de fluidización medios de inyección de aire empobrecido en oxígeno para formar un lecho fluido de partículas, estando dicho lecho fluido en contacto con la superficie de intercambio de calor,

- la evacuación para el flujo de dinitrógeno (28) se encuentra en una parte superior del recinto, y

- la salida para el flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada se encuentra en una parte inferior del recinto conectado a la entrada de flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente reoxidada (26) de la segunda zona de reacción (400).

14. Instalación según cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, que comprende:

5 - un primer reactor de oxidación de tipo elevador (301) como la primera zona de oxidación;

- un segundo reactor de oxidación de tipo elevador (300) como la segunda zona de oxidación;

10 - un separador de gas/sólido (303), tal como un ciclón, colocado aguas abajo de dicho primer reactor de oxidación (301) para recibir una mezcla que sale en la parte superior de dicho primer reactor de oxidación (301), comprendiendo dicha mezcla el flujo de dinitrógeno (28) y el flujo de masa activa oxidorreductora parcialmente oxidada (26);

15 - un sifón colocado en una línea de transporte de flujo de masa activa parcialmente reoxidada (26) desde dicho separador (303) al segundo reactor de oxidación (300), para asegurar la estanqueidad al gas entre dicho primer y segundo reactores de oxidación (301, 300).

15. Instalación según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, que comprende un dispositivo de compresión (202, 302), tal como un compresor o un soplador, colocado en el primer conducto que envía la primera fracción de flujo de aire empobrecido en oxígeno (21b) a la primera zona de oxidación (201, 301, 401).

20

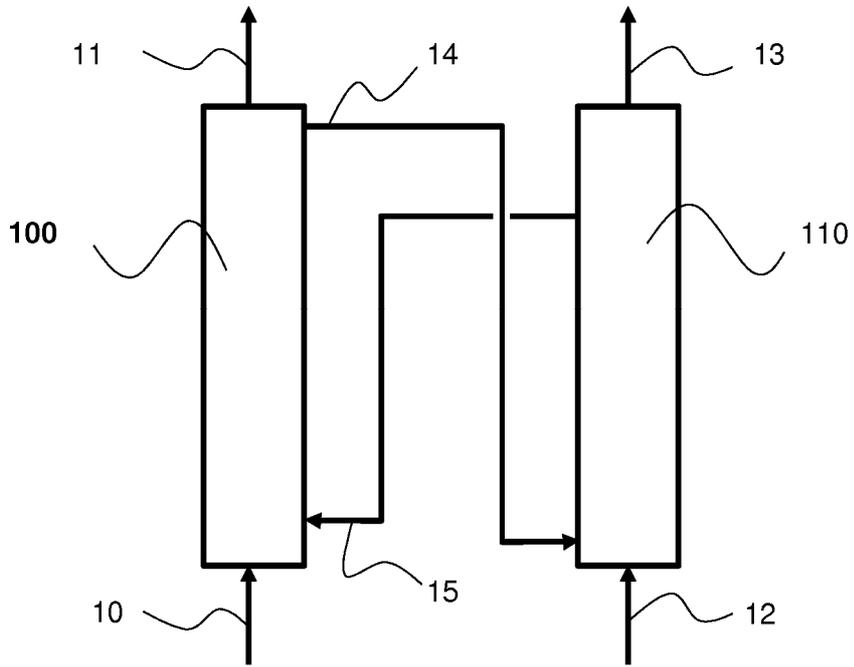


FIG. 1

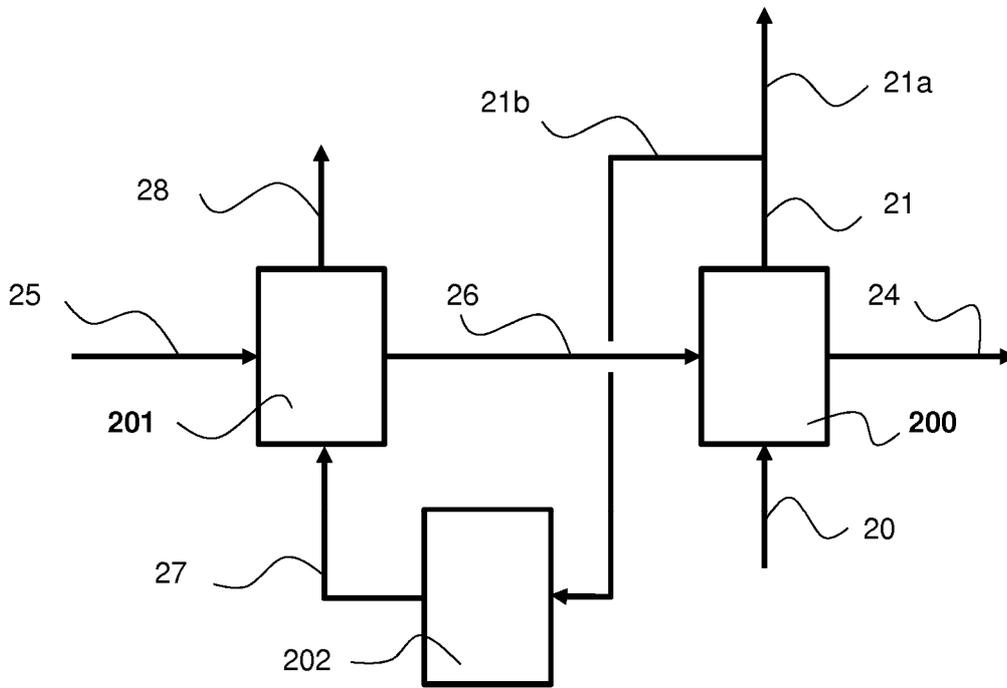


FIG. 2

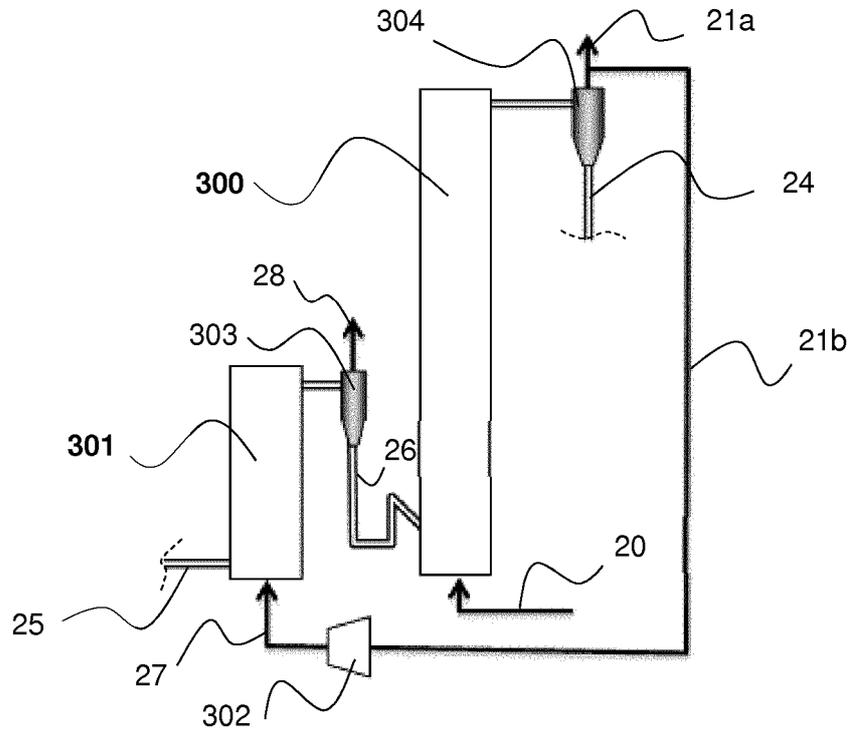


FIG. 3

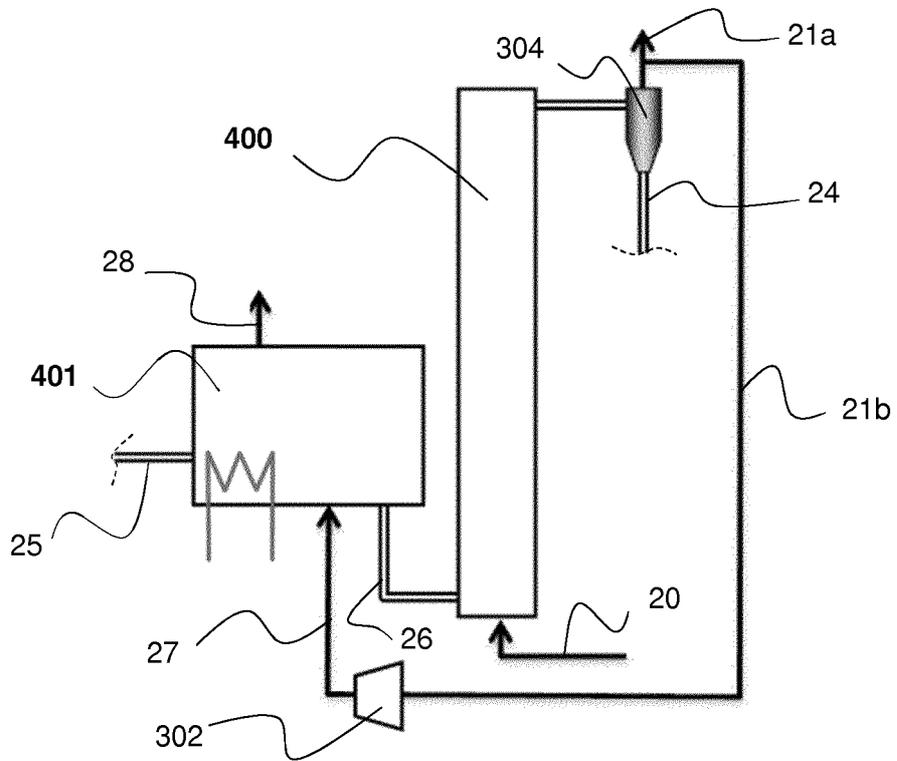


FIG. 4

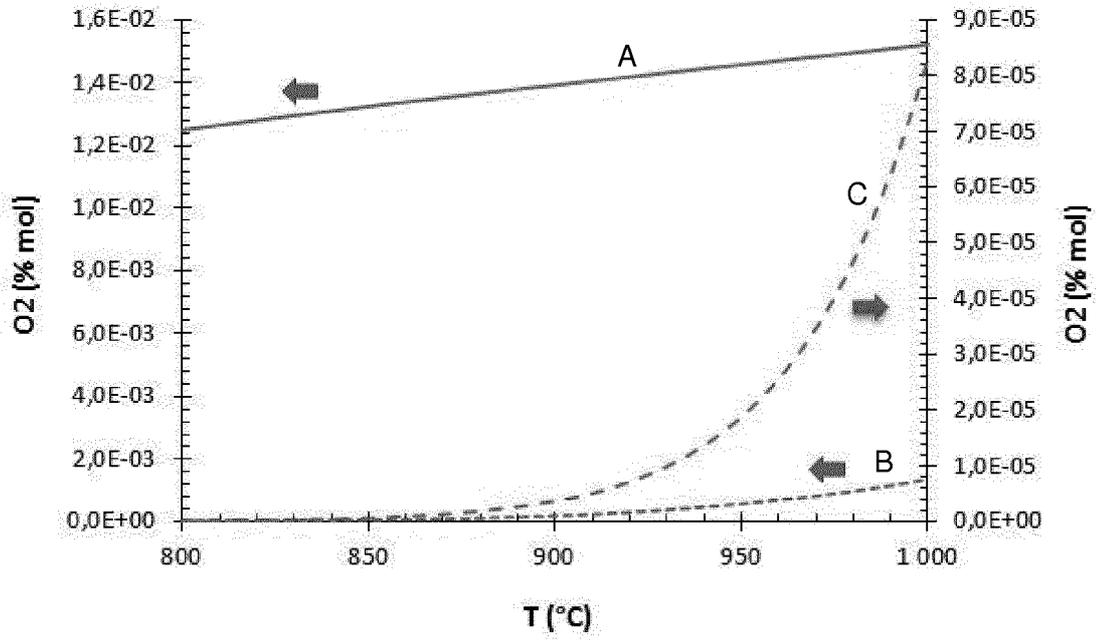


FIG. 5