

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 347**

51 Int. Cl.:

F23C 99/00 (2006.01)

B01J 8/26 (2006.01)

C10J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2015 PCT/EP2015/063745**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015 WO15193450**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2015 E 15732185 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3158264**

54 Título: **Procedimiento e instalación de combustión por óxido-reducción en bucle químico con control de los intercambios de calor**

30 Prioridad:

19.06.2014 FR 1455668

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

20.07.2020

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:

**YAZDANPANAH, MAHDI;
GAUTHIER, THIERRY y
GUILLOU, FLORENT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 774 347 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 de combustión por óxido-reducción en bucle químico con control de los intercambios de calor

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la combustión de cargas de hidrocarburos por óxido-reducción en bucle químico (CLC) y, más en particular, al control de los intercambios de calor en tal bucle químico.

10 Contexto general

En el texto que sigue por "procedimiento de combustión por óxido-reducción en bucle químico", o "procedimiento de *Chemical Looping Combustion* (CLC)" según la terminología inglesa, se entiende un procedimiento de óxido-reducción en bucle en masa activa. Cabe señalar que, de manera general, los términos oxidación y reducción se usan con relación al estado oxidado o reducido, respectivamente, de la masa activa. El reactor de oxidación es aquel en el que la masa óxido-reductora se oxida y el reactor de reducción es el reactor en el que la masa óxido-reductora se reduce. Los reactores operan en lecho fluidizado y la masa activa circula entre el reactor de oxidación y el reactor de reducción. La tecnología del lecho fluidizado circulante se utiliza para permitir el paso continuo de la masa activa de su estado oxidado en el reactor de oxidación a su estado reducido en el reactor de reducción.

En un contexto de creciente demanda energética mundial, la captura del dióxido de carbono (CO₂) para su secuestro se ha convertido en una necesidad inevitable a fin de limitar la emisión de gases de efecto invernadero que son perjudiciales para el medio ambiente. El procedimiento de CLC permite producir energía a partir de combustibles de hidrocarburos facilitando al mismo tiempo la captura del CO₂ emitido durante la combustión.

El procedimiento de CLC consiste en llevar a cabo reacciones de óxido-reducción de una masa activa, normalmente un óxido metálico, para descomponer la reacción de combustión en dos reacciones sucesivas. Una primera reacción de oxidación de la masa activa, con aire o un gas oxidante, permite oxidar la masa activa.

Una segunda reacción de reducción de la masa activa así oxidada por medio de un gas reductor, a continuación permite obtener una masa activa que se puede reutilizar así como una mezcla gaseosa que comprende básicamente CO₂ y agua, incluso gas de síntesis que contiene hidrógeno y monóxido de carbono. Esta técnica permite, por tanto, aislar el CO₂ o el gas de síntesis en una mezcla gaseosa desprovista prácticamente de oxígeno y de nitrógeno.

La combustión por bucle químico permite producir energía en forma de vapor o de electricidad, por ejemplo. El calor de combustión de la carga es similar al producido en la combustión convencional. Este corresponde a la suma de los calores de reducción y de oxidación en el bucle químico. El calor se extrae generalmente mediante intercambiadores situados en el interior, en la pared o en un anexo de recintos de combustión y/o de oxidación, en líneas de gases o en líneas de transferencia de óxidos metálicos.

Además del interés por recuperar el calor de combustión para producir energía, es importante poder controlar la temperatura en un procedimiento de CLC. La temperatura de las reacciones en las zonas de oxidación y de reducción, en efecto, debe ser controlada por razones de seguridad y para garantizar los buenos rendimientos del proceso. Esta recuperación de calor para regular la temperatura del procedimiento se efectúa preferentemente mediante intercambio de calor con la masa activa que circula en el bucle.

Esta recuperación de calor se puede efectuar al nivel de las paredes de los reactores de oxidación y de reducción en un procedimiento de CLC. Sin embargo, esta configuración no puede ser óptima, particularmente porque los intercambios térmicos son limitados debido a una superficie de intercambio limitada a las paredes y debido al hecho de que solo una parte de las partículas está en contacto con esta superficie de intercambio, aunque también porque no siempre es posible modificar el caudal del sólido transportador de oxígeno en estas zonas de reacciones con el único fin de controlar los intercambios de calor. En efecto, el caudal del sólido transportador de oxígeno está directamente asociado a la cantidad de oxígeno empleado para la combustión, y cualquier modificación del caudal del sólido transportador de oxígeno influye en la realización de las reacciones, pudiendo, por ejemplo, plantear problemas de gestión del combustible y/o de estequiometría de las reacciones y perjudicar finalmente el rendimiento del procedimiento.

Se puede prever el uso de los intercambiadores de calor fuera de los recintos de combustión y/o de oxidación. De manera general, tales dispositivos de intercambio de calor en lecho fluidizado son conocidos en determinados campos como el de las centrales térmicas de lecho fluidizado circulante, y se identifican con las siglas FBHE (*Fluidized Bed Heat Exchanger*, según la terminología inglesa, o intercambiador de calor de lecho fluidizado) o EHE (*External Heat Exchanger*, en términos ingleses, o intercambiador de calor externo). Se presentan generalmente en forma de un recipiente que comprende una llegada de sólido en forma de partículas, un dispositivo de fluidización por medio de un gas, una salida de gas y una evacuación del sólido (Q. Wang *et al.*, *Chemical Engineering and Processing* 42 (2003) 327 - 335). El documento US2011/0120560 describe el uso de tal tipo de intercambiador de

calor sobre una línea de transporte entre dos reactores fluidizados, por ejemplo en un sistema de CLC. Las líneas de transporte entre los reactores fluidizados de un CLC pueden comprender también dispositivos intermedios fluidizados como un separador de partículas tal como el descrito en el documento US2012/167808. La forma en dos partes de las reivindicaciones 1 a 9 se basa en el documento US2011/0120560. Para efectuar un intercambio de calor, convencionalmente se instalan haces de tubos en el lecho fluidizado a fin de generar una superficie de intercambio entre el lecho fluidizado y un fluido portador de calor que circula por los tubos. Convencionalmente en el campo de la energía y, en particular, en las centrales térmicas, el fluido portador de calor es el agua de caldera presurizada que se recalienta, o bien se vaporiza, al menos parcialmente, o bien se sobrecalienta en los haces de tubos del intercambiador de calor. Estos intercambiadores funcionan generalmente según un mecanismo de rebosamiento para la evacuación del sólido, tal como los ilustrados, por ejemplo, en la patente US 4 716 856 o en el documento Wang *et al.* 2003, Wang *et al.* (*Chemical Engineering and Processing* 42, 2003, págs. 327 - 335). El uso de un rebosamiento implica que el volumen del lecho fluidizado es constante y, por consiguiente, que la superficie de intercambio con el lecho fluidizado es constante. Esto conlleva la imposibilidad de modular la recuperación de calor por una variación de esta superficie y obliga a modular los parámetros de operación tal como, por ejemplo, el flujo de sólido que atraviesa la zona de intercambio.

Se puede usar, por tanto, un dispositivo de control del flujo de sólido tal como una válvula mecánica como la descrita en la patente EP 0 090 641 A2. Un inconveniente de esta solución es el uso de un dispositivo mecánico para el control del flujo de sólido. Este tipo de solución es particularmente limitante en el caso de procedimientos que operan a alta temperatura, tal como un procedimiento de CLC, y puede conducir a problemas de fiabilidad inherentes a la instalación de un dispositivo mecánico que comprende partes móviles en un lecho de partículas fluidizadas abrasivas a alta temperatura.

Para regular un flujo de sólido es posible utilizar válvulas no mecánicas, tales como las válvulas neumáticas descritas en la solicitud de patente WO 2011/007055, empleadas para controlar la circulación de las partículas sólidas de masa activa en un procedimiento de CLC. Este tipo de válvula neumática permite abordar el problema de la temperatura y de la abrasión. Sin embargo, el buen funcionamiento de estas válvulas neumáticas se limita al uso de determinadas clases de partículas, en este caso las partículas del grupo B de la clasificación de Geldart.

La figura 1 (extraída de K. Shakourzadeh, *Techniques de fluidisation*, ref. J3390 *Techniques de l'Ingénieur*, página 10) ilustra un sistema particular que permite modificar el flujo de sólido que atraviesa un intercambiador de calor de lecho fluidizado externo que funciona por rebosamiento, con la utilización posible de una válvula sobre el flujo de sólido que entra en el intercambiador. Este sistema se instala en una unidad convencional de combustión (con aire) de carbón en lecho circulante que comprende un reactor de combustión 10 del que sale una mezcla gaseosa que comprende los gases de combustión y partículas sólidas y que es enviada al ciclón 20. Un intercambiador de calor externo 50 con rebosamiento está dispuesto entre el ciclón 20 y el reactor 10. Según este sistema, solo una parte del flujo de sólido recuperado por la parte inferior del ciclón 20 es enviada por un conducto 40 al intercambiador de calor 50 antes de volver al reactor 10, siendo enviada la otra parte del flujo de sólido por medio de un conjunto sifón/brazo de retorno 30 hacia el reactor 10. Una válvula se instala generalmente sobre el conducto 40. El intercambio de calor de este modo se controla modificando el flujo de sólido que atraviesa el intercambiador 50. Esta configuración, que consiste en una desviación del flujo de sólido y que se denomina comúnmente con el término de derivación, hace más compleja la arquitectura de la unidad y el procedimiento en los que se implementa y especialmente porque implica el uso de una válvula sobre el circuito del sólido para orientar este último hacia el conducto de desviación.

De manera general, las soluciones que consisten en modular el flujo de sólido a través de una válvula a fin de modificar el flujo de calor pueden alterar el buen funcionamiento del procedimiento y/o limitar su funcionamiento. Por ejemplo, si se quiere limitar o incluso anular el intercambio entre el sólido y el fluido portador de calor, es necesario limitar o detener el flujo de sólido, lo que puede llevar a la ralentización o a la parada de la unidad, o bien limitar o detener la circulación del fluido portador de calor, lo que puede deteriorar los haces de tubos del intercambiador de calor.

Existe así la necesidad de proporcionar un procedimiento de CLC mejorado en el que los intercambios de calor con el transportador de oxígeno circulante se puedan efectuar en el interior de un intercambiador externo sin tener que recurrir al uso de una válvula sobre el flujo de sólido para modificar la cantidad de calor intercambiado. Esta necesidad se siente especialmente porque la temperatura del lecho fluidizado circulante de un procedimiento de CLC puede ser considerablemente más elevada que en el caso de un procedimiento de combustión en lecho circulante convencional (CFB por *Circulating Fluidized Bed* en inglés) de acuerdo con la naturaleza del portador de oxígeno y de la carga tratada lo que hace problemática la instalación de una válvula mecánica.

Objetos y sumario de la invención

En este contexto, la invención pretende cumplir al menos uno de los objetos siguientes:

- superar, al menos en parte, los problemas de la técnica anterior mencionados anteriormente;
- proporcionar un procedimiento y una unidad de CLC simplificados, que no necesiten particularmente el uso de un sistema de derivación al nivel del intercambiador de calor externo y/o el uso de válvulas sobre el flujo de sólido para regular la cantidad de sólido implicada en el intercambiador de calor. Tal simplificación tiende a reducir de

manera notable los costes de operación y de inversión. En particular, evitando el uso de válvulas sobre el flujo de sólido que atraviesa el intercambiador, especialmente de válvulas mecánicas, la invención permite aumentar la fiabilidad del control de los intercambios de calor;

- 5 - proporcionar un mejor control de los intercambios de calor con el sólido transportador de oxígeno, en particular en términos de eficacia, precisión, simplicidad y rapidez;
- permitir la regulación de la temperatura del procedimiento de CLC, por ejemplo las temperaturas para la realización de reacciones en las zonas de reducción y de oxidación de la masa activa, a fin de controlar particularmente los rendimientos del procedimiento y la seguridad en la unidad de CLC;
- 10 - controlar la cantidad de calor intercambiado con la masa activa que circula en el bucle químico manteniendo al mismo tiempo un caudal de masa activa casi constante en las zonas de reducción y de oxidación.

Así, para conseguir al menos uno de los objetos previamente indicados, entre otros, la presente invención propone, de acuerdo con un primer aspecto, un procedimiento de combustión de una carga de hidrocarburos por óxido-reducción en bucle químico de acuerdo con la reivindicación 1.

15 De acuerdo con una realización, se envían las partículas de la masa activa a la zona de depósito situada aguas arriba del intercambiador de calor, estando comprendidos dicha zona de depósito y dicho intercambiador de calor en un recinto único provisto de una pared que separa verticalmente el recinto en una primera parte que forma la zona de depósito y en una segunda parte que forma el intercambiador de calor, y se compensa la pérdida de carga aplicada en el intercambiador de calor con una variación del nivel del lecho de partículas, preferentemente fluidizado, en la zona de depósito que comunica con el lecho fluidizado del intercambiador de calor por un paso en la pared del recinto.

20 De acuerdo con otra realización, se envían las partículas de la masa activa al intercambiador de calor por un brazo de entrada del intercambiador de calor, formando dicho brazo de entrada la zona de depósito.

Ventajosamente, se evacuan las partículas de la masa activa del intercambiador de calor por un conducto situado en la parte inferior del intercambiador de calor, teniendo dicho conducto forma de sifón.

30 Preferentemente, se controla la apertura de una válvula mecánica situada sobre la salida del gas de fluidización del intercambiador de calor para la aplicación controlada de la pérdida de carga.

Ventajosamente, se controla la temperatura de los medios de aplicación controlada de una pérdida de carga dispuestos sobre la salida del gas de fluidización en el exterior de dicho intercambiador de calor.

35 De este modo se pueden enfriar dichos medios de aplicación controlada de una pérdida de carga mediante la puesta en contacto con un circuito de circulación de un líquido de refrigeración.

40 Preferentemente, el intercambio de calor se efectúa sobre una línea de transporte que envía las partículas de la masa activa de la zona de reducción hacia la zona de oxidación.

La invención se refiere, de acuerdo con un segundo aspecto, a una unidad para realizar la combustión de una carga de hidrocarburos por óxido-reducción en bucle químico de acuerdo con la reivindicación 9.

45 De acuerdo con un modo de realización, el intercambiador de calor y la zona de depósito están formados por un recinto único provisto de una pared que separa verticalmente dicho recinto en una primera parte que constituye la zona de depósito aguas arriba de una segunda parte que constituye el intercambiador de calor, comprendiendo la zona de depósito preferentemente medios de inyección de un gas de fluidización, comprendiendo dicha pared un paso para el lecho de partículas de la masa activa de la zona de depósito hacia el intercambiador de calor, efectuando la entrada de las partículas por un conducto dispuesto en la parte superior de la zona de depósito.

50 De acuerdo con un modo de realización, la entrada de las partículas de la masa activa al intercambiador de calor se efectúa mediante un brazo de entrada del intercambiador de calor, formando dicho brazo de entrada la zona de depósito.

55 Ventajosamente, la salida para el flujo de partículas que salen del intercambiador de calor se efectúa a un conducto situado en la parte inferior del intercambiador de calor, teniendo dicho conducto forma de sifón.

60 Preferentemente, la aplicación controlada de la pérdida de carga se efectúa mediante una válvula mecánica situada sobre la salida del gas de fluidización del intercambiador de calor.

Preferentemente, los medios de aplicación controlada de una pérdida de carga se disponen sobre la salida del gas de fluidización en el exterior de dicho intercambiador de calor.

65 Ventajosamente, la unidad comprende medios de refrigeración de dichos medios de aplicación controlada de la pérdida de carga, preferentemente un circuito de circulación de un líquido de refrigeración dispuesto en contacto con

dichos medios de aplicación controlada de la pérdida de carga.

Preferentemente, la unidad comprende una primera línea de transporte de las partículas para enviar las partículas de la masa activa procedentes de la zona de reducción hacia la zona de oxidación, una segunda línea de transporte de las partículas para enviar las partículas de la masa activa procedentes de la zona de oxidación hacia la zona de reducción, y el intercambiador de calor se sitúa sobre al menos la primera línea de transporte de las partículas.

Otros objetos y ventajas de la invención serán evidentes con la lectura de la descripción siguiente de ejemplos de realizaciones particulares de la invención, dados a modo de ejemplos no limitantes, haciendo referencia la descripción a las figuras adjuntas que se describen a continuación.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un esquema que representa un sistema de derivación para el intercambio de calor en una unidad de combustión convencional de carbón de una central térmica.

La figura 2 es un esquema de una unidad de CLC de acuerdo con la invención.

La figura 3 es un esquema que representa el principio general del dispositivo de control del intercambio de calor de acuerdo con la invención.

La figura 4 representa esquemáticamente un primer modo de realización del dispositivo de control del intercambio de calor de acuerdo con la invención.

La figura 5 es un esquema que representa un segundo modo de realización del dispositivo de control del intercambio de calor de acuerdo con la invención.

La figura 6 es un esquema que representa un tercer modo de realización del dispositivo de control del intercambio de calor de acuerdo con la invención.

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

Descripción de la invención

En la presente descripción, las expresiones "material transportador de oxígeno" y "masa activa óxido-reductora" son equivalentes. La masa óxido-reductora se denomina activa con relación a sus capacidades de reacción, en el sentido de que puede desempeñar su papel de transportador de oxígeno en el procedimiento de CLC captando y liberando oxígeno. La expresión abreviada "masa activa" o el término "sólido" se pueden usar igualmente.

Masa activa y cargas tratadas en el procedimiento de CLC de acuerdo con la invención

En el procedimiento de CLC de acuerdo con la invención, las cargas de hidrocarburos tratadas pueden ser cargas de hidrocarburos sólidas, líquidas o gaseosas: combustibles gaseosos (por ejemplo: gas natural, gas de síntesis, biogás), líquidos (por ejemplo: fuelóleo, asfalto, gasóleo, gasolinas, etc.) o sólidos (por ejemplo: carbón, coque, coque de petróleo, biomasa, arenas bituminosas, etc.).

La masa óxido-reductora puede estar compuesta por óxidos metálicos tales como, por ejemplo, óxidos de Fe, Ti, Ni, Cu, Mn, Co, V, solos o como mezcla, que pueden proceder de minerales (por ejemplo la ilmenita o la pirolusita) o pueden ser sintéticos (por ejemplo partículas de óxido de níquel soportadas sobre alúmina NiO/NiAl₂O₄), con o sin aglutinante, y presenta las propiedades de óxido-reducción requeridas y las características necesarias para la realización de la fluidización. La capacidad de almacenamiento de oxígeno de la masa óxido-reductora está comprendida ventajosamente, dependiendo del tipo de material, entre un 1 % y un 15 % en peso. Ventajosamente, la cantidad de oxígeno transferida eficazmente por el óxido metálico está comprendida entre un 1 % y un 3 % en peso, lo que permite usar solamente una fracción de la capacidad de transferencia de oxígeno, idealmente menos de un 30 % de la misma, a fin de limitar los riesgos de envejecimiento mecánico o de aglomeración de las partículas. El uso de solamente una fracción de la capacidad de transporte de oxígeno también tiene como ventaja que el lecho fluidizado desempeña un papel de balasto térmico y suaviza así las variaciones de temperaturas sobre el trayecto del lecho.

La masa activa está en forma de partículas fluidizables, que pertenecen a los grupos A, B o C de la clasificación de Geldart. A modo de ejemplo, y de manera no limitante, las partículas de la masa activa óxido-reductora pueden pertenecer al grupo B de la clasificación de Geldart y presentar una granulometría de forma que más de un 90 % de las partículas tienen un tamaño comprendido entre 100 μm y 500 μm , preferentemente comprendido entre 150 μm y 300 μm , para una densidad comprendida entre 1000 g/m^3 y 5000 kg/m^3 , preferentemente entre 1500 g/m^3 y 4000 kg/m^3 . La presente invención está particularmente bien adaptada para el uso de partículas de masa activa que pertenecen al grupo A de la clasificación de Geldart, específicamente porque la invención permite librarse de la utilización de válvulas sobre un flujo de sólido, en particular de válvulas neumáticas, a fin de controlar los intercambios de calor.

La masa activa óxido-reductora se puede someter a una etapa de activación a fin de aumentar sus capacidades de reacción, pudiendo consistir en una etapa de subida de la temperatura, preferentemente progresiva y,

preferentemente, en atmósfera oxidante (por ejemplo en aire).

Procedimiento de CLC de acuerdo con la invención

5 La figura 2 ilustra esquemáticamente la implementación del procedimiento de CLC de acuerdo con la invención.

La unidad de CLC de acuerdo con la invención comprende una zona de reacción de oxidación 200 y una zona de reacción de reducción 210, comprendiendo cada una de las zonas al menos un reactor que opera en lecho fluidizado, entre las cuales circula una masa activa óxido-reductora en forma de partículas para formar un bucle de óxido-reducción. La masa activa es transportada de la zona de reducción 210 hacia la zona de oxidación 200 por una primera línea de transporte (17, 18) y de la zona de oxidación 200 hacia la zona de reducción 210 por una segunda línea de transporte (15, 16). Estas líneas de transporte pueden comprender líneas de reciclado de la masa activa, lo que permite enviar una parte de la masa activa procedente de una zona de reacción a esta misma zona de reacción. Se entiende que estas líneas de transporte pueden comprender diversos dispositivos, entre los que se pueden citar, si ser exhaustivos, dispositivos de control del flujo de sólido, tales como válvulas, dispositivos de separación gas/sólido, dispositivos de elutriación o elementos de estanqueidad tales como sifones.

La zona de reducción 210 comprende medios para operar en lecho fluidizado, medios de introducción de una carga de hidrocarburos, medios de alimentación de masa activa, de una salida de una mezcla compuesta por gases procedentes de la combustión y partículas de la masa activa reducidas.

La zona de oxidación 200 está provista de una alimentación de masa activa reducida en la zona de reducción, de una alimentación de un gas oxidante y de una salida para una mezcla compuesta por gas de fluidización oxidante empobrecido en oxígeno y partículas de la masa activa oxidadas.

De acuerdo con la invención, al menos un intercambiador de calor está dispuesto sobre una línea de transporte entre las dos zonas de reacción. Así, un intercambiador de calor E1 puede estar dispuesto sobre la primera línea de transporte entre la zona de reducción de 210 y la zona de oxidación 200, y está atravesado por todo el flujo de partículas de masa activa procedentes de la zona de reducción 210. De acuerdo con otra configuración, un intercambiador de calor E2 está situado sobre la segunda línea de transporte entre la zona de oxidación 200 y la zona de reducción 210, y está atravesado de la misma manera por todo el flujo de partículas de masa activa procedentes de la zona de oxidación 200. De acuerdo con la invención, cada una de las dos líneas de transporte puede comprender un intercambiador de calor. También pueden estar dispuestos varios intercambiadores de calor sobre una misma línea de transporte.

El intercambiador de calor y su funcionamiento se detallan más adelante con relación a la figura 3. El intercambiador de calor está asociado a una zona de depósito (no representada), situada sobre el circuito de las partículas del bucle químico formado entre la zona de reducción 210 y la zona de oxidación 200, a fin de formar un dispositivo de control del intercambio de calor. La zona de depósito se detalla también más adelante con relación a la figura 3.

En el procedimiento de CLC de acuerdo con la invención, la carga de hidrocarburos 13 se envía a la zona de reducción 210 y se pone en contacto con una masa activa óxido-reductora en forma de partículas introducida por un conducto 16 de la segunda línea de transporte.

45 La masa activa, M_xO_y , representando M un metal, se reduce al estado $M_xO_{y-2n-m/2}$, por medio de la carga de hidrocarburos C_nH_m , que se oxida correlativamente a CO_2 y H_2O , de acuerdo con la reacción (1) siguiente u, opcionalmente, a la mezcla $CO + H_2$ de acuerdo con las proporciones usadas.

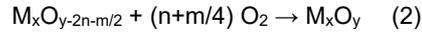


La combustión de la carga en contacto con la masa activa se efectúa a una temperatura generalmente comprendida entre 600 °C y 1400 °C, preferentemente entre 800 °C y 1000 °C. El tiempo de contacto varía de acuerdo con el tipo de carga de combustible usada. Normalmente, este varía entre 1 segundo y 10 minutos, por ejemplo, preferentemente entre 1 y 5 minutos para una carga sólida o líquida y, por ejemplo, preferentemente de 1 a 20 segundos para una carga gaseosa. La relación másica entre la cantidad de masa activa en circulación y la cantidad de oxígeno que se va transferir entre las dos zonas de reacción está comprendida ventajosamente 30 y 100, preferentemente entre 40 y 70.

Una mezcla que comprende los gases procedentes de la combustión y las partículas de la masa activa se evacua por la parte superior de la zona de reducción 210. Medios de separación de gas/sólido (no representados), tales como un ciclón, permiten separar los gases de combustión 14 de las partículas sólidas de la masa activa. Estas últimas son enviadas a un intercambiador de calor E1 que permite recuperar el calor de las partículas sólidas de la masa activa, y después son enviadas por un conducto 18 hacia la zona de oxidación 200 para ser oxidadas, al menos en parte, a una temperatura generalmente comprendida entre 600 °C y 1400 °C, preferentemente entre 800 °C y 1000 °C.

En el reactor de oxidación 200, la masa activa vuelve su estado oxidado M_xO_y en contacto con un gas oxidante 11, tal como el aire, de acuerdo con la reacción (2) siguiente, antes de volver hacia la zona de reducción 210 por medio de una segunda línea de transporte (15, 16), después de haber sido separada del gas oxidante empobrecido en oxígeno 12 evacuado por la parte superior de la zona de oxidación 200.

5



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

10

Un intercambiador de calor E2 puede estar situado sobre esta segunda línea de transporte, de acuerdo con una configuración alternativa a aquella con el intercambiador de calor E1.

15

Puede ser ventajoso disponer uno o varios intercambiadores de calor sobre una y otra de las líneas de transporte entre las zonas de reacción, de acuerdo con el reparto entre los calores de reducción y de oxidación en el procedimiento. Este reparto depende notablemente de las masas activas (particularmente óxidos metálicos) usadas para conducir la combustión por bucle químico. En determinados casos, la exotermia se reparte entre la oxidación y la reducción de la masa activa. En otros casos, la oxidación es fuertemente exotérmica y la reducción es endotérmica. En todos los casos, la suma de los calores de reacción en las zonas de oxidación y de reducción es igual al calor de combustión del combustible.

20

Preferentemente, el intercambio de calor se efectúa en al menos un intercambiador de calor E1 situado sobre la primera línea de transporte que conecta la zona de reducción 210 con la zona de oxidación 200. En efecto, es más frecuente que la oxidación de la masa activa sea exotérmica. En ese caso, a fin de evitar una subida demasiado elevada de la temperatura en la zona de oxidación 200, es ventajoso efectuar el intercambio de calor aguas arriba de esta zona de oxidación.

25

En el procedimiento de acuerdo con la invención, es posible controlar el intercambio de calor con la masa activa modificando la cantidad de masa activa en el interior del intercambiador de calor mediante el control del equilibrio de presiones de un dispositivo que comprende el intercambiador de calor y una zona de depósito y, más precisamente, mediante el control de las pérdidas de carga en este dispositivo.

30

Control del intercambio de calor de acuerdo con la invención

35

La figura 3 ilustra esquemáticamente el principio de funcionamiento del dispositivo de control del intercambio de calor en el procedimiento de CLC de acuerdo con la invención.

El dispositivo de control del intercambio de calor 3000 comprende:

40

- un intercambiador de calor 3002 que opera en lecho fluidizado, situado sobre una línea de transporte tal como el descrito anteriormente, que recibe el flujo de partículas de la masa activa procedente de una zona de reacción, y
- una zona de depósito de la masa activa 3001, denominada también zona de depósito en el resto de la descripción.

45

El intercambiador de calor 3002 comprende una superficie de intercambio de calor, no representada en la figura 3, para recuperar el calor de un lecho fluidizado de partículas de la masa activa con la que está en contacto. Esta superficie de intercambio de calor se puede materializar en haces de tubos en los que circula un fluido portador de calor, que pueden estar fijados sobre las paredes de un recinto formando el intercambiador de calor. Tal dispositivo de haces de tubos es bien conocido por el experto en la técnica. El intercambiador de calor se puede usar indistintamente para calentar o enfriar el lecho fluidizado. El fluido portador de calor es preferentemente agua, por ejemplo agua presurizada procedente de una caldera. El agua se puede recalentar, o bien vaporizar, al menos parcialmente, o bien sobrecalentar en los haces de tubos.

50

El intercambiador de calor 3002 comprende igualmente:

55

- una entrada 3012 para el flujo entrante de partículas de la masa activa 302;
- medios de inyección de un gas fluidización 311 para formar un lecho fluidizado de partículas de la masa activa;
- una salida 3013 del gas de fluidización saliente 312 situada en una parte superior del intercambiador de calor, comprendiendo dicha salida medios de aplicación controlada de una pérdida de carga 3003;
- una salida 3014 para un flujo saliente de partículas de la masa activa 303 situada en una parte inferior del intercambiador de calor.

60

Un lecho circulante de masa activa 302 que ha transitado por una zona de depósito 3001 se introduce en el intercambiador de calor 3002. La temperatura del lecho es, por ejemplo, de 800 °C. El intercambiador de calor 3002 opera en lecho fluidizado. La fluidización de las partículas de la masa activa introducidas en el intercambiador 3002 está asegurada por la inyección del gas de fluidización 311.

65

El lecho fluidizado creado en el intercambiador de calor es un lecho fluidizado denso, que favorece los intercambios térmicos. Se hace referencia a un lecho fluidizado denso en oposición a un lecho fluidizado diluido en el sentido de que se comporta como un líquido (denso) más que como un gas cuando es transportado de forma neumática.

5 Por lecho fluidizado denso se entiende un lecho fluidizado en el que la fracción de gas ϵ_g es inferior a 0,9, preferentemente inferior a 0,8. Por lecho fluidizado diluido, se entiende un lecho fluidizado en el que la fracción volumétrica de las partículas de la masa activa óxido-reductora es inferior a un 10 % en volumen.

10 La naturaleza del gas de fluidización se selecciona de modo que sea compatible con el procedimiento. Se usa, por ejemplo, vapor de agua sobrecalentado, aire o CO₂.

Esta noción de compatibilidad es importante en el contexto de un procedimiento de CLC en cuanto a que se busca tener la mayor estanqueidad posible entre las zonas de oxidación y de reducción a fin de garantizar, por una parte, la mejor tasa de captación posible y, por otra, garantizar la mayor calidad posible para el CO₂ captado. Por otro lado, esta noción de compatibilidad es también importante en cuanto a las normas de seguridad en vigor que deben respetarse a fin de evitar, por ejemplo, cualquier riesgo de mezcla comburente-carburante mediante la introducción de un gas de fluidización no adecuado (como el aire) en contacto con una zona de combustión de hidrocarburos y en ausencia de dispositivos de estanqueidad tales como sifones.

20 Así, se usa preferentemente aire o vapor de agua como gas de fluidización en el intercambiador de calor, cuando este último está situado sobre una línea de transporte dirigida hacia la zona de oxidación que no comprende elementos de estanqueidad tal como un sifón. Se usan preferentemente CO₂, vapor de agua, una mezcla de los dos o gases de combustión como gas de fluidización en el intercambiador de calor, cuando este último está situado sobre una línea de transporte dirigida hacia la zona de reducción que no comprende elementos de estanqueidad tal como un sifón.

30 El uso de gases neutros tales como el nitrógeno es posible siempre que esto no influya en la calidad del CO₂ producido, por ejemplo, asegurando la instalación de dispositivos de estanqueidad. En ausencia de estos dispositivos de estanqueidad, es preferente usar solamente gases neutros cuando el intercambiador de calor está situado sobre una línea de transporte dirigida hacia la zona de oxidación, o limitarse solamente a cantidades pequeñas cuando el intercambiador de calor está situado sobre una línea de transporte dirigida hacia la zona de reducción, a fin de respetar las normas de incondensables en el flujo de CO₂ producido para su transporte y/o su almacenamiento, normalmente menos de un 5 % en moles.

35 En determinados casos, la inyección del gas de fluidización se puede efectuar en forma de inyecciones múltiples (no representadas).

40 Ventajosamente, el intercambiador de calor 3002 puede ser el sitio de reacciones entre la masa activa y reactivos gaseosos, pudiendo ajustar entonces el tiempo de reacción en función del nivel del sólido, es decir, la altura de sólido atravesada por el gas. En este caso, el gas de fluidización puede comprender un gas vector, reactivos gaseosos o una mezcla de los dos.

45 El gas de fluidización, después de haber fluidizado las partículas de masa activa y de haber reaccionado posiblemente con ellas, sale del intercambiador de calor en forma de un efluente gaseoso 312.

50 Las partículas de masa activa 303 son evacuadas del intercambiador de calor 3002, por ejemplo a una temperatura de 700 °C. La extracción del lecho del intercambiador de calor se puede efectuar mediante cualquier medio conocido por el experto en la técnica de acuerdo con el funcionamiento del procedimiento de CLC.

55 El nivel del lecho fluidizado de partículas de la masa activa puede variar en el intercambiador de calor, provocando una modificación de la superficie de intercambio de calor eficaz en contacto con el lecho, es decir, la fracción de la superficie de intercambio sumergida en el lecho fluidizado, lo que permite modular la cantidad de calor intercambiado. Esta variación de la altura del lecho se lleva a cabo mediante medios de aplicación controlada de una pérdida de carga 3003 al nivel de la salida del gas de fluidización 3013, tal como por medio de una válvula situada sobre la salida del gas de fluidización.

60 Se aplica una pérdida de carga al efluente gaseoso 312 que sale del intercambiador (gas de fluidización saliente). Esto da como resultado un efluente gaseoso 313 a baja presión.

La variación de la apertura de la válvula permite la aplicación controlada de una pérdida de carga en este punto. El principio del control del nivel del lecho fluidizado en el intercambiador de calor se basa en el equilibrio de presiones (I) en el dispositivo de control del intercambio de calor (intercambiador de calor + zona de depósito):

$$P_{ent} + \Delta P1 = \Delta P2 + \Delta P_v + P_{sal} \quad (I)$$

Con:

- 5 Pent: presión a la entrada del sólido
- $\Delta P1$: pérdida de carga de la zona de depósito
- $\Delta P2$: pérdida de carga del intercambiador de calor
- ΔP_v : pérdida de carga de la válvula
- Psal: presión a la salida del gas del intercambiador de calor

10 El nivel del lecho se puede calcular, por tanto, mediante la relación (II) siguiente:

$$Alt_{lecho} = (P_{ent} + \Delta P1 - \Delta P_v - P_{sal}) / (\rho_a \cdot g) \quad (II)$$

- 15 Alt_{lecho} : nivel (altura) del lecho
- ρ_a (ρ_{bulk}): densidad aparente del lecho
- g: constante de gravedad

20 La altura del lecho fluidizado depende de la temperatura del lecho, de la velocidad superficial del gas en el intercambiador de calor, de la densidad y del tamaño de las partículas de la masa activa. La variación de la cantidad de sólido conducida al intercambiador de calor después de la aplicación controlada de la pérdida de carga permite variar la altura del lecho fluidizado, siendo constantes, por otra parte, el resto de los otros parámetros.

25 Un elemento importante en este funcionamiento es la gestión del inventario total, es decir, de la cantidad de masa activa en la unidad de CLC en un momento dado. El control del intercambio de calor de acuerdo con la invención se basa en el concepto del sifón, según el cual el aumento de la pérdida de carga en el intercambiador de calor es absorbido por la variación del nivel de sólido en la zona de depósito. Esto proporciona un grado de libertad complementario en el caso en que esta zona de depósito y el intercambiador de calor forman un mismo conjunto situado en un punto dado de la unidad de CLC, lo que permite evitar cambiar las condiciones de operación en otra parte en la unidad de CLC durante la variación del inventario de sólido en el dispositivo de control del intercambio de calor.

30 De acuerdo con la invención, el reparto de sólido en el dispositivo de control del intercambio de calor se ajusta automáticamente en función de la pérdida de carga impuesta, de la misma manera que en un sifón (*loop-seal* en términos ingleses). Este principio lo describen bien Yazdanpanah *et al.*, 2013 ("An experimental investigation of loop-seal operation in an interconnected circulating fluidized bed system", *Powder Technology*, Volumen 237, marzo 2013, Páginas 266-275, ISSN 0032-5910).

35 La pérdida de carga aplicada al nivel de la válvula está compensada con la variación del nivel de un lecho de partículas de la masa activa en la zona de depósito 3001.

40 Esta zona 3001 constituye un depósito de masa activa situado en un punto dado en el circuito de las partículas del bucle químico formado entre la zona de reducción y la zona de oxidación, por ejemplo aguas arriba del intercambiador de calor y aguas abajo de la zona de reacción de la que proceden las partículas. La zona de depósito 3001 puede ser un lecho fluidizado o un lecho fijo móvil de acuerdo con las propiedades de las partículas empleadas y el diseño de la unidad. La zona de depósito puede ser un recipiente existente en la unidad de CLC. La zona de depósito recibe un flujo de partículas 301 a una presión Pent. La zona de depósito puede disponer de una fluidización designada 314, por ejemplo en el caso en el que comprende un lecho fluidizado de partículas de la masa activa.

Esta zona de depósito puede ser, por ejemplo, el brazo de entrada del sólido en el intercambiador de calor.

50 Los medios de aplicación controlada de una pérdida de carga 3003 pueden comprender una válvula mecánica, giratoria o lineal y, preferentemente, conectada al mecanismo de regulación del procedimiento a fin de poder dirigir su apertura/cierre. A modo de ejemplo no limitante, se puede emplear una válvula de mariposa.

55 Una ventaja importante del uso de tales válvulas mecánicas es la precisión conseguida. Este tipo de válvulas, en efecto, permite una regulación fina (por ejemplo ± 5 micrómetros) y tiempos de respuesta cortos (de instantáneos a tiempos de unos pocos segundos).

60 De acuerdo con una realización, los medios de aplicación controlada de una pérdida de carga 3003 se trasladan fuera del intercambiador de calor 3002, de manera que puedan controlar la temperatura de dichos medios por convección natural con el aire ambiente, o mediante aplicación de una refrigeración designada a los medios 3003, tal como una circulación de agua de refrigeración. Una ventaja de esta configuración es que esta refrigeración no

influye sensiblemente sobre la temperatura del lecho fluidizado.

- El intercambiador de calor 3002 puede ser el sitio de reacciones entre la masa activa y reactivos gaseosos, tal como se ha descrito previamente, por ejemplo el sitio de una reacción de oxidación de la masa activa en contacto con vapor de agua, de la que podría resultar la producción de dihidrógeno dependiendo de la naturaleza de la masa activa, por ejemplo, en el caso de una forma reducida de óxido de hierro. Por otro lado, es posible usar un efecto CLOU (*Chemical Looping with Oxygen Uncoupling*), es decir, un efecto de liberación espontánea de oxígeno gaseoso por la masa activa óxido-reductora cuando está situada a una presión parcial de O₂ baja, en el caso en el que el intercambiador de calor está situado aguas abajo de la zona de oxidación 200, sobre una línea de transporte de la zona de oxidación 200 hacia la zona de reducción 210. En efecto, el tiempo de residencia de la masa activa procedente de la zona de oxidación en el intercambiador de calor puede permitir la aparición de este efecto, de acuerdo con la masa activa empleada, y usar así el oxígeno gaseoso en la zona de reducción para la combustión de la carga.
- El intercambiador de calor 3002 o la zona de depósito 3001 también pueden tener otras funciones además de las de intercambio de calor o zona de tampón, respectivamente, y pueden comprender, por ejemplo, una zona de elutriación, destinada a separar las partículas finas y ligeras de las partículas más gruesas y/o más densas, como puede ser útil, sin ser exhaustivo, en el caso de la combustión de cargas de hidrocarburos sólidos que generan cenizas y/o sólidos no quemados, o para limitar la proporción de finos procedentes del desgaste de la masa activa. Esto implica la ventaja de limitar el número de elementos en la unidad y, por tanto, de simplificar la unidad y reducir los costes. El principio de la separación mediante elutriación es someter un lecho fluidizado constituido por una mezcla de partículas finas y ligeras y de partículas más gruesas y/o más densas a un flujo de gas cuya velocidad se ajusta de modo que las partículas más finas y ligeras sean arrastradas fuera del lecho fluidizado por el gas vector, mediante discriminación de las velocidades terminales de las partículas.
- El intercambiador de calor 3002 es adecuado para tal separación, no estando en correlación la regulación del nivel del lecho fluidizado y la velocidad del gas de fluidización, cuya velocidad se puede adaptar así a la elutriación de una población de sólidos particular.
- En el caso en el que el intercambiador de calor 3002 sirva también de zona de elutriación, las partículas sólidas más finas y ligeras pueden ser evacuadas por la salida del gas de fluidización 3013. El flujo de gas saliente comprende, por tanto, una pequeña cantidad de partículas sólidas, que no altera el funcionamiento del control del intercambio de calor de acuerdo con la invención. La fracción de gas ϵ_g de la mezcla gaseosa que sale por la salida 3013 es preferentemente superior a 0,90, más preferentemente superior a 0,98.
- La zona de depósito 3001 puede ser también un dispositivo de elutriación situado sobre el circuito de las partículas en el bucle químico.
- La presente invención permite controlar el intercambio de calor con la masa activa en el procedimiento, lo que permite un control de la temperatura por medio de las partículas de la masa activa en las zonas de reacción de reducción y de oxidación. De acuerdo con la invención, es posible específicamente controlar la temperatura en el procedimiento de CLC sin modificar el inventario de la masa activa óxido-reductora en el procedimiento.
- Así, es posible controlar, por ejemplo, la temperatura en las zonas de reducción y de oxidación evacuando el calor producido por la combustión global del combustible (suma de los calores de oxidación y de reducción).
- La invención permite, por ejemplo, regular la temperatura en respuesta a modificaciones de operación del procedimiento tal como un aumento de la inyección de la carga de hidrocarburos, que requiere recuperar más calor para mantener las condiciones de temperatura óptima para la combustión.
- Cabe señalar que, en general, el calor se extrae de la masa activa a fin de enfriarla. En determinados casos, puede ser ventajoso aportar calor a las partículas de la masa activa, por ejemplo en el caso en el que esta requiere ser activada de nuevo por una subida de temperatura, a fin de aumentar sus capacidades de reacción.
- La presente invención presenta en particular las ventajas siguientes:
- el control del intercambio de calor de acuerdo con la invención permite librarse de la utilización de válvulas mecánicas o neumáticas sobre el flujo de partículas de la masa activa para variar el nivel del lecho fluidizado en el intercambiador de calor o, de manera más general, para controlar los intercambios de calor en un intercambiador de calor, sabiendo que tales válvulas son elementos particularmente sensibles a la erosión por parte de las partículas y que son complejas de usar en flujos de sólido.
 - el control del intercambio de calor de acuerdo con la invención permite a la totalidad del caudal de las partículas de masa activa pasar a través del intercambiador de calor, sin requerir el uso de sistemas de derivación, lo que permite simplificar la unidad de CLC y reducir los costes de operación y de inversión.
 - el control de la pérdida de carga en una fase de gas, al nivel del efluente gaseoso 312 que sale del intercambiador de calor, tiene la ventaja de ser simple, fiable, preciso y rápido, en comparación con el control

sobre un flujo de partículas sólidas.

- el control del intercambio de calor es muy eficaz, particularmente ya que la variación del nivel del lecho fluidizado de partículas en el intercambiador de calor hace variar la superficie de intercambio de calor en contacto con el lecho, que condiciona directamente al intercambio de calor.

5 Las figuras 4 a 6 ilustran diferentes modos de realización del dispositivo de control del intercambio de calor, en particular diferentes modos de realización en los que la zona de depósito está conectada físicamente al intercambiador de calor para formar un único conjunto instalado sobre una línea de transporte de las partículas entre la zona de reducción y la zona de oxidación. Estas configuraciones permiten evitar la variación del inventario de masa activa en las otras partes de la unidad de CLC.

15 De acuerdo con un primer modo de realización de la invención, tal y como se ilustra esquemáticamente en la figura 4, el dispositivo de control del intercambio de calor 4000 comprende un intercambiador de calor 4002, tal como el descrito en la figura 3, y un conducto 4001 que forma la zona de depósito, desembocando dicho conducto en el lecho fluidizado del intercambiador 4002. El conducto 4001 desemboca en la parte inferior del intercambiador 4002, sumergido permanentemente en el lecho fluidizado de partículas de la masa activa.

20 El conducto 4001 es, por ejemplo, el brazo de entrada de las partículas sólidas de la masa activa en el intercambiador de calor.

25 El conducto 4001 puede estar formado por una porción de canalización esencialmente vertical y una porción de canalización esencialmente horizontal 4012, estando conectadas ambas porciones por un codo. La porción de canalización esencialmente horizontal 4012 desemboca en la parte inferior del intercambiador 4002, y puede tener el mismo nivel de referencia que el del intercambiador de calor, constituido por el fondo del intercambiador de calor.

30 El lecho de partículas en la zona de depósito es preferentemente un lecho de partículas móvil, que se desplaza por efecto de la gravedad. Puede ser también un lecho fluidizado. En este caso, la zona de depósito puede comprender medios de fluidización (no representados) lo que facilita la circulación del lecho de partículas hacia el intercambiador de calor.

El intercambiador de calor 4002 comprende:

- una entrada 4012 para un flujo entrante de partículas de la masa activa;
- medios de inyección de un gas fluidización 411 para formar un lecho fluidizado de partículas de la masa activa;
- 35 - una salida del gas de fluidización 4013 situada en una parte superior del intercambiador de calor 4002, comprendiendo dicha salida una válvula 4003 para la aplicación controlada de una pérdida de carga;
- una salida para las partículas de la masa activa 4014 situada en una parte inferior del intercambiador de calor 4002; y
- una superficie de intercambio de calor 4020 para recuperar el calor del lecho fluidizado de partículas.

40 De acuerdo con este primer modo de realización, se envían las partículas de la masa activa 401 al intercambiador de calor 4002 por el conducto 4001, a una presión de entrada dada de las partículas P_{ent} . Se aplica entonces, de manera controlada, una pérdida de carga ΔP_v mediante la válvula 4003, situada sobre la salida del gas de fluidización 4013, que está situada en el exterior del intercambiador de calor 4002, a fin de formar un efluente gaseoso 413 a baja presión P_{sal} . La pérdida de carga ΔP_2 aplicada en la zona de intercambio de calor 4002 es compensada con una variación del nivel del lecho de partículas ΔP_1 en la zona de depósito 4001, a fin de cumplir el equilibrio de presiones de acuerdo con la ecuación (I). Las partículas de la masa activa 403 son evacuadas por el conducto de salida 4014 situado en la parte inferior del intercambiador de calor 4002.

50 La figura 5 ilustra, de forma esquemática, un segundo modo de realización del dispositivo de control del intercambio de calor 5000, en el que el intercambiador de calor 5002 y la zona de depósito 5001 están formados por un recinto único 5010 provisto de una pared 5015 que separa verticalmente dicho recinto 5010 en una primera parte que constituye la zona de depósito 5001 aguas arriba de una segunda parte que constituye el intercambiador de calor 5002.

55 La pared de separación 5015 comprende un paso 5012 para el lecho de partículas de la masa activa de la zona de depósito 5001 hacia el intercambiador de calor 5002. El intercambiador de calor 5002 comprende medios de inyección de un gas de fluidización 511 para formar un lecho fluidizado de la masa activa en el intercambiador de calor. Preferentemente, la zona de depósito 5001 opera en lecho fluidizado como el intercambiador de calor 5002 y comprende así, preferentemente, medios de inyección de un gas fluidización (no representados). El gas de fluidización es de la misma naturaleza que el usado para el intercambiador de calor y descrito más arriba con relación a la figura 3.

65 La entrada de las partículas de la masa activa en el dispositivo se efectúa por un conducto 5016 dispuesto en la parte superior de la zona de depósito 5001, y las partículas de masa activa 503 son evacuadas por un conducto 5014 en la parte inferior del intercambiador de calor 5002.

De acuerdo con este segundo modo de realización, se envían las partículas de la masa activa 501 a la zona de depósito 5001 por el conducto 5016, a una presión de entrada dada de las partículas P_{ent} . Se aplica entonces, de manera controlada, una pérdida de carga ΔP_v mediante la válvula 5003, situada sobre la salida del gas de fluidización 5013 en una parte superior del intercambiador de calor 5002, más precisamente en el exterior del intercambiador de calor 5002, a fin de formar un efluente gaseoso 513 a baja presión P_{sal} . La pérdida de carga ΔP_2 aplicada en la zona de intercambio de calor 5002 es compensada con una variación del nivel del lecho de partículas ΔP_1 en la zona de depósito 5001, a fin de cumplir el equilibrio de presiones de acuerdo con la ecuación (I). Las partículas de la masa activa 503 son evacuadas por el conducto de salida 5014.

El nivel del lecho fluidizado en el intercambiador de calor 5002 puede variar así en función de la pérdida de carga aplicada por la válvula 5003, permitiendo de este modo variar la superficie de intercambio de calor 5020 eficazmente en contacto con el lecho fluidizado de partículas, a fin de controlar la recuperación de calor en el intercambiador 5002.

La figura 6 ilustra esquemáticamente un tercer modo de realización, en el que el dispositivo de control del intercambio de calor 6000 comprende un intercambiador de calor 6002 y una zona de depósito 6001 similares a los descritos con relación a la figura 4, excepto por lo que se refiere a la salida del flujo de partículas de masa activa 603 del intercambiador de calor 6002. Los elementos idénticos a los del intercambiador de calor y la zona de depósito de la figura 4 no se describen de nuevo en este caso.

De acuerdo con este modo de realización, la salida 6014 del flujo de partículas es un conducto que tiene una forma similar a un sifón. En ese caso, el nivel del lecho fluidizado en el intercambiador de calor 6002 está en equilibrio con la presión de salida 6014 del flujo de partículas 603 como en el funcionamiento del sifón. Este modo de realización permite ventajosamente combinar la facilidad de operación de un intercambiador con rebosamiento con el control del nivel del lecho en el intercambiador tal como se ha descrito.

De acuerdo con este modo de realización, se envían las partículas de la masa activa 601 al intercambiador de calor 6002 por el conducto 6001, a una presión de entrada dada de las partículas P_{ent} . Se aplica entonces, de manera controlada, una pérdida de carga ΔP_v mediante la válvula 6003, situada sobre la salida del gas de fluidización 6013 en una parte superior del intercambiador de calor 6002, en particular situada en el exterior del intercambiador de calor 6002, a fin de formar un efluente gaseoso 613 a baja presión P_{sal} . La pérdida de carga ΔP_2 aplicada en la zona de intercambio de calor 6002 es compensada con una variación del nivel del lecho de partículas ΔP_1 en la zona de depósito 6001, a fin de cumplir el equilibrio de presiones de acuerdo con la ecuación (I). Las partículas de la masa activa 603 son evacuadas por el conducto de salida 6014 en forma de sifón situado en la parte inferior del intercambiador de calor 6002.

El nivel del lecho fluidizado en el intercambiador de calor 6002 puede variar así en función de la pérdida de carga aplicada por la válvula 6003, permitiendo de este modo variar la superficie de intercambio de calor 6020 eficazmente en contacto con el lecho fluidizado de partículas, a fin de controlar la recuperación de calor en el intercambiador 6002.

De acuerdo con una variante de este tercer modo de realización, el intercambiador de calor 6002 así como la parte de depósito 6001 pueden ser similares a los descritos con relación a la figura 5.

Aplicaciones del procedimiento de CLC de acuerdo con la invención

En el procedimiento, la combustión puede ser parcial o total.

En el caso de la combustión parcial, la relación masa activa/carga de hidrocarburos se ajusta a fin de llevar a cabo la oxidación parcial de la carga de hidrocarburos, produciendo un gas de síntesis en forma de una mezcla rica en CO + H₂. El procedimiento, por tanto, se puede usar para la producción de gas de síntesis. Este gas de síntesis se puede usar como carga de otros procedimientos de transformación química, por ejemplo el procedimiento de Fischer-Tropsch, que permite producir, a partir de gas de síntesis, hidrocarburos líquidos de cadenas hidrocarbonadas largas que se pueden emplear después como bases carburantes.

En el caso en el que el gas de fluidización usado en la zona de reducción (reactor de combustión) es el vapor de agua o una mezcla de vapor de agua y de otro gas o gases, la reacción del gas CO con agua (desplazamiento de gas de agua, o *water gas shift* en términos ingleses, $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) también puede tener lugar, lo que lleva a la producción de una mezcla CO₂ + H₂ a la salida de la zona de reducción, que se puede usar con fines de producción de energía teniendo en cuenta su poder calorífico, o para la producción de hidrógeno y alimentar, por ejemplo, unidades de hidrogenación, de hidrot ratamiento en refinerías o una red de distribución de hidrógeno (después de la reacción de *water gas shift*).

En el caso de la combustión total, el flujo de gas a la salida de la zona de reducción está compuesto esencialmente por CO₂ y vapor de agua. Un flujo de CO₂ listo para ser secuestrado se puede obtener a continuación mediante

condensación del vapor de agua. La producción de energía está integrada en el procedimiento de CLC mediante el intercambio de calor descrito en el presente documento, aunque también mediante un posible intercambio de calor con los gases que son refrigerados.

- 5 La invención se refiere igualmente a un procedimiento de captación de CO₂ por combustión total en bucle químico en un procedimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplo

- 10 El ejemplo siguiente permite ilustrar la invención basándose en la simulación del funcionamiento de un dispositivo de control del intercambio de calor tal como el descrito con relación a la figura 3, y basado en el uso de partículas de arena como análogo de las partículas de una masa activa óxido-reductora.

15 Se considera un intercambiador de calor 3002 que contiene un lecho fluidizado de arena con una densidad de partículas de 2650 kg/m³, cuyo diámetro medio de partículas es de 250 μm. Este intercambiador de calor es alimentado y vaciado de modo que, siempre que no haya variación de la pérdida de carga por los medios de aplicación controlados por una pérdida de carga 3003, el nivel del lecho permanezca constante. Este intercambiador 3002 está fluidizado con vapor de agua sobrecalentado de manera que la velocidad superficial del gas en el intercambiador 3002 sea de 3 a 6 veces la velocidad mínima de fluidización u_{mf} de la arena. En las condiciones de
 20 este ejemplo, la velocidad mínima de fluidización de las partículas de arena u_{mf} es igual a 0,06 m/s, es decir una velocidad de fluidización en el lecho de 0,24 m/s. Esto crea unas condiciones de fluidización en lecho denso favorables para el intercambio térmico.

25 El intercambiador de calor tiene una altura de 2 metros. Las variaciones del nivel del lecho fluidizado en el intercambiador de calor expuestas anteriormente se refieren a una variación con respecto al nivel inferior del lecho, es decir, al nivel mínimo que permite asegurar una circulación satisfactoria del sólido a través del equipo y su fluidización.

30 La tabla 1 siguiente indica la fracción sumergida (en contacto con el lecho fluidizado) de la superficie total de intercambio de calor (haces de tubos) en función de la pérdida de carga aplicada por los medios de aplicación controlados por una pérdida de carga 3003.

Tabla 1

Pérdida de carga aplicada sobre la salida del gas ΔPv	Variación del nivel del lecho en el intercambiador	Superficie de intercambio de calor sumergida	Intercambio de calor	Nivel del lecho_ Alt. depósito
(x 0,1 KPa)	(m)	(% de la superficie total)	(% Q_max)	(m)
0	2,0	100 %	100 %	8
50	1,6	81 %	81 %	6
100	1,2	62 %	62 %	5
150	0,8	42 %	42 %	3
200	0,5	23 %	23 %	2
260	0,0	0 %	0 %	0

- 35 El dispositivo de control del intercambio de calor ilustrado permite así modular el intercambio de calor entre un 0 y un 100 % entre un lecho de sólido y un fluido portador de calor sin modificar el flujo de sólido o de fluido portador de calor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de combustión de una carga de hidrocarburos (13) por óxido-reducción en bucle químico en el que una masa activa óxido-reductora en forma de partículas circula entre una zona de oxidación (200) y una zona de reducción (210) para formar un circuito, en el que:
- se efectúa la combustión de dicha carga de hidrocarburos (13) mediante puesta en contacto con las partículas de la masa activa óxido-reductora en la zona de reducción (210);
 - se oxidan las partículas de la masa activa óxido-reductora procedentes de la zona de reducción (210) mediante puesta en contacto con un flujo de gas oxidante (11) en la zona de oxidación (200);
 - se envían las partículas a al menos un intercambiador de calor (E1, E2, 3002, 4002, 5002, 6002), situado sobre una línea de transporte de las partículas (15, 16, 17, 18) entre la zona de reducción (210) y la zona de oxidación (200), y se envía un gas de fluidización (311, 411, 511, 611) a dicho intercambiador para generar un lecho fluidizado denso que comprende las partículas de la masa activa, comprendiendo dicho intercambiador de calor una superficie de intercambio de calor (4020, 5020, 6020) en contacto con el lecho fluidizado;
- caracterizado por que se controla la recuperación de calor en dicho al menos un intercambiador de calor (E1, E2, 3002, 4002, 5002, 6002) variando el nivel del lecho fluidizado por aplicación controlada de una pérdida de carga sobre una salida del gas fluidización (3013, 4013, 5013, 6013) situada en una parte superior del intercambiador de calor, estando compensada la pérdida de carga aplicada con la variación del nivel de un lecho de partículas de la masa activa en una zona de depósito (3001, 4001, 5001, 6001) situada sobre el circuito de las partículas en el bucle químico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:
- se envían las partículas de la masa activa a la zona de depósito (5001) situada aguas arriba del intercambiador de calor (5002), estando comprendidos dicha zona de depósito y dicho intercambiador de calor en un recinto único (5010) provisto de una pared (5015) que separa verticalmente el recinto en una primera parte que forma la zona de depósito (5001) y una segunda parte que forma el intercambiador de calor (5002),
 - se compensa la pérdida de carga aplicada en el intercambiador de calor (5002) con una variación del nivel del lecho de partículas, preferentemente fluidizado, en la zona de depósito (5001) que comunica con el lecho fluidizado del intercambiador de calor por un paso (5012) en la pared (5015) del recinto (5010).
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se envían las partículas de la masa activa al intercambiador de calor (4002, 6002) por un brazo de entrada del intercambiador de calor, formando dicho brazo de entrada la zona de depósito (4001, 6001).
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que se evacuan las partículas de la masa activa del intercambiador de calor (6002) por un conducto (6014) situado en la parte inferior del intercambiador de calor, teniendo dicho conducto (6014) forma de sifón.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se controla la apertura de una válvula mecánica situada sobre la salida del gas fluidización del intercambiador de calor para la aplicación controlada de la pérdida de carga.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se controla la temperatura de los medios de aplicación controlada de una pérdida de carga (3003, 4003, 5003, 6003) dispuestos sobre la salida del gas de fluidización (3013, 4013, 5013, 6013) en el exterior de dicho intercambiador de calor (E1, E2, 3002, 4002, 5002, 6002).
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que se enfrían dichos medios de aplicación controlada de una pérdida de carga (3003, 4003, 5003, 6003) mediante la puesta en contacto con un circuito de circulación de un líquido de refrigeración.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que se efectúa el intercambio de calor sobre una línea de transporte (17, 18) que envía las partículas de la masa activa de la zona de reducción (210) hacia la zona de oxidación (200).
9. Unidad para efectuar la combustión de una carga de hidrocarburos (13) por óxido-reducción en bucle químico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:
- una zona de reducción (210) para la combustión de la carga de hidrocarburos en contacto con una masa activa en forma de partículas;
 - una zona de oxidación (200) para la oxidación de las partículas de la masa activa procedentes de la zona de reducción en contacto con un flujo de gas oxidante (11);
 - al menos una línea de transporte de las partículas de la masa activa (15, 16, 17, 18) entre la zona de reducción

y la zona de oxidación;

- un dispositivo de control del intercambio de calor (3000, 4000, 5000, 6000) que comprende un intercambiador de calor (3002, 4002, 5002, 6002) situado sobre al menos una línea de transporte, comprendiendo el intercambiador de calor (3002, 4002, 5002, 6002):

- 5 una entrada para un flujo entrante de partículas de la masa activa (3012, 4012, 5012, 6012);
 medios de inyección de un gas fluidización (311, 411, 511, 611) para formar un lecho fluidizado denso de partículas de la masa activa;
 10 una salida del gas de fluidización saliente (3013, 4013, 5013, 6013) situada en una parte superior del intercambiador de calor;
 una salida (3014, 4014, 5014, 6014) para un flujo saliente de partículas de la masa activa (303, 403, 503, 603);
 una superficie de intercambio de calor (4020, 5020, 6020) en contacto con el lecho fluidizado denso de partículas;

- caracterizada por que

dicha salida del gas de fluidización saliente (3013, 4013, 5013, 6013) comprende medios de aplicación controlada de una pérdida de carga (3003, 4003, 5003, 6003);

- por que la salida (3014, 4014, 5014, 6014) para el flujo saliente de partículas de la masa activa (303, 403, 503, 603) está situada en una parte inferior del intercambiador de calor;

- y por que el dispositivo de control del intercambio de calor (3000, 4000, 5000, 6000) comprende además una zona de depósito (3001, 4001, 5001, 6001) para compensar la pérdida de carga aplicada sobre la salida del gas de fluidización del intercambiador de calor, estando situada dicha zona de depósito sobre el circuito de las partículas del bucle químico formado entre la zona de reducción (210) y la zona de oxidación (200).

10. Unidad de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el intercambiador de calor (5002) y la zona de depósito (5001) están formados por un recinto único (5010) provisto de una pared (5015) que separa verticalmente dicho recinto en una primera parte que constituye la zona de depósito (5001) aguas arriba de una segunda parte que constituye el intercambiador de calor (5002), comprendiendo la zona de depósito preferentemente medios de inyección de un gas de fluidización, comprendiendo dicha pared un paso (5012) para el lecho de partículas de la masa activa de la zona de depósito hacia el intercambiador de calor, efectuando la entrada de las partículas por un conducto (5016) dispuesto en la parte superior de la zona de depósito.

11. Unidad de acuerdo con la reivindicación 9, en la que la entrada de las partículas de la masa activa en el intercambiador de calor (4002, 6002) se efectúa por un brazo de entrada del intercambiador de calor, formando dicho brazo de entrada la zona de depósito (4001, 6001).

12. Unidad de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, en la que la salida para el flujo de partículas que salen del intercambiador de calor (6002) se efectúa por un conducto (6014) situado en la parte inferior del intercambiador de calor (6002), teniendo dicho conducto (6014) forma de sifón.

13. Unidad de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12, en la que la aplicación de una pérdida de carga se efectúa mediante una válvula mecánica situada sobre la salida del gas fluidización (3013, 4013, 5013, 6013) del intercambiador de calor (3002, 4002, 5002, 6002).

14. Unidad de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 13, en la que se disponen los medios de aplicación controlada de una pérdida de carga (3003, 4003, 5003, 6003) sobre la salida del gas de fluidización (3013, 4013, 5013, 6013) en el exterior de dicho intercambiador de calor (3002, 4002, 5002, 6002).

15. Unidad de acuerdo con la reivindicación 14, en la que la unidad comprende medios de refrigeración de dichos medios de aplicación controlada de una pérdida de carga (3003, 4003, 5003, 6003), preferentemente un circuito de circulación de un líquido de refrigeración dispuesto en contacto con dichos medios de aplicación controlada de la pérdida de carga (3003, 4003, 5003, 6003).

16. Unidad de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 15, que comprende:

- una primera línea de transporte de las partículas (17, 18) para enviar las partículas de la masa activa procedentes de la zona de reducción (210) hacia la zona de oxidación (200); y

- una segunda línea de transporte de las partículas (15, 16) para enviar las partículas de la masa activa procedentes de la zona de reducción (200) hacia la zona de oxidación (210);

y en la que el intercambiador de calor (E1) está situado sobre al menos la primera línea de transporte de las partículas (17, 18).

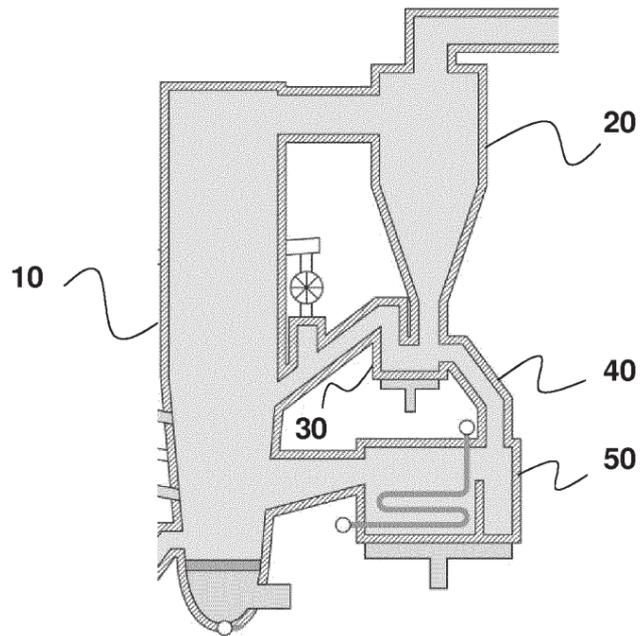


FIG. 1
TÉCNICA ANTERIOR

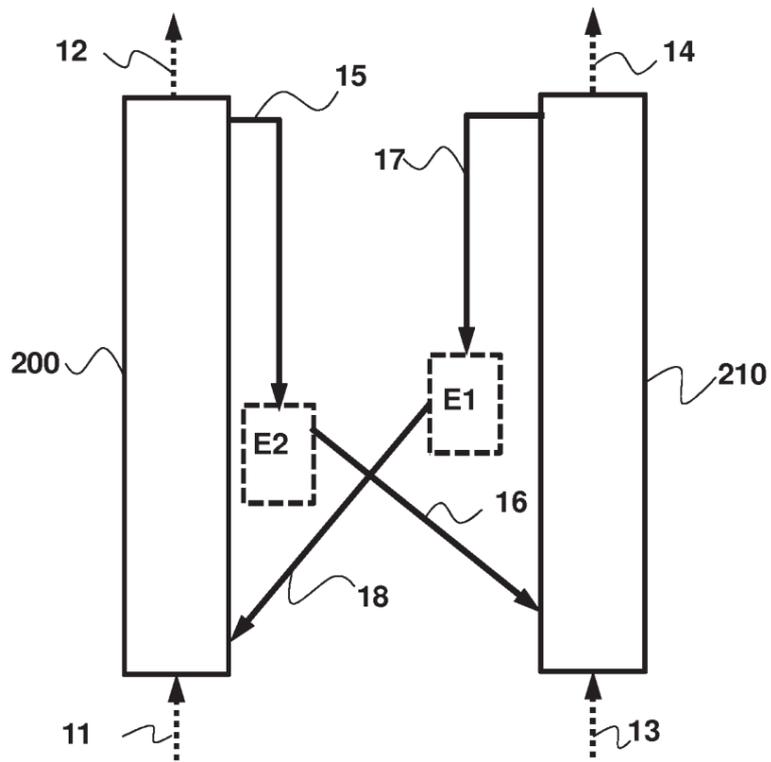


FIG. 2

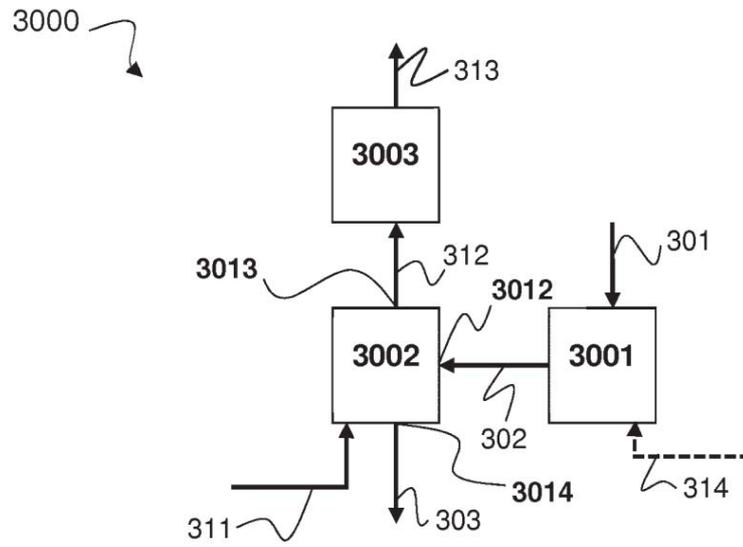


FIG. 3

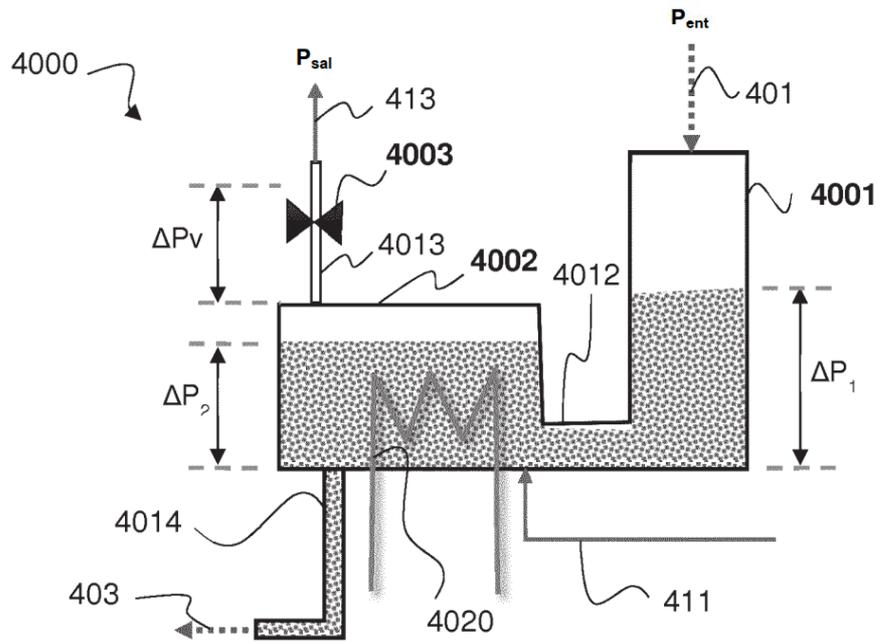


FIG. 4

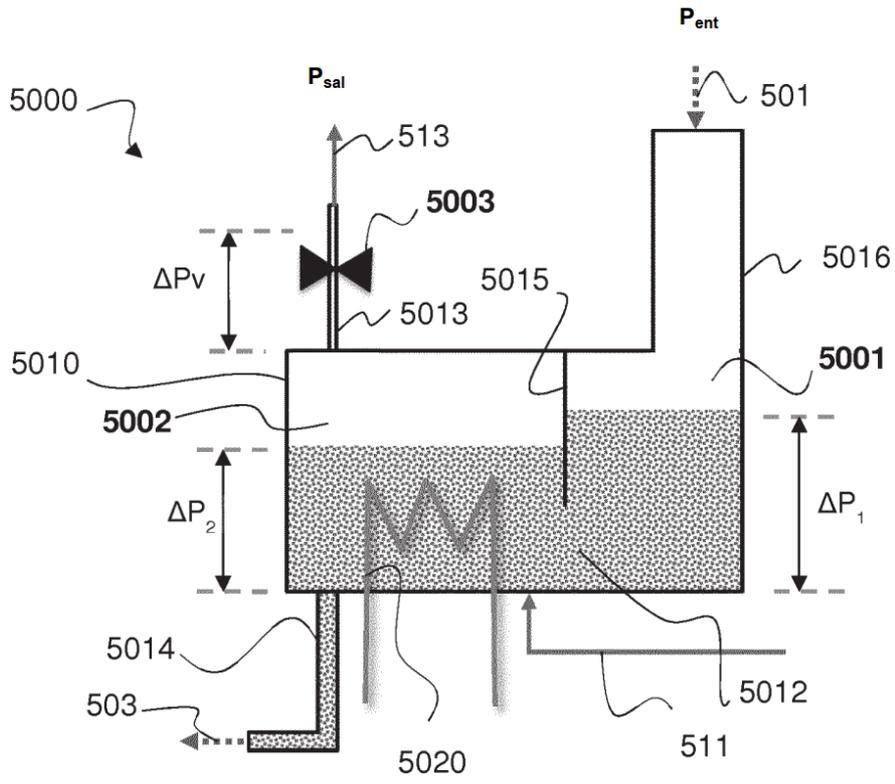


FIG. 5

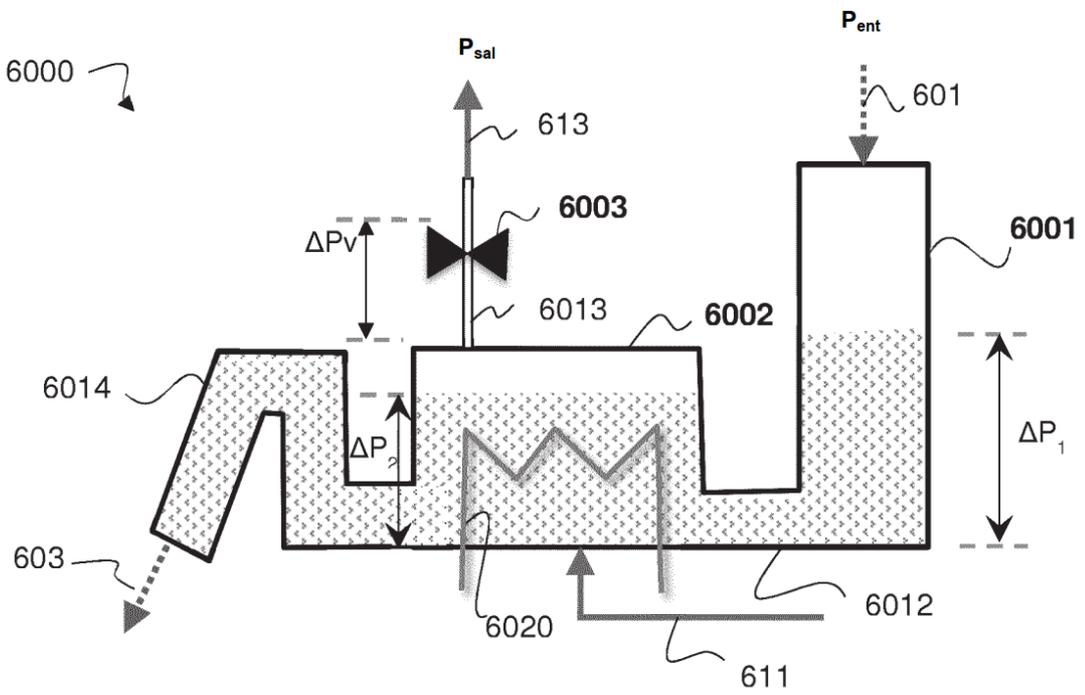


FIG. 6