

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 383**

51 Int. Cl.:

**F23C 10/01** (2006.01)

**F23C 10/10** (2006.01)

**F23C 10/24** (2006.01)

**F23C 10/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2012 PCT/FR2012/000441**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13079818**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2012 E 12799235 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2786071**

54 Título: **Proceso de combustión en circuito químico con eliminación de cenizas y finos que salen de la zona de oxidación e instalación utilizando dicho proceso**

30 Prioridad:

**02.12.2011 FR 1103697**

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

**31.03.2020**

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (50.0%)  
1 & 4 avenue de Bois-Préau  
92500 Rueil-Malmaison, FR y  
TOTAL S.A. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GUILLOU, FLORENT;  
GAUTHIER, THIERRY;  
HOTEIT, ALI y  
RIFFLART, SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 751 383 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

Proceso de combustión en circuito químico con eliminación de cenizas y finos que salen de la zona de oxidación e instalación utilizando dicho proceso

5 Campo de la invención

El campo de la invención es el de la combustión en circuito de oxidación-reducción química de materias primas de hidrocarburos sólidos, para producir energía, gas de síntesis y/o hidrógeno.

10 Más particularmente, la invención se refiere a la eliminación de cenizas y finos producidos en la planta de combustión en circuito químico.

15 Terminología

Proceso de combustión en circuito químico o CCQ: En el resto del texto, se entiende que el término CCQ (combustión en circuito químico) significa un proceso de oxidación-reducción en ciclo sobre masa activa. Cabe señalar que, en general, los términos oxidación y reducción se usan en relación con el estado oxidado o reducido respectivamente de la masa activa. En una planta de combustión en circuito químico, la zona de oxidación es aquella en la que la masa redox se oxida y la zona de reducción es aquella en la que la masa redox se reduce.

Desvolatilización:

25 Durante un tratamiento térmico, los compuestos orgánicos pierden materia volátil, primero agua y dióxido de carbono, a continuación hidrocarburos líquidos y gaseosos, a continuación monóxido de carbono y finalmente hidrógeno. Este proceso se llama desvolatilización. La temperatura de desvolatilización y la amplitud del fenómeno dependen del compuesto orgánico de partida. Por lo tanto, para carbones de rango creciente, la desvolatilización ocurre a una temperatura cada vez más alta.

30 Lecho fluidizado:

En la siguiente descripción:

- 35 – lecho fluidizado denso significa un lecho fluidizado en el cual la fracción gaseosa  $\epsilon_g$  es inferior a 0,9, preferiblemente inferior a 0,8.
- lecho fluidizado diluido significa un lecho fluidizado en el que la fracción en volumen de las partículas de óxido metálico es inferior al 10 % en volumen.

40 Elevador: en el resto de la descripción, el término "elevador" denota un recinto vertical de forma tubular en el que los fluidos están sujetos a un movimiento ascendente.

Estado de la técnica

45 Problema de las cenizas

Para llevar a cabo la combustión en circuito químico, se utilizan materiales que transportan oxígeno, como los óxidos metálicos que producen su oxígeno en una zona de reducción (denominada "Reactor de combustible") en las condiciones de funcionamiento apropiadas. Una vez reducido, el material se transporta a una zona de oxidación (denominada "Reactor de aire") en la que se vuelve a oxidar en contacto con un gas oxidante (como por ejemplo aire o vapor de agua).

Más generalmente, un proceso de combustión en circuito químico comprende una o más zonas de reacción que constituyen una zona de reducción, en la que la combustión de un combustible (por ejemplo, una alimentación de hidrocarburos) se lleva a cabo por contacto con un vehículo de oxígeno sólido que a continuación se reoxida en al menos una zona de oxidación entrando en contacto con aire o vapor antes de regresar a la zona o zonas de combustión (o reducción). Las zonas de reacción para llevar a cabo reacciones de combustión en circuito químico generalmente consisten en lechos fluidizados o lechos transportados.

60 La combustión en ciclo químico (CCQ) de materias primas de hidrocarburos sólidos es un proceso que permite la producción de energía (vapor, electricidad, etc.) mediante la recuperación del calor liberado por las reacciones de combustión, al tiempo que produce gases ricos en CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, es posible considerar la captura de CO<sub>2</sub> después de la condensación de gases y la compresión de gases. También es posible considerar la producción de gas de síntesis, o incluso hidrógeno, controlando la combustión y llevando a cabo las purificaciones requeridas aguas abajo del proceso de combustión.

65 En los mecanismos de reacción asociados con la combustión en circuito químico en la zona de reducción, se

establece que el combustible sólido pasa a través de una fase de gasificación, favorecida por la presencia de vapor de agua o dióxido de carbono y la temperatura, y que a continuación el gas producido por la etapa de gasificación se oxida en contacto con el material transportador de oxígeno. Si el combustible sólido contiene materiales volátiles, entonces se desvolatilizan al menos parcialmente en contacto con el material transportador de oxígeno caliente y a continuación se oxidan. También es posible, en el caso en que el material transportador de oxígeno libera oxígeno de forma natural dependiendo de las condiciones de funcionamiento, tener una oxidación directa del combustible sólido por el oxígeno gaseoso liberado del material en el Reactor de combustible.

La combustión en circuito químico de las cargas sólidas requiere condiciones de operación severas y restrictivas para llevar a cabo las reacciones de combustión. Para promover la gasificación del combustible, es necesario que se establezca a altas temperaturas, generalmente entre 800 y 1100°C, y preferiblemente entre 850 y 1000°C. El tiempo requerido para la gasificación disminuye con la temperatura y generalmente se encuentra entre 30 segundos y 30 minutos. Por lo tanto, puede ser ventajoso realizar una gasificación parcial, separar el efluente del residuo de combustible no gasificado y reciclarlo. Por lo tanto, es posible lograr tasas de conversión (gasificación) por pasada de entre el 50 y el 80 % en un rango de temperaturas entre 850°C y 1000°C con tiempos de reacción de entre 1 minuto y 10 minutos, habitualmente de entre 3 y 5 minutos. Al aumentar la presión parcial del gas oxidante (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>), es posible reducir el tiempo de gasificación.

Otra dificultad asociada con la implementación de la combustión en circuito químico de las cargas sólidas se relaciona con la formación de cenizas. De hecho, los combustibles sólidos tienen contenidos minerales significativos y una vez que se lleva a cabo la combustión de carbono e hidrógeno, se forman residuos sólidos denominados cenizas. La Tabla 1 recopila los análisis de dos carbones A y B como ejemplo. Se observa que el contenido de cenizas de los carbones varía según el origen de la carga sólida, pero que este contenido no es despreciable. Habitualmente representa del 5 al 20 % de la masa de carbón seco. Algunos combustibles sólidos como el coque de petróleo tienen un contenido de cenizas mucho más bajo. También hay combustibles sólidos más cargados de cenizas.

Estas cenizas consisten esencialmente en óxido de silicio y aluminio, pero también contienen otros componentes, como se ilustra a modo de ejemplo en la Tabla 1.

Tabla 1: Análisis de diferentes carbones

		-	Carbón A	Carbón B
Análisis de carbón seco	Cenizas	% en peso	10,3	14,8
	materia volátil	% en peso	37,6	24
	Azufre	% en peso	0,5	0,57
	calor específico	Kcal/kg	6710	6630
Análisis final	C	% en peso	71,1	73,46
	H	% en peso	4,77	3,87
	N	% en peso	1,41	1,65
	S	% en peso	0,5	0,57
	Cenizas	% en peso	10,3	14,76
	O (por diferencia)	% en peso	11,92	5,69
Composición de cenizas	SiO <sub>2</sub>	% en peso	67	49,84
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% en peso	19,2	40,78
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% en peso	5,2	2,9
	CaO	% en peso	2	1,08
	MgO	% en peso	1,2	0,26
	TiO <sub>2</sub>	% en peso	0,9	1,96
	K <sub>2</sub> O	% en peso	1,7	0,64
	Na <sub>2</sub> O	% en peso	1,7	0,06
	SO <sub>3</sub>	% en peso	0,9	0,52
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% en peso	0,2	1,05

Las cenizas resultantes de la combustión del carbón consisten en partículas residuales finas. Su temperatura de fusión varía según su composición y generalmente está entre 1000 y 1500°C. Sin embargo, a temperaturas más bajas, por ejemplo entre 800 y 1000°C, es posible observar un fenómeno de aglomeración de partículas de ceniza

que se vuelven pegajosas. Pueden aglomerarse entre ellas o aglomerarse con partículas de material transportador de oxígeno. Dadas las condiciones de implementación en la combustión en circuito químico, existen dos tipos de cenizas:

- 5           o cenizas volantes: corresponde a las cenizas que son transportadas en el Reactor de combustible por los gases de combustión;
- o cenizas aglomeradas: cenizas que se aglomeran entre sí o con el material transportador de oxígeno y son demasiado pesadas para ser transportadas al Reactor de combustible por los gases de combustión.

10 La ceniza volante generalmente representa del 50 al 99 % de la ceniza formada, habitualmente del 70 al 90 %. Su tamaño de partícula es relativamente fino con, en general, al menos el 25 % de finos inferiores a 10 micrómetros y el 90 % de finos inferiores a 100 micrómetros. El diámetro promedio de Sauter representativo del tamaño de partícula de las cenizas volantes está generalmente entre 5 y 30 micrómetros, habitualmente de aproximadamente 10 micrómetros. La densidad de grano de estas cenizas está en general entre 2000 y 3000 kg/m<sup>3</sup>, generalmente cerca de 2500 kg/m<sup>3</sup>.

15 El tamaño de partícula de la ceniza aglomerada es más difícil de estimar y depende de las condiciones de implementación del proceso. En general, se estima que estas cenizas tienen un tamaño de partícula superior a 100 micrómetros y su tamaño puede ser de hasta varios milímetros.

20 La Solicitud de patente FR 2 850 156 describe un proceso de combustión en circuito químico para el cual el combustible sólido se muele antes de ingresar al reactor de reducción que opera en un lecho fluidizado circulante, para permitir una combustión más completa y más rápida. El proceso produce casi el 100 % de cenizas volantes que se separan de los óxidos circulantes. La separación aguas abajo del lecho circulante primero se proporciona por un ciclón y a continuación por un dispositivo comprendiendo un lecho fluidizado con vapor de agua para separar las partículas no quemadas de las partículas de óxido metálico. Así se evita el arrastre de partículas no quemadas en la zona de oxidación y, por lo tanto, las emisiones de CO<sub>2</sub> en los efluentes del reactor de oxidación. La ceniza volante se separa de las partículas de óxido en un segundo circuito comprendiendo un separador que opera en un lecho fluidizado.

25 En la tesis de N. Berguerand " Design and Operation of a 10 kWth Chemical-Looping Combustor for Solid Fuels", ISBN 978-91-7385-329-3, se describe un dispositivo que hace posible llevar a cabo la combustión del carbón poniendo un circuito químico.

30 Este dispositivo consiste en un reactor de oxidación que utiliza partículas metálicas, un ciclón que permite la separación de partículas y aire agotado después de la oxidación, un lecho fluidizado suministrado con óxidos metálicos oxidados por el tramo de retorno ubicado debajo del ciclón, en el que se reduce el óxido metálico al quemar carbón. El carbón se introduce a la parte superior del lecho fluidizado en la fase diluida. En el reactor de reducción, la combustión del carbón tiene lugar progresivamente: las partículas de carbón comienzan a descender y desvolatilizarse en la fase diluida, en contracorriente de los gases de fluidización, y en los que los óxidos metálicos están presentes solamente en pequeñas cantidades; a continuación entran en contacto con los óxidos metálicos fluidizados de fase densa. El alto tiempo de residencia permite gasificar el carbón y producir gases de combustión que contienen grandes cantidades de monóxido de carbono e hidrógeno que pasan a la fase diluida.

35 Según este documento, el reactor de reducción está equipado con un separador de partículas integrado en la fase densa que requiere la adición de más gas para efectuar la separación. En este sistema, no existe un dispositivo específico para la separación y evacuación de cenizas formadas durante la combustión de cargas sólidas.

40 Para superar los inconvenientes de los dos sistemas descritos anteriormente, los solicitantes han desarrollado un proceso de combustión en circuito químico que hace posible, incluso a partir de partículas de combustible gruesas, obtener una combustión total de la carga sólida minimizando la cantidad de carga sólida a reciclar, lo que maximiza la eficiencia energética del proceso. Este proceso de combustión según la invención permite capturar al menos el 90 % del CO<sub>2</sub> emitido por la combustión en los gases de combustión directamente a la salida del reactor de combustión, definiéndose la tasa de captura por la relación entre la cantidad de CO<sub>2</sub> emitida en los gases de combustión del reactor de combustión respecto a la cantidad de CO<sub>2</sub> emitida en el proceso de combustión en circuito químico.

45 A la salida del proceso de combustión, la relación molar CO/CO<sub>2</sub> de los gases aguas abajo de los ciclones es inferior a 0,05 y la relación H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O es inferior a 0,05. Esto se logra en primer lugar optimizando el contacto inicial entre las partículas que transportan oxígeno y el combustible sólido para promover las reacciones de gasificación del carbón, y en segundo lugar, optimizando el contacto entre los productos de gasificación y óxidos metálicos para producir un efluente que ha experimentado una combustión completa (H<sub>2</sub>, CO y HC < 1 % en vol. en los gases de combustión).

60 Además, la separación de partículas de combustible no quemado de las partículas de óxido metálico se lleva a cabo aguas arriba de la etapa de eliminación de polvo de gases de combustión del reactor de reducción para utilizar mejor

la energía cinética máxima de los gases para la separación de los dos tipos de partículas de óxido metálico.

El proceso en circuito químico comprende al menos:

- 5 – una puesta en contacto de las partículas de carga sólida en presencia de partículas de óxido metálico en una primera zona de reacción que opera en un lecho fluidizado denso,
- una combustión de los efluentes gaseosos de la primera zona de reacción en presencia de partículas de óxido metálico en una segunda zona de reacción,
- 10 – una separación dentro de una mezcla de la segunda zona de reacción, gas, partículas no quemadas y partículas de óxido metálico en una zona de separación
- una reoxidación de las partículas de óxido metálico en una zona de oxidación antes de devolverlas a la primera zona de reacción.

15 Aguas abajo de la zona de separación de partículas no quemadas y las partículas de óxido metálico, se puede proporcionar un sistema de eliminación de polvo comprendiendo, por ejemplo, una o más etapas de ciclones para separar las partículas arrastradas en los gases de combustión de la zona de combustión del Reactor de combustible. Las cenizas volantes son arrastradas en los gases de combustión a este sistema de eliminación de polvo con partículas de combustible sólido no quemadas. Para maximizar la eficiencia energética de la instalación, es necesario recuperar la mayoría de las partículas de combustible no quemadas y, por lo tanto, llevar a cabo una limpieza a fondo. Esta eliminación de polvo recuperará partículas no quemadas, pero también una porción significativa de la ceniza volante que será reciclada al Reactor de combustible.

20 Para eliminar las cenizas, es posible colocar un recinto comprendiendo un lecho fluidizado en el conducto que canaliza las partículas separadas durante la etapa de eliminación de polvo para eliminar por elutriación las cenizas volantes. Sin embargo, esto significa que no permite controlar por separado la elutriación de las cenizas y la elutriación de las partículas no quemadas. De hecho, en este caso, una buena eliminación de la ceniza producida puede resultar consecutivamente por una eliminación significativa de partículas no quemadas y, por lo tanto, una disminución en la eficiencia energética o una disminución en la tasa de captura de CO<sub>2</sub>. Además, en el caso en que las partículas del material transportador de oxígeno sean arrastradas hacia la zona de eliminación de polvo, es necesario dimensionar un lecho fluidizado grande para dejar suficiente tiempo para la separación por elutriación en el lecho fluidizado.

25 Para eliminar las cenizas producidas en la zona de reducción sin eliminar demasiadas partículas de carga no quemadas, el solicitante ha desarrollado una mejora de este proceso implementando una configuración particular de la zona de reducción con: una primera zona reacción que opera en un lecho fluidizado denso; una segunda zona de reacción; una zona de separación rápida para separar partículas de carga sólida no quemada, cenizas volantes y partículas de material transportador de oxígeno en una mezcla de la segunda zona de reacción; eliminación de polvo de los gases; una zona de división de la corriente de partículas, una porción de las partículas que se recicla directamente a la primera zona de reacción, mientras que la otra se envía a una zona de separación por elutriación para recuperar las cenizas y reciclar las partículas densas a la primera zona de reacción.

30 Sin embargo, las cenizas también se pueden transportar a la zona de oxidación. De hecho, durante la combustión en la zona de reducción, la degradación de la carga produce cenizas de dos tipos: cenizas de horno aglomeradas que no se transportan neumáticamente con el lecho impulsado de óxidos metálicos, o cenizas volantes que son conducidas junto con el lecho de sólidos. Si las primeras se eliminan fácilmente en el fondo del reactor en un lecho fluidizado por simple flujo por gravedad, las segundas acompañan al óxido y, en ausencia de un dispositivo de control de su población en el lecho, se acumularán allí. Por lo tanto, la ceniza se ha transportado desde la zona de reducción a la zona de oxidación, y aún más cuando no se implanta ningún dispositivo de control de la población de cenizas en la zona de reducción.

35 Las consecuencias de la acumulación de cenizas son múltiples, pero tienen tres desventajas principales:

- La interrupción de los flujos sólidos modificando el tamaño de partícula promedio del lecho, lo que puede dar lugar a dificultades para controlar la circulación de este mismo lecho de sólidos.
- 55 – La dilución de la función de transporte de oxígeno de los óxidos metálicos provoca una disminución en el rendimiento del proceso.
- El aumento de los riesgos de aglomeración entre cenizas o entre cenizas y partículas de óxido metálico.

60 Alternativa o complementariamente a la eliminación de cenizas y finos en la zona de reducción, se propone una nueva configuración de la zona de oxidación (o "reactor de aire") que permite utilizar la energía cinética del aire (gas oxidante) disponible durante la reoxidación del sólido para efectuar la separación entre las partículas del transportador de oxígeno (óxido metálico) y las partículas que se desea eliminar: las cenizas y los finos de los óxidos metálicos, para efectuar la separación de las cenizas en una capacidad colocada en una tubería de circulación sólida, pero en un área donde los sólidos no quemados están ausentes, es decir, aguas abajo de R1 y aguas arriba de (R0).

Descripción de la invención

Por lo tanto, se propone una nueva configuración de la zona de oxidación comprendiendo los siguientes elementos:

- una zona reactiva R1 (o elevador reactivo) donde tiene lugar la reacción de oxidación de las partículas de material transportador de oxígeno que se deriva de la zona de reducción R0 del circuito de combustión química;
- una zona de separación gas-sólido S2 para eliminar el polvo de los gases que salen de la zona de oxidación;
- una zona de separación por elutriación de fase densa S3 en forma de una capacidad de reactor de lecho fluidizado denso, opcionalmente complementada con una tubería de reciclado sólido portador de oxígeno desde la fase densa de la zona de separación S3 hacia debajo de la zona reactiva R1, que permite que el óxido circule nuevamente en la zona de oxidación y controle la población de cenizas mediante la elutriación de lecho denso.

Resumen de la invención

La invención se refiere a un proceso para la combustión de una alimentación de hidrocarburos de partículas sólidas en un circuito químico en el que circula un material transportador de oxígeno en partículas, en el que:

- las partículas de alimentación de hidrocarburos se ponen en contacto con las partículas de material transportador de oxígeno en una zona de reducción R0;
- las partículas de material transportador de oxígeno (1) procedentes de la zona de reducción R0 se ponen en contacto con un flujo de gas oxidante (2) en una zona de reacción de oxidación R1;
- la fase transportada (5) desde la zona reactiva R1 comprendiendo gas y el sólido se envía a una zona de separación gas-sólido S2 para separar: una fase transportada predominantemente gaseosa (6) comprendiendo cenizas volantes y finos de material transportador de oxígeno y una corriente sólida (7) comprendiendo la mayoría de los finos, cenizas volantes y la mayoría de las partículas de material transportador de oxígeno;
- la corriente sólida (7) desde la zona de separación gas-sólido S2 se envía a una zona de separación mediante elutriación de fase densa S3 fluidizada por un gas no reductor (8) para separar finos y cenizas volantes de las partículas de material transportador de oxígeno para enviar una corriente de partículas (10) comprendiendo la mayor parte de las partículas de portador de oxígeno a la zona de reducción R0, y descargar a través de una tubería de salida un efluente predominantemente gaseoso (9) comprendiendo la mayor parte de la ceniza volante y finos de material transportador de oxígeno.

En una realización preferida, las partículas transportadoras de oxígeno circulan en un circuito en la zona reactiva R1 por medio de una tubería (11) que permite que las partículas transportadoras de oxígeno sedimentadas se reciclen en la fase fluidizada densa desde el fondo de la zona de separación S3 hacia el fondo de la zona reactiva R1.

Ventajosamente, el calor se recupera dentro de la fase fluidizada densa formada en el fondo de la zona de separación mediante elutriación de fase densa S3 por medio de un intercambiador de calor E4.

Preferiblemente, la zona de separación por elutriación de fase densa S3 se fluidifica con una velocidad de fluidización de entre 0,5 y 1 m/s.

Preferiblemente, las partículas de material transportador de oxígeno comprenden inicialmente menos del 10 % de partículas inferiores a 100 micrómetros de diámetro.

En una realización preferida:

- el efluente predominantemente gaseoso (9) de la zona de separación por elutriación de fase densa S3 se envía a una zona de eliminación de polvo S5 para evacuar un flujo de gas (13) que contiene la mayoría de las cenizas y finos y un flujo de partículas (14) comprendiendo la mayor parte del material transportador de oxígeno, dicha corriente de partículas se introduce a través de una tubería de transporte a la zona de reducción R0.

La invención también se refiere a una instalación según el objeto de la reivindicación 7 para llevar a cabo la combustión de una alimentación de hidrocarburos sólidos en un circuito de oxidación-reducción química de acuerdo con el proceso descrito anteriormente.

Preferiblemente, la instalación comprende un intercambiador de calor E4 dentro de la fase fluidizada densa formada en el fondo de la zona de separación de fase densa S3.

Preferiblemente, la instalación comprende una tubería que proviene de la zona de separación de fase densa S3 para reciclar a la zona reactiva R1 una corriente de partículas (11) comprendiendo una parte de las partículas sólidas separadas en la zona de separación por elutriación de fase densa S3.

La instalación también puede comprender una zona de eliminación de polvo S5 aguas abajo de la zona de

separación por elutriación de fase densa S3, provista de una tubería de admisión para recibir un efluente predominantemente gaseoso (9) que sale de la zona de separación S3, una tubería de salida para descargar una corriente de gas (13) que contiene la mayoría de las cenizas y finos, y una tubería de transporte a la zona de reducción R0 de una corriente de partículas (14) comprendiendo la mayor parte del material transportador de oxígeno.

Lista de figuras

La Figura 1 describe la invención sin limitación.

La Figura 1 representa el principio general del dispositivo de eliminación de cenizas aguas abajo del reactor de oxidación según la invención.

La invención puede describirse generalmente como un conjunto como se describe en la Figura 1.

El dispositivo para implementar el proceso según la invención comprende en particular:

- una zona reactiva R1 donde tiene lugar la reacción de oxidación del material transportador de oxígeno que se deriva de la zona de reducción R0 ("Reactor de combustible") del circuito de combustión química;
- una zona de separación gas-sólido S2, preferiblemente en forma de un separador de gas-sólido de tipo ciclón, para eliminar el polvo de los gases de combustión de la zona reactiva R1;
- una zona de separación de fase densa S3 de las poblaciones de partículas finas, cenizas volantes y partículas transportadoras de oxígeno.

Este dispositivo se completa opcionalmente con:

- un intercambiador de calor E4 para extraer calor mediante un fluido de transferencia de calor (12);
- una tubería de reciclaje del sólido portador de oxígeno (11) desde la fase densa de la zona de separación S3 hasta la base de la zona reactiva R1;
- una zona de eliminación de polvos de gases de combustión S5 que permite una separación fina de finos y cenizas volantes y partículas de material transportador de oxígeno en la salida de la zona de separación de fase densa S3 para rechazar un flujo de gas rico en cenizas volantes y finos y reciclar un flujo de partículas de material transportador de oxígeno a la zona de reducción R0.

Descripción de la Figura 1

El material transportador de oxígeno (MTO) está en el estado parcialmente reducido después de la reacción con una fuente de carbono que ha contribuido a la oxidación total o parcial en un reactor de combustión denominado "Reactor de combustible" (R0). Después de la reacción, en la zona de reducción R0, el material transportador de oxígeno en forma de una corriente de partículas sólidas (1) se transporta a la zona reactiva R1 descrita por la presente invención, por ejemplo por transporte neumático, o por transporte de fase densa en tuberías, el transporte de partículas que está controlado por válvulas no mecánicas, por ejemplo, del tipo de válvulas en L, que se oxidan en contacto con el aire al enriquecer su estructura cristalina de átomos de oxígeno. Es por esta función de oxidación en contacto con el aire que la zona reactiva R1 puede describirse como zona de oxidación o "reactor de aire". La corriente de partículas de material transportador de oxígeno (1) se introduce a través de una tubería en el reactor de aire R1, en el que las partículas de material que transportan oxígeno se reoxidan en contacto con una corriente de aire (2) generalmente suministrada en exceso estequiométrico de oxígeno del orden del 0 % al 20 %, preferiblemente del 5 al 15 %. La geometría del reactor es tal que la velocidad de la fase gaseosa en las condiciones de reacción en esta zona varía preferiblemente entre 3 y 30 m/s, preferiblemente entre 5 y 15 m/s y la corriente del sólido transportador de oxígeno generalmente varía entre 25 y 200 kg/s/m<sup>2</sup>, y está preferiblemente en el intervalo de 30 a 100 kg/s/m<sup>2</sup> para promover un buen contacto entre los gases y las partículas de óxido metálico. Esta velocidad es suficiente para proporcionar transporte neumático de partículas de material transportador de oxígeno considerado en la presente invención que pertenecen al grupo B de la clasificación Geldart. Un reactor en dicha configuración entonces puede describirse como "elevador" reactivo. El tiempo de residencia de las partículas sólidas está ventajosamente entre 1 s y 1 min, preferiblemente entre 2 s y 20 s. Durante la circulación del transportador de oxígeno sólido en el circuito químico, puede formar finos y, por lo tanto, extraerse parcialmente con las cenizas. Para mantener el inventario de material transportador de oxígeno constante en la unidad, por ejemplo para compensar la pérdida de sólidos por desgaste, se puede usar un suplemento (3) de partículas (opcionales) de material transportador de oxígeno introducido por una tubería de suplemento en la zona reactiva R1. La mayoría de las cenizas aglomeradas conocidas como cenizas de chimenea descritas anteriormente se forman durante la combustión de la alimentación de hidrocarburos en el Reactor de combustible donde se eliminan durante su formación. Sin embargo, si la configuración particular de implementación de la invención fuera hacer que estuvieran presentes en la corriente (1), mezcladas con las partículas de material transportador de oxígeno, pueden eliminarse por flujo por gravedad en el fondo de la zona reactiva R1. Las cenizas del lecho generalmente no se transportan neumáticamente bajo las condiciones del proceso. Estas se encuentran en el fondo del reactor R1 y pueden

extraerse mediante una tubería (4) que suministra medios de extracción que pueden ser, por ejemplo, un tornillo sin fin refrigerado.

La fase mixta (5) resultante de la zona reactiva R1 y comprendiendo gas y sólidos de fluidización se transporta a un dispositivo de separación gas-sólido tipo ciclón S2 donde se separa en una fase gaseosa y una fase sólida con un umbral de corte habitualmente incluido para un ciclón de entre 10 y 20 micrómetros. Las cenizas y las partículas finas se arrastran parcialmente con el gas, mientras que la corriente sólida comprendiendo el material transportador de oxígeno se envía a la zona de separación de fase densa S3. Más particularmente, de esta separación resultan dos efluentes:

- una fase transportada predominantemente gaseosa (6) comprendiendo ventajosamente menos del 15 % de las cenizas de la fase de transporte de gas-sólido (5) y menos del 1 % de los óxidos metálicos de la fase de transporte de gas-sólido (5).
- un flujo sólido (7) rico en material transportador de oxígeno comprendiendo ventajosamente más del 85 % de las cenizas de la fase de transporte de gas-sólido (5) y más del 99 % de los óxidos metálicos de la fase de transporte de gas-sólido (5), dicho flujo sólido que suministra la zona de separación S3.

La zona de separación por elutriación de fase densa S3 puede adoptar la forma de un lecho fluidizado denso cuya función principal según la presente invención es separar las cenizas volantes de las partículas de material transportador de oxígeno. El reactor se fluidifica mediante un gas de fluidización (8) elegido entre aquellos que probablemente no reduzcan el estado de oxidación del material transportador de oxígeno, preferiblemente vapor, nitrógeno o incluso aire; este último puede participar en el aumento del grado de oxidación del sólido. Deben evitarse los gases potencialmente reductores como los hidrocarburos ligeros, el monóxido de carbono o el hidrógeno. La separación real se lleva a cabo mediante una elutriación de fase densa: La velocidad de la fase gaseosa en la zona de separación de fase densa S3 está adaptada de modo que las partículas de material que transportan oxígeno, más grandes y más densas que las cenizas, permanecen en el lecho fluidizado, mientras que las cenizas volantes, menos densas y más pequeñas que las partículas de material que transportan oxígeno, son arrastradas con la fase gaseosa por transporte neumático. En general, la velocidad del gas está entre 0,3 y 1,5 m/s, preferiblemente en el rango de 0,4 y 1 m/s, para alcanzar valores de flujo de partículas arrastradas que oscilan entre 0,01 y 5 kg/s/m<sup>2</sup>, preferiblemente entre 0,05 y 0,5 kg/s/m<sup>2</sup>. Esto da como resultado dos efluentes, un efluente gaseoso (9) comprendiendo una mezcla de partículas ricas en cenizas volantes que contiene menos del 30 % en peso de partículas transportadoras de oxígeno y preferiblemente menos del 15 % en peso de partículas transportadoras de oxígeno, y un flujo sólido (10) rico en partículas de material transportador de oxígeno, comprendiendo menos del 5 % en peso de cenizas y preferiblemente menos del 1 % en peso de cenizas.

Opcionalmente, una corriente (11) de sólido se puede dirigir desde la zona de separación por elutriación de fase densa S3 a la zona reactiva de oxidación R1. Este reciclaje tiene el efecto de:

- hacer pasar por un circuito al material transportador de oxígeno en la zona de reacción de oxidación para maximizar el grado de oxidación,
- pero también hacer circular nuevamente la ceniza restante mezclada con el material transportador de oxígeno a través de las zonas de separación gas-sólido S2 y la elutriación de fase densa S3.

Opcionalmente, se puede implementar un intercambiador de calor E4 dentro de la fase fluidizada densa formada en el fondo de la zona de separación S3 por la acumulación de partículas transportadoras de oxígeno. Un fluido de transferencia de calor (12) circula en el intercambiador E4 en flujo puramente monofásico (gas o líquido) o, si se desea generar vapor y maximizar el intercambio de calor, en forma vaporizada en su totalidad o en parte.

En la zona de separación por elutriación de fase densa S3, el lecho fluidizado de fase densa tiene ventajosamente una función secundaria tal como el control de la circulación del portador de oxígeno alrededor del reactor de aire, y/o una oxidación adicional del portador de oxígeno si el gas elegido para fluidificarlo es oxidante y/o una función de recuperación de calor.

Ventajosamente, es posible completar la separación llevada a cabo en la zona de separación en la fase densa S3 implantando aguas abajo de la zona S3 una zona de eliminación de polvo de los gases de combustión en forma de un separador gas-sólido S5, por ejemplo un ciclón. En esta realización, el efluente gaseoso rico en cenizas volantes (9) comprendiendo ventajosamente menos del 30 % en peso de partículas transportadoras de oxígeno y preferiblemente menos del 15 % en peso de partículas transportadoras de oxígeno, derivadas de la zona de separación por elutriación de fase densa S3, se envía a la zona de eliminación de polvo S5. Como resultado, se produce una corriente de transporte gaseosa (13) comprendiendo predominantemente las cenizas volantes y finos y una corriente sólida (14) comprendiendo la mayoría de las partículas de material transportador de oxígeno del efluente gaseoso (9) que se envía a la zona de reducción R0 del circuito químico. La corriente sólida (14) puede unirse a la corriente sólida (10) que sale de la zona de separación de fase densa S3 en una tubería de suministro común de la zona de reducción R0.

Preferiblemente, el material transportador de oxígeno (generalmente un óxido metálico) inyectado en la instalación

contiene inicialmente menos del 10 % de partículas con un diámetro de menos de 100 micrómetros, lo que permite una fácil separación de la ceniza y el óxido metálico por elutriación.

**Ejemplo**

5 El ejemplo se refiere a la Figura 1, sin el reciclaje opcional del flujo (11) o la recuperación de calor E4, en la realización preferida donde se usa una zona de eliminación de polvo S5, en este caso un ciclón.

10 Se considera un circuito químico en el que circula un óxido metálico que transporta oxígeno con una potencia térmica bruta del orden de 300 MWth, es decir, una circulación de sólido equivalente a 1077 kg/s.

15 Se considera la combustión de un carbón que contiene el 14 % de cenizas que alimentan la unidad a 11,6 kg/s. El carbón se introduce al Reactor de combustible con un tamaño de partícula caracterizado porque menos del 2 % del carbón tiene un tamaño de partícula superior a 200 micrómetros.

El portador de oxígeno utilizado es un sólido de tipo ilmenita seleccionado con una densidad cercana a 5000 kg/m3.

20 El presente ejemplo trata de la eliminación de cenizas en la salida del reactor de aire de acuerdo con la presente invención, de modo que la ceniza eliminada es equivalente en flujo másico al flujo de ceniza que ingresa a la unidad (correspondiente a la ceniza de la alimentación introducida continuamente), es decir, un flujo de cenizas a eliminar de 1,62 kg/s. Por hipótesis, las cenizas solo se eliminan en la zona de separación por elutriación de fase densa S3 como se describe en la Figura 1 después de pasar por un ciclón S2.

25 Las poblaciones de tamaño de partícula de material portador de cenizas y oxígeno se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 2: Granulometría de las diversas partículas que circulan en la instalación.

Granulometría de las diversas partículas que circulan en la instalación			
dpmín µm	dpmáx µm	% en peso de óxidos	% en peso de cenizas
0	5	0,00	10,80
5	10	0,00	15,74
10	15	0,00	12,16
15	20	0,00	9,78
20	25	0,00	8,01
25	30	0,00	6,63
30	35	0,00	5,53
35	40	0,00	4,64
40	45	0,00	3,91
45	50	0,00	3,30
50	60	0,00	4,03
60	70	0,02	4,06
70	80	0,13	2,96
80	90	0,50	2,17
90	100	1,35	1,60
100	125	6,07	1,86
125	150	18,53	1,44
150	175	24,22	0,70
175	200	20,87	0,35
200	250	18,25	0,22
250	300	8,06	0,09
300	350	1,65	0,02
350	400	0,29	0,01
400	450	0,05	0,00
450	500	0,01	0,00
500	750	0,00	0,00
750	1000	0,00	0,00

## ES 2 751 383 T3

Las propiedades de las partículas y las velocidades terminales ( $U_t$  en m/s) frente al diámetro de partícula promedio ( $d_p$  en  $\mu\text{m}$ ) para las cenizas y el material transportador de oxígeno se dan en la Tabla 3 a continuación.

	Cenizas	MTO
$\rho_g$	0,36	0,36
$\rho_p$	2500	5000
$\mu_g$	0,000048	0,000048
$d_p \mu\text{m}$	$U_t$	$U_t$
10	3,00E-03	
25	1,70E-03	
50	6,90E-03	0,138
75	0,155	0,31
100	0,276	0,54
150	0,589	1,08
200	0,94	1,67

- 5 Con  $\rho_g$  la densidad del gas en  $\text{kg/m}^3$ ,  $\rho_p$  la densidad de los sólidos en  $\text{kg/m}^3$  y  $\mu_g$  la viscosidad del gas en  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ .
- La fase transportada desde la zona de oxidación R1 se dirige en una corriente (5) al ciclón S2. Este tiene una eficiencia de recuperación sólida tal que:
- 10
- El 95 % en peso de la ceniza de la corriente (5) se encuentra en la corriente sólida (7)
  - El 99,98 % en peso de los óxidos metálicos de la corriente (5) se encuentran en la corriente sólida (7).
- 15 La corriente (7) se dirige hacia el separador de lecho fluidizado denso S3 con una velocidad de gas portador (8) de 0,75 m/s. En este reactor, el 50 % de la ceniza y el 20 % de la población de los finos de óxido metálico están atrapados. Esto da como resultado una corriente de gas atrapada (9) comprendiendo el 5,3 % en peso de la corriente de óxido metálico procedente de la corriente sólida (7) y el 47 % en peso de la corriente de cenizas procedente de la corriente sólida (7).
- 20 Esta corriente (9) se dirige a continuación a un ciclón S5. Este tiene una eficiencia de recuperación sólida tal que:
- El 91 % en peso de las cenizas de la fase transportada (5) se encuentran en la corriente (14)
  - y el 99,8 % en peso de los óxidos metálicos de la fase transportada (5) se encuentran en la corriente (14).
- 25 Esto da como resultado una eliminación de cenizas equivalente al 9,1 % del flujo másico inicial de cenizas y la eliminación de finos de óxido metálico al 0,02 % del flujo másico inicial.
- 30 Esta capacidad de eliminar cenizas ayuda a limitar el contenido de cenizas en el lecho. Por lo tanto, a la potencia elegida, el dispositivo debe eliminar 1,67 kg/s de cenizas, lo que corresponde a un flujo másico de cenizas en la corriente (5) de 18,3 kg/s, es decir, el 1,7 % en peso del flujo total de material transportador de oxígeno y cenizas (5). Para la corriente de material transportador de oxígeno, esto da como resultado una eliminación de los finos a 0,17 kg/s de MTO para la corriente (11) que se añade a 1,67 kg/s de cenizas eliminadas.
- 35 En conclusión, obtenemos una corriente (13) rica en cenizas, hasta el 90,7 % y el contenido de cenizas en el lecho circulante se mantiene en el 1,7 % en peso.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso de combustión de una alimentación de hidrocarburos de partículas sólidas en un circuito químico en el que circula un material transportador de oxígeno en partículas, en el que:

- 5           – las partículas de alimentación de hidrocarburos se ponen en contacto con las partículas de material transportador de oxígeno en una zona de reducción R0;
- las partículas de material transportador de oxígeno (1) procedentes de la zona de reducción R0 se ponen en contacto con una corriente de gas oxidante (2) en una zona de reacción de oxidación R1;
- 10          – la fase transportada (5) que se origina en la zona reactiva R1 comprendiendo gas y el sólido se envía a una zona de separación gas-sólido S2 para separar: una fase transportada predominantemente gaseosa (6) comprendiendo cenizas volantes y finos de material transportador de oxígeno y una corriente sólida (7) comprendiendo la mayoría de los finos, cenizas volantes y la mayoría de las partículas del material transportador de oxígeno;
- 15          – caracterizado por que la corriente sólida (7) de la zona de separación gas-sólido S2 se envía a una zona de separación por elutriación de fase densa S3 fluidizada por un gas no reductor (8) para la separación de finos y cenizas volantes de las partículas de material transportador de oxígeno para enviar una corriente de partículas (10) comprendiendo la mayor parte de las partículas transportadoras de oxígeno a la zona de reducción R0, y descargar a través de una tubería de salida un efluente predominantemente gaseoso (9) comprendiendo la mayoría de las cenizas volantes y finos de material transportador de oxígeno.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas transportadoras de oxígeno circulan en un circuito en la zona reactiva R1 por medio de una tubería (11) que permite que las partículas transportadoras de oxígeno sedimentadas se reciclen en la fase fluida densa desde el fondo de la zona de separación S3 hacia el fondo de la zona reactiva R1.

3. Un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el calor se recupera dentro de la fase fluidizada densa formada en el fondo de la zona de separación por elutriación de fase densa S3 por medio de un intercambiador de calor E4.

4. Un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la zona de separación por elutriación de fase densa S3 se fluidifica con una velocidad de fluidización de entre 0,5 y 1 m/s.

5. Un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de material transportador de oxígeno comprenden inicialmente menos del 10 % de partículas inferiores a 100 micrómetros de diámetro.

6. Un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que:

- 40           – el efluente principalmente gaseoso (9) que sale de la zona de separación por elutriación de fase de densa S3 se envía a una zona de eliminación de polvo S5 para evacuar un flujo de gas (13) que contiene la mayoría de las cenizas y finos y un flujo de partículas (14) comprendiendo la mayor parte del material transportador de oxígeno, dicha corriente de partículas que se introduce a través de una tubería de transporte a la zona de reducción R0.

7. Instalación para producir la combustión de una alimentación de hidrocarburos sólidos en un circuito de oxidación-reducción química de acuerdo con el proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo dicha instalación al menos:

- 50           – una zona de reducción R0;
- una zona reactiva de oxidación R1 provista de un suministro de partículas transportadoras de oxígeno (1) procedentes de la zona de reducción R0, un suministro de gas de fluidización oxidante (2) y una tubería de salida para descargar una fase transportada (5) comprendiendo gas y partículas sólidas;
- una zona de separación de gas-sólido S2 situada aguas abajo de la zona reactiva R1, alimentada por dicha tubería de salida y comprendiendo una tubería de descarga de una fase transportada predominantemente gaseosa (6) y una tubería de evacuación de una corriente sólida (7) comprendiendo la mayor parte del material transportador de oxígeno;
- 55           – una zona de separación por elutriación de fase densa S3 situada aguas abajo de la zona de separación gas-sólido S2 comprendiendo una admisión de dicha corriente sólida (7), una tubería que permite la introducción de un gas de fluidización (8), una tubería de transporte a la zona de reducción R0 de una corriente de partículas sólidas (10) rica en partículas transportadoras de oxígeno, y una tubería de descarga de una corriente de gas rica en cenizas volantes (9),
- 60           caracterizada por que la fase fluidizada densa de dicha zona de separación por elutriación de fase densa S3 está configurada de modo que la velocidad del gas en fase gaseosa en dicha zona de separación de fase densa S3 está adaptada de modo que las partículas del material transportador de oxígeno, más grandes y más densas que las cenizas volantes, permanecen en el lecho fluidizado, mientras que las cenizas volantes, menos densas y más

## ES 2 751 383 T3

pequeñas que las partículas del material transportador de oxígeno, son arrastradas con la fase gaseosa por transporte neumático.

5 8. Instalación de acuerdo con la reivindicación 7 comprendiendo un intercambiador de calor E4 dentro de la fase fluidizada densa formada en el fondo de la zona de separación de fase densa S3.

10 9. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 8, comprendiendo una tubería que proviene de la zona de separación de fase densa S3 para reciclar a la zona reactiva R1 una corriente de partículas (11) comprendiendo una parte de las partículas sólidas separadas en la zona de separación por elutriación de fase densa S3.

15 10. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, comprendiendo una zona de eliminación de polvo S5 aguas abajo de la zona de separación por elutriación de fase densa S3, provista de una tubería de entrada para recibir un efluente predominantemente gaseoso (9) procedente de la zona de separación S3, una tubería de salida para descargar una corriente de gas (13) que contiene la mayoría de las cenizas y finos, y una tubería de transporte a la zona de reducción R0 de un flujo de partículas (14) comprendiendo la mayor parte del material transportador de oxígeno.

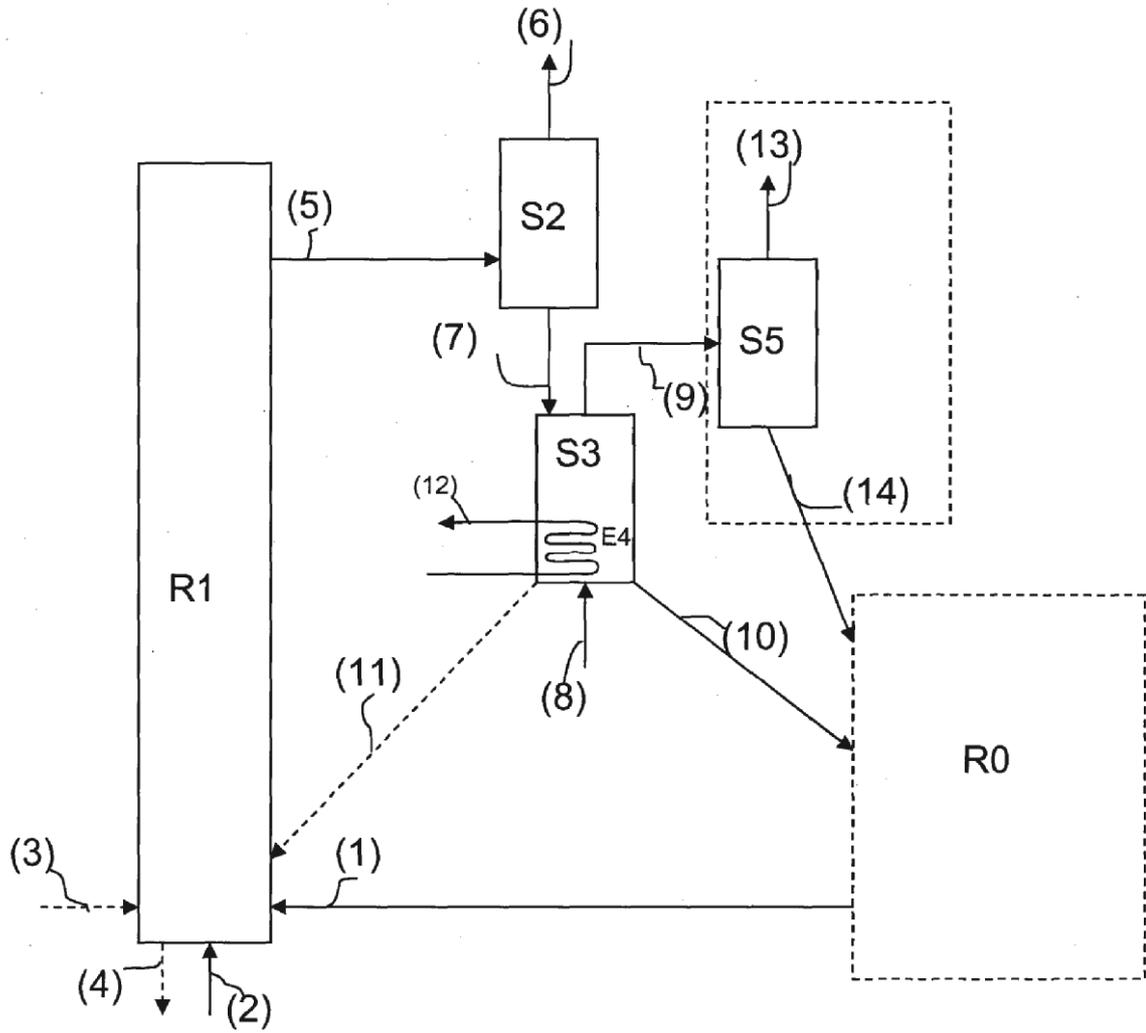


FIG. 1