

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 144**

51 Int. Cl.:

C10J 3/72 (2006.01)
C10J 3/46 (2006.01)
C10J 3/86 (2006.01)
C10K 1/00 (2006.01)
C10K 1/02 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
C01B 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2010 PCT/US2010/048121**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011 WO11031752**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2010 E 10760503 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2483371**

54 Título: **Producción de combustibles sintéticos y productos químicos con captura de CO₂ in situ**

30 Prioridad:

08.09.2009 US 240446 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.02.2018

73 Titular/es:

**THE OHIO STATE UNIVERSITY RESEARCH
FOUNDATION (100.0%)
1524 North High Street
Columbus, OH 43201, US**

72 Inventor/es:

**FAN, LIANG-SHIH;
LI, FANXING y
ZENG, LIANG**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 656 144 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

Producción de combustibles sintéticos y productos químicos con captura de CO₂ in situ

5 La presente invención se dirige generalmente a métodos para generación de combustibles sintéticos y productos químicos con captura in situ de CO₂. Un sistema de reducción-oxidación (redox) que usa uno o más intermedios químicos se utiliza generalmente junto con la generación de combustible líquido por hidrogenación indirecta de CO₂, hidrogenación directa, o pirólisis.

10 Los combustibles fósiles como el petróleo crudo, el gas natural y el carbón proporcionan más del 85% del suministro de energía actual. Estos combustibles fósiles generalmente se transforman en portadores tales como electricidad y combustibles líquidos de transporte antes de su utilización por los consumidores finales. La electricidad se produce principalmente por fuentes de energía relativamente abundantes, como el carbón, el gas natural y la energía nuclear. Por el contrario, el combustible líquido para el transporte se obtiene casi exclusivamente del petróleo crudo, cuyo suministro es relativamente inseguro con precios volátiles. Con una demanda creciente de energía y la preocupación concomitante por las emisiones de carbono derivadas del uso de combustibles fósiles, es conveniente contar con combustibles de transporte sintéticos asequibles a partir de recursos más abundantes como carbón, biomasa y pizarra bituminosa. Para abordar las preocupaciones ambientales, los procesos de producción de combustible sintético de la próxima generación deben ser capaces de capturar los contaminantes generados en el proceso. Estos contaminantes incluyen CO₂, compuestos de azufre y mercurio, entre otros.

25 El combustible sintético se genera a partir de combustibles gaseosos como el gas natural a través del reformado y el esquema de Fischer-Tropsch ("F-T"). Los combustibles sólidos como el carbón, la biomasa y el coque de petróleo se pueden convertir en combustible sintético a través de la licuefacción indirecta (gasificación - cambio de gas a agua - Fischer-Tropsch), licuefacción directa o pirólisis. Sin embargo, estos sistemas tienen un capital intensivo mayor que los procesos de refinación de petróleo. Además, sus eficiencias de conversión de energía son relativamente bajas.

30 El combustible sintético también se puede generar a partir de biomasa a través de rutas bioquímicas. Sin embargo, se usa una gran cantidad de agua de proceso. Además, los enfoques bioquímicos tienen requisitos estrictos sobre la materia prima.

35 Todos los procesos antes mencionados implican emisiones de CO₂. La captura de CO₂ de estos procesos se asocia con pérdidas de energía notables y, por lo tanto, disminuye la eficiencia del proceso. En L. Fan, F.Li, S- Ramkumar "Utilization of chemical looping strategy in coal gasification process", Particuology 6/2008), 131-142 se describe un sistema de bucle químico basado en óxido de hierro y que comprende un reductor, un oxidante y una cámara de combustión. El uso del dióxido de carbono producido para producir combustibles sintéticos no se describe.

40 Las modalidades de la presente invención proporcionan alternativas para producir combustible sintético a partir de fuentes de combustibles carbonosos naturales con alta eficiencia y captura efectiva de CO₂.

45 Las modalidades de la presente invención generalmente se dirigen a nuevos sistemas basados en redox para la producción de combustible y productos químicos con captura de CO₂ in situ. Un sistema redox que usa uno o más intermedios químicos se utiliza generalmente junto con la generación de combustible líquido a través de la síntesis indirecta de Fischer-Tropsch, hidrogenación directa o pirólisis. El sistema redox se usa para generar una corriente rica en hidrógeno y/o CO₂ y/o calor para la producción de combustible líquido y productos químicos. Una parte de los combustibles secundarios y/o el vapor a partir del combustible líquido y la síntesis química se usa como parte de la materia prima para el sistema redox.

50 En un aspecto, la invención proporciona un método para producir combustible líquido sintético a partir de un combustible carbonoso que comprende: gasificar indirectamente el combustible carbonoso usando vapor y opcionalmente, un gas que contiene oxígeno y formar corrientes separadas de gases ricos en dióxido de carbono e hidrógeno, en donde las partículas de óxido metálico que contienen Fe₂O₃ se usan en la reacción de gasificación indirecta, y en donde el combustible carbonoso se gasifica indirectamente en dos corrientes separadas de CO₂ y H₂ a través de: reducir las partículas que contienen Fe₂O₃ con el combustible carbonoso en una primera zona de reacción (Reactor 1 - reductor) que comprende un lecho móvil empaquetado con un patrón de contacto gas-sólidos a contracorriente, en donde la primera zona de reacción se opera a una temperatura mayor o igual a 400°C y menor o igual que 1200°C y a una presión mayor o igual a 1.01 x 10⁵ Pa y menor o igual que 8.10 x 10⁶ Pa, el combustible carbonoso se alimenta cerca de la parte inferior de la primera zona de reacción y las corrientes separadas de CO₂ y H₂ se enfrían e introducen en un subsistema de Fischer-Tropsch, que se opera a 200 a 500°C y 1.01 x 10⁶Pa - 8.10 x 10⁷Pa (10 - 100 atm); oxidar al menos parcialmente las partículas que contienen óxido de hierro reducidas con vapor para generar un gas rico en hidrógeno en una segunda zona de reacción (Reactor 2 - oxidante) que comprende un patrón de contacto gas-sólidos a contracorriente de manera que el óxido de hierro es al menos parcialmente oxidado a Fe₃O₄, en donde la segunda zona de reacción se opera a una temperatura de 0 a 300°C inferior a la primera zona de reacción y sustancialmente toda la Fe₃O₄ desde la segunda zona de reacción se introduce a una tercera zona de reacción (Reactor 3 - cámara de combustión); enviar directamente una porción de las partículas de óxido de hierro reducidas desde la primera zona de reacción a la tercera zona de reacción, en donde la tercera zona de reacción se opera a una temperatura de 0 a 400°C

más alta que la primera zona de reacción, el calor liberado en la tercera zona de reacción se usa para compensar el calor requerido en la primera zona de reacción, y el calor extra generado en la tercera zona de reacción se usa para la generación de energía para soportar el uso de energía parasitaria; oxidar las partículas que contienen óxido de hierro con un gas que contiene oxígeno en la tercera zona de reacción y retornar las partículas que contienen óxido de hierro oxidado a dicha primera zona de reacción, donde la tercera zona de reacción es una cámara de combustión; y reaccionar el gas rico en hidrógeno y una porción del dióxido de carbono en una reacción de hidrogenación de CO₂ para formar un combustible sintético, donde el resto de CO₂ es secuestrado; en donde las partículas de óxido metálico comprenden hierro y/o sus óxidos.

Características y ventajas adicionales proporcionadas por las modalidades de la presente invención se entenderán más completamente a la vista de la siguiente descripción detallada.

La siguiente descripción detallada de modalidades ilustrativas de la presente invención se puede entender mejor cuando se lee junto con los siguientes dibujos, donde la estructura semejante se indica con números de referencia semejantes y en los que:

La Figura 1 ilustra una modalidad de producción de combustible líquido sintético que utiliza una combinación de reformado/gasificación indirecta de materia prima carbonosa y síntesis de Fischer-Tropsch.

La Figura 2 es una ilustración esquemática de un sistema que usa la integración del reformado/gasificación indirecta y la síntesis de Fischer-Tropsch.

La Figura 3 ilustra otro sistema alternativo que usa la integración de un sistema de reformado/gasificación indirecto de combustible gaseoso a base de óxido de hierro y síntesis de Fischer-Tropsch. El carbón y una unidad de gasificación de carbón se usan en este caso para producir combustible de gas de síntesis. El metano y los hidrocarburos también se pueden usar directamente en este sistema. Alternativamente, se puede instalar un reformador en lugar de la unidad de gasificación (gasificador) para convertir los combustibles de hidrocarburos.

La Figura 4 ilustra una modalidad de la invención que usa la integración de un sistema de gasificación indirecta de combustible sólido basado en óxido de hierro y la síntesis de Fischer-Tropsch. Además de la biomasa y el carbón, otros combustibles sólidos tal como el coque de petróleo, arena de alquitrán, pizarra bituminosa y combustible derivado de residuos también se pueden usar en este sistema.

La Figura 5 ilustra otro sistema alternativo que usa la integración de un sistema mejorado de reformado con sorbente/electrólisis del agua y síntesis de Fischer-Tropsch. En este sistema se pueden usar combustibles gaseosos como el gas de síntesis y los hidrocarburos ligeros.

La Figura 6 es un esquema de otro sistema alternativo que muestra la integración entre un subsistema directo de carbón a líquido y un subsistema de reformado/gasificación indirecto de combustible carbonoso. También se puede usar un sistema sorbente de reformado/electrólisis del agua mejorado para reemplazar el subsistema de reformado/gasificación indirecto basado en redox.

La Figura 7 muestra otro sistema alternativo que usa la integración entre un pirolizador de biomasa y un subsistema de reformado/gasificación de combustible carbonoso indirecto para la síntesis de biocombustible.

La Figura 8 es otro sistema alternativo que ilustra el esquema de integración entre un pirolizador de biomasa y un subsistema de reformado/gasificación de combustible carbonoso indirecto para la síntesis de biocombustible.

La Figura 9 ilustra diseños de reductores adicionales para la conversión de carbón pulverizado/biomasa en un lecho móvil a contracorriente con polvo de carbón/biomasa que fluye hacia arriba y compuestos de óxido de metal que fluyen hacia abajo.

La Figura 9 (a) ilustra un diseño de reductor de lecho móvil para conversión de carbón pulverizado y biomasa; La Figura 9 (b) ilustra un diseño potencial para la inyección y conversión de carbón.

Esta descripción generalmente se dirige a sistemas y métodos para convertir combustibles carbonosos en combustibles sintéticos con emisión mínima de carbono y eficiencia de conversión de energía mejorada. Tales sistemas y métodos generalmente incluyen un subsistema de reformado/gasificación de combustible indirecto y un subsistema de síntesis de combustible líquido.

Basado en la técnica a través de la cual se produce el combustible sintético, varias configuraciones pueden agruparse generalmente en tres categorías, es decir, generación indirecta de combustible sintético integrado con un subsistema de reformado/gasificación de combustible indirecto, generación directa de combustible sintético integrado con un subsistema de reformado/gasificación indirecto, y sistema directo de pirólisis integrado con un subsistema indirecto de combustión de combustible. La siguiente descripción discute las tres categorías respectivamente.

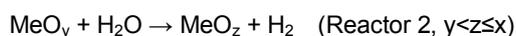
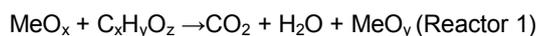
El sistema indirecto de generación de combustible sintético, que está estratégicamente integrado con un subsistema de reformado/gasificación de combustible indirecto, se representa generalmente por las Figuras 1 - 5.

La conversión indirecta de combustibles carbonosos como el carbón y el gas natural a combustible líquido sintético a través de la gasificación/reformado seguido por la síntesis de Fischer-Tropsch está bien establecida. Los procesos, sin embargo, son ineficaces debido a la gran irreversibilidad de la etapa de gasificación/reformado y a la naturaleza altamente exotérmica de las reacciones de síntesis de Fischer-Tropsch y la ineficiencia asociada con la recuperación y utilización del calor. Además, se producirán pérdidas de energía significativas si se captura el carbono generado en el proceso. Además, los sistemas indirectos de generación de combustible sintético son de capital altamente intensivo.

La creciente preocupación por la seguridad energética y las emisiones de CO₂ ha arrojado serias dudas sobre la aceptabilidad ambiental y económica de los sistemas indirectos de generación de combustible sintético. Para reducir el costo y la huella de carbono de los sistemas indirectos de síntesis de combustible líquido, es muy deseable una mejora drástica en las eficiencias de conversión de energía del proceso junto con la captura de CO₂. Las modalidades de la presente invención integran estratégicamente un subsistema indirecto de gasificación/reformado con el subsistema Fischer-Tropsch para lograr efectos de: 1) reducir la irreversibilidad del sistema global de productos de combustible sintético; 2) mejorar la eficiencia de conversión de energía; y 3) capturar el CO₂ generado en el proceso.

De acuerdo con una modalidad, el combustible carbonoso tal como carbón, biomasa, coque de petróleo, gas de síntesis, gas natural, aceite extra pesado, cera y pizarra bituminosa, se convierten primero en flujos separados de CO₂ y H₂ mediante la asistencia de uno o más productos químicos intermedios. El H₂ y una porción del CO₂ se hacen reaccionar después en un reactor de síntesis de Fischer-Tropsch para producir combustibles sintéticos y productos químicos. El CO₂ restante se obtiene en forma concentrada y puede ser rápidamente secuestrado. La conversión de CO₂ y H₂, a diferencia de CO y H₂, en el reactor de Fischer-Tropsch reduce la capacidad exotérmica de la reacción F-T. Además, este esquema reduce potencialmente la capacidad endotérmica de la etapa de gasificación/reformado. Como resultado, se puede reducir la irreversibilidad general del proceso. Además, el vapor producido a partir del reactor F-T exotérmico está fácilmente disponible para la generación de hidrógeno en el subsistema de gasificación/reformado. Aunque el uso de CO₂ y H₂ para la síntesis de FT se estudió en la década de 1990, el método para la generación de CO₂ y H₂ a partir de combustibles carbonosos y los esquemas de integración únicos entre el subsistema de generación de CO₂/H₂ descrito en la presente invención documento es novedoso.

La Figura 1 se dirige generalmente a un esquema de integración de un subsistema de gasificación/reformado basado en redox y un subsistema F-T. Con esta configuración, un combustible carbonoso se gasifica/reforma indirectamente en dos corrientes separadas de CO₂ y H₂. Las dos corrientes se enfrían después y se introducen en el subsistema F-T para producir combustibles líquidos. Las reacciones, que no están balanceadas, en este proceso incluyen:



Aquí C_xH_yO_z se refiere a un combustible carbonoso en general. Me es una mezcla de metal o metal que puede ser reducido por el combustible carbonoso y posteriormente oxidada por vapor y aire. Dichos metales incluyen Fe, Co, In, Mn, Sn, Zn, Cu, W y combinaciones de estos.

El reactor 1 se opera a 400 - 1200 °C y 1.01 x 10⁵Pa - 8.10 x 10⁶Pa (1 - 80 atm). El reactor 2 se opera a una temperatura de 0 - 300°C inferior a la del Reactor 1. El reactor 3 se opera a una temperatura de 0 - 400°C superior a la del Reactor 1. En modalidades preferidas, el Reactor 1 se opera a 600 - 900°C. El subsistema de gasificación/reformado se opera a 1.01x10⁵Pa - 3.04x10⁶Pa (1 - 30 atm).

En ciertas modalidades, el Reactor 1 es endotérmico. Una porción de los sólidos reducidos del Reactor 1 se envía directamente al Reactor 3 para su oxidación con gas que contiene oxígeno. El calor liberado en el Reactor 3 se usa para compensar el calor requerido en el Reactor 1. El calor extra generado en el Reactor 3 se usa para la generación de energía para soportar el uso de energía parásita. Una pequeña porción del hidrógeno del Reactor 2 se puede usar para el enriquecimiento del producto de combustible.

Como se muestra en la Figura 1, el combustible carbonoso se alimenta cerca de la parte inferior del Reactor 1. En una modalidad, el combustible carbonoso comprende partículas sólidas que están suspendidas por los gases en una sección cónica inferior del Reactor 1 hasta que se convierten al menos al 50% antes de ser elutriadas hacia la parte superior del Reactor 1. El gas rico en CO₂ y el gas rico en H₂ se producen a partir del Reactor 1 del Reactor 2, respectivamente. Estas corrientes gaseosas, que pueden contener vapor, pueden condensarse antes de la síntesis F-T. Alternativamente, estas corrientes gaseosas se pueden usar directamente para la síntesis de F-T.

El subsistema F-T se opera a 200-500 °C y 1.01 x 10⁶Pa - 8.10 x 10⁷Pa (10 - 100 atm). En algunas modalidades, la compresión del gas rico en CO₂ y el gas rico en H₂ del subsistema de gasificación/reformado se comprimen.

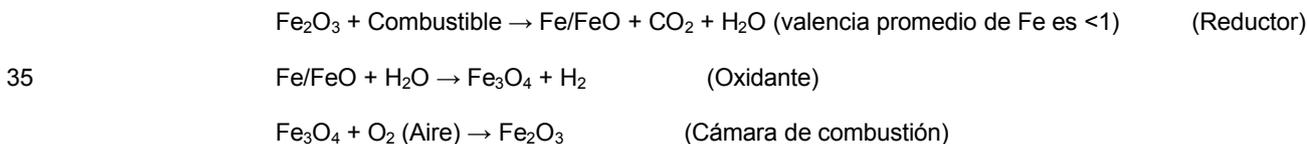
El azufre puede estar presente en el combustible carbonoso, contaminando las corrientes de gas rico en CO₂ y gas rico en H₂. Se pueden usar una o más unidades de eliminación de azufre para limpiar las corrientes de gas producto. En el caso donde se usa un catalizador basado en hierro para la síntesis de F-T, se puede usar un lecho sorbente de alta temperatura usando sorbentes sólidos tales como CaO, ZnO, etc. para reducir los contaminantes de azufre a niveles de 100 ppm o menos. Cuando se usa un catalizador menos tolerante al azufre como el catalizador de F-T basado en

cobalto para la síntesis de F-T, se pueden usar pasos de eliminación de azufre adicionales tales como MDEA, SELEXOL (nombre comercial) o Rectisol (nombre comercial). En el caso de que se use combustible con bajo contenido de azufre, como biomasa baja en azufre y gas natural sin azufre o gas de síntesis, las unidades de eliminación de azufre no son necesarias.

5

La Figura 2 ilustra otra configuración de proceso que integra el subsistema de gasificación/reformado basado en redox y el subsistema F-T. En esta configuración, los combustibles no convertidos del subsistema F-T se reciclan de nuevo al Reactor 1 junto con la materia prima de combustible carbonoso. Al hacerlo, el subproducto del subsistema F-T se convierte en H₂ y CO₂, aumentando el rendimiento de combustible líquido y la selectividad del proceso. Además, el vapor generado desde el subsistema F-T se redirige al Reactor 2 del subsistema de gasificación/reformado, reduciendo la necesidad de generación de vapor en el proceso. La utilización estratégica de los productos y subproductos de los subsistemas F-T y de gasificación/reformado y sus esquemas de integración-recirculación reducen la pérdida de energía del proceso global al tiempo que aumentan el rendimiento del producto deseado, ya sea combustible líquido sintético o químico. Cualquier CO₂ generado en el proceso es fácilmente secuestrable. Como resultado, el proceso es significativamente menos intensivo en carbono y más eficiente que los esquemas convencionales de carbón a líquidos.

La Figura 3 ilustra además una configuración de proceso más detallada, que integra un subsistema de gasificación/reformado basado en óxido de hierro y un subsistema F-T. El subsistema de gasificación/reformado comprende una unidad de gasificación/reformado y una unidad redox basada en hierro. El combustible sólido se convierte primero en una mezcla de combustible gaseoso. El combustible gaseoso se inyecta en el reductor del sistema redox de óxido de hierro para la generación de hidrógeno y CO₂. Puede requerirse un sistema de limpieza de gas caliente donde el combustible gaseoso está contaminado con un alto nivel de azufre. El sistema redox basado en óxido de hierro de tres reactores se usa para convertir el combustible de una manera similar a la descrita en Thomas Patente de Estados Unidos US7,767,191; Solicitud PCT de Fan núm. WO 2007082089; y Solicitud PCT de Fan núm. WO 2010037011. El primer reactor, el reductor, está configurado para oxidar el combustible carbonoso en CO₂ y vapor mientras reduce un portador de oxígeno basado en óxido metálico, de manera que la valencia promedio del metal es menor que 1. El calor requerido o generado en el reductor es proporcionado o eliminado por la partícula portadora de oxígeno. El segundo reactor, el oxidante, está configurado para (parcialmente) oxidar una porción del portador de oxígeno reducido con vapor. El tercer reactor, la cámara de combustión, combustiona el portador de oxígeno parcialmente oxidado del oxidante y la parte restante del portador de oxígeno reducido del reductor con aire. Las reacciones en el sistema redox de óxido de hierro incluyen, sin balancear las ecuaciones:



En una modalidad, todo el hidrógeno del oxidante y una porción del CO₂ del reductor se introducen en el reactor de Fischer-Tropsch para generar una mezcla de hidrocarburos. La mezcla de hidrocarburos se separa y refina. La fracción de la mezcla de combustible de menor valor económico, por ejemplo, el gas de síntesis no convertido, los hidrocarburos ligeros y la nafta se envía al reductor o al gasificador/reformador para mejorar la utilización del carbono. En esencia, la mayor parte del carbono en el combustible se fija en el producto final de combustible sintético o en la corriente de CO₂ concentrada que está lista para el secuestro después de una compresión moderada. Por lo tanto, las emisiones de CO₂ en el ciclo de vida neto del sistema son comparables a la gasolina y el diesel a base de petróleo cuando se usa carbón como combustible (con captura y secuestro de CO₂). En el caso en que la biomasa y el gas natural se usan como combustible, la emisión de CO₂ en el ciclo de vida neto es mucho menor o incluso negativa. En un escenario de restricción de carbono, una combinación de materia prima tal como carbón/biomasa, carbón/gas natural puede usarse para reducir las emisiones de CO₂ mientras se aprovecha el carbón disponible abundantemente.

El reactor de F-T genera una gran cantidad de vapor para fines de enfriamiento del F-T, y una parte del vapor se usa en el oxidante para la generación de hidrógeno. El resto del vapor, después de una cocción adicional o sobrecalentamiento con una pequeña porción de subproducto de combustible y el intercambio de calor con corrientes de gases de escape a alta temperatura en el proceso, se usa para la generación de energía para satisfacer las necesidades de energía parasitaria.

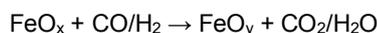
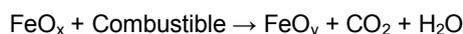
El portador de oxígeno comprende una pluralidad de partículas compuestas cerámicas que tienen al menos un óxido metálico dispuesto sobre un soporte. Las partículas compuestas cerámicas se describen en Thomas Patente de Estados Unidos US 7,767,191; Solicitud PCT publicada de Fan núm. WO 2007082089; y Solicitud PCT de Fan núm. WO 2010037011. Además de las partículas y la fórmula de partículas y los métodos de síntesis descritos en Thomas, los solicitantes han desarrollado nuevos métodos y materiales de soporte para mejorar el rendimiento y la resistencia de las partículas compuestas cerámicas usadas en el presente sistema.

Los nuevos métodos incluyen la etapa de mezclar un óxido metálico con al menos un material de soporte cerámico en forma de suspensión seguido de secado, granulación y peletización. Los materiales de soporte cerámicos además de los

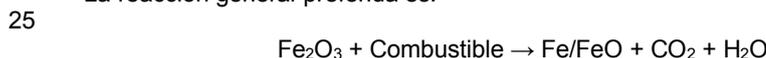
descritos en las publicaciones anteriores incluyen óxido de magnesio, bentonita, olivina, caolín y sepiolita. La olivina también se usa como un promotor para la conversión de hidrocarburos.

5 La Figura 4 ilustra una modalidad en la que un sistema redox de tres reactores a base de hierro convierte directamente los combustibles sólidos en CO₂ y H₂ seguido por la síntesis de Fischer-Tropsch. En esta modalidad, un portador de oxígeno basado en óxido de hierro se reduce mediante un combustible sólido. Esto es seguido por la regeneración de vapor y la combustión de aire de una manera similar al sistema que se muestra en la Figura 3.

10 Con referencia ahora a la reacción de reducción en el primer reactor de la Figura 4, es decir, el reductor, el reductor utiliza varios combustibles carbonosos sólidos tales como biomasa, carbón, alquitranes, pizarra bituminosa, arenas bituminosas, arena de alquitrán, cera y coque para reducir el compuesto cerámico que contiene óxido de hierro para producir una mezcla de metal reducido y/u óxido metálico. Además del combustible carbonoso sólido, los subproductos y el combustible no convertido del subsistema de síntesis de combustible líquido se convierten también en el reductor. Las posibles reacciones de reducción incluyen:

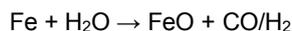


La reacción general preferida es:



30 Específicamente, se forma hierro metálico (Fe) en el reductor. Simultáneamente, se produce una corriente de escape que contiene al menos 80% de CO₂ (base seca) a partir del reductor. En modalidades preferidas, la concentración de CO₂ excede 95% y es directamente secuestrable. El reductor comprende un lecho móvil empaquetado y puede incluir un reactor de lecho móvil con una o más etapas, un reactor de lecho fluidizado de etapas múltiples, un reactor por etapas, un horno rotatorio o cualquier reactor o recipiente adecuado conocido por un experto en la técnica que proporciona un patrón de contacto gas-sólido a contracorriente. El patrón de flujo a contracorriente entre el sólido y el gas se usa para mejorar la conversión de gas y sólidos. El patrón de flujo a contracorriente minimiza la retromezcla de sólidos y gases. Además, este patrón de flujo mantiene la salida de sólidos del reactor en un entorno más reductor mientras que la salida de gas del reactor se mantiene en un entorno más oxidante. Como resultado, se mejora la conversión de gas y sólidos.

40 Con referencia de nuevo a la reacción de oxidación en el segundo reactor en la Figura 4, es decir, el oxidante, el oxidante convierte una parte de las partículas portadoras de oxígeno que contienen hierro del reductor a un estado de oxidación superior usando vapor generado a partir del enfriamiento de Fischer-Tropsch. Las posibles reacciones incluyen:



50 Los diseños preferidos del oxidante también incluyen un reactor de lecho móvil y otros diseños de reactor que proporcionan un patrón de contacto gas-sólido a contracorriente. Se prefiere un patrón de flujo a contracorriente de modo que se logre una alta conversión de vapor a hidrógeno y CO₂ a CO.

Con referencia de nuevo a la reacción de oxidación en el tercer reactor en la Figura 4, es decir, la cámara de combustión, se usa aire u otro gas que contiene oxígeno para quemar la porción restante del producto de sólidos del reductor y todo el producto oxidante sólido. Las posibles reacciones en la cámara de combustión incluyen:



60 Alternativamente, todo el producto portador de oxígeno reductor se introducirá en el oxidante para reaccionar con una cantidad subestequiométrica de vapor. Sustancialmente, todo el portador de oxígeno parcialmente regenerado del oxidante se introducirá después en la cámara de combustión. Al hacer esto, no se necesita una corriente de sólidos de derivación.

65 Los diseños de reactor preferidos para la cámara de combustión incluyen un reactor de lecho fluidizado rápido, un reactor de lecho arrastrado, un reactor de lecho de transporte o un sistema de transporte mecánico. Las funciones de la cámara de combustión incluye: oxidación del portador de oxígeno a un estado de oxidación superior; y recirculación del portador de oxígeno a la entrada del reductor para otro ciclo redox.

La cámara de combustión es altamente exotérmica. El calor generado en la cámara de combustión puede usarse para compensar el calor requerido en el reductor. Este calor también se puede usar para precalentar las corrientes de alimentación y generar energía para el consumo de energía parasitaria. Las corrientes gaseosas de alta presión descargadas del sistema pueden usarse para impulsar los expansores para la compresión del gas.

5

La Tabla 1 ilustra el flujo másico de las principales corrientes en un proceso cuando el carbón Illinois # 6 y el pasto varilla se usan como materia prima y el producto es el diesel sintético. La Tabla 2 ilustra el balance de energía del sistema.

10 Tabla 1. Balance de masa del Sistema integrado de reformado/gasificación - Fischer-Tropsch para la Síntesis de combustible líquido a partir del carbón

Carbón (alimentación, kg/s)	CO ₂ del Reductor (kmol/s)	Corriente rica en H ₂ del oxidante (kmol/s)	Diesel Sintético del Subsistema de Producción de Combustible x0.16 m ³ /día (bbl/día)
36.9	2.2	4.5 (H ₂ puro es 2.9)	8700

15 Tabla 2. Balance energético del Sistema Integrado de reformado/gasificación - Fischer-Tropsch para la Síntesis de combustible líquido a partir del carbón

15

Carbón (MW)	Energía parasitaria (MWe)	Generación de energía (MWe)	Producción de combustible (MW)	Eficiencia del proceso (%)
1000	-80	82	620	62.2%

La Tabla 3 ilustra el flujo de masa y energía de las principales corrientes en un proceso cuando se usa pasto varilla como materia prima y diesel sintético como el producto.

20

20 Tabla 3. Balance energético y de masa del Sistema Integrado de reformado/gasificación - Fischer-Tropsch para la Síntesis de combustible líquido a partir de pasto varilla

Pasto varilla (Alimentación seca, kg/s)	Entrada térmica de biomasa (MW)	Diesel Sintético del Subsistema de Producción de Combustible x0.16 m ³ /día (bbl/día)	Eficiencia del proceso (%)
5.3	100	818	55.5

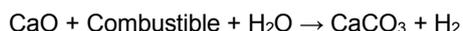
25

Aunque los casos ejemplificados en las Tablas 1-3 son específicos del tipo de materia prima, producto, subsistema de reformado/gasificación y sistema de producción de combustible líquido, las opciones para los parámetros mencionados anteriormente tienen un alto grado de libertad. Por ejemplo, se pueden usar múltiples tipos de combustibles sólidos como alimentación y se pueden producir diversos productos de combustible sintético.

30

La Figura 5 ilustra esquemáticamente un sistema alternativo en el que el subsistema de reformado/gasificación está compuesto por unidades de reformado/gasificación potenciadas con sorbente. En este sistema, se usa un proceso de reformado mejorado con sorbente a base de calcio como el bloque de reformado/división de agua. El combustible, que puede ser alimentación carbonosa y/o subproducto del subsistema de síntesis de combustible líquido, se reforma/cambia a H₂ con presencia de sorbente de CaO/Ca(OH)₂ y vapor generados por el reactor FT:

35



El sorbente agotado se regenera después a altas temperaturas usando el calor residual del sistema en el calcinador:

40



Una parte del subproducto del subsistema de síntesis de combustible líquido se quema para proporcionar el calor para la reacción de calcinación. Se añade opcionalmente una etapa de hidratación para reactivar el sorbente. Después, el CO₂ concentrado del calcinador se comprime y se secuestra.

45

El hidrógeno y una porción de CO₂ producida a partir del esquema de reformado potenciado con sorbente se usan después para generar combustible sintético. Se requiere la compresión de la corriente CO₂ antes de la síntesis del combustible.

50

La Figura 6 ilustra un sistema alternativo que muestra la integración entre un subsistema de licuefacción directa y el subsistema de reformado/gasificación. El subsistema de reformado/gasificación es idéntico a los ejemplificados en las Figuras 1 - 5, es decir, se pueden usar tanto los subsistemas de basados en redox de óxido metálico y de reformado/gasificación potenciado con sorbentes. El subsistema de síntesis de combustible líquido comprende un reactor de licuefacción directa de una o dos etapas y un sistema de refinación. La suspensión de carbón se convierte directamente en hidrocarburos en presencia de catalizador así como de hidrógeno a partir del subsistema de reformado/gasificación. La presión del reactor de licuefacción directa es $5.05 \times 10^6 \text{ Pa}$ - $1.01 \times 10^7 \text{ Pa}$ (50 - 100 atm) y la temperatura es 400 - 650°C. La fracción ligera del combustible y el subproducto, tal como residuos pesados y residuos de carbón del sistema de refinación, se usan como combustible para el subsistema de reformado/gasificación. Además, el vapor generado en la unidad de licuefacción de carbón también se usa para la producción de hidrógeno en el subsistema de reformado/gasificación. Para generalizar, el sistema integrado usa el subproducto del subsistema de síntesis de combustible líquido para generar hidrógeno para la licuefacción directa del carbón. Además, casi todo el carbono, esperado para eso en el producto de combustible, se convierte en una corriente de gas de escape rica en CO_2 del subsistema de reformado/gasificación. La corriente rica en CO_2 está lista para ser secuestrada.

La Figura 7 ilustra un sistema alternativo en el que existe integración entre un proceso de pirólisis rápida y un proceso de combustión de combustible basado en redox. La biomasa se puede convertir en biocombustible a través de un proceso rápido de pirólisis. La pirólisis rápida, sin embargo, requiere un control efectivo de la temperatura de la biomasa y una entrada de calor notable. En este sistema, se usa un proceso redox de dos etapas a base de óxido metálico para proporcionar calor para el pirolizador mientras se captura el subproducto de carbono generado en el proceso.

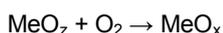
El óxido de metal se usa como portador de oxígeno y calor. En la primera unidad, el reductor, óxido de metal de alta temperatura (600 - 1400°C) se reduce por las fracciones ligeras y el residuo de carbón del pirolizador y el bloque de refinación:



Esta etapa es principalmente endotérmica, el MeO_y caliente que sale del reductor está a una temperatura en el intervalo entre 400 - 750°C.

El MeO_y desde el reductor entra en el pirolizador donde proporciona calor a la materia prima de biomasa para una pirólisis rápida. El MeO_y puede reducirse aún más en el pirolizador a MeO_z . La temperatura del MeO_z que sal del pirolizador está en el intervalo entre 300 - 650°C. El reductor y el pirolizador pueden ser un lecho móvil o un lecho fluidizado. Se prefiere un lecho fluidizado para el pirolizador.

El MeO_z del pirolizador se introduce después en el oxidante, que es similar a la unidad de la cámara de combustión descrita con respecto a las Figuras 1 - 4. En el oxidante, MeO_z se quema con gas que contiene oxígeno, como el aire para regenerar MeO_x :



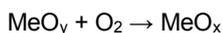
La temperatura de salida del oxidante está en el intervalo entre 600 y 1400 ° C. Los diseños de reactor preferidos para el oxidante incluyen un reactor de lecho fluidizado rápido, un reactor de lecho arrastrado, un reactor de lecho de transporte o un sistema de transporte mecánico. El metal preferido para la operación de redox incluye, pero no se limita a Co, Fe, Cu, Ni, Mn y W. El material de soporte y el metal se seleccionan de manera que el compuesto de óxido metálico no es catalíticamente muy activo para el craqueo de alquitrán

La Figura 8 ilustra otro sistema alternativo para la integración de un proceso de redox y pirólisis rápida de biomasa. En este sistema, el compuesto de óxido metálico no entra en contacto directamente con la alimentación de biomasa, es decir, el calor se proporciona indirectamente al pirolizador rápido. En este sistema, el combustible para el reductor vuelve a ser los subproductos y el residuo de carbón de la pirólisis rápida de la biomasa. El reductor reduce el óxido de metal caliente del oxidante:



Esta etapa es a menudo endotérmica, el MeO_y caliente que sale del reductor a una temperatura en el intervalo entre 400 - 750°C.

El MeO_y reducido entra después al oxidante que preferentemente es un lecho arrastrado, lecho de transporte o un reactor de lecho fluidizado rápido. El oxidante está diseñado de forma similar a un intercambiador de calor de carcasa y tubo con compuesto de óxido de metal y el flujo de aire en el lado de la carcasa. El aire oxida MeO_y nuevamente a MeO_x .



Se genera calor significativo en esta etapa. Mientras tanto, también se genera aire de escape a alta temperatura. El reductor puede ser un lecho móvil o un lecho fluidizado.

5 El aire de escape rico en N₂, con una pequeña cantidad de oxígeno residual, se puede usar directamente para la alimentación y el transporte de la biomasa en el pirolizador rápido para proporcionar el calor. En ciertas modalidades, una etapa de combustión adicional con cantidades excesivas de subproducto de combustible de la etapa de pirólisis rápida se puede usar para eliminar el oxígeno residual antes de usar el gas rico en N₂ a alta temperatura para la alimentación y el transporte de la biomasa.

10 La biomasa pulverizada se introduce en el pirolizador que está instalado dentro del oxidante. La biomasa pulverizada, transportada por el gas a alta temperatura, se inyecta en una dirección tangencial en el pirolizador y es transportada hacia arriba por el gas a alta temperatura en forma de remolino. La fuerza centrífuga hace que la biomasa esté cerca de la pared del pirolizador/oxidante a través de la cual el calor puede transferirse a la biomasa para la pirólisis. El pirolizador es un lecho fluidizado rápido, un lecho arrastrado o un lecho de transporte diluido.

15 Alternativamente, el reductor se puede integrar con el pirolizador para proporcionar calor al pirolizador desde su pared exterior. En ambos casos, el pirolizador se opera a entre 300 - 650 °C, el reductor se opera a entre 400 - 1300 °C, y el oxidante se opera a entre 450 - 1350 °C.

20 El rendimiento del reductor en el subsistema de reformado/gasificación basado en redox es importante para el éxito de los sistemas integrados como se muestra en las Figuras 1, 2, 3, 4, 6, 7 y 8. Además de los diseños divulgados en la Solicitud PCT de Fan núm. WO 2007082089; y la Solicitud PCT de Fan núm. WO 2010037011, se han realizado mejoras en el diseño del reductor para la conversión de combustibles sólidos.

25 La Figura 9 ilustra un diseño mejorado del reductor. En este diseño, las partículas compuestas de óxido metálico, que son grandes (0.5 a 10 mm) y más densas (> 1.5 g/ml), se alimentan desde la parte superior del reductor. El carbón o la biomasa pulverizados u otros combustibles sólidos, que son pequeños (< 0.5 mm) y menos densos (< 1.5 g/ml) se alimentan a la sección inferior del reductor. El carbón o la biomasa pulverizados son arrastrados por el gas transportador y fluye hacia arriba entre los huecos de las partículas compuestas mientras son convertidas. Las partículas compuestas se mueven hacia abajo y se reducen antes de salir del reductor.

Reivindicaciones

1. Un método para producir combustible líquido sintético a partir de un combustible carbonoso que comprende:
 - 5 gasificar indirectamente el combustible carbonoso usando vapor y opcionalmente, un gas que contiene oxígeno y formar corrientes separadas de gases ricos en dióxido de carbono e hidrógeno, en donde las partículas de óxido metálico que contienen Fe_2O_3 se usan en la reacción de gasificación indirecta, y en donde el combustible carbonoso se gasifica indirectamente en dos corrientes separadas de CO_2 e H_2 a través de:
 - 10 reducir las partículas que contienen Fe_2O_3 con el combustible carbonoso en una primera zona de reacción (Reactor 1 - reductor) que comprende un lecho móvil empaquetado con un patrón de contacto gas-sólidos a contracorriente, en donde la primera zona de reacción se opera a una temperatura mayor o igual a 400°C y menor o igual que 1200°C y a una presión mayor o igual a $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ y menor o igual que $8.10 \times 10^6 \text{ Pa}$, el combustible carbonoso se alimenta cerca de la parte inferior de la primera zona de reacción y las corrientes separadas de CO_2 e H_2 se enfrían e introducen en un subsistema de Fischer-Tropsch, que se opera a 200 a 500°C y $1.01 \times 10^6 \text{ Pa}$ - $8.10 \times 10^7 \text{ Pa}$ (10 - 100 atm);
 - 15 oxidar al menos parcialmente las partículas que contienen óxido de hierro reducidas con vapor para generar un gas rico en hidrógeno en una segunda zona de reacción (Reactor 2 - oxidante) que comprende un patrón de contacto gas-sólidos a contracorriente de manera que el óxido de hierro es al menos parcialmente oxidado a Fe_3O_4 , en donde la segunda zona de reacción se opera a una temperatura de 0 a 300°C inferior a la primera zona de reacción y sustancialmente toda la Fe_3O_4 desde la segunda zona de reacción se introduce a una tercera zona de reacción (Reactor 3 - cámara de combustión);
 - 20 enviar directamente una porción de las partículas de óxido de hierro reducidas desde la primera zona de reacción a la tercera zona de reacción, en donde la tercera zona de reacción se opera a una temperatura de 0 a 400°C más alta que la primera zona de reacción, el calor liberado en la tercera zona de reacción se usa para compensar el calor requerido en la primera zona de reacción, y el calor extra generado en la tercera zona de reacción se usa para la generación de energía para soportar el uso de energía parasitaria;
 - 25 oxidar las partículas que contienen óxido de hierro con un gas que contiene oxígeno en la tercera zona de reacción y retornar las partículas que contienen óxido de hierro oxidado a dicha primera zona de reacción, donde la tercera zona de reacción es una cámara de combustión; y
 - 30 reaccionar el gas rico en hidrógeno y una porción del dióxido de carbono en una reacción de hidrogenación de CO_2 para formar un combustible sintético, donde el resto de CO_2 es secuestrado; en donde las partículas de óxido metálico comprenden hierro y/o sus óxidos.
 - 35 2. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el que al menos una parte del vapor se produce usando el calor generado por la etapa de hidrogenación de CO_2 .
 - 40 3. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en el que el combustible carbonoso comprende gas de síntesis, monóxido de carbono, gas rico en metano, hidrocarburos ligeros, combustibles carbonosos líquidos, carbón, biomasa, arena de alquitrán, pizarra bituminosa, coque de petróleo, hidrocarburos líquidos pesados, cera y mezclas de estos.
 - 45 4. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en el que al menos una porción del combustible líquido sintético se usa como una alimentación para el combustible carbonoso.
 - 50 5. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en el que las partículas de óxido metálico contienen material de soporte que comprende un material cerámico seleccionado del grupo que consiste en óxidos de Al, Ti, Zr, Y, Si, La, CR, Mg, Mn, Cu, Ca, carburos de Si y Ti, sepiolita, bentonita y caolín.
 - 55 6. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en que especies gaseosas seleccionadas de CO_2 , H_2O , o combustibles gaseosos de la hidrogenación de CO_2 , se introducen en la parte inferior de dicha primera zona de reacción para mejorar las conversiones de las partículas de óxido de hierro y del combustible carbonoso.
 7. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el combustible carbonoso comprende partículas de combustible carbonosas sólidas y el método comprende además convertir al menos 50% de las partículas sólidas de combustible carbonáceo suspendidas por los gases en una sección inferior de la primera zona de reacción, y elutriación de las partículas hacia la parte superior de la primera reacción zona.

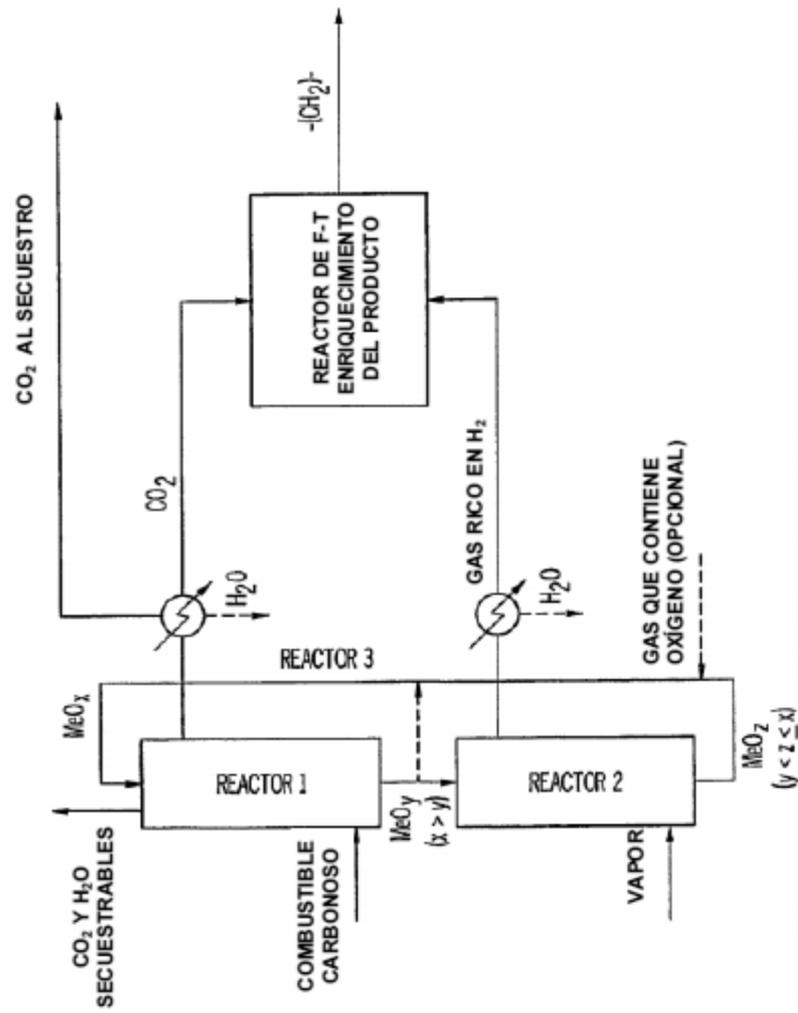


FIG. 1

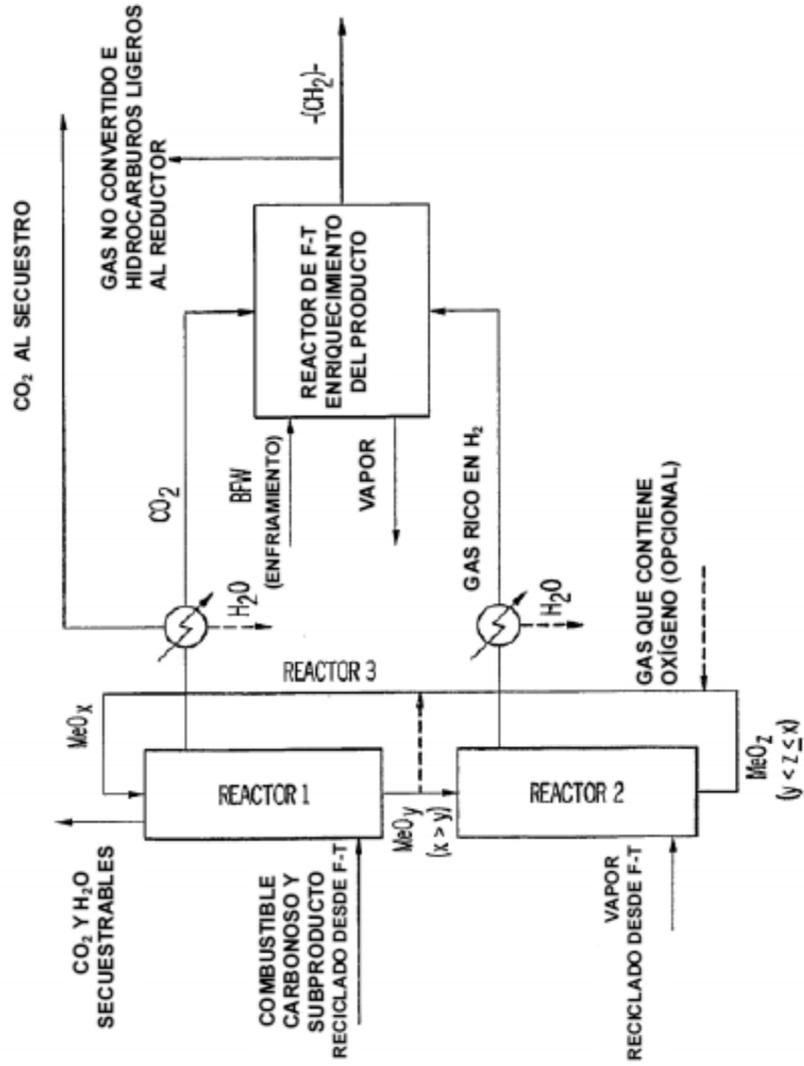


FIG. 2

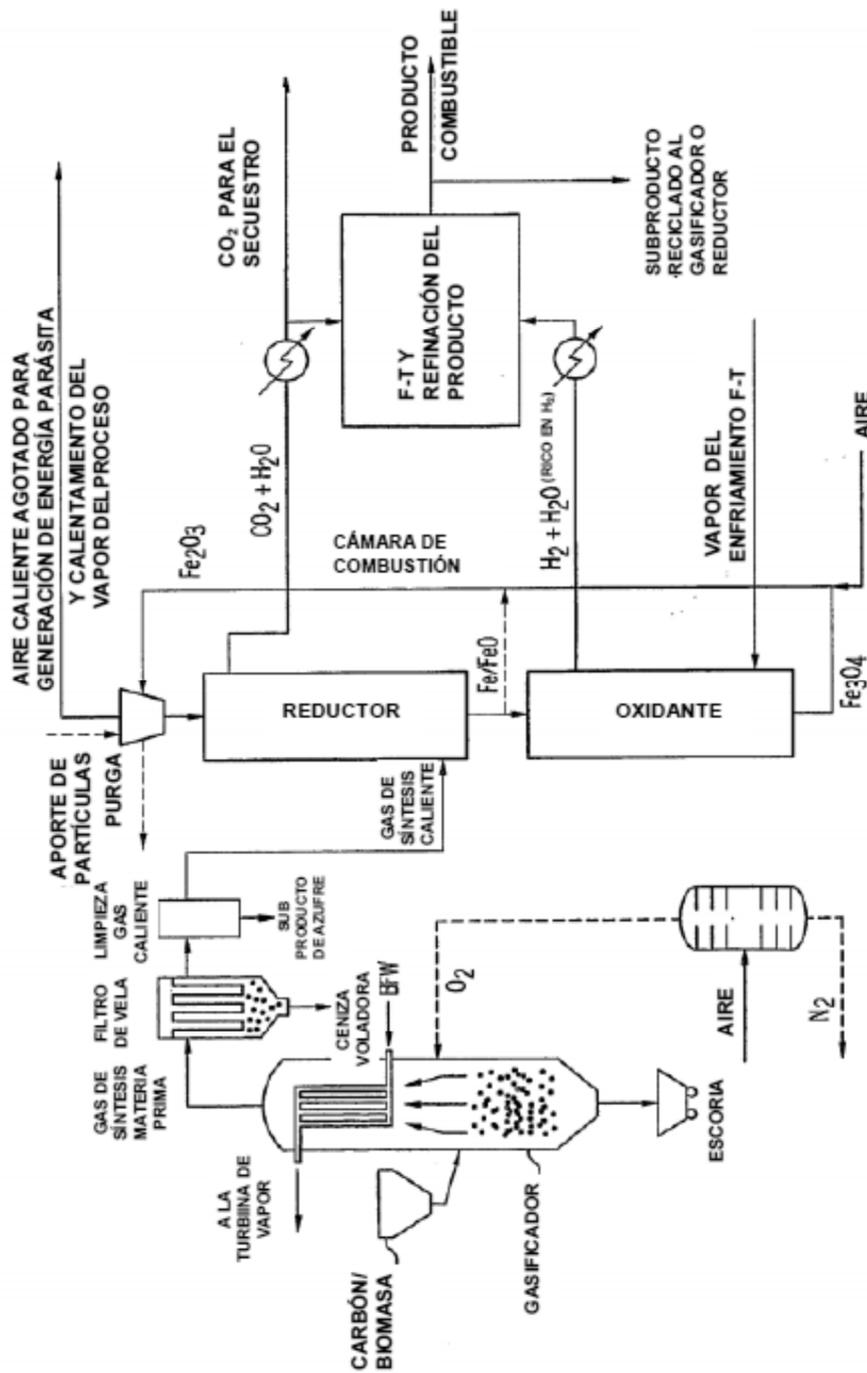


FIG. 3

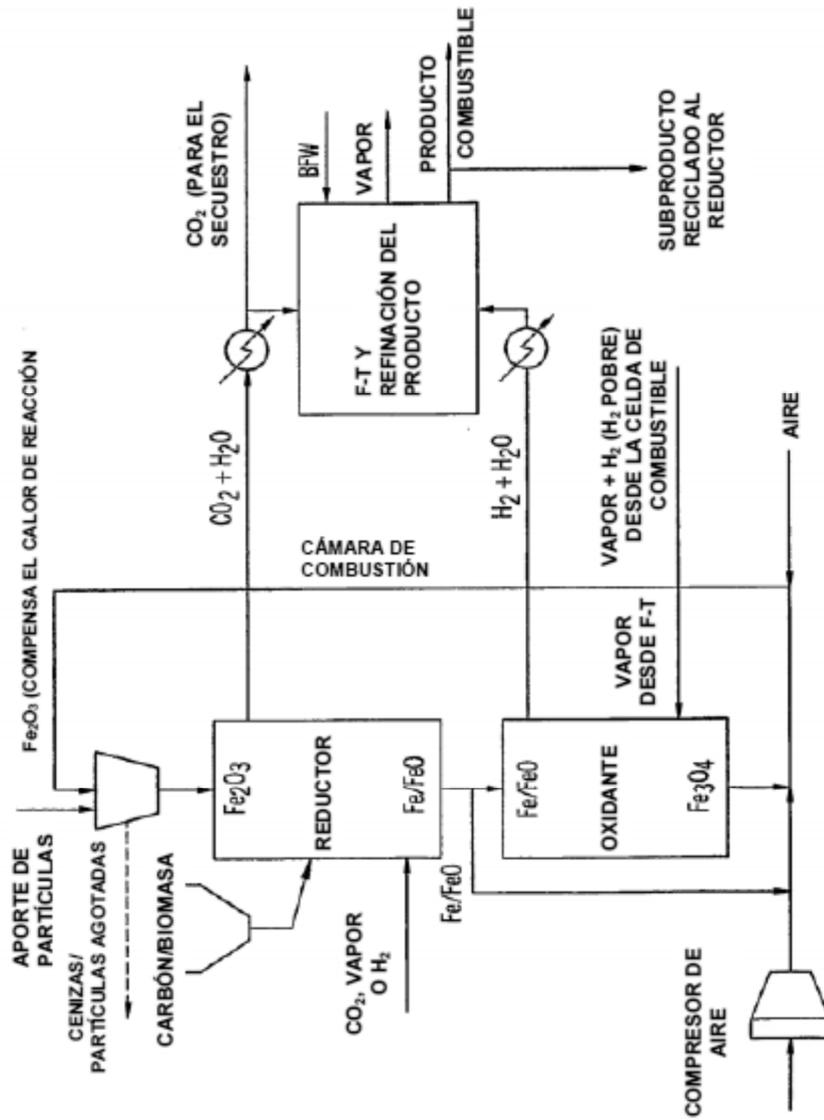


FIG. 4

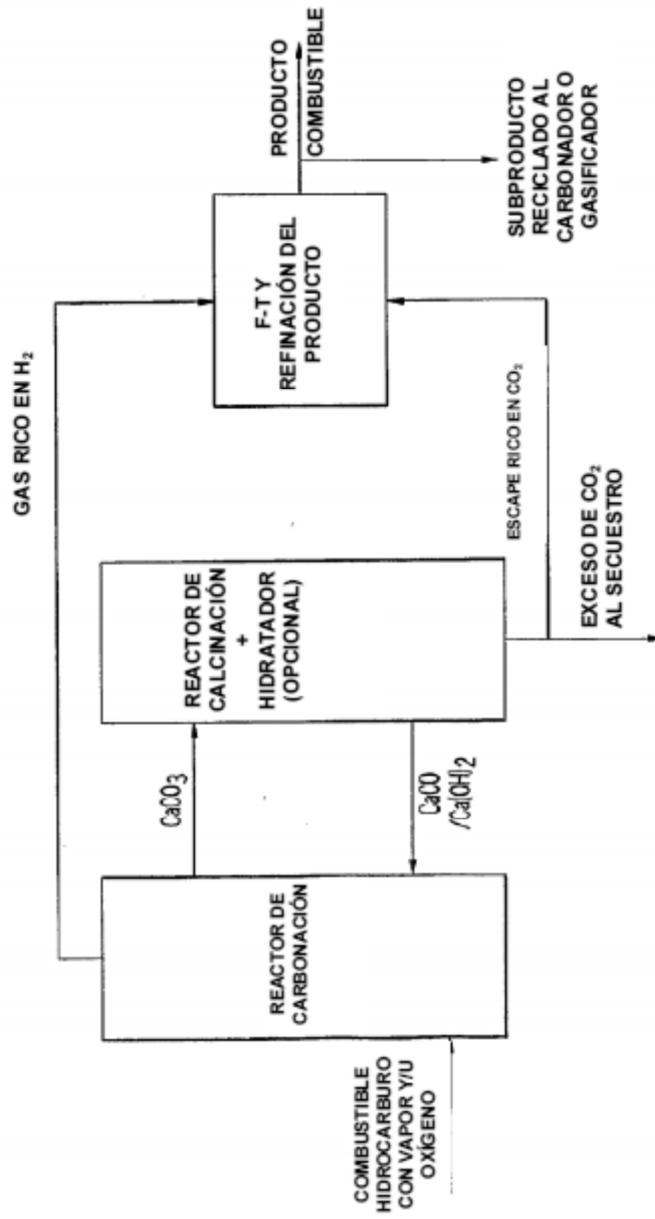


FIG. 5

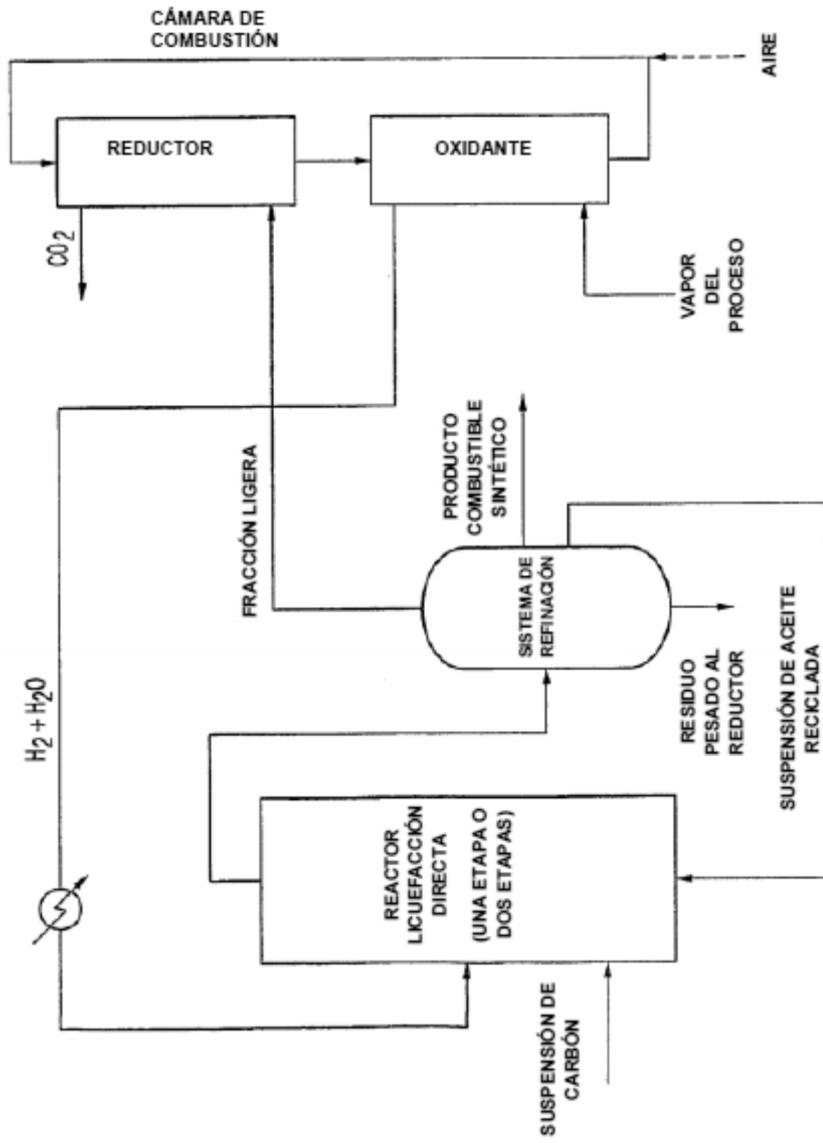


FIG. 6

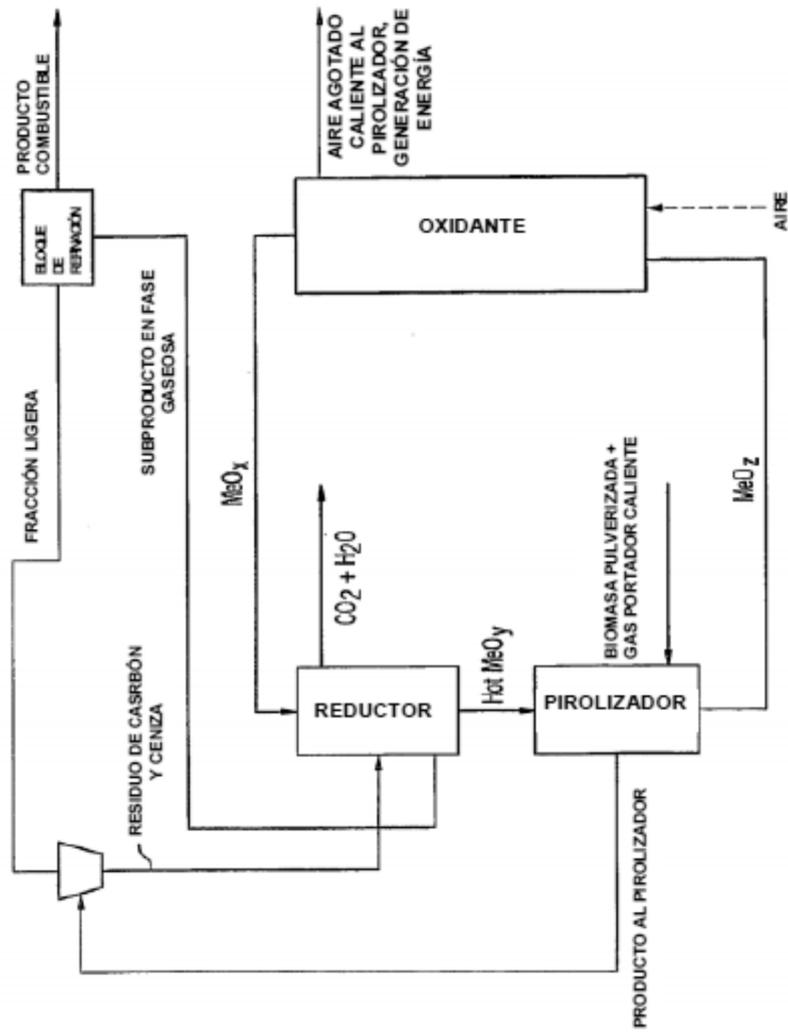


FIG. 7

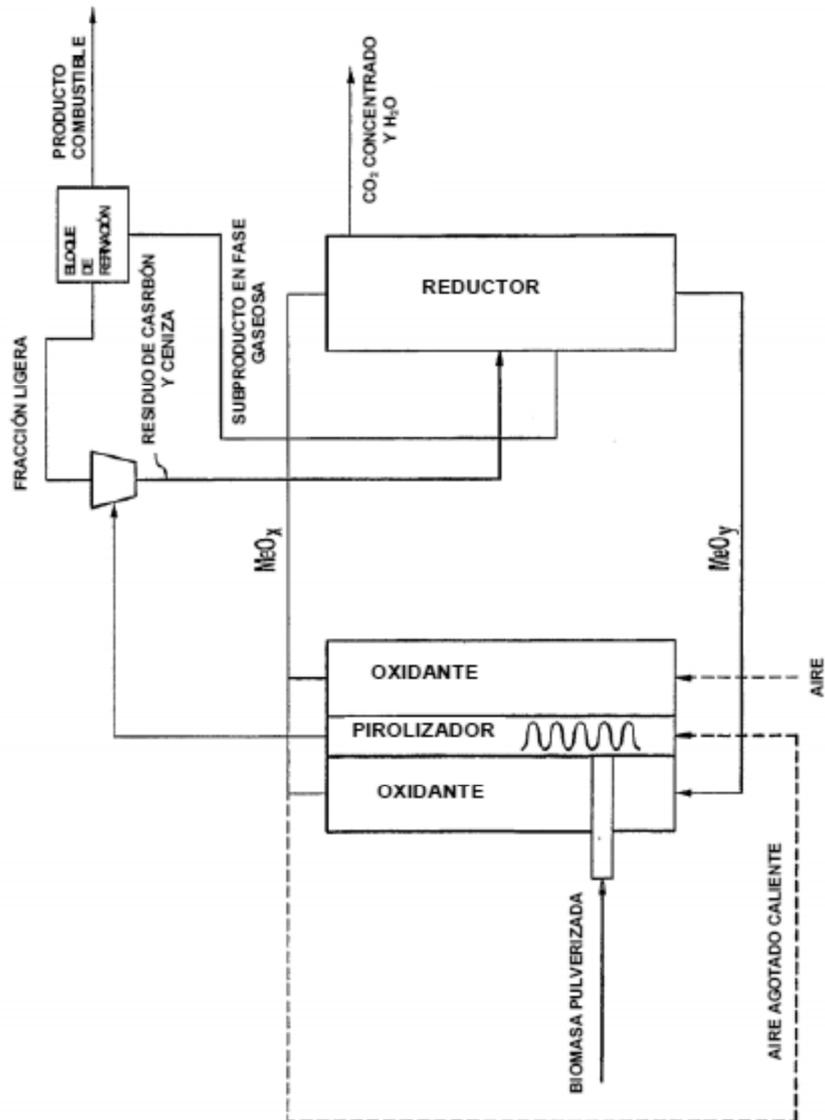


FIG. 8

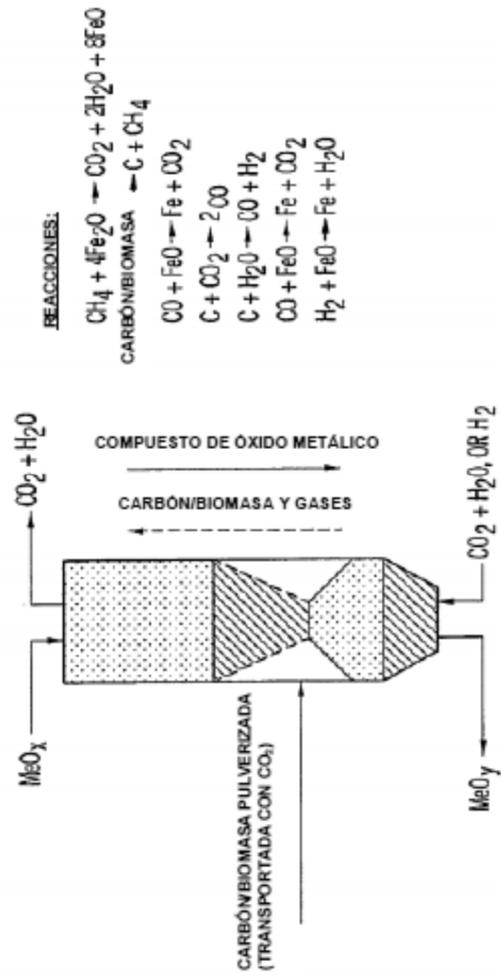


FIG. 9A

