

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 003 307**

51 Int. Cl.:

C01B 3/34 (2006.01)

C10G 9/24 (2006.01)

C10G 9/36 (2006.01)

B01J 8/18 (2006.01)

B01J 8/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2020** **E 20315364 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2024** **EP 3945066**

54 Título: **Proceso para llevar a cabo una reacción de craqueo con vapor en un reactor de lecho fluidizado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2025

73 Titular/es:

TOTALENERGIES ONETECH (100.00%)
La Défense 6, 2 Place Jean Millier
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:

VERYASOV, GLEB;
NESTERENKO, NIKOLAI y
VERMEIREN, WALTER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 003 307 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 para llevar a cabo una reacción de craqueo con vapor en un reactor de lecho fluidizado

Campo de la descripción

La presente descripción se refiere a un proceso para realizar una reacción de craqueo con vapor en un reactor de lecho fluidizado en donde la reacción se realiza sin la necesidad de un dispositivo de calentamiento externo en dicho reactor de lecho fluidizado. La presente descripción tiene como objetivo contribuir a la sustitución del uso de dispositivos de calentamiento de combustibles basados en carbono fósil. La presente descripción se refiere a la electrificación de la industria química.

Antecedentes

El cambio climático y la transición energética en curso hacen obligatorio reemplazar los combustibles fósiles basados en carbono en la producción química y los procesos reciclados a una fuente de energía descarbonizada más respetuosa con el medio ambiente. La transformación de gas natural en productos químicos valiosos requiere una temperatura elevada, a menudo superior a 800°C e incluso hasta 1000°C y a menudo son endotérmicos. La energía necesaria es, por lo tanto, alta y a menudo no respetuosa con el medio ambiente, como se demuestra por el uso común de reactores calentados por combustión. Se han realizado varios estudios para reducir la carga impuesta por estas condiciones de reacción (duras).

El estudio de Asensio J. M. et al., titulado "*Hydrodeoxygenation using magnetic induction: high-temperature heterogeneous catalysis in solution*" (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 1-6) describe el uso de nanopartículas magnéticas como agentes de calentamiento para mejorar la eficiencia energética de las reacciones realizadas a alta temperatura, ya que el calor puede transferirse directa y homogéneamente al medio sin necesidad de calentar las paredes del reactor. Esto se aplicó en la hidredesoxigenación de cetonas. Sin embargo, en tal sistema, se alcanzaron temperaturas relativamente bajas de hasta 280°C y la reacción es exotérmica.

En el estudio de Wismann S.T. et al., titulado "*Electrified methane reforming: A compact approach to greener industrial hydrogen production*" (*Science*, **2019**, 364, 756-759), se reemplazó un reactor de combustión convencional por un reactor calentado por resistencia eléctrica. Se usó un reactor a escala de laboratorio basado en un tubo de aleación de FeCrAl que tenía un diámetro de 6 mm y revestido con un revestimiento impregnado con níquel de 130 µm para llevar a cabo el reformado de metano con vapor. Como la fuente de calor y la pared del tubo son una, es posible minimizar la pérdida de calor y luego hacer más eficiente y más económico el proceso de reformado de metano con vapor. Se alcanzaron temperaturas con un máximo de 800°C con este tipo de reactor.

En el estudio de Malerød-Fjeld H. et al., titulado "*Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss*" (*Nat. Energy*, **2017**, 2, 923-931), como electrolito se utiliza un tubo cerámico, que tiene un diámetro exterior de 1 cm y está hecho de un derivado de perovskita. Aplicando una tensión y, por lo tanto, una corriente a través del electrolito, el hidrógeno puede extraerse selectivamente del metano y el vapor. El derivado de perovskita se complementa con nanopartículas de níquel para proporcionar el catalizador necesario para la reacción.

En el estudio de Varsano F. et al., titulado "*Dry reforming of methane powered by magnetic induction*" (*Int. J. of Hydrogen Energy*, **2019**, 44, 21037-21044), se utilizó el calentamiento por inducción electromagnética de procesos heterogéneos catalíticos), y se ha demostrado que aporta varias ventajas en términos de intensificación del proceso, eficiencia energética, simplificación de la configuración del reactor y problemas de seguridad procedentes del uso de radiofrecuencia. Se pueden alcanzar temperaturas que oscilan entre 850°C y 900°C en reactores que tienen 1 cm de diámetro interno usando gránulos de Ni₆₀Co₆₀ como mediadores del calor en un reactor de lecho fijo de flujo continuo.

El documento US 2.982.622 describe un método para producir hidrógeno y coque de alta calidad que comprende hacer pasar partículas sólidas inertes como una masa relativamente densa hacia abajo a través de una zona de reacción alargada, aplicar una tensión eléctrica de 0,1 a 1000 voltios por pulgada (1 pulg. = 2,54 cm) a través de al menos una parte de dicha masa de sólidos en dicha zona de reacción, siendo suficiente dicha tensión para elevar la temperatura de dichos sólidos a 982°C (1800°F) a 1.649°C (3000°F) debido a su resistencia al flujo de electricidad sin provocar descargas sustanciales de chispas eléctricas a través de dicha masa de sólidos, retirar hacia abajo los sólidos así calentados de dicha zona de reacción, precalentar una alimentación hidrocarbonada por intercambio de calor con dichos sólidos retirados e introducir dicha alimentación precalentada en y hacia arriba a través de dicha zona de reacción en forma de una corriente gaseosa que se mueve hacia arriba, contactando dicha alimentación con dichos sólidos calentados y siendo convertida en vapores ligeros que incluyen una parte sustancial de hidrógeno y carbono que se deposita sobre dichos sólidos, intercambiar calor los vapores calientes retirados de dicha zona de reacción con sólidos inertes en una zona de calentamiento, hacer circular al menos una parte de los sólidos retirados de la zona de reacción y previamente intercambiados térmicamente con dicha alimentación a dicha zona de calentamiento, hacer pasar los sólidos de dicha zona de calentamiento a dicha zona de reacción como alimentación de sólidos a la misma, y recuperar al menos una parte de los sólidos retirados de la zona de reacción como producto y recuperar gas hidrógeno y vapores ligeros de la parte superior de dicha zona de reacción.

El documento US3259565 describe un proceso para convertir hidrocarburos para producir hidrocarburos de punto de ebullición más bajo y partículas sólidas de coque de un tamaño mayor que el tamaño fluidizable que comprende hacer pasar aglomerados de coque hacia abajo a través de un lecho fluidizado caliente de partículas de coque, introducir alimentación de aceite hidrocarbonado en dicho lecho fluidizado para craquear el aceite hidrocarbonado, hacer pasar productos en estado vapor craqueados por arriba, retirar aglomerados de coque de dicho lecho fluidizado y hacerlos pasar hacia abajo a través de una zona de intercambiador de calor en contacto a contracorriente con dichos productos en estado vapor craqueados extraídos para enfriar dichos productos en estado vapor craqueados y calentar dichos aglomerados de coque mientras se condensan y depositan hidrocarburos de punto de ebullición más alto de dichos productos en estado vapor craqueados en dichos aglomerados de coque, retirar productos en estado vapor craqueados resultantes como producto, recircular los aglomerados de coque así tratados varias veces a través de dicha zona de intercambio de calor para depositar hidrocarburos y a través de dicho lecho de coque fluidizado caliente para coquizar los hidrocarburos de punto de ebullición alto depositados y aumentar el tamaño de los aglomerados de coque, retirar aglomerados de coque de tamaño aumentado como producto del sistema. Estos ejemplos muestran que existe progreso en el campo de la transformación de fuentes fósiles en productos químicos valiosos con la perspectiva de disminuir el impacto sobre el clima. Sin embargo, este progreso no se ha desarrollado a gran escala, ya que está más bien limitado al entorno de laboratorio.

En lo que respecta a esta cuestión, el proceso de Shawinigan, descrito en el documento CA 573348 se refiere a un proceso para preparar ácido cianhídrico a partir de amoníaco usando en un reactor de lecho fluidizado hecho de vidrio de sílice resistente a altas temperaturas y que comprende partículas de carbono conductoras, tales como coque y/o coque de petróleo. El principio reside en que la electricidad se utiliza para calentar las partículas de carbono conductoras que pueden mantener el lecho fluidizado a una temperatura suficiente para transformar el amoníaco en ácido cianhídrico, que luego se recupera del gas saliente que sale del lecho fluidizado. El diámetro interno del tubo del reactor era de 3,4 cm. Se puede alcanzar una temperatura que varía entre 1300°C y 1600°C, suficiente para realizar la reacción requerida, usando tales partículas de carbono conductoras.

La descripción del documento US 2017/0158516 describe un reactor de lecho fluidizado hecho de carburo de silicio para preparar silicio policristalino granular a nivel industrial. El calentamiento del reactor de lecho fluidizado se efectúa con ayuda de un dispositivo de calentamiento, que está dispuesto en una camisa intermedia entre la pared exterior del tubo del reactor y la pared interior de la vasija del reactor. Dicha camisa intermedia comprende un material aislante y se llena o se enjuaga con un gas inerte. Se encontró que el uso de carburo de silicio sinterizado (SiSiC) que tiene un contenido de SiC del 98% en peso como elemento principal del tubo del reactor con un revestimiento de SiC de alta pureza depositado por deposición química en fase de vapor permitió alcanzar una temperatura alta de hasta 1200°C sin que el tubo se corroiera. Se ha encontrado también que el uso de carburo de silicio siliconado (SiSiC) como elemento principal del tubo del reactor sin ningún tratamiento superficial, tal como la deposición de una capa de revestimiento, conduce a que el tubo se corra.

El documento GB1262166A describe el craqueo de hidrocarburos pesados en un lecho fluidizado en presencia de vapor, en donde el calor puede proporcionarse mediante varillas de resistencia calentadas eléctricamente.

Por otro lado, la descripción de Goldberger W.M. et al., titulado "*The electrothermal fluidized bed*" (Chem. Eng. Progress, **1965**, 61 (2), 63-67, se refiere a un reactor de lecho fluidizado hecho de grafito y susceptible de realizar una reacción tal como el hidrocrackeo de hidrocarburos, la pirólisis de compuestos orgánicos, la producción de fósforo elemental o la cloración de óxido de zirconio. Parece posible operar a temperaturas de hasta aproximadamente 4400°C. Sin embargo, no es seguro que, en la perspectiva a largo plazo, el material de grafito utilizado para diseñar el reactor de lecho fluidizado pueda resistir tales condiciones de reacción duras. En efecto, en el estudio de Uda T. et al., titulado "*Experiments on high temperature graphite and steam reactions under loss of coolant accident conditions*", (Fusion Engineering and Design, **1995**, 29, 238-246), se ha demostrado que el grafito se corroe en condiciones que implican vapor y temperatura elevada, por ejemplo, entre 1000°C y 1600°C. Además, como se muestra en el estudio de Qiao M-X. et al., titulado "*Corrosion of graphite electrode in electrochemical advanced oxidation processes: degradation protocol and environmental application*", (Chem. Eng. J., **2018**, 344, 410-418), el grafito es susceptible de reacción de oxidación del carbono, lo que afecta en su actividad como electrodo al restringir notablemente la tensión que se le puede aplicar.

La presente descripción tiene como objetivo proporcionar una solución a gran escala a uno o más de los problemas encontrados en la técnica anterior que es adecuada para su aplicación en la industria, tal como la industria química. La presente descripción tiene como objetivo contribuir a la sustitución del uso de dispositivos de calentamiento de combustibles basados en carbono fósil en reactores de lecho fluidizado. La presente invención proporciona una solución para llevar a cabo el craqueo endotérmico con vapor de hidrocarburos en hidrógeno, etileno, propileno, butadieno y compuestos aromáticos de un solo anillo.

Compendio de la descripción

Según un primer aspecto, la invención proporciona un proceso para realizar una reacción de craqueo con vapor de hidrocarburos que tienen al menos dos carbonos, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

a) proporcionar al menos un reactor de lecho fluidizado que comprende al menos dos electrodos y un lecho que comprende partículas;

b) poner las partículas del lecho en un estado fluidizado haciendo pasar hacia arriba a través de dicho lecho una corriente de fluido, para obtener un lecho fluidizado;

5 c) calentar el lecho fluidizado a una temperatura que varía de 500°C a 1200°C para realizar la reacción de craqueo con vapor de una materia prima de hidrocarburos; y

d) opcionalmente, recuperar los productos de craqueo de la reacción;

10 el proceso es notable porque al menos el 10% en peso de las partículas basado en el peso total de las partículas del lecho son partículas eléctricamente conductoras y tienen una resistividad que varía de 0,001 ohmios.cm a 500 ohmios.cm a 800°C y porque la etapa c) de calentamiento del lecho fluidizado se realiza haciendo pasar una corriente eléctrica a través del lecho fluidizado; y porque las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una o más resistencias no metálicas seleccionadas de carburo de silicio, disiliciuro de molibdeno o una mezcla de los mismos.

15 Sorprendentemente, se ha encontrado que el uso de partículas eléctricamente conductoras, tales como carburo de silicio, óxidos mixtos y/o sulfuros mixtos, siendo dichos óxidos mixtos y/o dichos sulfuros mixtos conductores iónicos o mixtos, en concreto, dopados con uno o más cationes de valencia inferior, en uno o más reactores de lecho fluidizado que están electrificados, permite mantener una temperatura suficiente para llevar a cabo una reacción de craqueo con vapor de hidrocarburos que requieren condiciones de alta temperatura tales como una reacción de temperatura que varía de 500°C a 1200°C sin la necesidad de ningún dispositivo de calentamiento externo. El uso de al menos un 10%
20 en peso de partículas eléctricamente conductoras dentro de las partículas del lecho permite minimizar la pérdida de calor cuando se aplica una tensión. Gracias al efecto Joule, la mayoría, si no la totalidad, de la energía eléctrica se transforma en calor que se usa para el calentamiento del medio de reactor.

En una realización preferida, la tasa volumétrica de generación de calor es mayor que 0,1 MW/m³ de lecho fluidizado, más preferiblemente superior a 1 MW/m³, en particular, superior a 3 MW/m³.

25 En una realización preferida, el al menos un reactor de lecho fluidizado comprende un recipiente y está desprovisto de medios de calentamiento situados alrededor o dentro del recipiente.

Por ejemplo, el contenido de partículas eléctricamente conductoras varía de 10% en peso a 100% en peso basado en el peso total de las partículas del lecho; preferiblemente, de 15% en peso a 95% en peso, más preferiblemente de 20% en peso a 90% en peso, incluso más preferiblemente de 25% en peso a 80% en peso y, lo más preferiblemente,
30 de 30% en peso a 75% en peso.

Por ejemplo, el contenido de partículas eléctricamente conductoras basado en el peso total del lecho es al menos 12% en peso basado en el peso total de las partículas del lecho; preferiblemente, al menos 15% en peso, más preferiblemente, al menos 20% en peso; incluso más preferiblemente al menos 25% en peso; y, lo más preferiblemente, al menos 30% en peso o al menos 40% en peso o al menos 50% en peso o al menos 60% en peso.

35 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras tienen una resistividad que varía de 0,005 a 400 ohmios.cm a 800°C, que preferiblemente varía de 0,01 a 300 ohmios.cm a 800°C; que más preferiblemente varía de 0,05 a 150 ohmios.cm a 800°C y que, lo más preferiblemente, varía de 0,1 a 100 ohmios.cm a 800°C.

Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras tienen una resistividad de al menos 0,005 ohmios.cm a 800°C; preferiblemente de al menos 0,01 ohmios.cm a 800°C, más preferiblemente de al menos 0,05 ohmios.cm a 800°C; incluso más preferiblemente de al menos 0,1 ohmios.cm a 800°C y, lo más preferiblemente, de al menos 0,5 ohmios.cm a 800°C.
40

Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras tienen una resistividad de como máximo 400 ohmios.cm a 800°C; preferiblemente de como máximo 300 ohmios.cm a 800°C, más preferiblemente de como máximo 200 ohmios.cm a 800°C; incluso más preferiblemente de como máximo 150 ohmios.cm a 800°C y, lo más preferiblemente, de como máximo 100 ohmios.cm a 800°C.
45

La selección del contenido de partículas eléctricamente conductoras en función del peso total de las partículas del lecho y de las partículas eléctricamente conductoras de una resistividad dada influye en la temperatura alcanzada por el lecho fluidizado. Por lo tanto, en caso de que no se alcance la temperatura objetivo, el experto en la técnica puede aumentar la densidad del lecho de partículas, el contenido de partículas eléctricamente conductoras basado en el peso total de las partículas del lecho y/o seleccionar partículas eléctricamente conductoras con una resistividad más baja para aumentar el alcance de temperatura por el lecho fluidizado.
50

Por ejemplo, la densidad del lecho de partículas se expresa como la fracción de huecos. La fracción de huecos o porosidad del lecho es el volumen de huecos entre las partículas dividido por el volumen total del lecho. A la velocidad de fluidificación incipiente, la fracción de huecos está normalmente entre 0,4 y 0,5. La fracción de huecos puede

aumentar hasta 0,98 en lechos fluidizados rápidos con valores más bajos en el fondo de aproximadamente 0,5 y más altos que 0,9 en la parte superior del lecho. La fracción de huecos puede controlarse mediante la velocidad lineal del gas de fluidización y puede reducirse reciclando partículas sólidas que se recuperan en la parte superior y se envían de vuelta al fondo del lecho fluidizado, lo que compensa el arrastre de partículas sólidas fuera del lecho.

- 5 La fracción de huecos VF se define como la fracción de volumen de huecos en un lecho de partículas y se determina según la siguiente ecuación:

$$VF = \frac{V_t - V_p}{V_t} \quad (1)$$

en donde V_t es el volumen total del lecho y se determina por

$$V_t = AH \quad (2)$$

- 10 en donde A es el área de la sección transversal del lecho fluidizado y H es la altura del lecho fluidizado; y
en donde V_p es el volumen total de partículas dentro del lecho fluidizado.

Por ejemplo, la fracción de huecos del lecho varía de 0,5 a 0,8; preferiblemente varía de 0,5 a 0,7, más preferiblemente de 0,5 a 0,6. Para aumentar la densidad del lecho de partículas, la fracción de huecos debe reducirse.

- 15 Por ejemplo, las partículas del lecho tienen un tamaño promedio de partícula que varía de 5 a 300 μm como se determina por tamizado según la norma ASTM D4513-11, que preferiblemente varía de 10 a 200 μm y que más preferiblemente varía de 20 a 200 μm o de 30 a 150 μm .

Se prefiere la determinación por tamizado según la norma ASTM D4513-11. En caso de que las partículas tengan un tamaño promedio inferior a 20 μm , la determinación del tamaño promedio también se puede realizar mediante dispersión de luz láser según la norma ASTM D4464-15.

- 20 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho tienen un tamaño promedio de partícula que varía de 5 a 300 μm como se determina por tamizado según la norma ASTM D4513-11, que preferiblemente varía de 10 a 200 μm y que más preferiblemente varía de 30 a 150 μm .

Las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una o más resistencias no metálicas seleccionadas de carburo de silicio, disiliciuro de molibdeno o una mezcla de los mismos.

- 25 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden una resistencia no metálica que es carburo de silicio.

Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una mezcla de una resistencia no metálica que es carburo de silicio y partículas eléctricamente conductoras diferentes del carburo de silicio. La presencia de partículas eléctricamente conductoras diferentes del carburo de silicio en el lecho es opcional. Puede estar presente como material de partida para calentar el lecho, ya que se encontró que la resistividad del carburo de silicio a temperatura ambiente es demasiado alta para iniciar el calentamiento del lecho. Alternativamente a la presencia de partículas eléctricamente conductoras diferentes del carburo de silicio, es posible proporcionar calor al reactor durante un tiempo definido para iniciar la reacción.

- 30
35 Por ejemplo, el carburo de silicio se selecciona de carburo de silicio sinterizado, carburo de silicio unido a nitruro, carburo de silicio recristalizado, carburo de silicio unido por reacción y cualquier mezcla de los mismos. El tipo de material de carburo de silicio se selecciona según la potencia de calentamiento requerida necesaria para suministrar el calor de reacción del craqueo con vapor.

- 40 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una mezcla de una resistencia no metálica que es carburo de silicio y partículas eléctricamente conductoras diferentes del carburo de silicio y las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden de 10% en peso a 99% en peso de carburo de silicio basado en el peso total de la eléctricamente conductora del lecho; preferiblemente, de 15% en peso a 95% en peso, más preferiblemente de 20% en peso a 90% en peso, incluso más preferiblemente de 25% en peso a 80% en peso y, lo más preferiblemente, de 30% en peso a 75% en peso.

- 45 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una mezcla de una resistencia no metálica que es carburo de silicio y partículas eléctricamente conductoras diferentes del carburo de silicio y dichas partículas eléctricamente conductoras diferentes del carburo de silicio son una o más partículas que contienen carbono y/o uno o más óxidos mixtos que están dopados con uno o más cationes de valencia inferior y/o uno o más sulfuros mixtos que están dopados con uno o más cationes de valencia inferior; con preferencia, las partículas que contienen carbono se seleccionan de grafito, negro de carbono, coque, coque de petróleo y/o cualquier mezcla de los mismos.

Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden uno o más óxidos mixtos que son conductores iónicos, en concreto, que están dopados con uno o más cationes de valencia inferior; con preferencia, los óxidos mixtos se seleccionan de:

- 5 - uno o más óxidos que tienen una estructura cúbica de fluorita que está al menos parcialmente sustituida con uno o más cationes de valencia inferior, seleccionados preferiblemente de Sm, Gd, Y, Sc, Yb, Mg, Ca, La, Dy, Er, Eu; y/o
- uno o más ABO_3 -perovskitas con cationes trivalentes A y B, estando al menos parcialmente sustituidas en la posición A con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionadas de Ca, Sr o Mg, y que comprenden al menos uno de Ni, Ga, Co, Cr, Mn, Sc, Fe y/o una mezcla de los mismos en la posición B; y/o
- 10 - una o más ABO_3 -perovskitas con catión bivalente A y catión tetravalente B, estando al menos parcialmente sustituidas con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de magnesio (Mg), escandio (Sc), itrio (Y), neodimio (Nd) o iterbio (Yb) en la posición B o con una mezcla de diferentes elementos B en la posición B; y/o.
- 15 - uno o más $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ -pirocloros con catión trivalente A y catión tetravalente B que están al menos parcialmente sustituidas en la posición A con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de Ca o Mg, y que comprenden al menos uno de Sn, Zr y Ti en la posición B.

Ejemplos de uno o más sulfuros mixtos son

- 20 - uno o más sulfuros que tienen una estructura cúbica de fluorita que está al menos parcialmente sustituida con uno o más cationes de valencia inferior, seleccionados preferiblemente de Sm, Gd, Y, Sc, Yb, Mg, Ca, La, Dy, Er, Eu; y/o
- una o más estructuras ABS_3 con cationes trivalentes A y B que están al menos parcialmente sustituidas en la posición A con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de Ca, Sr o Mg y que comprenden al menos uno de Ni, Ga, Co, Cr, Mn, Sc, Fe y/o una mezcla de los mismos en la posición B; y/o
- 25 - una o más estructuras ABS_3 con un catión bivalente A y un catión tetravalente B, que están al menos parcialmente sustituidas con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de Mg, Sc, Y, Nd o Yb en la posición B o con una mezcla de diferentes elementos B en la posición B; y/o
- una o más estructuras $\text{A}_2\text{B}_2\text{S}_7$ con catión trivalente A y catión tetravalente B, que están al menos parcialmente sustituidas en la posición A con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de Ca o Mg, y que comprenden al menos uno de Sn, Zr y Ti en la posición B.

30 Con preferencia, el grado de sustitución en el uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior y que tienen una estructura de fluorita cúbica está entre 1 y 15% en átomos basado en el número total de átomos presentes en el uno o más óxidos que tienen una estructura de fluorita cúbica, preferiblemente entre 3 y 12% en átomos, más preferiblemente entre 5 y 10% en átomos.

35 Con preferencia, el grado de sustitución en el uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior está entre 1 y 50% en átomos basado en el número total de átomos presentes en la una o más ABO_3 -perovskitas con cationes trivalentes A y B, en la una o más ABO_3 -perovskitas con catión bivalente A y catión tetravalente B o en uno o más $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ -pirocloros con catión trivalente A y catión tetravalente B respectivamente, preferiblemente entre 3 y 20% en átomos, más preferiblemente entre 5 y 15% en átomos.

40 Con preferencia, el grado de sustitución en el uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior y que tienen una estructura de fluorita cúbica está entre 1 y 15% en átomos basado en el número total de átomos presentes en el uno o más óxidos que tienen una estructura de fluorita cúbica, preferiblemente entre 3 y 12% en átomos, más preferiblemente entre 5 y 10% en átomos.

45 Con preferencia, el grado de sustitución en el uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior está entre 1 y 50% en átomos basado en el número total de átomos presentes en la una o más estructuras ABS_3 con cationes trivalentes A y B, en la una o más estructuras ABS_3 con catión bivalente A y catión tetravalente B o en la una o más estructuras $\text{A}_2\text{B}_2\text{S}_7$ con catión trivalente A y catión tetravalente B respectivamente, preferiblemente entre 3 y 20% en átomos, más preferiblemente entre 5 y 15% en átomos.

Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una o más aleaciones metálicas; con preferencia, una o más aleaciones metálicas se seleccionan de Ni-Cr, Fe-Ni-Cr, Fe-Ni-Al o una mezcla de los mismos.

50 Con preferencia, cuando dicha aleación metálica comprende al menos cromo, el contenido de cromo es al menos 15% en moles del contenido molar total de dicha aleación metálica que comprende al menos cromo, más preferiblemente al menos 20% en moles, incluso más preferiblemente al menos 25% en moles, lo más preferiblemente al menos 30% en moles. Ventajosamente, el contenido de hierro en las aleaciones metálicas es como máximo 2,0% basado en el

contenido molar total de dicha aleación metálica, preferiblemente como máximo 1,5% en moles, más preferiblemente como máximo 1,0% en moles, incluso más preferiblemente como máximo 0,5% en moles.

5 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una mezcla de una resistencia no metálica que es carburo de silicio y una o más partículas que contienen carbono diferentes del carburo de silicio en donde las partículas que contienen carbono diferentes del carburo de silicio son o comprenden partículas de grafito; con preferencia, dichas partículas de grafito tienen un tamaño promedio de partícula que varía de 5 a 300 μm como se determina por tamizado según la norma ASTM D4513-11, con mayor preferencia que varía de 10 a 200 μm y con la máxima preferencia que varía de 30 a 150 μm .

10 Por ejemplo, dicha reacción de craqueo con vapor se realiza a una temperatura que varía de 550°C a 1200°C, preferiblemente de 600°C a 1100°C, más preferiblemente de 650°C a 1050°C y, lo más preferiblemente, de 700°C a 1000°C.

Por ejemplo, dicha reacción de craqueo con vapor se realiza a una presión que varía entre 0,01 MPa y 1,0 MPa, preferiblemente entre 0,1 MPa y 0,5 MPa.

15 En una realización, dicho proceso comprende una etapa de precalentamiento con una corriente gaseosa de dicho reactor de lecho fluidizado antes de realizar dicha reacción de craqueo con vapor en el reactor de lecho fluidizado; con preferencia, dicha corriente gaseosa es una corriente de gas inerte y/o tiene una temperatura comprendida entre 500°C y 1200°C. Dicha realización es de interés cuando las partículas que contienen carbono del lecho y/o el material electrorresistivo tienen una resistividad demasiado alta a temperatura ambiente para iniciar el precalentamiento del lecho.

20 Por ejemplo, dicho craqueo con vapor de una corriente de hidrocarburos se realiza en presencia de una corriente de dilución y se realiza a una velocidad espacial horaria en peso de dicha corriente de reacción comprendida entre 0,1 h^{-1} y 100 h^{-1} preferiblemente comprendida entre 1,0 h^{-1} y 50 h^{-1} más preferiblemente comprendida entre 1,5 h^{-1} y 10 h^{-1} , incluso más preferiblemente comprendida entre 2,0 h^{-1} y 6,0 h^{-1} . La velocidad espacial horaria en peso se define como la razón del flujo másico de la corriente de reacción a la masa de material particulado sólido en el lecho fluidizado.

25 La materia prima de hidrocarburos para el presente proceso se selecciona de etano, gas licuado de petróleo, nafta, gasóleos y/o petróleo crudo completo.

Por ejemplo, la corriente de fluido proporcionada en la etapa b) comprende una materia prima de hidrocarburo.

30 El gas licuado del petróleo (GLP) comprende principalmente propano y butanos. La nafta o nafta de petróleo se define como la fracción de hidrocarburos del petróleo que tiene un punto de ebullición de 15°C hasta 200°C. Es una mezcla compleja de parafinas lineales y ramificadas (mono y multiramificadas), parafinas cíclicas y aromáticos que tienen números de carbonos que oscilan entre 5 y aproximadamente 11 átomos de carbono. La nafta ligera tiene un intervalo de ebullición de 15 a 90°C y comprende hidrocarburos C5 a C6, mientras que la nafta pesada tiene un intervalo de ebullición de 90 a 200°C y comprende hidrocarburos C7 a aproximadamente C11. Los gasóleos tienen un intervalo de ebullición de aproximadamente 200 a 350°C, y comprenden hidrocarburos C10 a C22, incluyendo parafinas esencialmente lineales y ramificadas, parafinas cíclicas y aromáticos (incluyendo mono-, nafto- y poli-aromáticos). Los gasóleos más pesados (como gasóleo atmosférico, gasóleo de vacío, residuos atmosféricos y residuos de vacío), que tienen intervalos de ebullición superiores a 300°C e hidrocarburos C20+, incluyendo parafinas esencialmente lineales y ramificadas, parafinas cíclicas y aromáticos (incluyendo mono-, nafto- y poli-aromáticos) están disponibles en unidades de destilación atmosférica o al vacío.

40 En particular, los productos de craqueo obtenidos en el presente proceso pueden incluir uno o más de etileno, propileno y benceno, y opcionalmente hidrógeno, tolueno, xilenos y 1,3-butadieno.

En una realización preferida, la temperatura de salida del reactor puede variar de 800 a 1200°C, preferiblemente de 820 a 1100°C, más preferiblemente de 830 a 950°C, más preferiblemente de 840°C a 900°C.

45 En una realización preferida, el tiempo de residencia de la materia prima de hidrocarburos en la sección de lecho fluidizado del reactor donde la temperatura está entre 500 y 1200°C, puede variar de 0,005 a 0,5 segundos, preferiblemente de 0,01 a 0,4 segundos.

50 En una realización preferida, la reacción de craqueo con vapor realizada sobre la materia prima de hidrocarburo se realiza en presencia de vapor de dilución en una razón de 0,1 a 1,0 kg de vapor por kg de materia prima de hidrocarburo, preferiblemente de 0,25 a 0,7 kg de vapor por kg de materia prima de hidrocarburo, más preferiblemente en una razón de 0,35 a 0,6 kg de vapor por kg de materia prima de hidrocarburo, para obtener productos de craqueo como se han definido anteriormente.

55 En una realización preferida, la presión de salida del reactor puede variar de 0,050 a 0,250 MPa, preferiblemente de 0,070 a 0,200 MPa, más preferiblemente puede ser de aproximadamente 0,15 MPa. Una presión de funcionamiento más baja da como resultado un rendimiento de olefinas más ligeras y una formación de coque reducida. La presión más baja posible se logra (i) manteniendo la presión de salida del reactor lo más cerca posible de la presión atmosférica

en la succión del compresor de gas craqueado (ii) reduciendo la presión parcial de los hidrocarburos por dilución con vapor (que tiene una influencia sustancial en la ralentización de la formación de coque).

El efluente de los hornos de pirólisis contiene materia prima sin reaccionar, olefinas deseadas (principalmente etileno y propileno), hidrógeno, metano, una mezcla de C4 (principalmente isobutileno y butadieno), gasolina de pirólisis (aromáticos en el intervalo de C6 a C8), etano, propano, diolefinas (acetileno, metilacetileno, propadieno) e hidrocarburos más pesados que hierven en el intervalo de temperatura del fueloil (fueloil de pirólisis). Este gas craqueado se apaga rápidamente a 330-520°C para detener las reacciones de pirólisis, minimizar reacciones consecutivas y recuperar el calor sensible en el gas generando vapor a alta presión en intercambiadores de calor de línea de transferencia (TLE) paralelos. En plantas basadas en materia prima gaseosa, la corriente de gas enfriada con TLE fluye hacia delante a una torre de enfriamiento directo con agua, donde el gas se enfría adicionalmente con agua fría recirculante. En plantas basadas en materia prima líquida, un pre-fraccionador precede a la torre de enfriamiento con agua para condensar y separar la fracción de fueloil del gas craqueado. En ambos tipos de plantas, las porciones principales del vapor de dilución y la gasolina pesada en el gas craqueado se condensan en la torre de enfriamiento con agua a 35-40°C. El gas de enfriamiento con agua se comprime posteriormente a aproximadamente 2,5 MPa-3,5 MPa en 4 o 5 etapas. Entre las etapas de compresión, se eliminan el agua condensada y la gasolina ligera, y el gas craqueado se lava con una solución cáustica o con una solución de amina regenerativa, seguido de una solución cáustica, para eliminar los gases ácidos (CO₂, H₂S y SO₂). El gas craqueado comprimido se seca con un desecante y se enfría con refrigerantes de propileno y etileno a temperaturas criogénicas para el fraccionamiento posterior del producto: desmetanización del extremo frontal, despropanización del extremo frontal o desetanización del extremo frontal.

Por ejemplo, la etapa de calentar el lecho fluidizado se realiza haciendo pasar una corriente eléctrica a una tensión de como máximo 300 V a través del lecho fluidizado, preferiblemente como máximo 200 V, más preferiblemente como máximo 150 V, incluso más preferiblemente como máximo 120 V, lo más preferiblemente como máximo 100 V, incluso lo más preferiblemente como máximo 90 V.

Por ejemplo, dicho proceso comprende una etapa de precalentamiento con una corriente gaseosa de dicho reactor de lecho fluidizado antes de realizar dicha reacción de craqueo con vapor en el reactor de lecho fluidizado; con preferencia, dicha corriente gaseosa es una corriente de gas inerte y/o tiene una temperatura comprendida entre 500°C y 1200°C.

Por ejemplo, en donde el al menos un reactor de lecho fluidizado proporcionado en la etapa a) comprende una zona de calentamiento y una zona de reacción y en donde la corriente de fluido proporcionada en la etapa b) se proporciona a la zona de calentamiento y comprende gases diluyentes, la etapa c) de calentamiento del lecho fluidizado a una temperatura que varía de 500°C a 1200°C para realizar la reacción de craqueo con vapor de una materia prima de hidrocarburo comprende las siguientes subetapas:

- calentar el lecho fluidizado a una temperatura que varía de 500°C a 1200°C haciendo pasar una corriente eléctrica a través de la zona de calentamiento del al menos un lecho fluidizado,
- transportar las partículas calentadas de la zona de calentamiento a la zona de reacción,
- en la zona de reacción, poner las partículas calentadas en estado fluidizado haciendo pasar hacia arriba a través de dicho lecho de la zona de reacción una corriente fluida que comprende una materia prima de hidrocarburo y gases diluyentes opcionales para obtener un lecho fluidizado y para llevar a cabo la reacción de craqueo con vapor sobre la materia prima de hidrocarburo,
- opcionalmente, recuperar las partículas de la zona de reacción y reciclarlas a la zona de calentamiento.

La etapa c) prevé que la reacción de craqueo con vapor se realice sobre una materia prima de hidrocarburos, lo que implica que se proporcione una materia prima de hidrocarburos.

Por ejemplo, en donde la zona de calentamiento y la zona de reacción se mezclan (es decir, la misma zona); la corriente de fluido proporcionada en la etapa b) comprende una materia prima de hidrocarburo.

Por ejemplo, en donde la zona de calentamiento y la zona de reacción son zonas separadas, la corriente de fluido proporcionada en la etapa b) a la zona de calentamiento está desprovista de una materia prima de hidrocarburo. Por ejemplo, en donde el proceso comprende proporcionar al menos un reactor de lecho fluidizado que es una zona de calentamiento y al menos un reactor de lecho fluidizado que es una zona de reacción, la corriente de fluido proporcionada en la etapa b) a la zona de calentamiento está desprovista de una materia prima de hidrocarburos y la corriente de fluido proporcionada en la etapa b) a la zona de reacción comprende una materia prima de hidrocarburos.

Se entiende que la materia prima de hidrocarburo se proporciona a la zona de reacción y que cuando la zona de calentamiento se separa de la zona de reacción, no se proporciona materia prima de hidrocarburo a la zona de calentamiento. Se entiende que además de la materia prima de hidrocarburo proporcionada a la zona de reacción, se puede proporcionar vapor a la zona de reacción para alcanzar la razón recomendada de vapor a hidrocarburo en la zona de reacción como se ha descrito anteriormente.

Según un segundo aspecto, la invención proporciona una instalación para realizar una reacción de craqueo con vapor, según el primer aspecto, dicha instalación comprende al menos un reactor de lecho fluidizado que comprende:

- al menos dos electrodos; con preferencia, un electrodo es un electrodo central sumergido o dos electrodos son electrodos sumergidos,
- 5 - una vasija del reactor;
- una o varias boquillas de fluido para la introducción de un gas de fluidización y/o de una materia prima de hidrocarburo en el interior de al menos un reactor de lecho fluidizado; y
- un lecho que comprende partículas;

10 la instalación es notable porque al menos el 10% en peso de las partículas del lecho basado en el peso total de la partícula del lecho son eléctricamente conductoras y tienen una resistividad que varía de 0,001 ohmios.cm a 500 ohmios.cm a una temperatura de 800°C; y porque las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una o más resistencias no metálicas seleccionadas de carburo de silicio, disiliciuro de molibdeno o una mezcla de los mismos.

15 Ventajosamente, al menos un reactor de lecho fluidizado está desprovisto de medios de calentamiento situados alrededor o dentro de la vasija del reactor. Por ejemplo, todos los reactores de lecho fluidizado están desprovistos de medios de calentamiento. Cuando se afirma que al menos uno de los reactores de lecho fluidizado está desprovisto de "medios de calentamiento", se refiere a medios de calentamiento "clásicos", tales como hornos, quemadores de gas, placas calientes y similares. No hay otros medios de calentamiento aparte de los al menos dos electrodos del propio reactor de lecho fluidizado.

20 Por ejemplo, el gas fluidizante es uno o más gases diluyentes.

Por ejemplo, la al menos una vasija del reactor tiene un diámetro interior de al menos 100 cm, preferiblemente al menos 200 cm, más preferiblemente al menos 300 cm.

25 Con preferencia, la vasija del reactor comprende la pared del reactor hecha de materiales que son materiales resistentes a la corrosión y ventajosamente dichos materiales de la pared del reactor comprenden níquel (Ni), cerámicos de SiAlON, zirconia estabilizada con itria (YSZ), zirconia policristalina tetragonal (TZP) y/o policristal de zirconia tetragonal (TPZ).

Con preferencia, uno de los electrodos es la vasija del reactor o el distribuidor de gas y/o dichos al menos dos electrodos están hechos de material de acero inoxidable o aleaciones de níquel-cromo o aleaciones de níquel-cromo-hierro.

30 Por ejemplo, el al menos un reactor de lecho fluidizado comprende una zona de calentamiento y una zona de reacción, una o más boquillas de fluido para proporcionar una materia prima de hidrocarburo a la zona de reacción, y medios opcionales para transportar las partículas del lecho desde la zona de reacción de vuelta a la zona de calentamiento.

35 Por ejemplo, la instalación comprende al menos dos reactores de lecho fluidizado conectados entre sí en donde al menos un reactor de dichos al menos dos reactores de lecho fluidizado es la zona de calentamiento y al menos otro reactor de dichos al menos dos reactores de lecho fluidizado es la zona de reacción. Con preferencia, la instalación comprende una o más boquillas de fluido dispuestas para inyectar una materia prima de hidrocarburo al menos a un reactor de lecho fluidizado que es la zona de reacción, medios para transportar las partículas del lecho desde la zona de calentamiento a la zona de reacción cuando sea necesario y medios opcionales para transportar las partículas desde la zona de reacción de vuelta a la zona de calentamiento. Esta configuración es notable porque un lecho de partículas dado es común a al menos dos reactores de lecho fluidizado.

40 Por ejemplo, el al menos un reactor de lecho fluidizado es un único reactor de lecho fluidizado en donde la zona de calentamiento es la parte inferior del reactor de lecho fluidizado mientras que la zona de reacción es la parte superior del reactor de lecho fluidizado. Con preferencia, la instalación comprende una o varias boquillas de fluido para inyectar una materia prima de hidrocarburo entre las dos zonas. El diámetro de la zona de calentamiento y la zona de reacción puede ser diferente para lograr condiciones óptimas para el calentamiento en la zona inferior y condiciones óptimas para la conversión de metano en la zona superior. Las partículas pueden moverse desde la zona de calentamiento a la zona de reacción por arrastre y al revés desde la zona de reacción de vuelta a la zona de calentamiento por gravedad. Opcionalmente, las partículas pueden recogerse de la zona de calentamiento superior y transferirse mediante una línea de transferencia separada de vuelta a la zona de calentamiento inferior.

50 Por ejemplo, el al menos un lecho fluidizado comprende al menos dos zonas laterales que son una zona exterior y una zona interior en donde la zona exterior está rodeando la zona interior, siendo la zona exterior la zona de calentamiento y siendo la zona interior la zona de reacción. En una configuración menos preferida, la zona exterior es la zona de reacción y la zona interior es la zona de calentamiento. Con preferencia, la instalación comprende una o varias boquillas de fluido para inyectar una materia prima de hidrocarburo en la zona de reacción.

Según un tercer aspecto, la invención proporciona el uso de un lecho que comprende partículas en al menos un reactor de lecho fluidizado para realizar un proceso de craqueo con vapor de hidrocarburos que tienen al menos dos carbonos según el primer aspecto, el uso es notable porque al menos el 10% en peso de las partículas del lecho basado en el peso total de las partículas del lecho son eléctricamente conductoras y tienen una resistividad que varía de 0,001 ohmios.cm a 500 ohmios.cm a una temperatura de 800°C; y porque las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una o más resistencias no metálicas seleccionadas de carburo de silicio, disiliciuro de molibdeno o una mezcla de los mismos.

Por ejemplo, el uso comprende calentar el lecho que comprende partículas a una temperatura que varía de 500°C a 1200°C en un primer reactor, transportar el lecho de partículas calentado desde el primer reactor a un segundo reactor y proporcionar una materia prima de hidrocarburos al segundo reactor; con preferencia, al menos el segundo reactor es un reactor de lecho fluidizado y/o al menos el segundo reactor está desprovisto de medios de calentamiento; más preferiblemente, el primer reactor y el segundo reactor son reactores de lecho fluidizado y/o el primer y el segundo reactor están desprovistos de medios de calentamiento. Por ejemplo, el segundo reactor está desprovisto de electrodos.

Según un cuarto aspecto, la invención proporciona el uso de una instalación que comprende al menos un reactor de lecho fluidizado para realizar una reacción de craqueo con vapor, notable porque la instalación es según el segundo aspecto. Preferiblemente, el uso de una instalación de al menos un reactor de lecho fluidizado para realizar una reacción de craqueo con vapor en un proceso según el primer aspecto.

Los rasgos, estructuras, características o realizaciones particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como resultará evidente para un experto en la técnica a partir de esta descripción, en una o más realizaciones.

Descripción de las figuras

- La Figura 1 ilustra una instalación según la técnica anterior.
- La Figura 2 ilustra una instalación según la descripción con un reactor en donde la zona de calentamiento y la zona de reacción son la misma.
- La Figura 3 ilustra una instalación según la descripción con un reactor en donde la zona de calentamiento y la zona de reacción están dispuestas una encima de la otra.
- La Figura 4 ilustra una instalación según la descripción con un reactor en donde la zona de calentamiento y la zona de reacción están dispuestas una lateral respecto a la otra.
- La Figura 5 ilustra una instalación según la descripción con dos reactores.

Descripción detallada

Para la descripción, se dan las siguientes definiciones:

Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" como se usan en la presente memoria son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", y son inclusivos o abiertos y no excluyen miembros, elementos o etapas del método adicionales no enumerados. Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" también incluyen el término "que consiste en".

La mención de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números enteros y, cuando sea apropiado, fracciones comprendidas dentro de ese intervalo (por ejemplo, de 1 a 5 puede incluir 1, 2, 3, 4, 5 cuando se hace referencia a, por ejemplo, varios elementos, y también puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando se hace referencia a, por ejemplo, mediciones). La mención de los puntos finales también incluye los valores de punto final indicados en sí mismos (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Cualquier intervalo numérico mencionado en la presente memoria pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo.

Los craqueadores de vapor convencionales son instalaciones industriales complejas que pueden dividirse en tres zonas principales, cada una de las cuales tiene varios tipos de equipos con funciones muy específicas:

- (i) la zona caliente que incluye hornos de craqueo, intercambiador de enfriamiento rápido y bucle de enfriamiento rápido, las columnas del tren de separación caliente;
- (ii) la zona de compresión que comprende un compresor de gas craqueado, columnas de purificación y de separación, secadores y
- (iii) la zona fría que incluye la caja fría, el desmetanizador, las columnas de fraccionamiento del tren de separación en frío, los convertidores C2 y C3, el reactor de hidroestabilización de gasolina.

El craqueo con vapor convencional se lleva a cabo en reactores tubulares en calentadores (hornos) de cocción directa. Se pueden usar diversos tamaños y configuraciones de recipientes, tales como disposiciones de tubo enrollado, tubo en U o tubo recto. Los diámetros de los tubos varían de 2,5 cm a 25 cm. Cada horno comprende una zona de convección en donde se recupera el calor residual y una zona radiante en donde tiene lugar el craqueo.

5 La presente invención proporciona un proceso para realizar una reacción de craqueo con vapor de hidrocarburos que tienen al menos dos carbonos, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

a) proporcionar al menos un reactor de lecho fluidizado que comprende al menos dos electrodos y un lecho que comprende partículas;

10 b) poner las partículas del lecho en un estado fluidizado haciendo pasar hacia arriba a través de dicho lecho una corriente fluida, para obtener un lecho fluidizado; en donde las partículas que contienen carbono del lecho son o comprenden carburo de silicio;

c) calentar el lecho fluidizado a una temperatura que varía de 500°C a 1200°C para realizar la reacción endotérmica de craqueo con vapor en una materia prima de hidrocarburo; y

d) opcionalmente, recuperar los productos de craqueo de la reacción

15 el proceso es notable porque al menos el 10% en peso de las partículas basado en el peso total de las partículas del lecho son eléctricamente conductoras y tienen una resistividad que varía de 0,001 ohmios.cm a 500 ohmios.cm a 800°C, porque las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una o más resistencias no metálicas seleccionadas de carburo de silicio, disiliciuro de molibdeno o una mezcla de los mismos, y porque la etapa c) de calentar el lecho fluidizado se realiza haciendo pasar una corriente eléctrica a través del lecho fluidizado.

20 Por ejemplo, la etapa de calentar el lecho fluidizado se realiza haciendo pasar una corriente eléctrica a una tensión de como máximo 300 V a través del lecho fluidizado, preferiblemente como máximo 200 V, más preferiblemente como máximo 150 V, incluso más preferiblemente como máximo 120 V, lo más preferiblemente como máximo 100 V, incluso lo más preferiblemente como máximo 90 V.

25 El material particulado sólido en el reactor de lecho fluidizado está soportado normalmente por una placa porosa, una placa perforada, una placa con boquillas o chimeneas, conocidas como distribuidor. El fluido es forzado entonces a través del distribuidor hacia arriba y desplazándose a través de los huecos entre el material particulado sólido. A velocidades de fluido más bajas, los sólidos permanecen sedimentados a medida que el fluido pasa a través de los huecos en el material, conocido como reactor de lecho compacto. A medida que aumenta la velocidad del fluido, los sólidos particulados alcanzarán una fase en donde la fuerza del fluido sobre los sólidos es suficiente para contrarrestar el peso del material particulado sólido. Esta fase se conoce como fluidización incipiente y se produce a esta velocidad mínima de fluidización. Una vez superada esta velocidad mínima, el contenido del lecho del reactor comienza a expandirse y a fluidificarse. Dependiendo de las condiciones de operación y propiedades de la fase sólida, se pueden observar varios regímenes de flujo en tales reactores. La velocidad mínima de fluidización necesaria para lograr la expansión del lecho depende del tamaño, forma, porosidad y densidad de las partículas y la densidad y viscosidad del fluido que fluye hacia arriba.

P.R. Gunjal, V.V. Ranade, en *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, (2016) lee que Geldart ha diferenciado cuatro categorías diferentes de fluidización basadas en la partícula media que determinan los regímenes de fluidización:

40 - tipo A, fluidización aireable (tamaño medio, partículas de densidad media que son más fáciles de fluidizar; partículas de normalmente 30-100 μm , densidad $\sim 1500 \text{ kg/m}^3$);

- tipo B, fluidización similar a arena (partículas más pesadas que son difíciles de fluidizar; partículas de normalmente 100-800 μm , densidad entre 1500 y 4000 kg/m^3);

- tipo C, fluidización cohesiva (fluidización típica de partículas sólidas en forma de polvo; partículas de tamaño fino ($\sim 20 \mu\text{m}$) con una dominancia de fuerzas intrapartículas o cohesivas); y

45 - tipo D, fluidización con propulsión (densidad grande y partícula más grande $\sim 1\text{-}4 \text{ mm}$, densa y con propulsión).

La fluidización puede clasificarse ampliamente en dos regímenes (Fluid Bed Technology in Materials Processing, 1999, de CRC Press): fluidización homogénea y fluidización heterogénea. En la fluidización homogénea o en partículas, las partículas se fluidizan uniformemente sin ningún hueco definido. En caso de fluidización heterogénea o burbujeante se pueden observar claramente burbujas de gas desprovistas de sólidos. Estos huecos se comportan como burbujas en los flujos de gas-líquido e intercambian gas con el medio homogéneo circundante con un cambio en el tamaño y la forma mientras se elevan en el medio. En la fluidización de partículas, el lecho se expande suavemente con un movimiento sustancial de las partículas y la superficie del lecho está bien definida. La fluidización de las partículas se observa sólo para las partículas de tipo Geldart-A. Se observa un régimen de fluidización burbujeante a velocidades mucho mayores que la fluidización homogénea, en donde crecen burbujas de gas distinguibles desde el distribuidor,

pueden unirse con otras burbujas y eventualmente reventar en la superficie del lecho. Estas burbujas intensifican la mezcla de sólidos y gases y los tamaños de las burbujas tienden a aumentar más con un aumento de la velocidad de fluidización. Se observa un régimen de compresión cuando el diámetro de la burbuja aumenta hasta el diámetro del reactor. En un régimen turbulento, las burbujas crecen y comienzan a romperse con la expansión del lecho. En estas condiciones, la superficie superior del lecho ya no es distinguible. En la fluidización rápida o fluidización neumática, las partículas se transportan fuera del lecho y necesitan reciclarse de vuelta al reactor. No se observa ninguna superficie de lecho distinta.

Los reactores de lecho fluidizado tienen las siguientes ventajas:

Mezclado de partículas uniforme: debido al comportamiento intrínseco parecido al fluido del material particulado sólido, los lechos fluidizados no experimentan mezcla pobre como en lechos compactos. La eliminación de gradientes de concentración radiales y axiales también permite un mejor contacto fluido-sólido, que es esencial para la eficiencia y calidad de la reacción.

Gradientes uniformes de temperatura: muchas reacciones químicas requieren la adición o eliminación de calor. En una situación fluidizada se evitan puntos locales calientes o fríos dentro del lecho de reacción.

Capacidad para hacer funcionar el reactor de manera continua: la naturaleza de lecho fluidizado de estos reactores permite la capacidad de retirar continuamente productos e introducir nuevos reactivos en la vasija de reacción. Además del funcionamiento continuo de las reacciones químicas, el lecho fluidizado permite también extraer continuamente o a una frecuencia dada material sólido o añadir continuamente o a una frecuencia dada nuevo material sólido fresco gracias al material particulado sólido fluido.

El calor puede producirse haciendo pasar una corriente eléctrica a través de un material conductor que tiene una resistividad suficientemente alta (la resistencia) para transformar la electricidad en calor. La resistividad eléctrica (también denominada resistencia eléctrica específica o resistividad volumétrica, es una propiedad intrínseca independiente de la forma y el tamaño) y su conductividad eléctrica inversa; es una propiedad fundamental de un material que cuantifica la intensidad con la que resiste o conduce la corriente eléctrica (la unidad SI de resistividad eléctrica es el ohm-metro ($\Omega \cdot m$) y para la conductividad Siemens por metro (S/m)).

Cuando se hace pasar electricidad a través de un lecho fijo de sólidos particulados eléctricamente conductores, que tiene una resistividad suficiente, el lecho ofrece resistencia al flujo de corriente; esta resistencia depende de muchos parámetros, incluyendo la naturaleza del sólido, la naturaleza de las uniones entre las partículas dentro del lecho, el vacío del lecho, la altura del lecho, la geometría del electrodo, etc. Si el mismo lecho fijo se fluidiza haciendo pasar gas, la resistencia del lecho aumenta; la resistencia ofrecida por las partículas conductoras genera calor dentro del lecho y puede mantener el lecho en condiciones isotérmicas (denominado lecho fluidizado electrotérmico o reactor de electrofluido). En muchas reacciones a alta temperatura, los reactores de electrofluido ofrecen calentamiento *in situ* durante la reacción y son particularmente útiles para hacer funcionar reacciones endotérmicas y, por lo tanto, ahorran energía porque no se requiere calentamiento externo o transferencia de calor. Es un requisito previo que al menos parte del material particulado sólido sea eléctricamente conductor pero que las partículas sólidas no conductoras puedan mezclarse y aun así dar como resultado suficiente generación de calor. Tales sólidos no conductores o muy altamente resistivos pueden desempeñar un papel catalítico en la conversión química. Las características del material del lecho determinan la resistencia de un horno electrotérmico de lecho fluidizado; como este es un tipo de resistencia de carga de generación de calor, la resistividad específica de las partículas afecta a la resistencia del lecho. El tamaño, la forma, la composición y la distribución de tamaños de las partículas también influyen en la magnitud de la resistencia del lecho. Además, cuando el lecho se fluidiza, los huecos generados entre las partículas aumentan la resistencia del lecho. La resistencia total del lecho es la suma de dos componentes, por ejemplo, la resistencia de contacto del electrodo (es decir, la resistencia entre el electrodo y el lecho) y la resistencia del lecho. Una gran resistencia de contacto provocará un calentamiento local extensivo en las proximidades del electrodo mientras que el resto del lecho permanece bastante frío. Los siguientes factores determinan la resistencia de contacto: densidad de corriente, velocidad de fluidización, tipo de material de lecho, tamaño de electrodo y el tipo de material usado para los electrodos. Las composiciones de electrodo pueden ser ventajosamente metálicas como hierro, hierro fundido u otras aleaciones de acero, cobre o una aleación basada en cobre, níquel o una aleación basada en níquel o metal refractario como metales, intermetálicos o una aleación de Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W o carburos, nitruros o grafito basados en carbono de tipo cerámico. El área de contacto entre el material del lecho y los electrodos se puede ajustar, dependiendo de la inmersión del electrodo y la cantidad de material en partículas en el lecho fluidizado. Por lo tanto, la resistencia eléctrica y el nivel de potencia pueden manipularse ajustando estas variables. Ventajosamente, para evitar el sobrecalentamiento de los electrodos en comparación con el lecho fluidizado, la resistividad del electrodo debe ser menor (y por tanto el calentamiento Joule) que el material particulado del lecho fluidizado. En una realización preferida, los electrodos pueden ser enfriados haciendo pasar un fluido más frío dentro o fuera de los electrodos. Tales fluidos pueden ser cualquier líquido que se vaporice tras un calentamiento, corriente de gas o puede ser una parte de la materia prima más fría que enfría primero el electrodo antes de entrar en el lecho fluidizado.

La resistencia del lecho puede ser predicha por la ley óhmica. Se cree que el mecanismo de transferencia de corriente en lechos fluidizados se produce a través del flujo de corriente a lo largo de cadenas continuas de partículas conductoras a bajas tensiones de funcionamiento. A altas tensiones, se produce una transferencia de corriente a

través de una combinación de cadenas de partículas conductoras y formación de arco entre el electrodo y el lecho, así como formación de arco de partícula a partícula que podría ionizar el gas, reduciendo así la resistencia del lecho. La formación de arcos dentro del lecho, en principio, no es deseable, ya que reduciría la eficiencia eléctrica y térmica. La velocidad del gas impacta fuertemente en la resistencia del lecho, un aumento brusco en la resistencia desde el lecho sedimentado en adelante cuando se aumenta el caudal de gas; se produjo un máximo cerca de la velocidad de fluidización incipiente, seguido de una disminución a velocidades más altas. A caudales de gas suficientes para iniciar la compresión, la resistencia aumentó de nuevo. El tamaño promedio de partícula y la forma afectan a la resistencia, dado que influyen en los puntos de contacto entre partículas. En general, la resistividad del lecho aumenta de 2 a 5 veces desde un lecho sedimentado (por ejemplo, 20 ohmios.cm para el grafito) hasta la fluidificación incipiente (60 ohmios.cm para el grafito) y de 10 a 40 veces desde un lecho sedimentado hasta dos veces (300 ohmios.cm para el grafito) la velocidad de fluidificación incipiente. Se pueden añadir partículas no conductoras o menos conductoras a las partículas conductoras. Si la fracción sólida conductora es pequeña, la resistividad del lecho aumentaría debido a la rotura de los enlaces en la cadena de sólidos conductores entre los electrodos. Si la fracción sólida no conductora es de tamaño más fino, llenaría los huecos intersticiales o huecos de los sólidos conductores más grandes y, por lo tanto, aumentaría la resistencia del lecho.

En general, para una alta potencia de calentamiento deseada, se prefiere una alta corriente a una baja tensión. La fuente de alimentación puede ser CA o CC. Las tensiones aplicadas en un lecho fluidizado electrotérmico están normalmente por debajo de 100 V para alcanzar suficiente potencia de calentamiento. El lecho fluidizado electrotérmico puede controlarse de las tres formas siguientes:

1. Ajuste del flujo de gas: Debido a que la conductividad del lecho depende de la extensión de los espacios vacíos o burbujas de gas dentro del lecho, cualquier variación en el caudal de gas cambiaría el nivel de potencia; por lo tanto, la temperatura puede controlarse ajustando el caudal de gas de fluidización. El caudal requerido para un rendimiento óptimo corresponde a una velocidad que es igual o ligeramente superior a la velocidad mínima de fluidización.
2. Ajuste de la inmersión del electrodo: El nivel de potencia también se puede controlar variando el nivel de inmersión del electrodo dentro del lecho porque la conductividad del lecho depende del área de contacto entre las partículas conductoras y el electrodo: el área superficial del electrodo disponible para el flujo de corriente aumenta con la inmersión del electrodo, lo que conduce a una reducción en la resistencia general.
3. Ajuste de la tensión aplicada: aunque el cambio del nivel de potencia utilizando los dos primeros métodos es a menudo más asequible o económico que el aumento de la tensión aplicada, sin embargo, en lechos fluidizados electrotérmicos están disponibles tres variables para controlar la potencia de calentamiento producida.

La pared del reactor está generalmente hecha de grafito, cerámicos (como SiC), metales o aleaciones de alto punto de fusión, ya que es versátil y compatible con muchas reacciones a alta temperatura de interés industrial. La atmósfera para la reacción se restringe a menudo al tipo neutro o reductor ya que una atmósfera oxidante puede quemar materiales de carbono o crear una capa de óxido metálico no conductor sobre la parte superior de metales o aleaciones. La pared y/o la propia placa de distribución pueden actuar como electrodo para el reactor. Los sólidos fluidizados pueden ser grafito, carbono o cualquier otra partícula eléctricamente conductora de alto punto de fusión. Los otros electrodos, que se sumergen usualmente en el lecho, pueden ser también grafito o un metal, intermetálicos o aleaciones de alto punto de fusión.

Puede ser ventajoso generar el calor de reacción requerido calentando las partículas conductoras y/o las partículas de catalizador en una zona separada del reactor donde están presentes pocos o sustancialmente ningún hidrocarburo de alimentación, pero solo gases diluyentes. El beneficio es que las condiciones apropiadas de fluidización para generar calor haciendo pasar una corriente eléctrica a través de un lecho de partículas conductoras pueden optimizarse mientras que las condiciones de reacción óptimas durante la transformación de hidrocarburos pueden seleccionarse para la otra zona del reactor. Tales condiciones de fracción de huecos y velocidad lineal óptimas pueden ser diferentes para fines de calentamiento y fines de transformación química.

En una realización de la presente descripción, la instalación comprende dos zonas dispuestas en serie, en concreto, una primera zona que es una zona de calentamiento y una segunda zona que es una zona de reacción, donde las partículas conductoras y las partículas de catalizador se mueven o transportan continuamente desde la primera zona a la segunda zona y viceversa. La primera y segunda zonas pueden ser partes diferentes de un lecho fluidizado o pueden estar situadas en reactores de lecho fluidizado separados conectados entre sí.

En dicha realización, el proceso para realizar la reacción de craqueo con vapor de hidrocarburos que tienen al menos dos carbonos, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

- a) proporcionar al menos un reactor de lecho fluidizado que comprende al menos dos electrodos y un lecho que comprende partículas;
- b) poner las partículas en estado fluidizado haciendo pasar hacia arriba a través de dicho lecho una corriente de fluido, para obtener un lecho fluidizado;

c) calentar el lecho fluidizado a una temperatura que varía de 500°C a 1200°C para realizar la reacción de craqueo con vapor de una materia prima de hidrocarburos; y

d) opcionalmente, recuperar los productos de craqueo de la reacción;

en donde al menos el 10% en peso de las partículas basado en el peso total de las partículas del lecho son partículas eléctricamente conductoras y tienen una resistividad que varía de 0,001 ohmios.cm a 500 ohmios.cm a 800°C, en donde las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una o más resistencias no metálicas seleccionadas de carburo de silicio, disiliciuro de molibdeno o una mezcla de los mismos, en donde el al menos un reactor de lecho fluidizado proporcionado en la etapa a) comprende una zona de calentamiento y una zona de reacción y en donde la corriente de fluido proporcionada en la etapa b) se proporciona a la zona de calentamiento y comprende gases diluyentes y la etapa c) de calentar el lecho fluidizado a una temperatura que varía de 500°C a 1200°C para realizar la reacción de craqueo con vapor de una materia prima de hidrocarburo comprende las siguientes subetapas:

- calentar el lecho fluidizado a una temperatura que varía de 500°C a 1200°C haciendo pasar una corriente eléctrica a través de la zona de calentamiento del al menos un lecho fluidizado,
- transportar las partículas calentadas de la zona de calentamiento a la zona de reacción,
- en la zona de reacción, poner las partículas calentadas en estado fluidizado haciendo pasar hacia arriba a través de dicho lecho de la zona de reacción una corriente fluida que comprende una materia prima de hidrocarburo y gases diluyentes opcionales para obtener un lecho fluidizado y para llevar a cabo la reacción endotérmica de craqueo con vapor sobre la materia prima de hidrocarburo,
- opcionalmente, recuperar las partículas de la zona de reacción y reciclarlas a la zona de calentamiento.

Por ejemplo, los gases diluyentes pueden ser uno o más seleccionados de vapor, hidrógeno, dióxido de carbono, argón, helio, nitrógeno y metano.

Por ejemplo, el al menos un reactor de lecho fluidizado es al menos dos reactores de lecho fluidizado conectados entre sí en donde al menos uno de dichos al menos dos reactores de lecho fluidizado es la zona de calentamiento y al menos otro de dichos al menos dos reactores de lecho fluidizado es la zona de reacción. Preferiblemente, el al menos un reactor de lecho fluidizado que es la zona de calentamiento comprende medios de transporte gravitacional o neumático para transportar las partículas desde la zona de calentamiento a la zona de reacción y/o la instalación comprende medios dispuestos para inyectar una materia prima de hidrocarburo al menos a un reactor de lecho fluidizado que es la zona de reacción. La instalación está desprovista de medios para inyectar una materia prima de hidrocarburo al menos a un reactor de lecho fluidizado que es la zona de calentamiento.

Por ejemplo, el al menos un reactor de lecho fluidizado es un único reactor de lecho fluidizado en donde la zona de calentamiento es la parte inferior del reactor de lecho fluidizado mientras que la zona de reacción es la parte superior del reactor de lecho fluidizado. Con preferencia, la instalación comprende medios para inyectar una materia prima de hidrocarburo y/o un diluyente entre las dos zonas. El diámetro de la zona de calentamiento y la zona de reacción puede ser diferente con el fin de lograr condiciones óptimas para el calentamiento en la zona inferior y condiciones óptimas para la conversión de hidrocarburos en la zona superior. Las partículas pueden moverse desde la zona de calentamiento a la zona de reacción por arrastre y al revés desde la zona de reacción de vuelta a la zona de calentamiento por gravedad. Opcionalmente, las partículas pueden recogerse de la zona de calentamiento superior y transferirse mediante una línea de transferencia separada de vuelta a la zona de calentamiento inferior.

La etapa c) prevé que la reacción de craqueo con vapor se realice sobre una materia prima de hidrocarburos, lo que implica que se proporcione una materia prima de hidrocarburos. Se entiende que la materia prima de hidrocarburo se proporciona a la zona de reacción y que cuando la zona de calentamiento se separa de la zona de reacción entonces, con preferencia, no se proporciona materia prima de hidrocarburo con al menos dos carbonos a la zona de calentamiento. Se entiende que además de la materia prima de hidrocarburos proporcionada a la zona de reacción, se puede proporcionar vapor a la zona de reacción para alcanzar la razón recomendada de vapor a metano en la zona de reacción. Cuando la zona de calentamiento y la zona de reacción se mezclan (es decir, la misma zona); la corriente de fluido proporcionada en la etapa b) comprende una materia prima de hidrocarburos.

Es una realización específica de la presente invención que la distancia entre las fuentes de calor, que son el material particulado caliente y la materia prima, se reduce significativamente debido al pequeño tamaño de las partículas y la mezcla de las partículas en la corriente de fluidización en fase de vapor, en comparación con bobinas de craqueador a vapor que tienen normalmente 2,5 a 25 cm de diámetro interno que requieren grandes gradientes de temperatura para concentrar la gran distancia que tiene que desplazarse el calor.

El lecho que comprende partículas

Para lograr la temperatura requerida necesaria para llevar a cabo la reacción de craqueo con vapor, al menos el 10% en peso de las partículas basado en el peso total de las partículas del lecho son eléctricamente conductoras y tienen una resistividad que varía de 0,001 ohmios.cm a 500 ohmios.cm a 800°C.

Por ejemplo, el contenido de partículas eléctricamente conductoras varía de 10% en peso a 100% en peso basado en el peso total de las partículas del lecho; preferiblemente, de 15% en peso a 95% en peso, más preferiblemente de 20% en peso a 90% en peso, incluso más preferiblemente de 25% en peso a 80% en peso y, lo más preferiblemente, de 30% en peso a 75% en peso.

- 5 Por ejemplo, el contenido de partículas eléctricamente conductoras basado en el peso total del lecho es al menos 12% en peso basado en el peso total de las partículas del lecho; preferiblemente, al menos 15% en peso, más preferiblemente, al menos 20% en peso; incluso más preferiblemente al menos 25% en peso; y, lo más preferiblemente, al menos 30% en peso o al menos 40% en peso o al menos 50% en peso o al menos 60% en peso.

- 10 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras tienen una resistividad que varía de 0,005 a 400 ohmios.cm a 800°C, que preferiblemente varía de 0,01 a 300 ohmios.cm a 800°C; que más preferiblemente varía de 0,05 a 150 ohmios.cm a 800°C y que, lo más preferiblemente, varía de 0,1 a 100 ohmios.cm a 800°C.

- 15 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras tienen una resistividad de al menos 0,005 ohmios.cm a 800°C; preferiblemente de al menos 0,01 ohmios.cm a 800°C, más preferiblemente de al menos 0,05 ohmios.cm a 800°C; incluso más preferiblemente de al menos 0,1 ohmios.cm a 800°C y, lo más preferiblemente, de al menos 0,5 ohmios.cm a 800°C.

Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras tienen una resistividad de como máximo 400 ohmios.cm a 800°C; preferiblemente de como máximo 300 ohmios.cm a 800°C, más preferiblemente de como máximo 200 ohmios.cm a 800°C; incluso más preferiblemente de como máximo 150 ohmios.cm a 800°C y, lo más preferiblemente, de como máximo 100 ohmios.cm a 800°C.

- 20 Por ejemplo, las partículas del lecho tienen un tamaño promedio de partícula que varía de 5 a 300 μm como se determina por tamizado según la norma ASTM D4513-11, que preferiblemente varía de 10 a 200 μm y que más preferiblemente varía de 30 a 150 μm .

- 25 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho tienen un tamaño promedio de partícula que varía de 5 a 300 μm como se determina por tamizado según la norma ASTM D4513-11, que preferiblemente varía de 10 a 200 μm y que más preferiblemente varía de 30 a 150 μm .

La resistencia eléctrica se mide mediante un método de CC de cuatro sondas usando un ohmímetro. Una muestra de potencia densificada se conforma en un gránulo cilíndrico que se coloca entre los electrodos de sonda. La resistividad se determina a partir del valor de resistencia medido, R, aplicando la expresión conocida $\rho = R \times A / L$, donde L es la distancia entre los electrodos de sonda, normalmente unos pocos milímetros, y A el área de electrodo.

- 30 Las partículas eléctricamente conductoras del lecho pueden presentar conductividad electrónica, iónica o electrónica-iónica mixta. La unión iónica de muchos compuestos refractarios permite la difusión iónica y, en consecuencia, bajo la influencia de un campo eléctrico y condiciones de temperatura apropiadas, la conducción iónica.

La conductividad eléctrica, σ , la constante de proporcionalidad entre la densidad de corriente j y el campo eléctrico E, viene dada por

35
$$\sigma = j / E = \sum c_i \times Z_i q \times \mu_i$$

donde c_i es la densidad del portador (número/cm³), μ_i la movilidad (cm²/Vs) y $Z_i q$ la carga ($q = 1,6 \times 10^{-19}$ C) del portador de carga i-ésimo. La diferencia de muchos órdenes de magnitud en σ entre metales, semiconductores y aislantes generalmente son el resultado de diferencias en c en lugar de μ . Por otra parte, las conductividades más altas de los conductores electrónicos frente a los iónicos se deben generalmente a las movilidades mucho más altas de las especies electrónicas frente a las iónicas.

- 40 Los materiales más comunes que pueden utilizarse para el calentamiento resistivo pueden subdividirse en nueve grupos:

(1) Aleaciones metálicas para temperaturas de hasta 1200-1400°C,

- 45 (2) resistencias no metálicas como carburo de silicio (SiC), disiliciuro de molibdeno (MoSi₂), siliciuro de níquel (NiSi), siliciuro de sodio (Na₂Si), siliciuro de magnesio (Mg₂Si), siliciuro de platino (PtSi), siliciuro de titanio (TiSi₂) y siliciuro de tungsteno (WSi₂) hasta 1600-1900°C,

(3) varios óxidos mixtos y/o sulfuros mixtos que están dopados con uno o más cationes de valencia inferior con temperatura óptima variable,

(4) carbonos como grafito hasta 2000°C,

- 50 (5) carburos metálicos,

(6) nitruros de metales de transición,

- (7) fosfuros metálicos,
- (8) conductores superiónicos, y
- (9) electrolitos de fosfato.

5 Un primer grupo de aleaciones metálicas, para temperaturas de hasta 1150-1250°C, está constituido por aleaciones de Ni-Cr con bajo contenido de Fe (0,5-2,0%), preferiblemente aleación de Ni-Cr (80% de Ni, 20% de Cr) y (70% de Ni, 30% de Cr). El aumento del contenido de Cr aumenta la resistencia del material a la oxidación a alta temperatura. Un segundo grupo de aleaciones metálicas que tienen tres componentes son las aleaciones de Fe-Ni-Cr, con una temperatura de operación máxima en una atmósfera oxidante a 1050-1150°C pero que se pueden usar convenientemente en atmósferas reductoras o Fe-Cr-Al (composición química 15-30% de Cr, 2-6% de Al y el resto de Fe) que protege contra la corrosión por una capa superficial de óxidos de Cr y Al, en atmósferas oxidantes se puede usar hasta 1300-1400°C. El carburo de silicio como resistencia no metálica puede mostrar amplios intervalos de resistividad que se pueden controlar por la forma en que se sintetizan y la presencia de impurezas como aluminio, hierro, óxido, nitrógeno o carbono o silicio extra que dan como resultado carburo de silicio no estequiométrico. En general, el carburo de silicio tiene una alta resistividad a baja temperatura pero tiene buena resistividad en el intervalo de 500 a 1200°C. En una realización alternativa, la resistencia no metálica puede estar desprovista de silicio-carbono y/o puede comprender disiliciuro de molibdeno (MoSi_2), siliciuro de níquel (NiSi), siliciuro de sodio (Na_2Si), siliciuro de magnesio (Mg_2Si), siliciuro de platino (PtSi), siliciuro de titanio (TiSi_2), siliciuro de tungsteno (WSi_2) o una mezcla de los mismos.

20 El grafito y el carbono amorfo (como el coque, el coque de petróleo y/o el negro de carbono) tienen valores de resistividad bastante bajos, con un coeficiente de temperatura negativo de hasta aproximadamente 600°C después de lo cual la resistividad comienza a aumentar.

25 Muchos óxidos mixtos y/o sulfuros mixtos que están dopados con uno o más cationes de valencia inferior, que tienen en general una resistividad demasiado alta a baja temperatura, se convierten en conductores iónicos o mixtos a alta temperatura. Las circunstancias siguientes pueden hacer que los óxidos o sulfuros sean conductores suficientes para fines de calentamiento: la conducción iónica en sólidos se describe en términos de la creación y movimiento de defectos atómicos, especialmente vacantes e intersticios cuya creación y movilidad depende muy positivamente de la temperatura. Tales óxidos o sulfuros mixtos son conductores iónicos o mixtos, es decir, están dopados con uno o más cationes de valencia inferior. Se conocen tres mecanismos para la formación de defectos iónicos en óxidos: (1) trastorno iónico intrínseco inducido térmicamente (tal como pares de defectos Schottky y Frenkel que dan como resultado no estequiometría), (2) defectos inducidos por redox y (3) defectos inducidos por impurezas. Las dos primeras categorías de defectos se predicen a partir de la termodinámica estadística y la última forma satisface la electroneutralidad. En el último caso, pueden inducirse altas densidades de portadores de carga sustituyendo los cationes del huésped por cationes de valencia inferior. Los óxidos mixtos y/o sulfuros mixtos con estructura de fluorita, pirocloro o perovskita son muy adecuados para sustitución por uno o más cationes de valencia inferior.

35 Varios óxidos o sulfuros de sub-retícula desordenada tienen una alta capacidad de transporte de iones a temperatura creciente. Estos son conductores superiónicos, tales como LiAlSiO_4 , $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$, NaSiCON (CONDUCTOR Superiónico de sodio (Na)) con la fórmula general $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ con $0 < x < 3$, por ejemplo $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ ($x = 2$), o beta alúmina sódica, tal como $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, $\text{Na}_{1,6}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,3}$ y/o $\text{Na}_{1,76}\text{Li}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$.

40 Se pueden inducir altas concentraciones de portadores iónicos en sólidos intrínsecamente aislantes y crear sólidos altamente defectuosos. Así, las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden uno o más óxidos mixtos que son conductores iónicos o mixtos, en concreto, que están dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y/o uno o más sulfuros mixtos que son conductores iónicos o mixtos, en concreto, que están dopados con uno o más cationes de valencia inferior. Con preferencia, los óxidos mixtos se seleccionan entre uno o más óxidos que tienen una estructura de fluorita cúbica que está al menos parcialmente sustituida con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados entre Sm, Gd, Y, Sc, Yb, Mg, Ca, La, Dy, Er, Eu; y/o entre una o más ABO_3 -perovskitas con cationes trivalentes A y B, estando al menos parcialmente sustituidas en la posición A con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de Ca, Sr o Mg, y que comprenden al menos uno de Ni, Ga, Co, Cr, Mn, Sc, Fe y/o una mezcla de los mismos en la posición B; y/o de una o más ABO_3 -perovskitas con catión bivalente A y catión tetravalente B, que están al menos parcialmente sustituidas con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de Mg, Sc, Y, Nd o Yb en la posición B o con una mezcla de diferentes elementos B en la posición B; y/o de uno o más $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ -pirocloros con catión trivalente A y catión tetravalente B que están al menos parcialmente sustituidos en la posición A con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de Ca o Mg, y que comprenden al menos uno de Sn, Zr y Ti en la posición B.

55 Con preferencia, el uno o más sulfuros mixtos se seleccionan de uno o más sulfuros que tienen una estructura de fluorita cúbica que está al menos parcialmente sustituida con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de Sm, Gd, Y, Sc, Yb, Mg, Ca, La, Dy, Er, Eu; y/o de una o más estructuras AB_2S_3 con cationes trivalentes A y B, que están al menos parcialmente sustituidos en la posición A con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de Ca, Sr o Mg, y que comprenden al menos uno de Ni, Ga, Co, Cr, Mn, Sc, Fe y/o una mezcla de los mismos en la posición B; y/o de una o más estructuras AB_2S_3 con catión bivalente A y catión

tetravalente B, que están al menos parcialmente sustituidas con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de Mg, Sc, Y, Nd o Yb en la posición B o con una mezcla de diferentes elementos B en la posición B; y/o de una o más estructuras $A_2B_2S_7$ con catión trivalente A y catión tetravalente B que están al menos parcialmente sustituidas en la posición A con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de Ca o Mg, y que comprenden al menos uno de Sn, Zr y Ti en la posición B.

Con preferencia, el grado de sustitución en el uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior y que tienen una estructura de fluorita cúbica está entre 1 y 15% en átomos basado en el número total de átomos presentes en el uno o más óxidos o sulfuros que tienen una estructura de fluorita cúbica, en la una o más ABO_3 -perovskitas con cationes trivalentes A y B, en la una o más ABO_3 -perovskitas con catión bivalente A y catión tetravalente B o en el uno o más $A_2B_2O_7$ -pirocloros con catión trivalente A y catión tetravalente B respectivamente, preferiblemente entre 3 y 12% en átomos, más preferiblemente entre 5 y 10% en átomos.

Con preferencia, el grado de sustitución en el uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior está entre 1 y 50% en átomos basado en el número total de átomos presentes en el uno o más ABO_3 -perovskitas con cationes trivalentes A y B, en el uno o más ABO_3 -perovskitas con catión bivalente A y catión tetravalente B o en uno o más $A_2B_2O_7$ -pirocloros con catión trivalente A y catión tetravalente B respectivamente, preferiblemente entre 3 y 20% en átomos, más preferiblemente entre 5 y 15% en átomos.

Con preferencia, el grado de sustitución en el uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior y que tienen una estructura de fluorita cúbica está entre 1 y 15% en átomos basado en el número total de átomos presentes en la una o más estructuras ABS_3 con cationes trivalentes A y B, en la una o más estructuras ABS_3 con catión bivalente A y catión tetravalente B o en la una o más estructuras $A_2B_2S_7$ con catión trivalente A y catión tetravalente B, respectivamente, preferiblemente entre 3 y 12% en átomos, más preferiblemente entre 5 y 10% en átomos.

Con preferencia, el grado de sustitución en el uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior está entre 1 y 50% en átomos basado en el número total de átomos presentes en la una o más estructuras ABS_3 con cationes trivalentes A y B, en la una o más estructuras ABS_3 con catión bivalente A y catión tetravalente B o en la una o más estructuras $A_2B_2S_7$ con catión trivalente A y catión tetravalente B respectivamente, preferiblemente entre 3 y 20% en átomos, más preferiblemente entre 5 y 15% en átomos.

Dichos uno o más óxidos que tienen una estructura de fluorita cúbica, dichas una o más ABO_3 -perovskitas con cationes trivalentes A y B, dichas una o más ABO_3 -perovskitas con catión bivalente A y catión tetravalente B o dichos uno o más $A_2B_2O_7$ -pirocloros con catión trivalente A y catión tetravalente B que están al menos parcialmente sustituidos con cationes de valencia inferior, teniendo dichos uno o más sulfuros una estructura de fluorita cúbica, dichas una o más estructuras ABS_3 con cationes trivalentes A y B, dichas una o más estructuras ABS_3 con catión bivalente A y catión tetravalente B, dichas una o más estructuras $A_2B_2S_7$ con catión trivalente A y catión tetravalente B que están al menos parcialmente sustituidos con cationes de valencia inferior también significan que el mismo elemento, que es un catión de valencia alta, puede reducirse en el equivalente de valencia inferior, por ejemplo, Ti(IV) puede reducirse en Ti(III) y/o Co(III) puede reducirse en Co(II) y/o Fe(III) puede reducirse en Fe(II) y/o Cu(III) puede reducirse en Cu(II).

Se pueden utilizar también electrolitos de fosfato tales como $LiPO_4$ o $LaPO_4$ como partículas eléctricamente conductoras.

Como partículas eléctricamente conductoras también se pueden seleccionar carburos metálicos, nitruros de metales de transición y fosfuros metálicos. Por ejemplo, los carburos metálicos se seleccionan de carburo de hierro (Fe_3C), carburo de molibdeno (tal como una mezcla de MoC y Mo_2C). Por ejemplo, dichos uno o más nitruros de metales de transición se seleccionan de nitruro de zirconio (ZrN), nitruro de tungsteno (tal como una mezcla de W_2N , WN y WN_2), nitruro de vanadio (VN), nitruro de tantalio (TaN) y/o nitruro de niobio (NbN). Por ejemplo, dichos uno o más fosfuros metálicos se seleccionan de fosfuro de cobre (Cu_3P), fosfuro de indio (InP), fosfuro de galio (GaP), fosfuro de sodio (Na_3P), fosfuro de aluminio (AlP), fosfuro de zinc (Zn_3P_2) y/o fosfuro de calcio (Ca_3P_2).

Es una realización preferida de la presente invención, las partículas eléctricamente conductoras que exhiben sólo resistividad suficientemente baja a una temperatura alta pueden calentarse por medios externos antes de alcanzar la temperatura suficientemente alta donde se supera el calentamiento resistivo con electricidad o pueden mezclarse con un sólido de resistividad suficientemente baja a una temperatura baja de modo que la resistividad resultante de la mezcla permita calentar el lecho fluidizado a la temperatura de reacción deseada.

Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden carburo de silicio. Por ejemplo, al menos 10% en peso de las partículas eléctricamente conductoras basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho son partículas de carburo de silicio y tienen una resistividad que varía de 0,001 ohmios.cm a 500 ohmios.cm a 800°C.

En la realización en donde las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden carburo de silicio, el experto en la técnica tendrá la ventaja de realizar una etapa de precalentamiento con una corriente gaseosa de dicho reactor de lecho fluidizado antes de realizar dicha reacción endotérmica en el reactor de lecho fluidizado. Ventajosamente, la corriente gaseosa es una corriente de gas inerte, es decir, nitrógeno, argón, helio, metano, dióxido

de carbono, hidrógeno o vapor. La temperatura de la corriente gaseosa puede ser de al menos 500°C, o al menos 550°C, o al menos 600°C, o al menos 650°C, o al menos 700°C, o al menos 750°C, o al menos 800°C, o al menos 850°C, o al menos 900°C. Ventajosamente, la temperatura de la corriente gaseosa puede estar comprendida entre 500°C y 900°C, por ejemplo, entre 600°C y 800°C o entre 650°C y 750°C. Dicha corriente gaseosa de gas inerte también se puede usar como gas de fluidización. El precalentamiento de dicha corriente gaseosa de gas inerte se realiza gracias a medios convencionales, incluyendo el uso de energía eléctrica. No es necesario que la temperatura de la corriente gaseosa utilizada para el precalentamiento del lecho alcance la temperatura de la reacción.

De hecho, la resistividad del carburo de silicio a temperatura ambiente es alta, para facilitar el inicio de la reacción, puede ser útil calentar el lecho fluidizado por medios externos, ya que preferiblemente el reactor de lecho fluidizado está desprovisto de medios de calentamiento. Una vez que el lecho se calienta a la temperatura deseada, puede no ser necesario el uso de una corriente gaseosa caliente.

Sin embargo, en una realización, las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una mezcla de partículas de carburo de silicio y partículas eléctricamente conductoras diferentes de las partículas de carburo de silicio.

La etapa de precalentamiento también se puede usar en el caso en donde partículas eléctricamente conductoras diferentes de las partículas de carburo de silicio estén presentes en el lecho. Por ejemplo, puede usarse cuando el contenido de carburo de silicio en las partículas eléctricamente conductoras del lecho es más del 80% en peso basado en el peso total de las partículas del lecho, por ejemplo, más del 85% en peso, por ejemplo, más del 90% en peso, por ejemplo, más del 95% en peso, por ejemplo, más del 98% en peso, por ejemplo, más del 99% en peso. Sin embargo, se puede usar una etapa de precalentamiento cualquiera que sea el contenido de partículas de carburo de silicio en el lecho.

En la realización en donde las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una mezcla de partículas de carburo de silicio y partículas eléctricamente conductoras diferentes de las partículas de carburo de silicio, las partículas eléctricamente conductoras del lecho pueden comprender de 10% en peso a 99% en peso de partículas de carburo de silicio basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, de 15% en peso a 95% en peso, más preferiblemente de 20% en peso a 90% en peso, incluso más preferiblemente de 25% en peso a 80% en peso y, lo más preferiblemente, de 30% en peso a 75% en peso.

Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una mezcla de partículas de carburo de silicio y partículas eléctricamente conductoras diferentes de las partículas de carburo de silicio y las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden al menos 40% en peso de partículas de carburo de silicio basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 60% en peso, incluso más preferiblemente al menos 70% en peso y, lo más preferiblemente, al menos 80% en peso.

En una realización, las partículas eléctricamente conductoras del lecho pueden comprender de 10% en peso a 90% en peso de partículas eléctricamente conductoras diferentes de las partículas de carburo de silicio basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, de 15% en peso a 95% en peso, más preferiblemente de 20% en peso a 90% en peso, incluso más preferiblemente de 25% en peso a 80% en peso y, lo más preferiblemente, de 30% en peso a 75% en peso.

Sin embargo, puede ser interesante mantener el contenido de partículas eléctricamente conductoras diferentes de las partículas de carburo de silicio bastante bajo en la mezcla. Por lo tanto, en una realización, las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una mezcla de partículas de carburo de silicio y partículas eléctricamente conductoras diferentes de las partículas de carburo de silicio y las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden de 1% en peso a 20% en peso de partículas eléctricamente conductoras diferentes del carburo de silicio basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, de 2% en peso a 15% en peso, más preferiblemente, de 3% en peso a 10% en peso, e incluso más preferiblemente, de 4% en peso a 8% en peso.

Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una mezcla de partículas de carburo de silicio y partículas que contienen carbono diferentes de las partículas de carburo de silicio y dichas partículas que contienen carbono diferentes de las partículas de carburo de silicio son partículas seleccionadas de grafito, negro de carbono, coque, coque de petróleo y/o cualquier mezcla de los mismos. Por ejemplo, dichas partículas que contienen carbono diferentes de las partículas de carburo de silicio son o comprenden grafito.

Por lo tanto, en una realización, las partículas eléctricamente conductoras son una combinación de partículas de carburo de silicio y partículas de grafito. Tales partículas eléctricamente conductoras, tras la electrificación del reactor de lecho fluidizado, se calentarán y, debido a su fluidización, contribuirán a la elevación y/o al mantenimiento de la temperatura dentro del reactor. El calentamiento Joule de dicho material que contiene carbono permite acelerar el calentamiento del reactivo y/o de las otras partículas que están presentes dentro del reactor de lecho fluidizado.

Cuando se selecciona grafito, puede ser preferiblemente grafito en escamas. También es preferible que el grafito tenga un tamaño promedio de partícula que varía de 1 a 400 µm como se determina por tamizado según la norma ASTM

D4513-11, preferiblemente de 5 a 300 μm , que más preferiblemente varía de 10 a 200 μm y que, lo más preferiblemente, varía de 30 a 150 μm .

- 5 La presencia de partículas que contienen carbono diferentes de las partículas de carburo de silicio en el lecho permite aplicar el proceso según la invención con o sin la etapa de precalentamiento, preferiblemente sin la etapa de precalentamiento. De hecho, las partículas que contienen carbono, tras la electrificación del reactor de lecho fluidizado, se calentarán y, debido a su fluidización, contribuirán a elevar y/o mantener la temperatura deseada dentro del reactor.

Las partículas de carburo de silicio

Por ejemplo, el carburo de silicio se selecciona de carburo de silicio sinterizado, carburo de silicio unido a nitruro, carburo de silicio recristalizado, carburo de silicio unido por reacción y cualquier mezcla de los mismos.

- 10 El SiC sinterizado (SSiC) es un material auto-unido que contiene un coadyuvante de sinterización (normalmente boro) de menos de 1% en peso.

El carburo de silicio recristalizado (RSiC), es un material de SiC de alta pureza sinterizado por el proceso de evaporación-condensación sin ningún aditivo.

- 15 El carburo de silicio unido a nitruro (NBSC) se prepara añadiendo polvo fino de silicio con partículas de carburo de silicio o eventualmente en presencia de un aditivo mineral y sinterizando en un horno de nitrógeno. El carburo de silicio está unido por la fase de nitruro de silicio (Si_3N_4) formada durante la nitruración.

- 20 El carburo de silicio unido por reacción (RBSC), también conocido como carburo de silicio siliconado o SiSiC, es un tipo de carburo de silicio que se fabrica mediante una reacción química entre carbono poroso o grafito con silicio fundido. El silicio reacciona con el carbono formando carburo de silicio y une las partículas de carburo de silicio. Cualquier exceso de silicio llena los poros restantes en el cuerpo y produce un compuesto denso de SiC-Si. Debido a las trazas de silicio sobrantes, el carburo de silicio unido por reacción se denomina a menudo carburo de silicio siliconado. El proceso se conoce de diversas maneras como unión por reacción, sinterización por reacción, autounión o infiltración en estado fundido.

- 25 En general, las partículas de SiC de alta pureza tienen una resistividad superior a 1000 ohmios.cm, mientras que las propiedades resistentes sinterizadas, unidas por reacción y unidas por nitruro pueden exhibir de aproximadamente 100 a 1000 dependiendo de las impurezas en la fase de SiC. La resistividad eléctrica de los cerámicos de SiC policristalino en masa muestra un amplio intervalo de resistividad dependiendo del aditivo de sinterización y las condiciones de tratamiento térmico (Journal of the European Ceramic Society, Volumen 35, Número 15, diciembre de 2015, páginas 4137; Ceramics International, Volumen 46, Edición 4, marzo 2020, páginas 5454). Los politipos de SiC con alta pureza poseen alta resistividad eléctrica ($>10^6 \text{ W.cm}$) debido a sus grandes energías de banda prohibida. Sin embargo, la resistividad eléctrica del SiC se ve afectada por el dopado de impurezas. N y P actúan como dopantes de tipo n y disminuyen la resistividad del SiC, mientras que Al, B, Ga y Sc actúan como dopantes de tipo p. Los SiC dopados con Be, O y V son altamente aislantes. El N se considera el dopante más eficiente para mejorar la conductividad eléctrica del SiC. Para dopado con N de SiC (para disminuir la resistividad) Y_2O_3 y $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-REM}_2\text{O}_3$ (REM, metal de tierras raras = Sm, Gd, Lu) se han usado como aditivos de sinterización para el crecimiento eficiente de granos de SiC conductores que contienen donantes de N. El dopado con N en los granos de SiC se promovió por la adición de nitruros (AlN , BN , Si_3N_4 , TiN y ZrN) o combinaciones de nitruros y Re_2O_3 ($\text{AlN-REM}_2\text{O}_3$ (REM = Sc, Nd, Eu, Gd, Ho y Er) o $\text{TiN-Y}_2\text{O}_3$).

La instalación

- 40 Los términos "inferior" y "superior" deben entenderse en razón con la orientación general de la instalación o el reactor de lecho fluidizado. Por lo tanto, "inferior" significará una mayor proximidad al suelo que "superior" a lo largo del eje vertical. En las diferentes figuras, las mismas referencias designan elementos idénticos o similares.

- 45 La Figura 1 ilustra un reactor 1 de lecho fluidizado de la técnica anterior que comprende una vasija 3 del reactor, una boquilla 5 de fluido de fondo para la introducción de un gas de fluidización y una materia prima de hidrocarburo, una entrada 7 opcional para la carga de material, una salida 9 opcional para la descarga de material y una salida 11 de gas y un lecho 15. En el reactor 1 de lecho fluidizado de la Figura 1, el calor se proporciona precalentando la materia prima por combustión de combustibles fósiles usando medios 17 de calentamiento dispuestos por ejemplo al nivel de la línea que proporciona al reactor el gas de fluidización y la materia prima de hidrocarburo.

- 50 La instalación de la presente descripción se describe ahora con referencia a las Figuras 2 a 5. Por simplicidad, los dispositivos internos conocidos por el experto en la técnica que se utilizan en reactores de lecho fluidizado, como disyuntores, deflectores, dispositivos de terminación de partículas, ciclones, revestimientos de paredes cerámicos, termopares, etc., no se muestran en las ilustraciones.

- 55 La Figura 2 ilustra una primera instalación con un reactor 19 de lecho fluidizado donde la zona de calentamiento y reacción son las mismas. El reactor 19 de lecho fluidizado comprende una vasija 3 del reactor, una boquilla 21 de fluido de fondo para la introducción de un gas de fluidización y una materia prima de hidrocarburo, una entrada 7

opcional para la carga de material, una salida 9 opcional para la descarga de material y una salida 11 de gas. El reactor 1 de lecho fluidizado de la Figura 19 muestra dos electrodos 13 sumergidos en el lecho 25.

La Figura 3 ilustra una realización en donde al menos un reactor 19 de lecho fluidizado comprende una zona 27 de calentamiento y una zona 29 de reacción, estando la zona 27 de calentamiento en la zona inferior y estando la zona 29 de reacción en la parte superior de la zona 27 de calentamiento. Una o más boquillas 23 de fluido para proporcionar una materia prima de hidrocarburo a la zona de reacción desde un distribuidor 33. Como puede verse en la Figura 3, la una o más boquillas 23 de fluido pueden conectarse a un distribuidor 33 para distribuir la materia prima de hidrocarburos dentro del lecho 25.

La Figura 4 ilustra una instalación en donde al menos un reactor 18 de lecho fluidizado comprende al menos dos zonas laterales, siendo la zona exterior la zona 27 de calentamiento y siendo la zona interior la zona 29 de reacción. Las partículas calentadas del lecho 25 desde la zona exterior se transfieren a la zona interior mediante una o más aberturas 41 y se mezclan con la materia prima de hidrocarburos y/o vapor. Al final de la zona de reacción, las partículas se separan del producto de reacción y se transfieren a la zona de calentamiento.

La Figura 5 ilustra la instalación que comprende al menos dos reactores (37, 39) de lecho fluidizado conectados entre sí en donde al menos un reactor de lecho fluidizado es la zona 27 de calentamiento y al menos un reactor de lecho fluidizado es la zona 29 de reacción.

La presente invención prevé una instalación para ser utilizada en un proceso para realizar una reacción de craqueo con vapor, comprendiendo dicha instalación al menos un reactor (18, 19, 37, 39) de lecho fluidizado que comprende:

- al menos dos electrodos 13,
- una vasija de reactor 3;
- una o varias boquillas (21, 23) de fluido para la introducción de un gas de fluidización y/o de una materia prima de hidrocarburo en el interior de al menos un reactor (18, 19, 37, 39) de lecho fluidizado; y
- un lecho 25 que comprende partículas;

en donde al menos 10% en peso de las partículas del lecho basado en el peso total de las partículas del lecho 25 son eléctricamente conductoras y tienen una resistividad que varía de 0,001 ohmios.cm a 500 ohmios.cm a 800°C y en donde las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una o más resistencias no metálicas seleccionadas de carburo de silicio, disiliciuro de molibdeno o una mezcla de los mismos

Por ejemplo, un electrodo es un electrodo central sumergido o dos electrodos 13 están sumergidos dentro de la vasija 3 del reactor de al menos un reactor (18, 19, 37).

Por ejemplo, el gas fluidizante es uno o más gases diluyentes.

Por ejemplo, la vasija 3 del reactor tiene un diámetro interior de al menos 100 cm, o al menos 200 cm; o al menos 400 cm. Tal diámetro grande permite llevar a cabo la reacción química a escala industrial, por ejemplo, a una velocidad espacial horaria en peso de dicha corriente de reacción comprendida entre 0,1 h⁻¹ y 100 h⁻¹, preferiblemente comprendida entre 1,0 h⁻¹ y 50 h⁻¹, más preferiblemente comprendida entre 1,5 h⁻¹ y 10 h⁻¹, incluso más preferiblemente comprendida entre 2,0 h⁻¹ y 6,0 h⁻¹. La velocidad espacial horaria en peso se define como la razón del flujo másico de la corriente de reacción a la masa de material particulado sólido en el lecho fluidizado.

El al menos un reactor (18, 19, 37) de lecho fluidizado comprende al menos dos electrodos 13. Por ejemplo, un electrodo está en conexión eléctrica con la pared exterior del reactor de lecho fluidizado, mientras que un electrodo adicional está sumergido en el lecho fluidizado 25, o ambos electrodos 13 están sumergidos en el lecho fluidizado 25. Dichos al menos dos electrodos 13 están conectados eléctricamente y pueden conectarse a una fuente de alimentación (no mostrada). Es ventajoso que dichos al menos dos electrodos 13 estén hechos de material que contiene carbono. El experto en la técnica tendrá la ventaja de que los electrodos 13 son más conductores que el lecho 25 de partículas.

Por ejemplo, al menos un electrodo 13 está hecho de o comprende grafito; preferiblemente, todos o los dos electrodos 13 están hechos de grafito. Por ejemplo, uno de los electrodos es la vasija del reactor, de modo que el reactor comprende dos electrodos, uno es el electrodo central sumergido y otro es la vasija 3 del reactor.

Por ejemplo, el al menos un reactor de lecho fluidizado comprende al menos un dispositivo de enfriamiento dispuesto para enfriar al menos un electrodo.

Durante el uso del reactor de lecho fluidizado, se aplica un potencial eléctrico de como máximo 300 V, preferiblemente como máximo 250 V, más preferiblemente como máximo 200 V, incluso más preferiblemente como máximo 150 V, lo más preferiblemente como máximo 100 V, incluso lo más preferiblemente como máximo 90 V, o como máximo 80 V.

Gracias al hecho de que la potencia de la corriente eléctrica puede modularse, es fácil ajustar la temperatura dentro del lecho del reactor.

La vasija 3 del reactor puede estar hecha de grafito. En una realización, puede estar hecha de material electrorresistivo que es carburo de silicio o una mezcla de carburo de silicio y uno o más materiales que contienen carbono.

- 5 Preferiblemente, la vasija 3 del reactor comprende la pared de reactor hecha de materiales que son materiales resistentes a la corrosión y ventajosamente dichos materiales de pared de reactor comprenden níquel (Ni), cerámicos de SiAlON, zirconia estabilizada con itria (YSZ), zirconia policristalina tetragonal (TZP) y/o policristal de zirconia tetragonal (TPZ). Los cerámicos de SiAlON son cerámicos basados en los elementos silicio (Si), aluminio (Al), oxígeno (O) y nitrógeno (N). Se trata de disoluciones sólidas de nitruro de silicio (Si_3N_4), en donde los enlaces Si-N están
- 10 parcialmente reemplazados por enlaces Al-N y Al-O.

Por ejemplo, la vasija 3 del reactor está hecha de un material electrorresistivo que es una mezcla de carburo de silicio y uno o más materiales que contienen carbono; y el material electrorresistivo de la vasija 3 del reactor comprende de 10% en peso a 99% en peso de carburo de silicio basado en el peso total del material electrorresistivo; preferiblemente, de 15% en peso a 95% en peso, más preferiblemente de 20% en peso a 90% en peso, incluso más preferiblemente

15 de 25% en peso a 80% en peso y, lo más preferiblemente, de 30% en peso a 75% en peso.

Por ejemplo, la vasija 3 del reactor está hecha de un material electrorresistivo que es una mezcla de carburo de silicio y uno o más materiales que contienen carbono; y el uno o más materiales que contienen carbono se seleccionan de grafito, negro de carbono, coque, coque de petróleo y/o cualquier mezcla de los mismos; con preferencia, el material que contiene carbono es o comprende grafito.

- 20 Por ejemplo, la vasija 3 del reactor no es conductora. Por ejemplo, la vasija 3 del reactor está hecha de un cerámico.

Por ejemplo, el al menos un reactor (18, 19, 37, 39) de lecho fluidizado comprende una zona 27 de calentamiento y una zona 29 de reacción, una o más boquillas 21 de fluido para proporcionar un gas de fluidización a al menos la zona de calentamiento desde un distribuidor 31, una o más boquillas 23 de fluido para proporcionar una materia prima de hidrocarburo a la zona de reacción desde un distribuidor 33, y medios 41 para transportar las partículas desde la zona

25 27 de calentamiento a la zona 29 de reacción cuando sea necesario, y medios 35 opcionales para transportar las partículas desde la zona 29 de reacción de vuelta a la zona 27 de calentamiento.

Por ejemplo, como se ilustra en la Figura 3, el al menos un reactor de lecho fluidizado es un único reactor 19 de lecho fluidizado en donde la zona 27 de calentamiento es la parte inferior del reactor 19 de lecho fluidizado mientras que la zona 29 de reacción es la parte superior del reactor 19 de lecho fluidizado; con preferencia, la instalación comprende una o más boquillas 23 de fluido para inyectar una materia prima de hidrocarburo entre las dos zonas (27, 29) o en la zona 29 de reacción. El reactor 19 de lecho fluidizado comprende además opcionalmente una entrada 7 para la carga de material, opcionalmente una salida 9 para la descarga de material y una salida 11 de gas. Con preferencia, el reactor 19 de lecho fluidizado está desprovisto de medios de calentamiento. Por ejemplo, los electrodos 13 están dispuestos en la parte inferior del reactor 19 de lecho fluidizado, es decir, en la zona 27 de calentamiento. Por ejemplo,

30 la parte superior del reactor 19 de lecho fluidizado, es decir, la zona 29 de reacción, está desprovista de electrodos. Opcionalmente, el reactor 19 de lecho fluidizado comprende medios 35 para transportar las partículas desde la zona 29 de reacción de vuelta a la zona 27 de calentamiento; tal como por medio de una línea dispuesta entre la parte superior y la parte inferior del reactor 19 de lecho fluidizado.

Por ejemplo, como se ilustra en la Figura 4, la instalación comprende al menos dos zonas (27, 29) del lecho fluidizado laterales conectadas entre sí en donde al menos una zona 27 del lecho fluidizado es la zona de calentamiento y al menos una zona 29 del lecho fluidizado es la zona de reacción. Por ejemplo, la zona 27 de calentamiento está rodeando la zona 29 de reacción. Preferiblemente, la instalación comprende una o varias boquillas 23 de fluido dispuestas para inyectar una materia prima de hidrocarburo y/o vapor de agua en la al menos una zona 29 de reacción por medio de un distribuidor 33. Las zonas (27, 29) del lecho fluidizado comprenden además opcionalmente una

40 entrada 7 para la carga de material y una salida 11 de gas. Con preferencia, la al menos una zona de lecho fluidizado que es la zona 27 de calentamiento y/o la al menos una zona de lecho fluidizado que es la zona 29 de reacción está desprovista de medios de calentamiento. Por ejemplo, la al menos una zona de lecho fluidizado que es la zona 29 de reacción muestra opcionalmente una salida 9 para la descarga de material. Una o más boquillas 21 de fluido proporcionan un gas de fluidización a al menos la zona de calentamiento desde un distribuidor 31. Con uno o más dispositivos 41 de entrada, las partículas calentadas se transportan desde la zona 27 de calentamiento a la zona 29 de reacción, y con uno o más medios 35 que comprenden tubos de bajada, las partículas separadas se transportan desde la zona 29 de reacción de vuelta a la zona 27 de calentamiento. El gas de fluidización para la zona 27 de calentamiento puede ser un diluyente inerte, como uno o más seleccionados de vapor, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, argón, helio y nitrógeno. En tal configuración, el gas de fluidización para la zona de calentamiento también

45 puede comprender aire u oxígeno para quemar el coque depositado de las partículas.

Por ejemplo, como se ilustra en la Figura 5, la instalación comprende al menos dos reactores (37, 39) de lecho fluidizado conectados entre sí en donde al menos un reactor de lecho fluidizado 37 es la zona 27 de calentamiento y al menos un reactor 39 de lecho fluidizado es la zona 29 de reacción. Con preferencia, la instalación comprende una

o más boquillas 23 de fluido dispuestas para inyectar una materia prima de hidrocarburo y/o vapor al menos a un reactor 39 de lecho fluidizado que es la zona 29 de reacción. Los reactores (37, 39) de lecho fluidizado comprenden además opcionalmente una entrada 7 para la carga de material y una salida 11 de gas. Con preferencia, el al menos un reactor de lecho fluidizado 37 que es la zona 27 de calentamiento y/o el al menos un reactor 39 de lecho fluidizado que es la zona 29 de reacción está desprovisto de medios de calentamiento. Por ejemplo, el al menos un reactor 39 de lecho fluidizado que es la zona 29 de reacción muestra opcionalmente una salida 9 para la descarga de material. Mediante el dispositivo 41 de entrada las partículas calentadas se transportan desde la zona 27 de calentamiento a la zona 29 de reacción cuando sea necesario, y por medio del dispositivo 35 las partículas separadas después de la zona de reacción se transportan de la zona de reacción de vuelta a la zona de calentamiento. El gas de fluidización para la zona de calentamiento puede ser un diluyente inerte, como uno o más seleccionados de vapor, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, argón, helio y nitrógeno. En tal configuración, el gas de fluidización para la zona de calentamiento también puede comprender aire u oxígeno para quemar el coque depositado de las partículas.

Por ejemplo, el al menos un reactor de lecho fluidizado 37 que es la zona 27 de calentamiento comprende al menos dos electrodos 13 mientras que el al menos un reactor 39 de lecho fluidizado que es la zona 29 de reacción está desprovisto de electrodos.

Por ejemplo, los al menos dos reactores (37, 39) de lecho fluidizado están conectados entre sí por medios 41 adecuados para transportar las partículas desde la zona 27 de calentamiento a la zona 29 de reacción, tal como una o más líneas.

Por ejemplo, los al menos dos reactores (37, 39) de lecho fluidizado están conectados entre sí por medios 35 adecuados para transportar las partículas desde la zona 29 de reacción de vuelta a la zona 27 de calentamiento, tal como una o más líneas.

La reacción de craqueo con vapor

En una realización, la reacción de craqueo con vapor no requiere ninguna composición catalítica. Por ejemplo, dicha reacción de craqueo con vapor se realiza a una temperatura que varía entre 500°C y 1200°C, preferiblemente entre 700°C y 1000°C.

Por ejemplo, dicha reacción de craqueo con vapor se realiza a una presión que varía entre 0,1 MPa y 1,0 MPa, preferiblemente entre 0,1 MPa y 0,5 MPa.

Por ejemplo, dicha reacción de craqueo con vapor se realiza en presencia de una corriente de reacción y se realiza a una velocidad espacial horaria en peso de dicha corriente de reacción comprendida entre 0,1 h⁻¹ y 100 h⁻¹, preferiblemente comprendida entre 1,0 h⁻¹ y 50 h⁻¹, más preferiblemente comprendida entre 1,5 h⁻¹ y 10 h⁻¹, incluso más preferiblemente comprendida entre 2,0 h⁻¹ y 6,0 h⁻¹.

El tiempo de residencia de la materia prima de hidrocarburo en la sección de lecho fluidizado del reactor donde la temperatura es entre 500 y 1200°C, puede variar ventajosamente de 0,005 a 1,0 segundos, preferiblemente de 0,01 a 0,6 segundos, más preferiblemente de 0,1 a 0,3 segundos. Tal tiempo de residencia bajo es ventajoso para evitar reacciones secundarias y, por lo tanto, para evitar la formación y deposición de coque.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para realizar la reacción de craqueo con vapor de hidrocarburos que tienen al menos dos carbonos, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

- 5 a) proporcionar al menos un reactor de lecho fluidizado que comprende al menos dos electrodos y un lecho que comprende partículas;
- b) poner las partículas del lecho en un estado fluidizado haciendo pasar hacia arriba a través de dicho lecho una corriente de fluido, para obtener un lecho fluidizado;
- c) calentar el lecho fluidizado a una temperatura que varía de 500°C a 1200°C para realizar la reacción de craqueo con vapor de una materia prima de hidrocarburos; y
- 10 d) opcionalmente, recuperar los productos de craqueo de la reacción;

caracterizado por que al menos 10% en peso de las partículas basado en el peso total de las partículas del lecho son partículas eléctricamente conductoras y tienen una resistividad que varía de 0,001 ohmios.cm a 500 ohmios.cm a 800°C, por que la etapa c) de calentamiento del lecho fluidizado se realiza haciendo pasar una corriente eléctrica a través del lecho fluidizado; y por que las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una o varias resistencias no metálicas seleccionadas de carburo de silicio, disiliciuro de molibdeno o una mezcla de los mismos.

2. El proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una o más seleccionadas de una o más aleaciones metálicas, una o más resistencias no metálicas, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, una o más partículas que contienen carbono, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos que están dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos que están dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y/o cualquier mezcla de los mismos.

3. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una mezcla de una resistencia no metálica que es carburo de silicio y partículas eléctricamente conductoras diferentes del carburo de silicio.

4. El proceso de la reivindicación 3; caracterizado por que:

- las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden de 10% en peso a 99% en peso de carburo de silicio basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; y/o

- dichas partículas eléctricamente conductoras diferentes del carburo de silicio son una o varias partículas que contienen carbono y/o uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior y/o uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior.

5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior; preferiblemente, los óxidos mixtos se seleccionan de:

- uno o más óxidos que tienen una estructura cúbica de fluorita que está al menos parcialmente sustituida con uno o más cationes de valencia inferior, seleccionados preferiblemente de Sm, Gd, Y, Sc, Yb, Mg, Ca, La, Dy, Er, Eu; y/o

- una o más ABO₃-perovskitas con cationes trivalentes A y B, que están al menos parcialmente sustituidas en la posición A con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de Ca, Sr o Mg, y que comprenden al menos uno de Ni, Ga, Co, Cr, Mn, Sc, Fe y/o una mezcla de los mismos en la posición B; y/o

- una o más ABO₃-perovskitas con catión bivalente A y catión tetravalente B, que están al menos parcialmente sustituidas con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de Mg, Sc, Y, Nd o Yb en la posición B o con una mezcla de diferentes elementos B en la posición B; y/o

- uno o más A₂B₂O₇-pirocloros con catión trivalente A y catión tetravalente B que están al menos parcialmente sustituidos en la posición A con uno o más cationes de valencia inferior, preferiblemente seleccionados de Ca o Mg, y que comprenden al menos uno de Sn, Zr y Ti en la posición B.

6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden

- una o más aleaciones metálicas; y/o

- uno o más conductores superiónicos; con preferencia, uno o más conductores superiónicos se seleccionan de LiAlSiO_4 , $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$, conductores superiónicos de sodio, o beta alúmina de sodio.

5 7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la materia prima de hidrocarburo se selecciona de etano, gas licuado del petróleo, nafta, gasóleos y/o petróleo crudo completo; y/o por que los productos de craqueo incluyen uno o más de etileno, propileno y benceno, y opcionalmente hidrógeno, tolueno, xilenos y 1,3-butadieno.

10 8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la corriente fluida proporcionada en la etapa b) comprende una materia prima de hidrocarburo y/o por que dicho proceso comprende una etapa de precalentamiento con una corriente gaseosa de dicho reactor de lecho fluidizado antes de realizar dicha reacción de craqueo con vapor en el reactor de lecho fluidizado; con preferencia, dicha corriente gaseosa es una corriente de gas inerte y/o tiene una temperatura comprendida entre 500°C y 1200°C.

15 9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que al menos un reactor de lecho fluidizado proporcionado en la etapa a) comprende una zona de calentamiento y una zona de reacción, la corriente de fluido proporcionada en la etapa b) se proporciona a la zona de calentamiento y comprende gases diluyentes, y la etapa c) de calentamiento del lecho fluidizado a una temperatura que varía de 500°C a 1200°C para realizar la reacción de craqueo con vapor de una materia prima de hidrocarburo comprende las siguientes subetapas:

- calentar el lecho fluidizado a una temperatura que varía de 500°C a 1200°C haciendo pasar una corriente eléctrica a través de la zona de calentamiento del al menos un lecho fluidizado,

- transportar las partículas calentadas desde la zona de calentamiento hasta la zona de reacción,

20 - en la zona de reacción, poner las partículas calentadas en un estado fluidizado haciendo pasar hacia arriba a través de dicho lecho de la zona de reacción una corriente fluida que comprende una materia prima de hidrocarburo y gases diluyentes opcionales para obtener un lecho fluidizado y para llevar a cabo la reacción de craqueo con vapor sobre la materia prima de hidrocarburo,

- opcionalmente, recuperar las partículas de la zona de reacción y reciclarlas a la zona de calentamiento.

25 10. Una instalación para la realización de una reacción de craqueo con vapor en un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, comprendiendo dicha instalación al menos un reactor (18, 19, 37, 39) de lecho fluidizado que comprende

- al menos dos electrodos (13);

- una vasija (3) del reactor;

30 - una o varias boquillas (21; 23) de fluido para la introducción de un gas de fluidización y/o de una materia prima de hidrocarburo en el interior de al menos un reactor (18, 19, 37, 39) de lecho fluidizado; y

- un lecho (25) que comprende partículas;

35 - la instalación se caracteriza por que al menos 10% en peso de las partículas del lecho (25) basado en el peso total de las partículas del lecho son eléctricamente conductoras y tienen una resistividad que varía de 0,001 ohmios.cm a 500 ohmios.cm a 800°C; y por que las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una o varias resistencias no metálicas seleccionadas de carburo de silicio, disiliciuro de molibdeno o una mezcla de los mismos; con preferencia, al menos un reactor (18, 19, 37, 39) de lecho fluidizado está desprovisto de medios de calentamiento.

40 11. La instalación según la reivindicación 10 para realizar una reacción de craqueo con vapor en un proceso según la reivindicación 9, caracterizada por que al menos un reactor (18, 19, 37, 39) de lecho fluidizado comprende una zona (27) de calentamiento y una zona (29) de reacción, una o más boquillas (23) de fluido para proporcionar una materia prima de hidrocarburo a la zona (29) de reacción, y medios (35) opcionales para transportar las partículas del lecho (25) desde la zona (29) de reacción de vuelta a la zona (27) de calentamiento.

45 12. La instalación según la reivindicación 11, caracterizada por que comprende al menos dos reactores (37, 39) de lecho fluidizado conectados entre sí en donde al menos un reactor (37) es la zona (27) de calentamiento y al menos otro reactor (39) es la zona (29) de reacción; con preferencia, la instalación comprende medios (23) dispuestos para inyectar una materia prima de hidrocarburos al menos a un reactor (39) de lecho fluidizado que es la zona (29) de reacción y/o medios (41) para transportar las partículas del lecho (25) desde la zona (27) de calentamiento a la zona (29) de reacción.

50 13. La instalación según la reivindicación 11, caracterizada por que el al menos un reactor (19) de lecho fluidizado es un único reactor de lecho fluidizado en donde la zona (27) de calentamiento es la parte inferior del reactor (19) de lecho fluidizado mientras que la zona (29) de reacción es la parte superior del reactor (19) de lecho fluidizado; o el al menos un lecho fluidizado (18) comprende al menos dos zonas laterales que son una zona exterior y una zona interior,

en donde la zona exterior está rodeando la zona interior, siendo la zona exterior la zona (27) de calentamiento y siendo la zona interior la zona (29) de reacción.

- 5 14. Uso de un lecho (25) que comprende partículas en al menos un reactor (18, 19, 37, 39) de lecho fluidizado para realizar un proceso de craqueo con vapor de hidrocarburos que tienen al menos dos carbonos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado el uso por que al menos 10% en peso de las partículas del lecho (25) basado en el peso total de las partículas del lecho son eléctricamente conductoras y tienen una resistividad que varía de 0,001 ohmios.cm a 500 ohmios.cm a 800°C y por que las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una o varias resistencias no metálicas seleccionadas de carburo de silicio, disiliciuro de molibdeno o una mezcla de los mismos.
- 10 15. El uso de una instalación que comprende al menos un reactor (18, 19, 37, 39) de lecho fluidizado para realizar una reacción de craqueo con vapor, caracterizado por que la instalación es según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13.

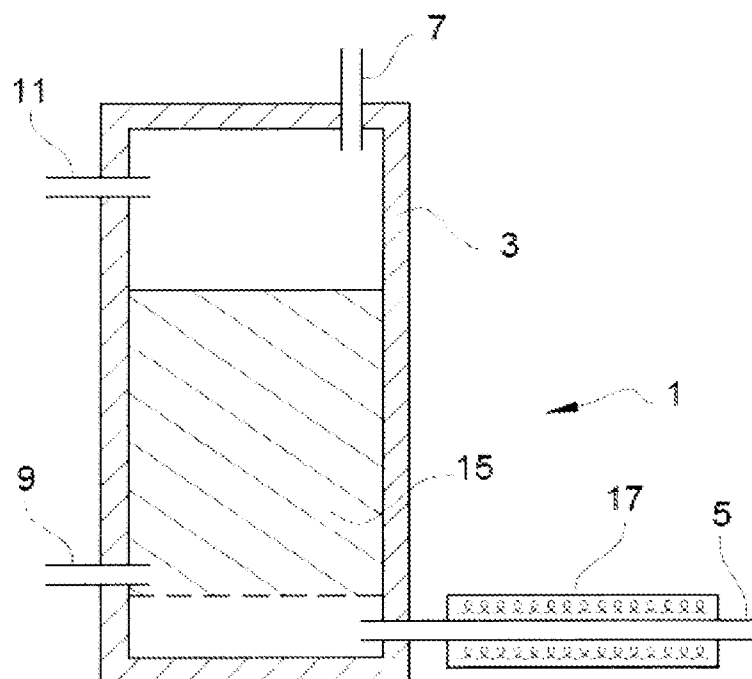


Figura 1

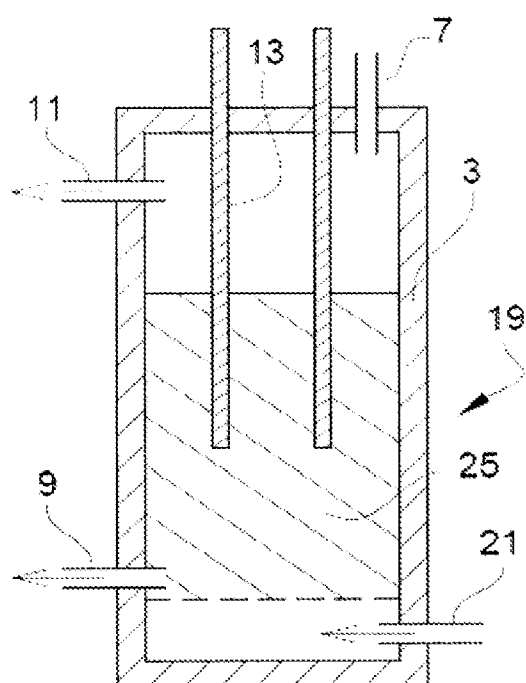


Figura 2

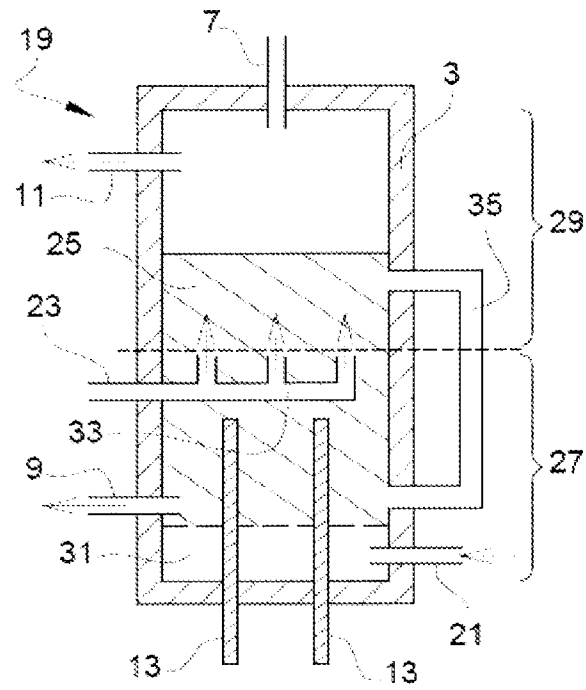


Figura 3

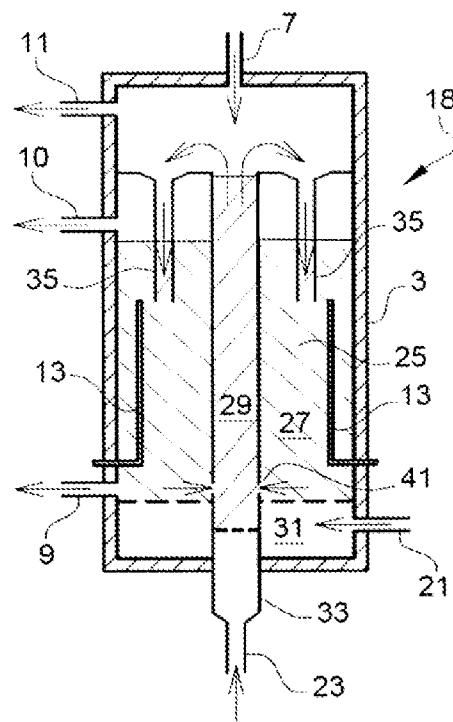


Figura 4

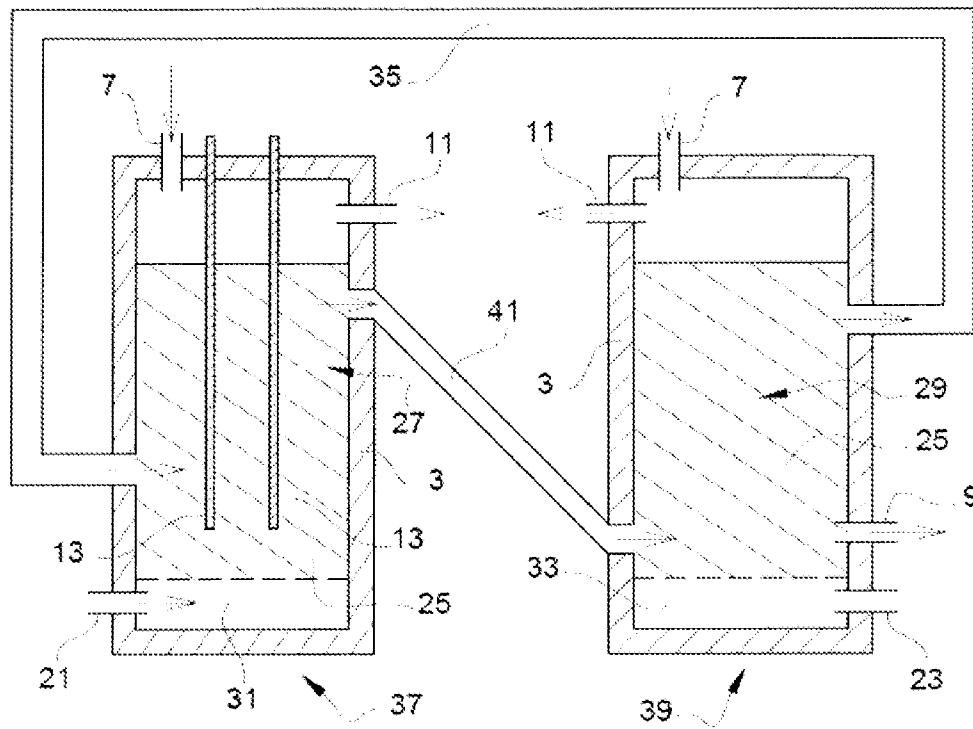


Figura 5