

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 735**

51 Int. Cl.:

C01B 3/24 (2006.01)
C01B 3/34 (2006.01)
C10G 9/36 (2006.01)
C10G 9/24 (2006.01)
B01J 8/18 (2006.01)
B01J 8/42 (2006.01)
B01J 8/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2021** **PCT/EP2021/071011**
87 Fecha y número de publicación internacional: **03.02.2022** **WO22023346**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2021** **E 21752016 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 4188874**

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

30 Prioridad:

28.07.2020 EP 20315364

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.12.2024

73 Titular/es:

TOTALENERGIES ONETECH (100.0%)
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 2 991 735 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 de la invención

El cambio climático y la transición energética en curso hacen obligatorio reemplazar los combustibles basados en carbono fósil en la producción química y en los procesos reciclados con una fuente de energía descarbonizada más respetuosa con el medio ambiente. La transformación del gas natural en productos químicos valiosos requiere una temperatura elevada, a menudo mayor de 800°C e aún hasta 1000°C y a menudo son procesos 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 materia prima impuesta por estas (duras) condiciones de reacción.

El estudio de Asensio J. M. et al., titulado "Hydrodesoxygenation 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 se puede transferir directa y homogéneamente al medio sin la necesidad de calentar las paredes del reactor. Esto se aplicó en la hidrodeseoxigenación de cetonas. Sin embargo, en un sistema de este tipo, 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 con 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 del reformado de metano con vapor. Con este tipo de reactor se alcanzaron temperaturas con un máximo de 800°C.

En el estudio de Malerod-Fjeld H. et al., titulado "Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss" (Nat. Energy, 2017, 2, 923-931) se usa como electrodo un tubo cerámico, con un diámetro exterior de 1 cm y hecho de un derivado de perovskita. Al aplicar un voltaje y, por lo tanto, una corriente a través del electrolito, se puede extraer selectivamente el hidrógeno del metano y 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 usó 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 aspectos de seguridad procedentes del uso de la radiofrecuencia. Se pueden alcanzar temperaturas que varían entre 850°C y 900°C en reactores con 1 cm de diámetro interno usando gránulos de Ni₈₀Co₂₀ como mediadores de calor en un reactor de lecho fijo de flujo continuo.

El Documento de Patente de los EE. UU. de Número 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 un voltaje eléctrico de 0,1 a 1000 voltios por pulgada a través de al menos una parte de dicha masa de sólidos en dicha zona de reacción, siendo suficiente dicho voltaje para elevar la temperatura de dichos sólidos a 982,2-1648,9°C (1800-3000°F) debido a su resistencia al flujo de electricidad sin provocar descargas sustanciales de chispas eléctricas a través de dicha masa de sólidos, retirar por abajo los sólidos así calentados de dicha zona de reacción, precalentar una alimentación de hidrocarburos 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 la forma de una corriente gasiforme que se mueve hacia arriba, poner en contacto dicha alimentación con dichos sólidos calentados y convertirla en vapores ligeros que incluyen una parte sustancial de hidrógeno y carbono que se deposita sobre dichos sólidos, intercambiar calor con los vapores calientes retirados procedentes de dicha zona de reacción con los 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 hacia dicha zona de calentamiento, hacer pasar los sólidos desde 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 de Patente de los EE. UU. de Número 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 una alimentación de aceite hidrocarbonado en dicho lecho fluidizado para 5 craquear el aceite hidrocarbonado, hacer pasar los productos vapor craqueados por arriba, retirar los 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 vapor craqueados extraídos para enfriar dichos productos vapor craqueados y calentar dichos aglomerados de coque mientras se condensan y depositan hidrocarburos de punto de ebullición más alto procedentes de dichos productos vapor craqueados en dichos aglomerados de coque, retirar los 10 productos 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 los hidrocarburos y a través de dicho lecho de coque fluidizado caliente para coquificar los hidrocarburos de punto de ebullición alto depositados y aumentar el tamaño de los aglomerados de coque, y retirar los aglomerados de coque de tamaño aumentado como producto del sistema.

El Documento de Patente de Gran Bretaña de Número GB1262166 describe un proceso para la producción de etileno mediante craqueo de hidrocarburos pesados en un lecho fluidizado con calentamiento indirecto, en donde el lecho se 15 calienta mediante transferencia de calor desde un gas calentado.

El Documento de Patente de los EE. UU. de Número US3948645 describe un método para llevar a cabo procesos que requieren calor en un reactor que contiene un lecho fluidizado en el que el lecho comprende principalmente coque y en el que al menos una parte de la energía se genera electroinductivamente.

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 20 desarrollado a gran escala, ya que está más bien limitado al entorno de laboratorio.

En lo que respecta a esta materia, el proceso de Shawinigan, descrito en el Documento de Patente de Número CA 573348, se refiere a un proceso para preparar ácido cianhídrico a partir de amoníaco usando en un reactor de lecho 25 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 se usa la electricidad 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 reactor fue de 3,4 cm. Mediante el uso de tales partículas de carbono conductoras se puede alcanzar una temperatura que varía entre 1300°C y 1600°C, suficiente para realizar la reacción solicitada. 30

El Documento de Patente de los EE. UU. de Número US 2017/0158516 describe un reactor de lecho fluidizado hecho de carburo de silicio para preparar silicio policristalino granular a nivel industrial. El reactor de lecho fluidizado se calienta usando un dispositivo de calentamiento que se dispone en una camisa intermedia entre la pared exterior del tubo reactor y la pared interior del recipiente reactor. Dicha camisa intermedia comprende un material aislante y se 35 llena o sopla con un gas inerte. Se encontró que el uso de carburo de silicio sinterizado (SSiC, por sus siglas en inglés) con un contenido de SiC del 98 % en peso como elemento principal del tubo 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 corroyese. Se ha encontrado también que el uso de carburo de silicio siliconizado (SiSiC) como el elemento principal del tubo reactor sin ningún tratamiento superficial, tal como la deposición de una capa de revestimiento, conduce a que el tubo se corroa. 40

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 reacciones tales como el hidrocrackeo de hidrocarburos, la pirólisis de compuestos orgánicos, la producción de fósforo elemental o la cloración de óxido de circonio. Parece posible operar a temperaturas de hasta aproximadamente 45 4400°C. Sin embargo, no es seguro que, desde la perspectiva a largo plazo, el material de grafito usado para diseñar el reactor de lecho fluidizado pueda resistir tales duras condiciones de reacción. 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 50 reacción de oxidación del carbono, lo que afecta 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 descripción proporciona una solución para realizar craqueo endotérmico con vapor de hidrocarburos en hidrógeno, etileno, propileno, butadieno y compuestos aromáticos de un solo anillo. 55

Sumario de la descripción

La presente invención se refiere a un proceso para realizar una reacción de craqueo con vapor de hidrocarburos que con al menos dos átomos de carbono como se define en la reivindicación 1.

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 un conductor iónico o mixto, a saber, 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 solicita condiciones de alta temperatura tales como una temperatura de reacción que varía de 700°C a 1000°C sin la necesidad de dispositivo alguno de calentamiento externo. El uso de al menos un 10 % en peso de partículas eléctricamente conductoras dentro de las partículas del lecho permite minimizar la pérdida de calor cuando se aplica un voltaje. 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.

La corriente fluida puede ser una corriente gaseosa y/o una corriente vaporizada.

Ventajosamente, dicho proceso comprende además una etapa d) de recuperación de los productos de craqueo de la reacción. La etapa d) se realiza después de la etapa c).

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

Al menos un reactor de lecho fluidizado está desprovisto de medios de calentamiento seleccionados de hornos, quemadores de gas, placas calientes, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, todos los reactores de lecho fluidizado están desprovistos de medios de calentamiento seleccionados de hornos, quemadores de gas, placas calientes o cualquier combinación de los mismos.

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

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

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

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

Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras tienen una resistividad de como máximo 400 ohm·cm a 800°C; preferiblemente de como máximo 300 ohm·cm a 800°C, más preferiblemente de como máximo 200 ohm·cm a 800°C; aún más preferiblemente de como máximo 150 ohm·cm a 800°C, y lo más preferiblemente de como máximo 100 ohm·cm a 800°C. La selección del contenido de partículas eléctricamente conductoras basado en el 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 el 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.

Por ejemplo, la densidad del lecho de partículas se expresa como la fracción de huecos. La fracción de huecos o la 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 típicamente entre 0,4 y 0,5. La fracción de huecos puede aumentar hasta 0,98 en lechos fluidizados rápidos con valores más bajos en la parte inferior de aproximadamente 0,5 y más altos de 0,9 en la parte superior del lecho. La fracción de huecos se puede controlar mediante la velocidad lineal del gas de fluidización y se puede reducir reciclando las partículas sólidas que se recuperan en la parte superior y se envían de vuelta a la parte inferior del lecho fluidizado, lo que compensa el arrastre de las partículas sólidas fuera del lecho.

La fracción de huecos VF (por sus siglas en inglés) 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

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

en donde A es el área de la sección transversal del lecho fluidizado y H es la altura del lecho fluidizado; y

5 en donde V_p es el volumen total de partículas dentro del lecho fluidizado.

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, se debe reducir la fracción de huecos.

10 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, preferiblemente varía de 10 a 200 μm y 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 el 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.

15 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, preferiblemente varía de 10 a 200 μm y más preferiblemente varía de 30 a 150 μm .

20 En una realización, del 50 % en peso al 100 % en peso de las partículas eléctricamente conductoras del lecho basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho son una o más seleccionadas de grafito, negro de humo, una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente del 80 % en peso al 100 % en peso y lo más preferiblemente del 90 % en peso al 100 % en peso.

25 Las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden una o más seleccionadas de grafito, negro de humo, una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos; con preferencia en un contenido de desde el 50 % en peso al 100 % en peso basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente del 80 % en peso al 100 % en peso y lo más preferiblemente del 90 % en peso al 100 % en peso.

35 Con preferencia, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden una o más seleccionadas de grafito, negro de humo, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos; con preferencia en un contenido de desde el 50 % en peso al 100 % en peso basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente del 80 % en peso al 100 % en peso y lo más preferiblemente del 90 % en peso al 100 % en peso.

40 Con preferencia, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden una o más seleccionadas de uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos; con preferencia en un contenido de desde el 50 % en peso al 100 % en peso basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente del 80 % en peso al 100 % en peso y lo más preferiblemente del 90 % en peso al 100 % en peso.

Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho están desprovistas de una o más partículas que contienen carbono seleccionadas de coque de petróleo, negro de humo, coque o una mezcla de los mismos.

En una realización, las partículas eléctricamente conductoras del lecho están desprovistas de una o más partículas que contienen carbono seleccionadas de grafito, coque de petróleo, negro de humo, coque o una mezcla de los mismos. Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho están desprovistas de grafito y/o negro de humo. Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho están desprovistas de coque de petróleo y/o coque.

5 Alternativamente, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden grafito y una o más seleccionadas de una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos; con
10 preferencia en un contenido de desde el 50 % en peso al 100 % en peso basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente del 80 % en peso al 100 % en peso y lo más preferiblemente del 90 % en peso al 100 % en peso.

15 Como una alternativa, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son una o más partículas seleccionadas de una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos siempre que el resistor metálico no sea carburo de silicio, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, grafito, negro de humo, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior y/o uno o más y/o sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior y cualquier mezcla de los mismos; con preferencia en un contenido de desde el 50 % en
20 peso al 100 % en peso basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente de 80 % en peso a 100 % en peso y lo más preferiblemente del 90 % en peso al 100 % en peso.

25 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden una o más seleccionadas de una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, grafito, negro de humo, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos con preferencia en un contenido de desde el 50 % en peso al 100 % en peso basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente del 80 % en peso al 100 % en peso y lo más preferiblemente del 90 % en peso al 100 % en peso.

30 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden grafito y una o más seleccionadas de una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos; con preferencia en un contenido de desde el 50 % en peso al 100 % en peso basado
35 en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente del 80 % en peso al 100 % en peso y lo más preferiblemente del 90 % en peso al 100 % en peso.

40 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden una o más seleccionadas de una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos; con preferencia en un contenido de desde el 50 % en peso al 100 % en peso basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente del 80 % en peso al 100 % en peso y lo más preferiblemente del 90 % en peso al 100 % en peso.

45 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden una o más seleccionadas de uno o más resistores no metálicos, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos; con preferencia en un contenido de desde el 50 % en peso al 100 % en peso basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente del 80 % en peso al 100 % en peso y lo más preferiblemente
50 del 90 % en peso al 100 % en peso.

55 Por ejemplo, dicha una o más aleaciones metálicas se seleccionan de Ni-Cr, Fe-Ni-Cr, Fe-Ni-Al o una mezcla de los mismos. Con preferencia, cuando dicha aleación metálica comprende al menos cromo, el contenido de cromo es al menos el 15 % en moles del contenido molar total de dicha aleación metálica que comprende al menos cromo, más preferiblemente al menos el 20 % en moles, aún más preferiblemente al menos el 25 % en moles, lo más preferiblemente al menos el 30 % en moles. Ventajosamente, el contenido de hierro en las aleaciones metálicas es como máximo el 2,0 % basado en el contenido molar total de dicha aleación metálica, preferiblemente como máximo el 1,5 % en moles, más preferiblemente como máximo el 1,0 % en moles, aún más preferiblemente como máximo el 0,5 % en moles.

Por ejemplo, un resistor no metálico es carburo de silicio (SiC), 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, preferiblemente carburo de silicio.

5 Por ejemplo, dicho uno o más carburos metálicos se seleccionan de carburo de hierro (Fe_3C), carburo de molibdeno (tal como una mezcla de MoC y Mo_2C).

Por ejemplo, dicho uno o más nitruros de metales de transición se seleccionan de nitruro de circonio (ZrN), nitruro de tungsteno (tal como una mezcla de W_2N , WN y WN_2), nitruro de vanadio (VN), nitruro de tántalo (TaN) y/o nitruro de niobio (NbN).

10 Por ejemplo, dicho 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 cinc (Zn_3P_2) y/o fosfuro de calcio (Ca_3P_2).

Por ejemplo, dicho 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 (NaSiCON), tales como $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$, o beta alúmina de sodio, tal como $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, $\text{Na}_{1.6}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.3}$ y/o $\text{Na}_{1.76}\text{Li}_{0.38}\text{Al}_{10.62}\text{O}_{17}$.

Por ejemplo, dicho uno o más electrolitos fosfato se seleccionan de LiPO_4 o LaPO_4 .

15 Por ejemplo, dicho uno o más óxidos mixtos son conductores iónicos o mixtos dopados con uno o varios cationes de valencia inferior. Ventajosamente, dichos óxidos mixtos están dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y se seleccionan de óxidos con una estructura cúbica tipo fluorita, perovskita, pirocloro.

Por ejemplo, dicho uno o más sulfuros mixtos son conductores iónicos o mixtos dopados con uno o varios cationes de valencia inferior.

20 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden un resistor no metálico que es carburo de silicio.

Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden una mezcla de un resistor no metálico 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 comenzar a calentar el 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 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.

35 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden una mezcla de un resistor no metálico que es carburo de silicio y partículas eléctricamente conductoras diferentes del carburo de silicio y las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden del 10 % en peso al 99 % en peso de carburo de silicio basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, del 15 % en peso al 95 % en peso, más preferiblemente del 20 % en peso al 90 % en peso, aún más preferiblemente del 25 % en peso al 80 % en peso y lo más preferiblemente del 30 % en peso al 75 % en peso.

40 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden una mezcla de un resistor no metálico 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 grafito 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.

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

- uno o más óxidos con una estructura cúbica tipo 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

50 - una o más perovskitas- ABO_3 con cationes trivalentes A y B, que están al menos parcialmente sustituidas en la posición A con uno o varios 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 posición B; y/o

- una o más perovskitas- ABO_3 con un catión bivalente A y un catión tetravalente B, estando al menos parcialmente sustituidas con uno o varios 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 elementos B diferentes en la posición B; y/o.
- 5 - uno o más pirocloros- $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ con un catión trivalente A y un 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.

Ejemplos de uno o más sulfuros mixtos son

- 10 - uno o más sulfuros con una estructura cúbica tipo fluorita que están al menos parcialmente sustituidos con uno o varios 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
- 15 - 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
- uno o más estructuras $\text{A}_2\text{B}_2\text{S}_7$ con un catión trivalente A y un catión tetravalente B, que está 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.
- 20

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

- 25 Con preferencia, el grado de sustitución en el uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior está entre el 1 y el 50 % en átomos basado en el número total de átomos presentes en la una o más perovskitas- ABO_3 con cationes trivalentes A y B, en la una o más perovskitas- ABO_3 con un catión bivalente A y un catión tetravalente B o en el uno o más pirocloros- $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ con un catión trivalente A y un catión tetravalente B respectivamente, preferiblemente entre el 3 y el 20 % en átomos, más preferiblemente entre el 5 y el 15 % en átomos.
- 30 Con preferencia, el grado de sustitución en el uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior y con una estructura cúbica tipo fluorita está entre el 1 y el 15 % en átomos basado en el número total de átomos presentes en el uno o más óxidos con una estructura cúbica tipo fluorita, preferiblemente entre el 3 y el 12 % en átomos, más preferiblemente entre el 5 y el 10 % en átomos.

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

- 40 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o 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.

- 45 Con preferencia, cuando dicha aleación metálica comprende al menos cromo, el contenido de cromo es al menos el 15 % en moles del contenido molar total de dicha aleación metálica que comprende al menos cromo, más preferiblemente al menos el 20 % en moles, aún más preferiblemente al menos el 25 % en moles, lo más preferiblemente al menos el 30 % en moles. Ventajosamente, el contenido de hierro en las aleaciones metálicas es como máximo el 2,0 % basado en el contenido molar total de dicha aleación metálica, preferiblemente como máximo el 1,5 % en moles, más preferiblemente como máximo el 1,0 % en moles, aún más preferiblemente como máximo el 0,5 % en moles.

- 50 Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden una mezcla de un resistor no metálico que es carburo de silicio y partículas diferentes del carburo de silicio en donde las partículas diferentes del carburo de silicio son o comprenden grafito; con preferencia, dicho grafito son partículas de grafito con un tamaño promedio de partícula que varía de 5 a 300 μm como se determina por tamizado según la norma ASTM D4513-11, más preferiblemente varía de 10 a 200 μm y lo más preferiblemente varía de 30 a 150 μm .

La reacción de craqueo con vapor se realiza a una temperatura que varía 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.

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 del lecho, tales como grafito y/o el material electro-resistivo, tienen una resistividad demasiado alta a temperatura ambiente para iniciar el electro-calentamiento del lecho.

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, aún más preferiblemente comprendida entre 2,0 h⁻¹ y 6,0 h⁻¹. La velocidad espacial horaria en peso se define como la relación del flujo másico de la corriente de reacción a la masa de material particulado sólido en el lecho fluidizado.

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 fluida proporcionada en la etapa b) comprende una materia prima de hidrocarburo.

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 con 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 compuestos aromáticos con números de átomos de carbonos que varían de 5 a aproximadamente 11. La nafta ligera tiene un intervalo de punto de ebullición de 15 a 90°C y comprende hidrocarburos C5 a C6, mientras que la nafta pesada tiene un intervalo de punto de ebullición de 90 a 200°C y comprende hidrocarburos C7 a aproximadamente C11. Los gasóleos tienen un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 200 a 350°C, y comprenden hidrocarburos C10 a C22, que incluyen parafinas esencialmente lineales y ramificadas, parafinas cíclicas y compuestos aromáticos (incluyen mono-, nafto- y poli-aromáticos). Los gasóleos más pesados (como gasóleo atmosférico, gasóleo de vacío, residuos atmosféricos y residuos de vacío), con intervalos de puntos de ebullición superiores a 300°C e hidrocarburos C20+, que incluyen parafinas esencialmente lineales y ramificadas, parafinas cíclicas y compuestos aromáticos (incluyen mono-, nafto- y poli-aromáticos) están disponibles en unidades de destilación atmosférica o al vacío.

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.

En una realización preferida, el tiempo de residencia de la materia prima de hidrocarburos en la sección del 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.

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

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 mayor de olefinas más ligeras y una formación menor de coque. 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 procedente de los hornos de pirólisis contiene materia prima sin reaccionar, olefinas deseadas (principalmente etileno y propileno), hidrógeno, metano, una mezcla de compuestos C4 (principalmente isobutileno y butadieno), gasolina de pirólisis (compuestos aromáticos en el rango 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 enfría rápidamente a 330-520°C para detener las reacciones de pirólisis, minimizar las reacciones consecutivas y recuperar el calor sensible en el gas generando vapor a alta presión en los intercambiadores de calor de línea de transferencia (TLE, por sus siglas en inglés) paralelos. En las plantas basadas en una materia prima gaseosa, la corriente de gas enfriada con TLE fluye hacia adelante a una torre de enfriamiento rápido y directo con agua, donde el gas se enfría adicionalmente con agua fría recirculante. En las plantas basadas en una materia prima líquida, un prefraccionador precede a la torre de enfriamiento rápido 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 rápido con agua a 35-40°C. El gas enfriado rápidamente con agua se comprime posteriormente a aproximadamente 2,5 MPa-3,5 MPa en 4 ó 5 etapas. Entre las etapas de compresión, se eliminan el agua condensada y la gasolina ligera, y el gas craqueado se lava con una disolución cáustica o con una disolución de amina regenerativa, seguido de una disolución cáustica, para eliminar los gases ácidos (CO₂, H₂S y SO₂).

5 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: des-metanización de extremo frontal, des-propanización de extremo frontal o des-etanización de extremo frontal.

10 Por ejemplo, la etapa de calentamiento del lecho fluidizado se realiza haciendo pasar una corriente eléctrica a un voltaje de como máximo 300 V a través del lecho fluidizado, preferiblemente como máximo 200 V, más preferiblemente como máximo 150 V, aún más preferiblemente como máximo 120 V, lo más preferiblemente como máximo 100 V, aún lo más preferiblemente como máximo 90 V.

15 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.

20 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 fluida 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 700°C a 1000°C para realizar la reacción de craqueo con vapor de una materia prima de hidrocarburos comprende las siguientes subetapas:

- calentar el lecho fluidizado a una temperatura que varía de 700°C a 1000°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 a la zona de reacción,
- 25 - 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 hidrocarburos 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 hidrocarburos,
- opcionalmente, recuperar las partículas de la zona de reacción y reciclarlas a la zona de calentamiento.

La corriente fluida puede ser una corriente gaseosa y/o una corriente vaporizada.

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

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

35 Por ejemplo, en donde la zona de calentamiento y la zona de reacción son zonas separadas, la corriente fluida proporcionada en la etapa b) a la zona de calentamiento está desprovista de una materia prima de hidrocarburos. 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 fluida proporcionada en la etapa b) a la zona de calentamiento está desprovista de una materia prima de hidrocarburos y la corriente fluida proporcionada en la etapa b) a la zona de reacción comprende una materia prima de hidrocarburos.

40 Se entiende que la materia prima de hidrocarburos 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 hidrocarburos 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 relación recomendada de vapor a hidrocarburos en la zona de reacción como se describió anteriormente.

45 Según un segundo aspecto, la descripción 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 los dos electrodos son electrodos sumergidos,
- un recipiente reactor;
- 50 - una o más boquillas de fluido para la introducción de un gas de fluidización y/o de una materia prima de hidrocarburos en el interior de al menos un reactor de lecho fluidizado; y

- un lecho que comprende partículas;

la instalación 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, tienen una resistividad que varía de 0,001 ohm·cm a 500 ohm·cm a una temperatura de 800°C y son o comprenden uno o más seleccionados de una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, grafito, negro de humo, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos.

Ventajosamente, al menos un reactor de lecho fluidizado está desprovisto de medios de calentamiento. Por ejemplo, al menos un reactor de lecho fluidizado está desprovisto de medios de calentamiento situados alrededor o dentro del recipiente 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. Por ejemplo, al menos un reactor de lecho fluidizado está desprovisto de medios de calentamiento seleccionados de hornos, quemadores de gas, placas calientes o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, todos los reactores de lecho fluidizado están desprovistos de medios de calentamiento seleccionados de hornos, quemadores de gas, placas calientes o cualquier combinación de los mismos.

En una realización preferida, el al menos un reactor de lecho fluidizado que comprende al menos dos electrodos y un lecho que comprende partículas está desprovisto de lecho compacto.

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

Por ejemplo, el al menos un recipiente reactor tiene un diámetro interior de al menos 100 cm, preferiblemente al menos 200 cm, más preferiblemente al menos 300 cm.

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

Con preferencia, uno de los electrodos es el recipiente 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.

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 hidrocarburos a la zona de reacción, y medios opcionales para transportar de vuelta las partículas del lecho desde la zona de reacción a la zona de calentamiento.

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 hidrocarburos en el al menos 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 de vuelta las partículas desde la zona de reacción a la zona de calentamiento. Esta configuración es notable porque un lecho de partículas dado es común para al menos dos reactores de lecho fluidizado.

Por ejemplo, el al menos un reactor de lecho fluidizado es un reactor de lecho fluidizado único 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 más boquillas de fluido para inyectar una materia prima de hidrocarburos entre las dos zonas. El diámetro de la zona de calentamiento y de la zona de reacción pueden ser diferentes para lograr condiciones óptimas para el calentamiento en la zona inferior y condiciones óptimas para la conversión del metano en la zona superior. Las partículas se pueden mover 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 se pueden recoger de la zona de calentamiento superior y transferirse de vuelta mediante una línea de transferencia separada a la zona de calentamiento inferior.

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 más boquillas de fluido para inyectar una materia prima de hidrocarburos en la zona de reacción.

En una realización, del 50 % en peso al 100 % en peso de las partículas eléctricamente conductoras del lecho basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho son una o más seleccionadas de grafito, negro

de humo, una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente del 80 % en peso al 100 % en peso y lo más preferiblemente del 90 % en peso al 100 % en peso. Según un tercer aspecto, la descripción 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 con al menos dos átomos de carbono 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, tienen una resistividad que varía de 0,001 ohm·cm a 500 ohm·cm a una temperatura de 800°C y son o comprenden una o más seleccionadas de una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, grafito, negro de humo, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos.

Por ejemplo, el uso comprende calentar el lecho que comprende partículas a una temperatura que varía de 700°C a 1000°C en un primer reactor, transportar el lecho de partículas calentadas 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.

En una realización, del 50 % en peso al 100 % en peso de las partículas eléctricamente conductoras del lecho basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho son una o más seleccionadas de grafito, negro de humo, una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente del 80 % en peso al 100 % en peso y lo más preferiblemente del 90 % en peso al 100 % en peso. Según un cuarto aspecto, la descripción 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. Con preferencia, 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.

Las prestaciones, estructuras, características o realizaciones particulares se pueden combinar 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 se disponen 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 se disponen una al lado de 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 invención son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", "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 extremos 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 extremos también incluye los valores de punto extremo indicados por sí mismos (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Cualquier intervalo numérico mencionado en la presente invención pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo.

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

(i) la zona caliente que incluye los hornos de craqueo, el intercambiador de enfriamiento rápido y el bucle de enfriamiento rápido, las columnas del tren de separación en caliente;

(ii) la zona de compresión que incluye un compresor de gas craqueado, las columnas de purificación y de separación, los secadores y

10 (iii) la zona fría que incluye la caja fría, el des-metanizador, las columnas de fraccionamiento del tren de separación en frío, los convertidores de C2 y C3, y el reactor de hidroestabilización de gasolina.

El craqueo con vapor convencional se lleva a cabo en reactores tubulares en calentadores (hornos) de calentamiento directo. 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

15 zona de convección en la que se recupera el calor residual y una zona radiante en donde tiene lugar el craqueo.

La presente invención proporciona un proceso para realizar una reacción de craqueo con vapor de hidrocarburos con al menos dos átomos de carbono según la reivindicación 1.

En una realización, del 50 % en peso al 100 % en peso de las partículas eléctricamente conductoras del lecho basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho son una o más seleccionadas de grafito, negro de humo, una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente del 80 % en peso al 100 % en peso y lo más preferiblemente del 90 % en peso al 100 % en peso.

La corriente fluida puede ser una corriente gaseosa y/o una corriente vaporizada.

Por ejemplo, la etapa de calentamiento del lecho fluidizado se realiza haciendo pasar una corriente eléctrica a un voltaje de como máximo 300 V a través del lecho fluidizado, preferiblemente como máximo 200 V, más preferiblemente como máximo 150 V, aún más preferiblemente como máximo 120 V, lo más preferiblemente como máximo 100 V, aún lo más preferiblemente como máximo 90 V.

El material particulado sólido en el reactor de lecho fluidizado está soportado típicamente por una placa porosa, una placa perforada, una placa con boquillas o chimeneas, conocido como distribuidor. El fluido se fuerza a pasar a través del distribuidor hacia arriba y entonces se desplaza a través de los huecos entre el material particulado sólido. A velocidades baja de fluido, 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

35 particulados alcanzarán una etapa en donde la fuerza del fluido sobre los sólidos es suficiente para contrarrestar el peso del material particulado sólido. Esta etapa 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 de las 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 de 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) establece que se han diferenciado cuatro categorías diferentes de fluidización basadas en la partícula media de Geldart que determinan los regímenes de fluidización:

- tipo A, fluidización aireable (tamaño medio y densidad media de partículas que son fáciles de fluidizar; Partículas de típicamente 30-100 μm , densidad $\sim 1500 \text{ kg/m}^3$);
- tipo B, fluidización como arena (partículas pesadas que son difíciles de fluidizar; Partículas de típicamente 100-800 μm , densidad entre 1500 y 4000 kg/m^3);
- 50 - tipo C, fluidización cohesiva (fluidización típica de partículas sólidas como polvo; partículas de tamaño fino ($\sim 20 \mu\text{m}$) con una dominancia de fuerzas intrapartículas o cohesivas); y
- tipo D, fluidización con propulsión (partículas grandes y densidad grande $\sim 1\text{-}4 \text{ mm}$, denso y con propulsión).

La fluidización se puede clasificar ampliamente en dos regímenes (Fluid Bed Technology in Materials Processing, 1999, por CRC Press): fluidización homogénea y fluidización heterogénea. En la fluidización homogénea o particulada, las partículas se fluidizan uniformemente sin ningún hueco definido. En el caso de la 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 particulada, el lecho se expande suavemente con un movimiento sustancial de las partículas y la superficie del lecho está bien definida. La fluidización particulada se observa sólo para las partículas de tipo A-Geldart. A velocidades mucho mayores de la fluidización homogénea, se observa un régimen de fluidización por burbujeo en donde crecen burbujas de gas distinguibles desde el distribuidor, que se pueden unir 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. Cuando el diámetro de la burbuja aumenta hasta el diámetro del reactor se observa un régimen de flujo tipo tapón. 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 ser recicladas de vuelta al reactor. No se observa ninguna superficie de lecho distinguible.

Los reactores de lecho fluidizado tienen las siguientes ventajas:

Mezcla uniforme de partículas: Debido al comportamiento intrínseco similar al de un fluido del material particulado sólido, los lechos fluidizados no experimentan una mezcla pobre como en los lechos compactos. La eliminación de los 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 operar 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 el recipiente reactor. Además del funcionamiento en 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 con capacidad para fluir.

El calor se puede producir haciendo pasar una corriente eléctrica a través de un material conductor que tiene una resistividad suficientemente alta (el resistor) 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 inversa, la conductividad eléctrica 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 ohmio-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, con una resistividad suficiente, el lecho ofrece resistencia al flujo de corriente; esta resistencia depende de muchos parámetros, que incluyen 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 electrofluído). En muchas reacciones a alta temperatura, los reactores electrofluidos ofrecen calentamiento in situ durante la reacción y son particularmente útiles para operar 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 se puedan mezclar partículas sólidas no conductoras 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 un lecho fluidizado; como este es una carga de tipo de resistor 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 del lecho, tamaño del electrodo y el tipo de material usado para los electrodos. Las composiciones de los electrodos pueden ser ventajosamente metálicas como hierro, hierro fundido u otras aleaciones de acero, cobre o una aleación a base de cobre, níquel o una aleación a base de níquel o metal como refractario, intermetálicos o una aleación de Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W o carburos como cerámica, nitruros o a base de carbono como grafito. El área de contacto entre el material del lecho y los electrodos se puede ajustar, dependiendo de la inmersión del electrodo y de la cantidad de material particulado en el lecho fluidizado. Por lo tanto, la resistencia eléctrica y el nivel de potencia se pueden manipular 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 la del material particulado del lecho fluidizado. En una realización preferida, los electrodos se pueden enfriar haciendo pasar un fluido más frío por dentro o por fuera de los electrodos. Tales fluidos pueden ser cualquier líquido que se vaporice tras un calentamiento, una 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 se puede predecir por la Ley de Ohm. 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 bajos voltajes de funcionamiento. A altos voltajes, se produce una transferencia de corriente a través de una combinación de cadenas de partículas conductoras y de la formación de arcos entre el electrodo y el lecho, así como formación de arcos 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, cuando se aumenta el caudal de gas se produce un aumento brusco en la resistencia desde el lecho sedimentado; produciéndose un máximo cerca de la velocidad de fluidización incipiente, seguido de una disminución a velocidades más altas. A caudales de gas suficientes para iniciar el flujo tipo tapón, aumenta de nuevo la resistencia. El tamaño medio y la forma de las partículas impactan en la resistencia ya 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 ohm·cm para el grafito) hasta la fluidificación incipiente (60 ohm·cm para el grafito) y de 10 a 40 veces desde un lecho sedimentado (300 ohm·cm para el grafito) hasta dos veces 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 pequeño, esta 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 un bajo voltaje. La fuente de alimentación puede ser CA o CC. Los voltajes aplicados en un lecho fluidizado electrotérmico están típicamente por debajo de 100 V para alcanzar suficiente potencia de calentamiento. El lecho fluidizado electrotérmico se puede controlar de las tres formas siguientes:

1. Ajuste del flujo de gas: Debido a que la conductividad del lecho depende de la extensión de los huecos o burbujas de gas dentro del lecho, cualquier variación en el caudal de gas cambiaría el nivel de potencia; por lo tanto, la temperatura se puede controlar ajustando el caudal de gas de fluidización. El caudal requerido para un rendimiento óptimo se corresponde con una velocidad que es igual o ligeramente mayor que 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 del voltaje aplicado: aunque el cambio del nivel de potencia usando los dos primeros métodos es a menudo más asequible o económico que el aumento del voltaje aplicado, sin embargo, en los lechos fluidizados electrotérmicos están disponibles las tres variables para controlar la potencia de calentamiento producida.

La pared del reactor está generalmente hecha de grafito, cerámica (como SiC), metales o aleaciones de alto punto de fusión ya que es versátil y compatible con muchas reacciones realizadas 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 producir la combustión del 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 un electrodo para el reactor. Los sólidos fluidizados pueden ser grafito 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 la alimentación, sino solo gases diluyentes. El beneficio es que se pueden optimizar las condiciones apropiadas de fluidización para generar calor haciendo pasar una corriente eléctrica a través de un lecho de partículas conductoras mientras que se pueden seleccionar las condiciones óptimas de reacción durante la transformación de los hidrocarburos para la otra zona del reactor. Tales condiciones óptimas de fracción de huecos y velocidad lineal pueden ser diferentes para los fines de calentamiento y para los fines de transformación química.

En una realización de la presente descripción, la instalación comprende dos zonas dispuestas en serie, a saber, 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 con al menos dos átomos de carbono, comprende 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 en estado fluidizado haciendo pasar hacia arriba a través de dicho lecho una corriente fluida, para obtener un lecho fluidizado;
- 10 c) calentar el lecho fluidizado a una temperatura que varía de 700°C a 1000°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, tienen una resistividad que varía de 0,001 ohm·cm a 500 ohm·cm a 800°C y son o comprenden uno o más seleccionados de una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, grafito, negro de humo, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y/o cualquier 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 fluida 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 700°C a 1000°C para realizar la reacción de craqueo con vapor de una materia prima de hidrocarburos comprende las siguientes subetapas:

- calentar el lecho fluidizado a una temperatura que varía de 700°C a 1000°C haciendo pasar una corriente eléctrica a través de la zona de calentamiento del al menos un lecho fluidizado,
- 25 - transportar las partículas calentadas desde 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 hidrocarburos y gases diluyentes opcionales para obtener un lecho fluidizado y llevar a cabo la reacción endotérmica de craqueo con vapor sobre la materia prima de hidrocarburos,
- 30 - 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.

La corriente fluida puede ser una corriente gaseosa y/o una corriente vaporizada.

- 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. Con preferencia, 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 hidrocarburos en el al menos un reactor de lecho fluidizado que es la zona de reacción. La instalación está desprovista de medios para inyectar una materia prima de hidrocarburos en el 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 reactor de lecho fluidizado único 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 hidrocarburos y/o un diluyente entre las dos zonas. El diámetro de la zona de calentamiento y el de la zona de reacción pueden ser diferentes con el fin de lograr las condiciones óptimas para el calentamiento en la zona inferior y las condiciones óptimas para la conversión de los hidrocarburos en la zona superior. Las partículas se pueden mover desde la zona de calentamiento a la zona de reacción por arrastre y regresar de vuelta desde la zona de reacción a la zona de calentamiento por gravedad. Opcionalmente, las partículas se pueden recoger de la zona de calentamiento superior y transferir de vuelta mediante una línea de transferencia separada a la zona de calentamiento inferior.

La etapa c) proporciona que la reacción de craqueo con vapor se realice sobre una materia prima de hidrocarburos, lo que implica que se proporciona una materia prima de hidrocarburos. Se entiende que la materia prima de hidrocarburos 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 hidrocarburos con al menos dos átomos de carbono 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 relación recomendada de vapor a metano en la zona de reacción. Cuando la zona de calentamiento y la zona de reacción se mezclan (es decir, son la misma zona); la corriente fluida proporcionada en la etapa b) comprende una materia prima de hidrocarburos.

Es una realización específica de la presente descripción 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 a la mezcla de las partículas en la corriente de fluidización de vapor, en comparación con las bobinas de reactores de craqueo con vapor con típicamente de 2,5 a 25 cm de diámetro interno que requieren de grandes gradientes de temperatura para superar la gran distancia que tiene que viajar 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, tienen una resistividad que varía de 0,001 ohm·cm a 500 ohm·cm a 800°C y son o comprenden una o más seleccionadas de una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, grafito, negro de humo, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos.

Por ejemplo, del 50 % en peso al 100 % en peso de las partículas eléctricamente conductoras del lecho basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho son una o más seleccionadas de grafito, negro de humo, una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente del 80 % en peso al 100 % en peso y lo más preferiblemente del 90 % en peso al 100 % en peso.

En una realización, del 50 % en peso al 100 % en peso de las partículas eléctricamente conductoras del lecho basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho están desprovistas de grafito y/o negro de humo; preferiblemente, del 60 % en peso al 95 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 90 % en peso; y aún más preferiblemente de 75 % en peso a 85 % en peso.

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

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

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

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

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

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, preferiblemente varía de 10 a 200 µm y más preferiblemente varía de 30 a 150 pm.

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, preferiblemente varía de 10 a 200 µm y más preferiblemente varía de 30 a 150 pm.

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 la resistencia medida, R , aplicando la expresión conocida $\rho = R \cdot A / L$, donde L es la distancia entre los electrodos de sonda típicamente unos pocos milímetros, y A el área del electrodo.

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 , vienen dados por

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

en donde c_i es la densidad del portador (número/cm³), μ_i la movilidad (cm²/Vs) y $Z_i q$ la carga ($q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C) del portador de carga i -ésimo. El elevado número de órdenes de magnitud de diferencia en el valor de σ entre metales, semiconductores y aislantes resultan generalmente a partir 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.

Los materiales más comunes que se pueden usar para el calentamiento resistivo se subdividen en nueve grupos:

- (1) Aleaciones metálicas para temperaturas de hasta 1200-1400°C,
- (2) Resistores no metálicos 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 1600-190°C,
- (3) varios óxidos mixtos y/o sulfuros mixtos dopados con uno o varios cationes de valencia inferior con óptimos de temperatura variables,
- (4) grafito hasta 2000°C,
- (5) carburos metálicos,
- (6) nitruros de metales de transición,
- (7) fosfuros metálicos,
- (8) conductores superiónicos, y
- (9) electrolitos de fosfato.

Un primer grupo de aleaciones metálicas, para temperaturas de hasta 1150-1250°C, puede estar constituido por aleaciones de Ni-Cr con bajo contenido de Fe (0,5-2,0 %), preferiblemente una 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 altas temperaturas. Un segundo grupo de aleaciones metálicas con tres componentes son las aleaciones de Fe-Ni-Cr, con una temperatura de funcionamiento máxima en una atmósfera oxidante de 1050-1150°C pero que se pueden usar convenientemente en atmósferas reductoras o las aleaciones de Fe-Cr-Al (composición química 15-30 % de Cr, 2-6 % de Al y el resto de Fe) protegidas contra la corrosión por una capa superficial de óxidos de Cr y Al, se pueden usar en atmósferas oxidantes hasta 1300-1400°C. El carburo de silicio como resistor no metálico puede mostrar amplios intervalos de resistividad que se pueden controlar por la forma en que se sintetizan y por la presencia de impurezas como aluminio, hierro, óxido, nitrógeno o carbono o silicio extra que dan como resultado un 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, el resistor no metálico puede estar desprovisto de carburo de silicio y/o puede comprender disiliciuro de molibdeno (MoSi₂), siliciuro de níquel (NiSi), siliciuro de sodio (Na₂Si), siliciuro de magnesio (Mg₂Si), siliciuro de platino (PtSi), siliciuro de titanio (TiSi₂), siliciuro de tungsteno (WSi₂) o una mezcla de los mismos.

El grafito tiene 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.

Muchos óxidos mixtos y/o sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, con 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) desorden iónico intrínseco inducido térmicamente (tal como los pares de defectos de Schottky y Frenkel que dan como resultado la 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, se pueden inducir 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 tipo fluorita, pirocloro o perovskita son muy adecuados para sustitución por uno o más cationes de valencia inferior.

- 5 Varios óxidos o sulfuros de sub-retícula desordenada tienen una alta capacidad de transporte de iones a temperaturas elevadas. 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 Superlónico 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 de sodio, tal como $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, $\text{Na}_{1.6}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.3}$ y/o $\text{Na}_{1.76}\text{Li}_{0.38}\text{Al}_{10.62}\text{O}_{17}$.

- 10 Se pueden inducir altas concentraciones de portadores iónicos en sólidos intrínsecamente aislantes y crear sólidos con elevado número de defectos. Así, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden uno o más óxidos mixtos que son conductores iónicos o mixtos, a saber, dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y/o uno o más sulfuros mixtos que son iónicos o conductores mixtos, a saber, dopados con uno o más cationes de valencia inferior. Con preferencia, los óxidos mixtos se seleccionan de uno o más óxidos con una estructura cúbica tipo fluorita 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 uno o más perovskitas- ABO_3 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 perovskitas- ABO_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 de uno o más pirocloros- $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ con un catión trivalente A y un 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.

- 25 Con preferencia, el uno o más sulfuros mixtos se seleccionan de uno o más sulfuros con una estructura cúbica tipo fluorita 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 ABS_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 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 de una o más estructuras $\text{A}_2\text{B}_2\text{S}_7$ con un catión trivalente A y un 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.

- 35 Con preferencia, el grado de sustitución en el uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior y con una estructura cúbica tipo fluorita está entre el 1 y el 15 % en átomos basado en el número total de los átomos presentes en el uno o más óxidos o sulfuros con una estructura cúbica tipo fluorita, en la una o más perovskitas- ABO_3 con cationes trivalentes A y B, en la una o más perovskitas- ABO_3 con un catión bivalente A y un catión tetravalente B, o en el uno o más pirocloros- $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ con un catión trivalente A y un catión tetravalente B respectivamente, preferiblemente entre el 3 y el 12 % en átomos, más preferiblemente entre el 5 y el 10 % en átomos.

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

- 45 Preferiblemente, el grado de sustitución en el uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior y con una estructura cúbica tipo fluorita está entre el 1 y el 15 % en átomos basado en el número total de los 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 un catión bivalente A y un catión tetravalente B, o en la una o más estructuras $\text{A}_2\text{B}_2\text{S}_7$ con un catión trivalente a y un catión tetravalente B respectivamente, preferiblemente entre el 3 y el 12 % en átomos, más preferiblemente entre el 5 y el 10 % en átomos.

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

Dichos uno o más óxidos con una estructura cúbica tipo fluorita, dichas una o más perovskitas- ABO_3 con cationes trivalentes A y B, dichas una o más perovskitas- ABO_3 con un catión bivalente A y un catión tetravalente B, o dichos uno o más pirocloros- $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ con un catión trivalente A y un catión tetravalente B que están al menos parcialmente

sustituídos con cationes de valencia inferior, dichos uno o más sulfuros con una estructura cúbica tipo fluorita, dichas una o más estructuras- AB_2S_3 con cationes trivalentes A y B, dichas una o más estructuras AB_2S_3 con un catión bivalente A y un catión tetravalente B, dichas una o más estructuras $A_2B_2S_7$ con un catión trivalente A y un catión tetravalente B que están al menos parcialmente sustituidas con cationes de valencia inferior también significan que el mismo elemento, que es un catión de valencia alta, se puede reducir en el equivalente de valencia inferior, por ejemplo, el Ti(IV) se puede reducir a Ti(III) y/o el Co(III) se puede reducir a Co(II) y/o el Fe(III) se puede reducir a Fe(II) y/o el Cu(II) se puede reducir a Cu(I).

Como partículas eléctricamente conductoras se pueden usar también electrolitos de fosfato tales como $LiPO_4$ o $LaPO_4$.

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 circonio (ZrN), nitruro de tungsteno (tal como una mezcla de W_2N , WN y WN_2) nitruro de vanadio (VN), nitruro de tántalo (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 cinc (Zn_3P_2) y/o fosfuro de calcio (Ca_3P_2).

Es una realización preferida de la presente descripción, las partículas eléctricamente conductoras que exhiben solo una resistividad suficientemente baja a una temperatura alta que se pueden calentar por medios externos antes de alcanzar la temperatura suficientemente alta donde se supera el calentamiento resistivo con la electricidad, o se pueden mezclar dichas partículas 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 el 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 ohm·cm a 500 ohm·cm a 800°C.

En la realización en donde las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o 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 está comprendida entre 700°C y 1000°C.

Dicha corriente gaseosa de gas inerte se puede usar también 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. La temperatura de la corriente gaseosa usada para el precalentamiento del lecho no necesita alcanzar la temperatura de 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 con preferencia 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 son o 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, se puede usar 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 son o 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 del 10 % en peso al 99 % en peso de partículas de carburo de silicio basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, del 15 % en peso al 95 % en peso, más preferiblemente del 20 % en peso al 90 % en peso, aún más preferiblemente del 25 % en peso al 80 % en peso y lo más preferiblemente del 30 % en peso al 75 % en peso.

Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o 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 el 40 % en peso de partículas de carburo de silicio basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente al menos el 50 % en peso, más preferiblemente al menos el 60 % en peso, aún más preferiblemente al menos el 70 % en peso y lo más preferiblemente al menos el 80 % en peso.

En una realización, las partículas eléctricamente conductoras del lecho pueden comprender del 10 % en peso al 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, del 15 % en peso al 95 % en peso, más preferiblemente del 20 % en peso al 90 % en peso, aún más preferiblemente del 25 % en peso al 80 % en peso y lo más preferiblemente del 30 % en peso al 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 son o 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 del 1 % en peso al 20 % en peso de partículas eléctricamente conductoras diferentes de carburo de silicio basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; preferiblemente, del 2 % en peso al 15 % en peso, más preferiblemente, del 3 % en peso al 10 % en peso, y aún más preferiblemente, del 4 % en peso al 8 % en peso.

Por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden una mezcla de partículas de carburo de silicio y partículas diferentes de las partículas de carburo de silicio y dichas partículas diferentes de las partículas de carburo de silicio son o comprenden partículas de 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 del grafito permite acelerar el calentamiento del reactivo y/o de las otras partículas que están presentes dentro del reactor de lecho fluidizado.

Por ejemplo, el grafito puede ser 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 , más preferiblemente varía de 10 a 200 μm y lo más preferiblemente varía de 30 a 150 μm .

La presencia de partículas de grafito en el lecho permite aplicar el proceso según la descripción con o sin la etapa de precalentamiento, preferiblemente sin la etapa de precalentamiento. De hecho, las partículas de grafito, 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.

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

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

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 con nitrógeno. El carburo de silicio está unido por la fase de nitruro de silicio (Si_3N_4) formada durante la nitruración.

El carburo de silicio unido por reacción (RBSC), también conocido como carburo de silicio silicionizado 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 material 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 silicionizado. El proceso se conoce de diversas maneras como unión por reacción, sinterización por reacción, auto-unión o infiltración en estado fundido.

En general, las partículas de SiC de alta pureza tienen una resistividad por encima de 1000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}$, mientras que las partículas sinterizadas, unidas por reacción y unidas por nitruro pueden exhibir resistividades de aproximadamente 100 a 1000 dependiendo de las impurezas en la fase de SiC. La resistividad eléctrica de las cerámicas de SiC policristalino en masa muestra un amplio intervalo de resistividad dependiendo del aditivo de sinterización y de las condiciones del tratamiento térmico (Journal of the European Ceramic Society, Volumen 35, Número 15, Diciembre de 2015, páginas 4137; Ceramics International, Volumen 46, Número 4, Marzo de 2020, páginas 5454). Los politipos de SiC con alta pureza poseen alta resistividad eléctrica ($>10^6 \text{ W}\cdot\text{cm}$) debido a sus grandes energías de banda prohibida. Sin embargo, la resistividad eléctrica del SiC se ve afectada por impurezas de dopaje. El N y el 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. El SiC dopado con Be, O y V es altamente aislante. El N se considera el dopante más eficiente para mejorar la conductividad eléctrica del SiC. Para el dopaje con N del SiC (para disminuir la resistividad) se han usado Y_2O_3 y Y_2O_3 .

REM₂O₃ (REM -por sus siglas en inglés-, metal de tierras raras = Sm, Gd, Lu) como aditivos de sinterización para el crecimiento eficiente de los granos de SiC conductor que contienen donantes de N. El dopaje con N en los granos de SiC se promovió por la adición de nitruros (AlN, BN, Si₃N₄, TiN y ZrN) o de combinaciones de nitruros y Re₂O₃ (AlN-REM₂O₃ (REM = Sc, Nd, Eu, Gd, Ho y Er) o TiN-Y₂O₃).

5 La instalación

Los términos "inferior" y "superior" se deben entender en relación con la orientación general de la instalación o del 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 numéricas designan elementos idénticos o similares.

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

15 La instalación de la presente descripción se describe ahora con referencia a las Figuras 2 a 5. Por simplicidad, los dispositivos internos que son los conocidos por la persona en la técnica y que se usan en reactores de lecho fluidizado, como disyuntores de burbujas, deflectores, dispositivos de terminación de partículas, ciclones, revestimientos de pared cerámicos, termopares, etc., no se muestran en las ilustraciones.

20 La Figura 2 ilustra una primera instalación con un reactor de lecho fluidizado 19 donde la zona de calentamiento y reacción son las mismas. El reactor de lecho fluidizado 19 comprende un recipiente reactor 3, una boquilla de fluido inferior 21 para la introducción de un gas de fluidización y una materia prima de hidrocarburos, una entrada opcional 7 para la carga de material, una salida opcional 9 para la descarga de material y una salida de gas 11. El reactor de lecho fluidizado 19 de la Figura 1 muestra dos electrodos 13 sumergidos en el lecho 25.

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

30 La Figura 4 ilustra una instalación en donde al menos un reactor de lecho fluidizado 18 comprende al menos dos zonas laterales siendo la zona exterior la zona de calentamiento 27 y siendo la zona interior la zona de reacción 29. Las partículas calentadas del lecho 25 de la zona externa se transfieren a la zona interna 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.

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

La presente invención también se refiere a una instalación para realizar craqueo con vapor como se define en la reivindicación 11.

40 En una realización, del 50 % en peso al 100 % en peso de las partículas eléctricamente conductoras del lecho basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho son una o más seleccionadas de grafito, negro de humo, una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos; preferiblemente, del 60 % en peso al 100 % en peso; más preferiblemente del 70 % en peso al 100 % en peso; aún más preferiblemente del 80 % en peso al 100 % en peso y lo más preferiblemente del 90 % en peso al 100 % en peso.

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

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

En una realización preferida, el al menos un reactor de lecho fluidizado (18, 19, 37, 39) está desprovisto de medios de calentamiento seleccionados de hornos, quemadores de gas, placas calientes o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, todos los reactores de lecho fluidizado están desprovistos de medios de calentamiento seleccionados de hornos, quemadores de gas, placas calientes o cualquier combinación de los mismos. En una realización preferida, el al menos un reactor de lecho fluidizado que comprende al menos dos electrodos y un lecho que comprende partículas

está desprovisto de compactación. Por ejemplo, el recipiente reactor 3 tiene un diámetro interior de al menos 100 cm, o al menos 200 cm; o al menos 400 cm. Un diámetro tan 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 $0,1 \text{ h}^{-1}$ y 100 h^{-1} , preferiblemente comprendida entre $1,0 \text{ h}^{-1}$ y 50 h^{-1} , más preferiblemente comprendida entre $1,5 \text{ h}^{-1}$ y 10 h^{-1} aún más preferiblemente comprendida entre $2,0 \text{ h}^{-1}$ y $6,0 \text{ h}^{-1}$. La velocidad espacial horaria en peso se define como la relación del flujo másico de la corriente de reacción a la masa del material particulado sólido en el lecho fluidizado.

El al menos un reactor de lecho fluidizado (18, 19, 37) 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 se pueden conectar a una fuente de alimentación (no mostrada). Es ventajoso que dichos al menos dos electrodos 13 estén hechos de grafito. El experto en la técnica tendrá la ventaja de que los electrodos 13 son más conductores que el lecho de partículas 25.

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 el recipiente reactor, de modo que el reactor comprende dos electrodos, uno es el electrodo central sumergido y otro es el recipiente reactor 3.

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, aún más preferiblemente como máximo 150 V, lo más preferiblemente como máximo 100 V, aún lo más preferiblemente como máximo 90 V, o como máximo 80 V.

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

El recipiente reactor 3 puede estar hecho de grafito. En una realización, puede estar hecho de material electro-resistivo que es carburo de silicio o una mezcla de carburo de silicio y grafito.

Preferiblemente, el recipiente reactor 3 comprende una pared de reactor hecha de materiales que son materiales resistentes a la corrosión y ventajosamente dichos materiales de pared de reactor comprenden níquel (Ni), cerámica SiAlON, circonia estabilizada con itria (YSZ), circonia policristalina tetragonal (TZP) y/o poli cristal de circonia tetragonal (TPZ). Las cerámicas SiAlON son cerámicas basadas en los elementos silicio (Si), aluminio (Al), oxígeno (O) y nitrógeno (N). Son disoluciones sólidas de nitruro de silicio (Si_3N_4), en donde los enlaces Si-N están parcialmente reemplazados por enlaces Al-N y Al-O.

Por ejemplo, el recipiente reactor 3 está hecho de un material electro-resistivo que es una mezcla de carburo de silicio y grafito; y el material electro-resistivo del recipiente reactor 3 comprende del 10 % en peso al 99 % en peso de carburo de silicio basado en el peso total del material electro-resistivo; preferiblemente, del 15 % en peso al 95 % en peso, más preferiblemente del 20 % en peso al 90 % en peso, aún más preferiblemente del 25 % en peso al 80 % en peso y lo más preferiblemente del 30 % en peso al 75 % en peso.

Por ejemplo, el recipiente reactor 3 está hecho de un material electro-resistivo que es una mezcla de carburo de silicio y grafito.

Por ejemplo, el recipiente reactor 3 no es conductor. Por ejemplo, el recipiente reactor 3 está hecho de cerámica.

Por ejemplo, el al menos un reactor de lecho fluidizado (18, 19, 37, 39) comprende una zona de calentamiento 27 y una zona de reacción 29, una o más boquillas de fluido 21 para proporcionar un gas de fluidización en al menos la zona de calentamiento desde un distribuidor 31, una o más boquillas de fluido 23 para proporcionar una materia prima de hidrocarburos en la zona de reacción desde un distribuidor 33, y medios 41 para transportar las partículas desde la zona de calentamiento 27 a la zona de reacción 29 cuando sea necesario, y medios opcionales 35 para transportar de vuelta las partículas desde la zona de reacción 29 a la zona de calentamiento 27.

Por ejemplo, como se ilustra en la Figura 3, el al menos un reactor de lecho fluidizado es un único reactor de lecho fluidizado 19 en donde la zona de calentamiento 27 es la parte inferior del reactor de lecho fluidizado 19 mientras que la zona de reacción 29 es la parte superior del reactor de lecho fluidizado 19; con preferencia, la instalación comprende una o más boquillas de fluido 23 para inyectar una materia prima de hidrocarburos entre las dos zonas (27, 29) o en la zona de reacción 29. El reactor de lecho fluidizado 19 comprende además opcionalmente una entrada 7 para la carga de material, opcionalmente una salida 9 para la descarga de material y una salida de gas 11. Con preferencia, el reactor de lecho fluidizado 19 está desprovisto de medios de calentamiento. Por ejemplo, los electrodos 13 se disponen en la parte inferior del reactor de lecho fluidizado 19, es decir, en la zona de calentamiento 27. Por ejemplo, la parte superior del reactor de lecho fluidizado 19, es decir, la zona de reacción 29, está desprovista de electrodos. Opcionalmente, el reactor de lecho fluidizado 19 comprende medios 35 para transportar de vuelta las partículas desde la zona de reacción 29 a la zona de calentamiento 27; tal como por medio de una línea dispuesta entre la parte superior y la parte inferior del reactor de lecho fluidizado 19.

Por ejemplo, como se ilustra en la Figura 4, la instalación comprende al menos dos zonas de lecho fluidizado laterales (27, 29) conectadas entre sí en donde al menos una zona de lecho fluidizado 27 es la zona de calentamiento y al menos una zona de lecho fluidizado 29 es la zona de reacción. Por ejemplo, la zona de calentamiento 27 está rodeando la zona de reacción 29. Con preferencia, la instalación comprende una o más boquillas de fluido 23 dispuestas para inyectar una materia prima de hidrocarburos y/o vapor de agua en la al menos una zona de reacción 29 por medio de un distribuidor 33. Las zonas de lecho fluidizado (27, 29) comprenden además opcionalmente una entrada 7 para la carga de material y una salida de gas 11. Con preferencia, la al menos una zona de lecho fluidizado que es la zona de calentamiento 27 y/o la al menos una zona de lecho fluidizado que es la zona de reacción 29 están desprovista de medios de calentamiento. Por ejemplo, la al menos una zona de lecho fluidizado que es la zona de reacción 29 muestra opcionalmente una salida 9 para la descarga de material. Una o más boquillas de fluido 21 proporcionan un gas de fluidización en al menos la zona de calentamiento desde un distribuidor 31. Con uno o más dispositivos de entrada 41, las partículas calentadas se transportan desde la zona de calentamiento 27 a la zona de reacción 29, y con uno o más medios 35 que comprenden tubos de bajada, las partículas separadas se transportan de vuelta desde la zona de reacción 29 a la zona de calentamiento 27. El gas de fluidización para la zona de calentamiento 27 puede ser un diluyente inerte, como uno o más seleccionados de vapor, hidrogeno, 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, como se ilustra en la Figura 5, la instalación comprende al menos dos reactores de lecho fluidizado (37, 39) conectados entre sí en donde al menos un reactor de lecho fluidizado 37 es la zona de calentamiento 27 y al menos un reactor de lecho fluidizado 39 es la zona de reacción 29. Con preferencia, la instalación comprende una o más boquillas de fluido 23 dispuestas para inyectar una materia prima de hidrocarburos y/o vapor en al menos un reactor de lecho fluidizado 39 que es la zona de reacción 29. Los reactores de lecho fluidizado (37, 39) comprenden además opcionalmente una entrada 7 para la carga de material y una salida de gas 11. Con preferencia, el al menos un reactor de lecho fluidizado 37 que es la zona de calentamiento 27 y/o el al menos un reactor de lecho fluidizado 39 que es la zona de reacción 29 están desprovistos de medios de calentamiento. Por ejemplo, el al menos un reactor de lecho fluidizado 39 que es la zona de reacción 29 muestra opcionalmente una salida 9 para la descarga de material. Por medio del dispositivo de entrada 41, las partículas calentadas se transportan desde la zona de calentamiento 27 a la zona de reacción 29 cuando sea necesario, y por medio del dispositivo 35, las partículas separadas después de la zona de reacción se transportan de vuelta desde la zona de reacción 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, hidrogeno, 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 de calentamiento 27 comprende al menos dos electrodos 13 mientras que el al menos un reactor de lecho fluidizado 39 que es la zona de reacción 29 está desprovisto de electrodos.

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

Por ejemplo, los al menos dos reactores de lecho fluidizado (37, 39) están conectados entre sí por medios 35 adecuados para transportar de vuelta las partículas desde la zona de reacción 29 a la zona de calentamiento 27, 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, aún más preferiblemente comprendida entre 2,0 h⁻¹ y 6,0 h⁻¹.

El tiempo de residencia de la materia prima de hidrocarburos en la sección del lecho fluidizado del reactor donde la temperatura está 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. Dicho bajo tiempo de residencia 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 con al menos dos átomos de carbono, 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 fluida, para obtener un lecho fluidizado; y
- c) calentar el lecho fluidizado a una temperatura que varía de 700°C a 1000°C para realizar la reacción de craqueo con vapor de una materia prima de hidrocarburos;

10 caracterizado por que 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 ohm·cm a 500 ohm·cm a 800°C; porque la etapa c) de calentamiento del lecho fluidizado se realiza haciendo pasar una corriente eléctrica a través del lecho fluidizado; porque la fracción de huecos del lecho varía 0,5 y 0,8, porque las partículas del lecho tienen un tamaño promedio de partícula que varía de 5 a 300 µm determinado por tamizado según la norma ASTM D4513-11;

15 y porque las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden una o más seleccionadas de grafito, negro de humo, una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos;

20 con preferencia, el proceso comprende además una etapa d) de recuperación de los productos de craqueo de la reacción.

2. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado por que del 50 % en peso al 100 % en peso de las partículas eléctricamente conductoras del lecho basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho son una o más seleccionadas de grafito, negro de humo, una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos.

25

3. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que las partículas eléctricamente conductoras del lecho

30

- son o comprenden una o más seleccionadas de una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos; y/o
 - son o comprenden uno o más resistores no metálicos seleccionadas de carburo de silicio, disiliciuro de molibdeno o una mezcla de los mismos.
- 35

4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las partículas eléctricamente conductoras del lecho son o comprenden una mezcla de un resistor no metálico que es carburo de silicio y partículas eléctricamente conductoras diferentes del carburo de silicio; con preferencia:

40

- las partículas eléctricamente conductoras del lecho comprenden del 10 % en peso al 99 % en peso de carburo de silicio basado en el peso total de las partículas eléctricamente conductoras del lecho; y/o
 - las dichas partículas eléctricamente conductoras diferentes del carburo de silicio son o comprenden grafito y/o negro de carbono; y/o
 - las dichas partículas eléctricamente conductoras diferentes del carburo de silicio son o comprenden uno o más óxidos mixtos dopados con uno o varios cationes de valencia inferior; y/o
 - las dichas partículas eléctricamente conductoras diferentes del carburo de silicio son o comprenden uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o varios cationes de valencia inferior.
- 45

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

50

- los óxidos mixtos se seleccionan de uno o más óxidos con una estructura cúbica tipo fluorita que está al menos parcialmente sustituida con uno o más cationes de valencia inferior seleccionados de Sm, Gd, Y, Sc, Yb, Mg, Ca, La, Dy, Er, Eu; y/o
- 5 - los óxidos mixtos se seleccionan de una o más perovskitas- ABO_3 con cationes trivalentes A y B, estando al menos parcialmente sustituidas en la posición A con uno o más cationes de valencia inferior seleccionados de Ca, Sr o Mg, y que comprende 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 - los óxidos mixtos se seleccionan de una o más perovskitas- ABO_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 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
- los óxidos mixtos se seleccionan de uno o más pirocloros- $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ con un catión trivalente A y un catión tetravalente B que están al menos parcialmente sustituidos en la posición A con uno o más cationes de valencia inferior seleccionados de Ca o Mg y que comprenden al menos uno de Sn, Zr y Ti en la posición B.
- 15 6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que las partículas eléctricamente conductoras del lecho
 - son o comprenden una o más aleaciones metálicas; y/o
 - son o comprenden uno o más conductores superiónicos; preferiblemente, el 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
- 20 beta alúmina de sodio.
- 7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la materia prima de hidrocarburos se selecciona de etano, gas de petróleo licuado, nafta, gasóleos y/o petróleo crudo completo.
- 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 hidrocarburos y/o los productos de craqueo incluyen uno o más de etileno, propileno y benceno;
- 25 con preferencia, los productos de craqueo incluyen además uno o más de hidrógeno, tolueno, xilenos y 1,3-butadieno.
- 9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicho proceso comprende una etapa de precalentamiento con una corriente gaseosa de dicho reactor de lecho fluidizado antes de llevar a cabo dicha reacción de craqueo con vapor en el reactor de lecho fluidizado;
- 30 con preferencia, dicha corriente gaseosa es una corriente de gas inerte; y/o
- dicha corriente gaseosa tiene una temperatura comprendida entre 500°C y 1200°C.
- 10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que, el al menos un reactor de lecho fluidizado proporcionado en la etapa a) comprende una zona de calentamiento y una zona de reacción, la corriente fluida 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 700°C a 1000°C para realizar la
- 35 reacción de craqueo con vapor de una materia prima de hidrocarburos comprende las siguientes subetapas:
 - calentar el lecho fluidizado a una temperatura que varía de 700°C a 1000°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 a la zona de reacción,
 - 40 - 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 hidrocarburos y gases diluyentes opcionales para obtener un lecho fluidizado y llevar a cabo la reacción de craqueo con vapor sobre la materia prima de hidrocarburos;
- con preferencia, la etapa c) de calentamiento del lecho fluidizado a una temperatura que varía de 700°C a 1000°C para realizar la reacción de craqueo con vapor de una materia prima de hidrocarburos comprende además la subetapa de recuperar las partículas de la zona de reacción y reciclarlas a la zona de calentamiento.
- 45 11. Una instalación para realizar la reacción de craqueo con vapor en un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, comprendiendo dicha instalación al menos un reactor de lecho fluidizado (18, 19, 37, 39) que comprende
 - 50 - al menos dos electrodos (13);

- un recipiente reactor (3);
- una o más boquillas de fluido (21; 23) para la introducción de un gas de fluidización y/o de una materia prima de hidrocarburos dentro del interior de al menos un reactor de lecho fluidizado (18, 19, 37, 39); y
- un lecho (25) que comprende partículas;

5 la instalación está caracterizada por que al menos el 10 % en peso de las partículas del lecho (25) basado en el peso total de las partículas del lecho son eléctricamente conductoras, tienen una resistividad que varía de 0,001 ohm·cm a 500 ohm·cm a 800°C y son uno o más seleccionados de grafito, negro de humo, una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y/o cualquier mezcla de los mismos, por que la fracción de huecos del lecho varía de 0,5 a 0,8, y por que las partículas del lecho tienen un tamaño promedio de partícula que varía de 5 a 300 µm determinado por tamizado según la norma ASTM D4513-11.

12. La instalación según la reivindicación 11 para realizar una reacción de craqueo con vapor en un proceso según la reivindicación 28 o 29, caracterizado por que el al menos un reactor de lecho fluidizado (18, 19, 37, 39) comprende una zona de calentamiento (27) y una zona de reacción (29), una o más boquillas de fluido (23) para proporcionar una materia prima de hidrocarburos a la zona de reacción (29);

con preferencia, el al menos un reactor de lecho fluidizado (18, 19, 37, 39) comprende además medios (35) para transportar de vuelta las partículas del lecho (25) desde la zona de reacción (29) a la zona de calentamiento (27).

13. La instalación según la reivindicación 12, caracterizada por que comprende al menos dos reactores de lecho fluidizado (37, 39) conectados entre sí en donde al menos un reactor (37) es la zona de calentamiento (27) y al menos otro reactor (39) es la zona de reacción (29);

- la instalación comprende medios (23) dispuestos para inyectar una materia prima de hidrocarburos en al menos un reactor de lecho fluidizado (39) que es la zona de reacción (29); y/o

- la instalación comprende medios de transporte (41) de las partículas del lecho (25) desde la zona de calentamiento (27) a la zona de reacción (29).

14. La instalación según la reivindicación 12, caracterizada por que el al menos un reactor de lecho fluidizado (19) es un único reactor de lecho fluidizado en donde la zona de calentamiento (27) es la parte inferior del reactor de lecho fluidizado (19) mientras que la zona de reacción (29) es la parte superior del reactor de lecho fluidizado (19); o

por que el al menos un lecho fluidizado (18) comprende al menos dos zonas laterales que son una zona externa y una zona interna en donde la zona externa rodea la zona interna, siendo la zona externa la zona de calentamiento (27) y siendo la zona interna la zona de reacción (29).

15. Uso de un lecho (25) que comprende partículas para realizar un proceso en al menos un reactor de lecho fluidizado (18, 19, 37, 39) de craqueo con vapor de hidrocarburos con al menos dos átomos de carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que al menos el 10 % en peso de las partículas del lecho (25) basado en el peso total de las partículas del lecho son eléctricamente conductoras, tienen una resistividad que varía de 0,001 ohm·cm a 500 ohm·cm a 800°C y son una o más seleccionadas de grafito, negro de humo, una o más aleaciones metálicas, uno o más resistores no metálicos, uno o más carburos metálicos, uno o más nitruros de metales de transición, uno o más fosfuros metálicos, uno o más conductores superiónicos, uno o más electrolitos de fosfato, uno o más óxidos mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, uno o más sulfuros mixtos dopados con uno o más cationes de valencia inferior, y cualquier mezcla de los mismos, por que la fracción de huecos del lecho está comprendida entre 0,5 y 0,8, y porque las partículas del lecho tienen un tamaño medio de partícula que varía de 5 a 300 µm determinado por tamizado según la norma ASTM D4513-11.

16. El uso de una instalación que comprende al menos un reactor de lecho fluidizado (18, 19, 37, 39) para realizar una reacción de craqueo con vapor, caracterizado por que la instalación es según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14.

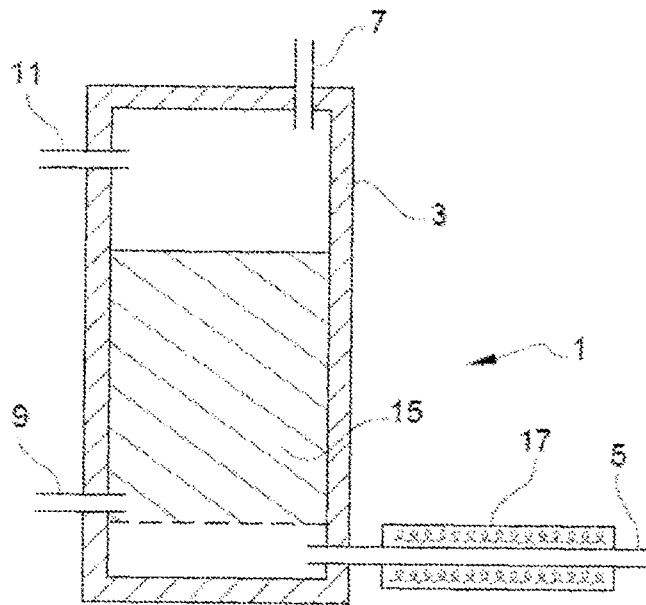


Figure 1

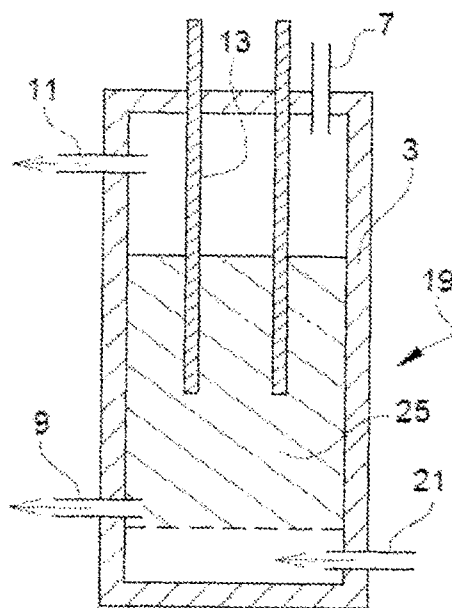


Figure 2

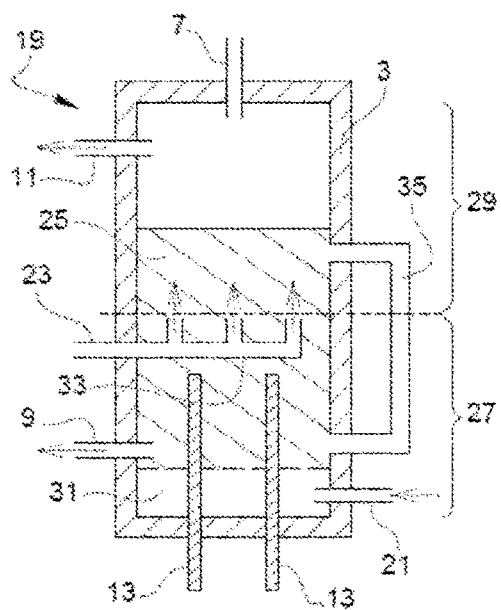


Figure 3

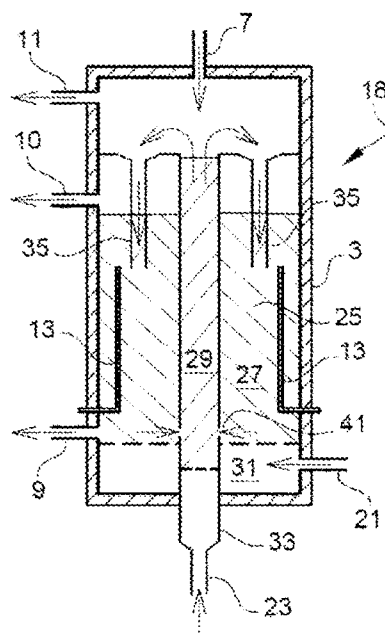


Figure 4

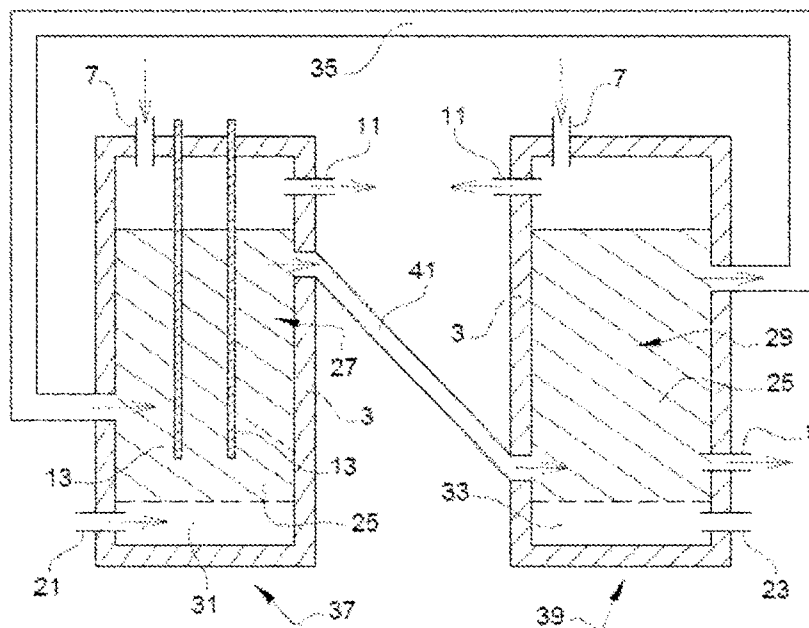


Figure 5