

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 049**

21 Número de solicitud: 201730355

51 Int. Cl.:

B01J 23/889 (2006.01)

F23C 10/01 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

16.03.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.09.2018

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (100.0%)**

**C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**ADANEZ ELORZA, Juan;
DE DIEGO POZA, Luis Francisco;
GARCIA LABIANO, Francisco;
GAYAN SANZ, Pilar;
ABAD SECADES, Alberto;
IZQUIERDO PANTOJA, María Teresa y
ADANEZ RUBIO, Iñaki**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE TRANSPORTADORES DE O₂, PRODUCTO ASÍ
OBTENIDO Y SU USO**

57 Resumen:

Procedimiento de preparación de transportadores de O₂, producto así obtenido y su uso. La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un material transportador de oxígeno mediante la mezcla de CuO y Mn₃O₄, preparado por granulación en lecho fluidizado. El material así obtenido presenta una elevada reactividad, alta resistencia mecánica, bajo índice de atrición y baja velocidad de atrición. Dicho material se aplica en un proceso CLOU de combustión de sólidos con captura inherente de CO₂.

ES 2 682 049 A1

Procedimiento de preparación de transportadores de O₂, producto así obtenido y su uso

DESCRIPCIÓN

5

Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de materiales transportadores de O₂, a partir de CuO y Mn₃O₄. El material así obtenido se aplica en la combustión de sólidos (carbón, biomasa, coque, petróleo, residuos sólidos, etc.) utilizando un proceso de combustión indirecta (con sólidos generadores de oxígeno) para producir energía sin emisiones de CO₂ a la atmósfera.

Por tanto, la presente invención se enmarca dentro del sector químico, particularmente del sector energético.

15

Estado de la técnica

Los cambios climáticos que está sufriendo el planeta han provocado la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente CO₂, a la atmósfera. El elevado coste que supone actualmente la separación del CO₂ de los humos de combustión para su posterior almacenamiento ha generado en los últimos años la aparición de nuevos sistemas de combustión que producen corrientes concentradas de CO₂. Para evitar los costes asociados a la separación de CO₂ se ha desarrollado una nueva tecnología como es la combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno (CLC). Este proceso se basa en realizar la transferencia de oxígeno del aire al combustible por parte de un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico, sin poner en ningún momento en contacto el combustible con el aire. Este sistema no tiene penalización energética debido a que no existe la separación de CO₂ de ningún otro gas (excepto el H₂O) y por tanto la eficacia energética no disminuye. Ésta es la principal ventaja del sistema CLC frente a cualquier otro sistema de captura de CO₂ (absorción química, física, reactores de membrana, sistemas de adsorción, etc.). Además, la energía generada en la combustión es equivalente a la obtenida en la combustión convencional.

Las partículas de óxidos metálicos que se utilizan para transportar el oxígeno en la combustión CLC, tienen que tener velocidades de oxidación y reducción aceptables,

así como suficiente resistencia mecánica para limitar su rotura y atrición, ya que deben estar circulando de forma continua entre dos lechos fluidizados interconectados.

Para poder utilizar combustibles sólidos en un sistema CLC es necesaria su gasificación previa, ya que es necesario que el combustible esté en forma gaseosa, lo que conlleva una penalización energética y económica en el sistema.

Para evitar esta lenta reacción de gasificación del combustible y la necesidad de otro reactor, se ha patentado un proceso llamado "*Chemical Looping with Oxygen Uncoupling*" (CLOU), SE200500249, basado en la estrategia de utilizar transportadores de oxígeno que sean capaces de liberar oxígeno en forma gaseosa en el reactor de reducción y por tanto el combustible sólido pueda reaccionar directamente con oxígeno gaseoso.

En el proceso CLOU la oxidación del combustible sólido ocurre en dos pasos. Primero, el transportador de oxígeno se descompone y libera oxígeno gaseoso según la reacción (r.1):



A continuación, el combustible reacciona con el oxígeno, como en una combustión normal, para producir una corriente pura de CO₂ y H₂O, reacción (r.2):



El transportador reducido del reactor de reducción es transportado al reactor de oxidación, donde reacciona con el oxígeno del aire (r.3):



La entalpía total desprendida en los reactores de reducción y oxidación es la misma que en una combustión convencional. La ventaja es que el CO₂ y el H₂O están inherentemente separados del N₂ del aire, por lo tanto no hay gasto energético de separación (ver Figura 1). Los transportadores de oxígeno para el proceso CLOU deben tener unas características especiales necesarias para reaccionar de forma reversible con el oxígeno a alta temperatura, de forma que sean capaces de liberar oxígeno en el reactor de reducción y recuperarlo en el reactor de oxidación. El proceso

CLOU utiliza el hecho de que algunos óxidos metálicos son capaces de generar O_2 a alta temperatura, entre 800 °C y 1200 °C, y posteriormente regenerarse con aire.

Hasta el momento, los principales métodos que se han aplicado en la preparación de los transportadores de oxígeno para su uso en procesos CLOU son: impregnación,
 5 granulación criogénica, spray drying, mezcla másica y extrusión, co-precipitación, sol-gel y combustión.

La granulación es un proceso por el cual las partículas primarias de materias primas o de una mezcla heterogénea de polvos finos se transforman en un granulado uniforme,
 10 de mayor tamaño y densidad.

Mattison y cols. [Mattisson T, Lyngfelt A, Leion H. “*Chemical-looping oxygen uncoupling for combustion of solid fuels*”, Int J. Greenhouse Gas Control (2009); 3: 11-9] desarrollaron un transportador con un 60% de CuO sobre alúmina preparado por
 15 granulación criogénica y lo analizaron en un reactor de lecho fluidizado durante un número pequeño de ciclos con metano/aire a 950 °C. También Mattisson y cols. [Mattisson T, Leion H, Lyngfelt A. “*Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling using CuO/ZrO₂ with petroleum coke*”, Fuel (2009); 88: 683-690] desarrollaron un transportador con un 40% de CuO sobre óxido de zirconio preparado por granulación
 20 criogénica y lo analizaron en un reactor de lecho fluidizado durante un número pequeño de ciclos a varias temperaturas. Sin embargo, la resistencia mecánica de este transportador era baja (0,8 N) y detectaron algunos problemas de aglomeración en algunos momentos de la experimentación. Estos transportadores basados en cobre presentados en la literatura han sido preparados usando el método de la granulación
 25 por congelación. Con este método no se obtienen transportadores con una resistencia mecánica suficiente para el proceso industrial (>1 N) y además, es difícil de extrapolar a escala industrial.

En otros documentos encontrados,[Abad A, Adánez-Rubio I, Gayán P, García-Labiano
 30 F, de Diego LF, Adánez J. “*Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1,5 kW_{th} continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier*”, International journal of greenhouse gas control (2012); 6: 189-200], [Adánez-Rubio I, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. “*Performance of CLOU process in the combustion of different types of coal with CO₂ capture*”, International Journal of Greenhouse Gas Control (2013); 12: 430-440] y [Adánez-Rubio I, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. “*Biomass combustion*”

with CO₂ capture by chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU)”, *Fuel Processing Technology* (2014); 124: 104-114], se utilizan transportadores de oxígeno obtenidos por un método de spray drying. Estos trabajos mostraron un importante descenso de la resistencia mecánica del transportador, siendo necesaria una mejora de la vida media de las partículas para el proceso CLOU. A día de hoy el principal esfuerzo para continuar con el desarrollo del proceso CLOU es encontrar un transportador con alta reactividad con combustibles sólidos y una alta resistencia mecánica.

Ninguna de las fuentes bibliográficas y bases de patentes consultadas se basan en un método de preparación por granulación de transportadores de Cu-Mn. De este modo, la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de un transportador de alta reactividad, que no aglomera, con alta resistencia mecánica y con una baja velocidad de atrición, que permite la combustión completa de un combustible sólido con captura inherente de CO₂ con bajo inventario de transportador.

Breve descripción de la invención

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de transportadores de oxígeno, que comprende las siguientes etapas:

- a) mezclar 30-50% en peso de CuO y 70-50% en peso de Mn₃O₄
- b) clasificar las partículas de la mezcla por tamaño hasta 0,4- 0,8 mm
- c) preparar una suspensión con concentración de sólidos del 70-75%, 25-30% agua, y aditivos aglomerantes, surfactantes, dispersantes y defloculantes
- d) clasificar las partículas de la suspensión por tamaño hasta 0,6-1 mm
- e) someter la mezcla obtenida en la etapa anterior a una granulación
- f) calcinar las partículas a temperatura de 1100-1150 °C.

La mezcla de la etapa a) se puede realizar preferentemente con una proporción de 34% en peso de CuO y un 66% en peso de Mn₃O₄.

La mezcla obtenida en la etapa a) se puede clasificar por tamaño de partícula de 0,4-0,8 mm, preferiblemente rechazando las partículas mayores de 0,6 mm, más preferiblemente rechazando las partículas mayores de 0,4 mm para retirar posibles aglomerados.

Se puede preparar una suspensión con una concentración de sólidos del 70-75%, 25-30% agua, aditivos con propiedades aglomerantes, surfactantes, dispersantes y defloculantes. Esta preparación comprende las siguientes subetapas:

- preparar una disolución de aglomerante al 10% con la mitad del agua a usar
5 manteniendo agitación
- calentar la segunda mitad del agua
- añadir la disolución del aglomerante anteriormente preparada, al agua con
 agitación constante hasta completa disolución
- añadir: surfactante, dispersante y defloculante manteniendo agitación constante
- 10 - añadir la mezcla de sólidos manteniendo la agitación constante.

La suspensión preparada en la etapa c) se puede clasificar por tamaño de partícula de 0,6-1 mm, preferiblemente rechazando las mayores de 0,8 mm, más preferiblemente rechazando las mayores de 0,6 mm para evitar tapones en el inyector.

15

La etapa de granulación se puede llevar a cabo a una temperatura de 70-90 °C, preferiblemente a 80 °C hasta la obtención de partículas con un tamaño de 90-350 micras.

- 20 La calcinación se puede llevar a cabo a una temperatura de 1100-1150 °C, preferentemente de 1125 °C mediante rampa de calentamiento de 12 °C/min en una mufla de aire, y durante un tiempo de 2 h.

Otro aspecto de la presente invención es el producto obtenido por el procedimiento descrito anteriormente. El producto de la invención presenta las siguientes propiedades:

25

- alta reactividad
- densidad de 4,0 g/cm³
- 30 - porosidad del 12%
- resistencia mecánica de 2,0 N
- valor de atrición AJI 3,0%,
- velocidad de atrición de 0,005%/h
- 20.000 h de vida media de las partículas de material transportador

35

Otro aspecto de la presente invención es el uso del producto de la invención en un proceso de *Chemical Looping with Oxygen Uncoupling* (CLOU) de combustión de sólidos con captura inherente de CO₂ en lecho fluidizado.

5 Se puede aplicar el producto de la invención en un proceso CLOU que comprende las siguientes etapas:

- descomposición del transportador de oxígeno liberando oxígeno gaseoso
- reacción del combustible con el oxígeno, produciendo una corriente pura de CO₂ y

10 H₂O

- el transportador reducido del reactor de reducción es transportado al reactor de oxidación, donde reacciona con el oxígeno del aire.

15 El método de preparación de la presente invención es extrapolable a escala industrial y produce materiales con la necesaria resistencia mecánica para operar en lecho fluidizado, densidad de 4,0 g/cm³, porosidad del 12%, valor de atrición AJI 3,0%, baja velocidad de atrición, 20.000 h de vida media de las partículas de material transportador, así como una alta reactividad.

20 **Breve descripción de las figuras**

Para completar la descripción y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se describen las siguientes figuras a modo de ilustración y con carácter no limitante.

25

Figura 1.- Muestra un esquema, descrito en el estado de la técnica, del proceso de combustión de sólidos con transportadores de oxígeno generadores de oxígeno (CLOU) y con captura inherente de CO₂.

30 **Figura 2.-** Muestra una gráfica que representa la conversión del material transportador de oxígeno en función del tiempo para la reacción de descomposición en N₂ a 950 °C y la reacción de oxidación con aire del transportador reducido a 950 °C.

35 **Figura 3.-** Muestra un esquema de un lecho fluidizado discontinuo en el que tiene lugar el proceso de reducción ó de oxidación del material transportador de O₂.

Figura 4.- Muestra una gráfica que representa la velocidad de atrición del material transportador de oxígeno en porcentaje de masa elutriada por ciclo redox, obtenida después de sucesivos ciclos reducción-oxidación en el lecho fluidizado discontinuo de la figura 3.

5

Figura 5.- Muestra un esquema de la planta piloto en continuo de lecho fluidizado para la combustión de sólidos con el material transportador de oxígeno.

Figura 6 (a), (b) y (c).- Muestran la eficacia de captura de CO_2 , la conversión del char y la eficacia de combustión en función de la temperatura del reactor de reducción, la velocidad de alimentación de carbón y la velocidad de circulación de sólidos.

10

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de materiales transportadores de oxígeno basado en la mezcla de CuO y Mn_3O_4 , que se lleva a cabo mediante granulación en lecho fluidizado. El material así obtenido presenta buenas propiedades para su aplicación en un proceso de combustión de sólidos con captura inherente de CO_2 .

20

El proceso de obtención del material transportador de oxígeno comprende las siguientes etapas:

- a) mezclar 30-50% en peso de CuO y 70-50% en peso de Mn_3O_4
- b) clasificar las partículas de la mezcla por tamaño hasta 0,4- 0,8 mm
- 25 c) preparar una suspensión con concentración de sólidos del 70-75%, 25-30% agua, y aditivos aglomerantes, surfactantes, dispersantes y defloculantes
- d) clasificar las partículas de la suspensión por tamaño hasta 0,6-1 mm
- e) someter la mezcla obtenida en la etapa anterior a una granulación
- f) calcinar las partículas a temperatura de 1100-1150 °C.

30

En la primera etapa del proceso se pueden mezclar 30-50% en peso de CuO y 70-50% en peso de Mn_3O_4 . Preferiblemente, se utiliza un 34% en peso de CuO y un 66% en peso de Mn_3O_4 .

35

La mezcla obtenida en la etapa a) se puede clasificar por tamaño de partícula de 0,4-0,8 mm, preferiblemente rechazando las partículas mayores de 0,6 mm, más preferiblemente rechazando las partículas mayores de 0,4 mm para retirar posibles aglomerados.

5

La etapa c) consiste en preparar una suspensión con una concentración de sólidos del 70-75%, 25-30% agua, y aditivos con propiedades aglomerantes, surfactantes, dispersantes y defloculantes. Esta etapa comprende las siguientes subetapas:

- preparar una disolución de aglomerante al 10% con la mitad del agua a usar
10 manteniendo agitación
- calentar la segunda mitad del agua
- añadir la disolución de aglomerante anteriormente preparada, al agua con
 agitación constante hasta completa disolución
- añadir: surfactante, dispersante y defloculante manteniendo agitación constante
- 15 - añadir la mezcla de sólidos manteniendo la agitación constante.

La suspensión preparada en la etapa c) se puede clasificar por tamaño de partícula de 0,6-1 mm, preferiblemente rechazando las mayores de 0,8 mm, más preferiblemente rechazando las mayores de 0,6 mm para evitar tapones en el inyector.

20

La mezcla obtenida se somete a una etapa de granulación en lecho fluidizado a una temperatura de 70-90 °C, más preferiblemente a una temperatura de 80 °C, hasta obtener unas partículas de tamaño 90-350 micras.

- 25 La etapa de calcinación se lleva a cabo a 1100-1150 °C, preferiblemente a una temperatura de 1125°C mediante rampa de calentamiento de 12°C/min en una mufla de aire, y durante un tiempo de 2 h.

- 30 Se define *alta reactividad* como la velocidad de reacción de reducción del $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ a CuMnO_2 que produce conversiones de reducción del material transportador de oxígeno casi completas en menos de tres minutos a 950 °C, o a una velocidad de la reacción de oxidación del CuMnO_2 con aire que produce conversiones de oxidación del transportador casi completas en menos de cinco minutos a 950 °C.

- 35 Se define *alta resistencia mecánica* como la resistencia a la rotura de una partícula de transportador medida en un dinamómetro Shimpo FGN-5X, donde la partícula se

coloca en la superficie plana del dinamómetro y se ejerce presión con una punta hasta la rotura.

5 El material preparado por el procedimiento de la invención presenta una alta reactividad, tanto para la liberación de oxígeno como para su regeneración durante un elevado número de ciclos, así como una alta resistencia mecánica (de 2 N). El valor de resistencia mecánica se obtiene como la media de un mínimo de 20 medidas de la fuerza ejercida sobre las partículas hasta su rotura expresada en newtons.

10 Se define *bajo índice de atrición* como la baja velocidad de rotura de una partícula por fricción medida en medidor de atrición por chorro de aire de tres orificios ATTRI-AS (Ma.Tec. Materials Technologies Snc) configurado según la norma ASTM-D-5757.

15 El material preparado según el procedimiento de la invención presenta un valor de atrición (AJI 3,0%). Para conocer este valor los test se realizaron con 50 g de transportador de oxígeno, con un flujo de aire de 10 l/min, que era equivalente a una velocidad de chorro de 490 m/s, como se especifica en el método ASTM. La pérdida de peso de los finos se registró después de 1 h y 5 h de operación, respectivamente.

20 Se define *baja velocidad de atrición* como una baja velocidad de generación de partículas finas que son elutriadas del reactor durante la fluidización de las partículas del material transportador de oxígeno.

25 La invención se refiere al material preparado según el método descrito anteriormente, que presenta las siguientes propiedades:

- alta reactividad
- densidad de 4,0 g/cm³
- porosidad del 12%
- 30 - resistencia mecánica de 2,0 N
- valor de atrición AJI 3,0%,
- velocidad de atrición de 0,005%/h
- 20.000 h de vida media de las partículas de material transportador

La presente invención se refiere al uso del producto de la invención en un proceso de *Chemical Looping with Oxygen Uncoupling* (CLOU) de combustión de sólidos con captura inherente de CO₂ en lecho fluidizado.

5 El producto de la invención se puede aplicar en un proceso CLOU que comprende las siguientes etapas:

- descomposición del transportador de oxígeno liberando oxígeno gaseoso
- reacción del combustible con el oxígeno, produciendo una corriente pura de CO₂ y

10 H₂O

- el transportador reducido del reactor de reducción es transportado al reactor de oxidación, donde reacciona con el oxígeno del aire.

El material de la invención se aplica en un proceso de combustión de sólidos con captura inherente de CO₂. Según se muestra en la figura 1, una planta de CLOU está formada por dos reactores de lecho fluidizado interconectados. En el reactor de reducción (1), el sólido combustible (C_nH_{2m}) es oxidado a CO₂+H₂O por el oxígeno generado por un óxido metálico (Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄) que se reduce a (CuMnO₂). El óxido reducido (CuMnO₂) se transfiere al reactor de oxidación (2) para su oxidación en aire y así empezar un nuevo ciclo. El gas que sale de este reactor sólo contiene N₂ y O₂ no utilizado en la oxidación. El gas de salida del reactor de reducción (1) sólo contiene CO₂ y H₂O como productos de la reacción de combustión del sólido, que tras su condensación en un condensador (3) permite la separación del CO₂ para su posterior almacenamiento.

25

Ejemplos

Los ejemplos que se describen a continuación no deben entenderse sólo como una limitación del alcance de la invención. Por el contrario, la presente invención trata de cubrir todas las alternativas, variantes, modificaciones y equivalencias que puedan incluirse dentro del alcance del objeto de invención.

Ejemplo 1.- Esquema del proceso para la obtención del material transportador de oxígeno de Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ por granulación.

35 Se prepararon 5000 g de material, para ello se llevaron a cabo las siguientes etapas:

1. Mezclar de kg en kg: 34% CuO (Panreac dp < 10 micras) y 66% Mn₃O₄ (STREM dp < 10 micras) en molino con 190 bolas de acero durante 10 min.

2. Tamizar la mezcla con tamiz 0,6 mm para retirar posibles aglomerados.

Para cada lote se prepara una suspensión con una concentración de sólidos del 75%, con 3,7 kg de mezcla de polvo que permiten la operación durante 1-2 h según la velocidad de alimentación de la bomba (15-30 rpm).

3. Preparación de suspensión:

3.a) Calentar 1250 g de agua

3.b) Añadir el PEO (óxido de polietileno de alto peso molecular) al agua con agitación constante hasta que se disuelva por completo

3.c) Manteniendo la agitación constante añadir 13 g de Targon®

3.d) Manteniendo la agitación constante añadir 45 g de Darvan®

3.e) Manteniendo la agitación constante añadir 37 g de Dolapix®

3.f) Manteniendo la agitación constante añadir poco a poco la mezcla de sólidos.

4. Tamizar la suspensión con tamiz 0,8 mm para evitar tapones en el inyector.

5. Someter la mezcla anterior a una etapa de granulación en lecho fluidizado a 80 °C.

6. Calcinar las partículas obtenidas en la etapa anterior, dando lugar a un material transportador de oxígeno. Esta etapa de calcinación se lleva a cabo preferentemente a 1125 °C en una mufla de aire mediante rampa de calentamiento de 12°C/min, y durante un tiempo de 2 h.

De esta forma, se obtuvo un material transportador de oxígeno sólido que presenta las siguientes características:

- densidad de 4,0 g/cm³, medida con picnómetro de helio en equipo Micromeritics AccuPyc II 1340
- porosidad del 12%, medida con porosímetro de mercurio Quantachrome PoreMaster33
- resistencia mecánica de 2,0 N. La resistencia mecánica fue medida con dinamómetro Shimpo FGN-5X.

Ejemplo 2.- Ensayo de generación de oxígeno y regeneración del sólido en lecho fluidizado discontinuo con el material transportador de oxígeno obtenido a partir del procedimiento de la invención.

Este ejemplo refleja las adecuadas propiedades de utilizar materiales transportadores de O₂ con las características señaladas en la descripción de la invención. Concretamente, se utilizó el transportador de oxígeno preparado en el ejemplo 1.

En primer lugar se muestra la velocidad de reducción y oxidación del transportador utilizando una termobalanza. Las características de estos ensayos son ampliamente conocidas por un experto en la materia. En la Figura 2 se muestra la velocidad de la reacción de reducción (análisis termogravimétrico, TGA, a 950 °C y con un 100% de N₂) y la reacción de oxidación del transportador reducido (análisis termogravimétrico, TGA, a 950 °C y con un 21% de O₂). Se observa una alta velocidad de generación de oxígeno y una alta reactividad a la oxidación (Figura 2).

Además, para estudiar el comportamiento de los materiales transportadores de oxígeno sólidos respecto a la generación de oxígeno, resistencia química a los ciclos, atrición y aglomeración, los transportadores se estudiaron en lecho fluidizado discontinuo (LFB) en sucesivos ciclos (100 ciclos) de reducción-oxidación a temperaturas comprendidas entre 800 °C y 925 °C, con 100% N₂ en la reducción y entre un 4-21 vol% de O₂ en N₂ en la oxidación. La Figura 3 muestra un esquema de la instalación utilizada. Dicha instalación consta de un sistema de alimentación de gas formado por las líneas de suministro de reactivos, los medidores-controladores de flujo de gases y una válvula automática de tres vías (4). El lecho fluidizado se encuentra en un reactor cilíndrico de paredes de Kantal que alternativamente opera como reactor de reducción (1) ó de oxidación (2). Dicho reactor de lecho fluidizado tiene unas medidas de 5,4 cm de diámetro interno, 50 cm de altura y 30 cm de zona de precalentamiento de los gases inyectados. La base del lecho es una placa (5) con 13 campanas distribuidoras para fluidizar el sólido. La temperatura del lecho se mide con un termopar (6) de tipo K. El reactor está rodeado de un horno eléctrico (7) con control de temperatura. La pérdida de carga en el lecho se mide con un manómetro de agua (8) y permite determinar si el lecho fluidiza correctamente o no. En la línea de salida de los gases se encuentran dos filtros calefactados (9), que se utilizan de forma alternante, con manta cerámica y lana de vidrio para recoger los sólidos elutriados. La masa de finos recogida se mide mediante diferencia de pesada. Para el análisis de los gases se utiliza un analizador en continuo de O₂ (10).

Los experimentos se realizaron con cargas de 400 gramos de material transportador de oxígeno con un tamaño de partícula comprendido entre 0,1 y 0,3 mm y una velocidad superficial del gas alimentado de 0,15 m/s.

La Figura 4 muestra la velocidad de atrición del material transportador de O₂ de la invención después de sucesivos ciclos reducción-oxidación en el lecho fluidizado

discontinuo. Tras 10 h de operación el valor de la atrición se estabiliza en un valor bajo, siendo el valor final muy bajo, de 0,005%/h. La vida media correspondiente a los valores de atrición de estas partículas de material transportador es muy alta, siendo dicho tiempo de 20.000 h. Esta velocidad de atrición es inferior a otros transportadores de oxígeno para CLOU anteriormente estudiados y patentados ($\text{CuO-MgAl}_2\text{O}_4$). Además, se le realizó al transportador de oxígeno un test de atrición ASTM arrojando un resultado de atrición del 3%, inferior al obtenido con el transportador de $\text{CuO-MgAl}_2\text{O}_4$ (siendo este del 5%). Por lo tanto se puede afirmar que respecto a la resistencia a la atrición este transportador de oxígeno $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ es una mejora sustancial de anteriores transportadores de oxígeno para el proceso CLOU.

Además, durante la operación con estos materiales no se observaron problemas de aglomeración en el lecho fluidizado discontinuo de ningún tipo.

15 **Ejemplo 3.- Ensayo de combustión con carbón en una planta piloto en continuo con el transportador obtenido a partir del procedimiento de la invención.**

Este ejemplo demuestra las propiedades de utilizar materiales transportadores de O_2 con las características señaladas en la memoria obtenidos a partir del procedimiento de la invención en condiciones más reales al proceso industrial. Concretamente, se utilizó el material transportador de oxígeno preparado en el ejemplo 1 en una planta piloto de 1500 W térmicos con dos lechos fluidizados interconectados durante 62 h.

La Figura 5 muestra un esquema de la instalación utilizada. La planta consta de dos reactores de lecho fluidizado interconectados. El reactor de reducción (1) tiene 5 cm de diámetro interno y una altura de lecho 20 cm. El reactor de oxidación (2) tiene 8 cm de diámetro interno y una altura de 10 cm. El reactor de transporte neumático (11) para el transporte de los sólidos entre reactores tiene 2 cm de diámetro interno y una altura de 1 m.

Adicionalmente, la instalación consta una válvula de sólidos (12) para controlar el caudal de sólidos que circula entre los reactores, un lecho de cierre (13) y un ciclón (14). El caudal de circulación se mide por desviación de los sólidos a un depósito (15). El combustible sólido se alimenta con un tornillo sinfín (16) en la parte inferior del reactor de reducción. El agente fluidizante del reactor de reducción (1) y el aire en el reactor de oxidación (2) se alimentan por la parte inferior de los reactores con medidores másicos. La planta está equipada con medidores de temperatura y presión.

Para el análisis de los gases de salida de ambos reactores se utilizan analizadores en continuo de CH₄, CO₂, H₂O, CO, H₂ y O₂.

Los experimentos se realizaron con un inventario de 2600 gramos de transportador de oxígeno con un tamaño de partícula comprendido entre 0,1 y 0,3 mm y un caudal de gas alimentado en el reactor de reducción (1) de 186-550 lN/h de nitrógeno. La temperatura del reactor de reducción (1) se varió entre 800 °C y 875 °C y la del reactor de oxidación (2) se fijó en 800 °C. Como combustible se utilizó un carbón bituminoso chileno, con un tamaño de partícula entre 0,2 y 0,3 mm y una velocidad de alimentación entre 70 y 175 g/h.

En la siguiente tabla se muestran los análisis inmediato y elemental del carbón bituminoso empleado en la planta piloto en continuo para la evaluación del transportador de oxígeno.

Análisis inmediato (wt.%)		Análisis elemental (wt.%)	
Humedad	14,2	C	52,4
Cenizas	15,3	H	5,24
Volátiles	34,6	N	0,77
Carbono fijo	35,9	S	0,2
		O*	11,9
PCI (kJ/kg)	18900		

*Calculado por diferencia

El estado estacionario para las diferentes condiciones de operación se mantuvo al menos 1 hora en cada condición hasta un total de 62 horas de operación con el material transportador de O₂.

Como ejemplo del excelente comportamiento del transportador en la combustión de carbón, en la Figura 6 (a), (b) y (c) muestran la eficacia de captura de CO₂, y la eficacia de combustión en función de la temperatura del reactor de reducción, la velocidad de alimentación de carbón y la velocidad de circulación de sólidos. Se observó combustión completa del carbón a CO₂ y H₂O en todos los experimentos llevados a cabo a temperaturas superiores a 800 °C. Se puede observar que se

obtuvieron altos valores de captura de CO₂ en todos los casos. Es notable el efecto positivo que tiene la temperatura del reactor de reducción en la captura de CO₂, ver Figura 6(a). Así, cuando la temperatura del reactor de reducción era de 875 °C, el 96,3% del carbono en el carbón se capturaba, es decir, solamente el 3,7% del carbono entrante salía con los gases del reactor de oxidación.

Un aumento de la velocidad de alimentación de carbón hacía que la eficacia de captura de CO₂ disminuyera ligeramente ya que aumentaba la cantidad de char que se perdía hacía el air reactor; ver figura 6(b). Además, se pudo observar que con valores de alimentación de carbón inferiores a 0,1 kg/h se obtenían valores de captura de CO₂ superiores al 99% (menos del 1% del carbón alimentado salía como CO₂ del reactor de oxidación) y además se obtenía un exceso de O₂ gas en los gases de salida del reactor de reducción. Esto es debido a que a valores altos de la relación transportador de oxígeno a combustible, la conversión de reducción del transportador de oxígeno era inferior al 50% y en esas condiciones la velocidad de generación de O₂ por parte del transportador es muy alta, ya que esta depende del grado de reducción. Al aumentar la velocidad de alimentación de combustible, disminuye la relación de transportador de oxígeno a combustible, aumentando el grado de reducción y disminuyendo la eficacia de captura de CO₂, aunque siempre se mantenía combustión completa del carbón.

Finalmente, la Figura 6 (c) muestra que el incremento de la velocidad de circulación de sólidos causa un aumento de la eficacia de captura de CO₂. Esto es debido a que al aumentar la velocidad de circulación de los sólidos desciende acusadamente la variación de conversión del transportador de oxígeno aumentando la velocidad de generación de O₂ para la combustión y por lo tanto mejorando la velocidad de combustión. Hay que destacar que durante la operación con el transportador no se observaron problemas de aglomeración en ninguno de los reactores de la planta piloto durante las 62 horas de experimentación. Además, el material mantuvo su resistencia mecánica y su índice de atrición en valores similares a los medidos con el material sin utilizar.

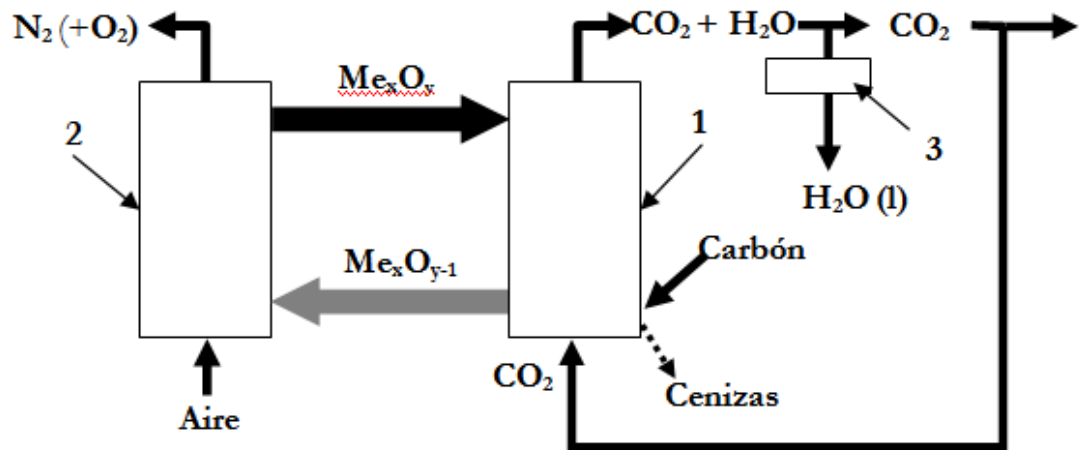
Por tanto, queda demostrado con estos ensayos que el material preparado según el procedimiento señalado tiene unas propiedades adecuadas para ser utilizado como transportador de oxígeno en un proceso CLOU.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de materiales transportadores de O_2 que comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) mezclar 30-50% en peso de CuO y 70-50% en peso de Mn_3O_4
 - b) clasificar las partículas de la mezcla por tamaño hasta 0,4- 0,8 mm
 - c) preparar una suspensión con concentración de sólidos del 70-75%, 25-30% agua, y aditivos aglomerantes, surfactantes, dispersantes y defloculantes
 - d) clasificar las partículas de la suspensión por tamaño hasta 0,6-1 mm
 - 10 e) someter la mezcla obtenida en la etapa anterior a una granulación
 - f) calcinar las partículas a temperatura de 1100-1150 °C.
2. Procedimiento según reivindicación anterior, donde la etapa a) se lleva a cabo utilizando un 34% en peso de CuO y un 66% en peso de Mn_3O_4 .
- 15 3. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 y 2, donde en la etapa b) se rechazan las partículas mayores de 0,6 mm.
4. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde en la etapa b) se rechazan las partículas con mayores de 0,4 mm.
- 20 5. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la etapa c) consiste en una suspensión con una concentración de sólidos del 70-75%, 25-30% agua, aditivos con propiedades aglomerantes, surfactantes, dispersantes y defloculantes y comprende las siguientes subetapas:
 - 25 5.a) preparar una disolución de aglomerante al 10% con la mitad del agua a usar manteniendo agitación
 - 5.b) calentar la segunda mitad del agua
 - 5.c) añadir la disolución de aglomerante anteriormente preparada, al agua con agitación constante hasta completa disolución
 - 30 5.d) añadir: surfactante, dispersante y defloculante manteniendo agitación constante
 - 5.e) añadir la mezcla de sólidos manteniendo la agitación constante.
- 35 6. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde en la etapa d) se rechazan las partículas mayores de 0,8 mm.

7. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde en la etapa d) se rechazan las partículas mayores de 0,6 mm.
- 5 8. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la etapa de granulación se lleva a cabo en un lecho fluidizado a una temperatura de 70- 90 °C.
9. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la etapa
10 e) se lleva a cabo a una temperatura de 80 °C.
10. Procedimiento según reivindicación 1 a 9, donde la etapa f) se lleva a cabo a una temperatura de 1125 °C en una mufla de aire mediante rampa de calentamiento de 12 °C/min y durante un tiempo de 2 h.
- 15 11. Producto obtenido por el procedimiento indicado en las reivindicaciones anteriores
12. Producto obtenido por el procedimiento descrito anteriormente que presenta las
20 siguientes propiedades:
- alta reactividad
 - densidad de 4,0 g/cm³
 - porosidad del 12%
 - 25 - resistencia mecánica de 2,0 N
 - valor de atrición AJI 3,0%,
 - velocidad de atrición de 0,005%/h
 - 20.000 h de vida media de las partículas de material transportador
- 30 13. Uso del producto anterior en un proceso de *Chemical Looping with Oxygen Uncoupling* (CLOU) de combustión de sólidos con captura inherente de CO₂ en lecho fluidizado.
14. Uso del producto anteriormente descrito para un proceso CLOU que comprende
35 las siguiente etapas:

- descomposición del transportador de oxígeno liberando oxígeno gaseoso
 - reacción del combustible con el oxígeno, produciendo una corriente pura de CO_2 y H_2O
 - el transportador reducido del reactor de reducción es transportado al reactor de
- 5 oxidación, donde reacciona con el oxígeno del aire.



La siguiente figura está descrita en el estado del arte

Fig. 1

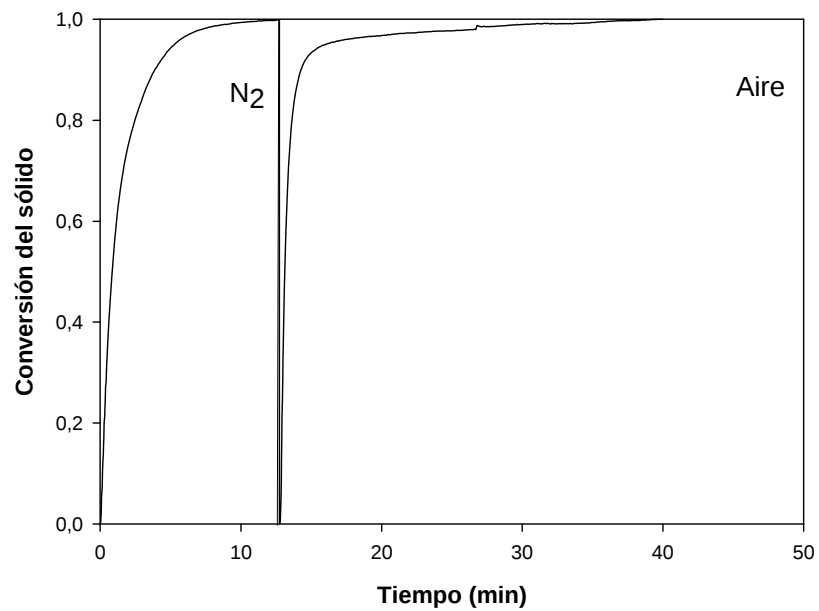


Fig. 2

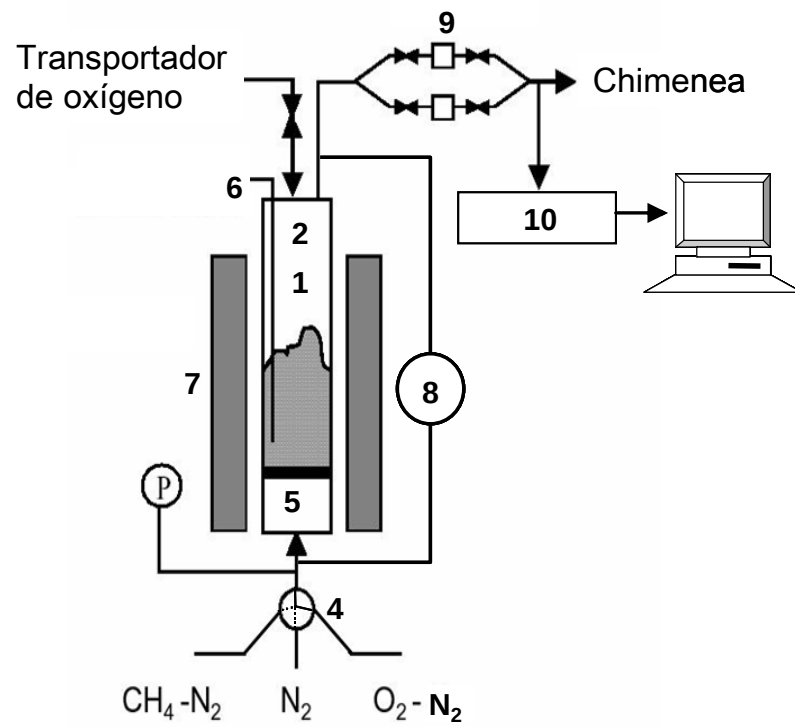


Fig. 3

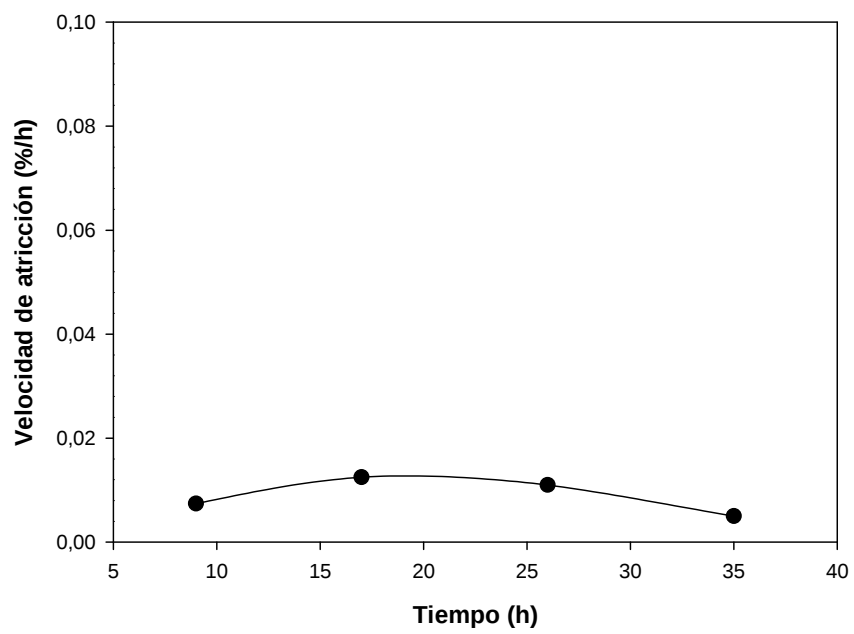


Fig. 4

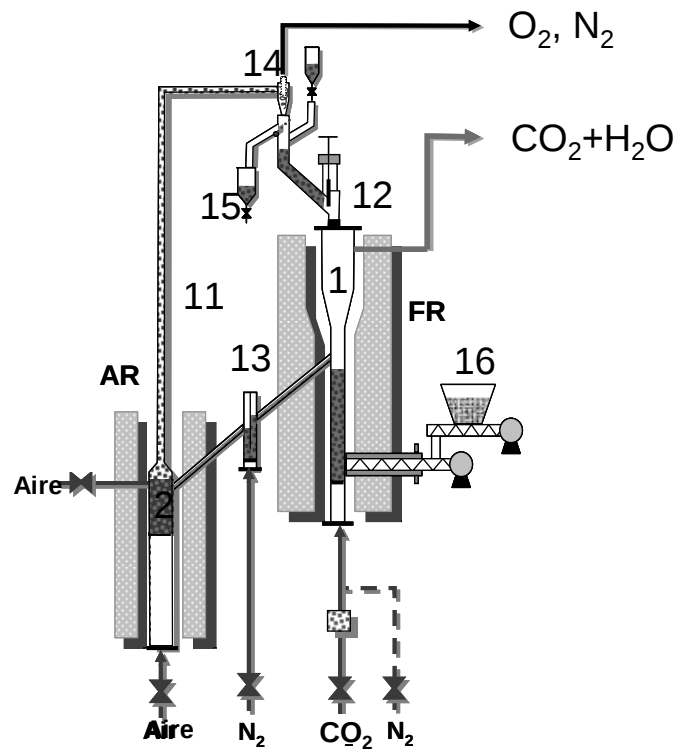


Fig. 5

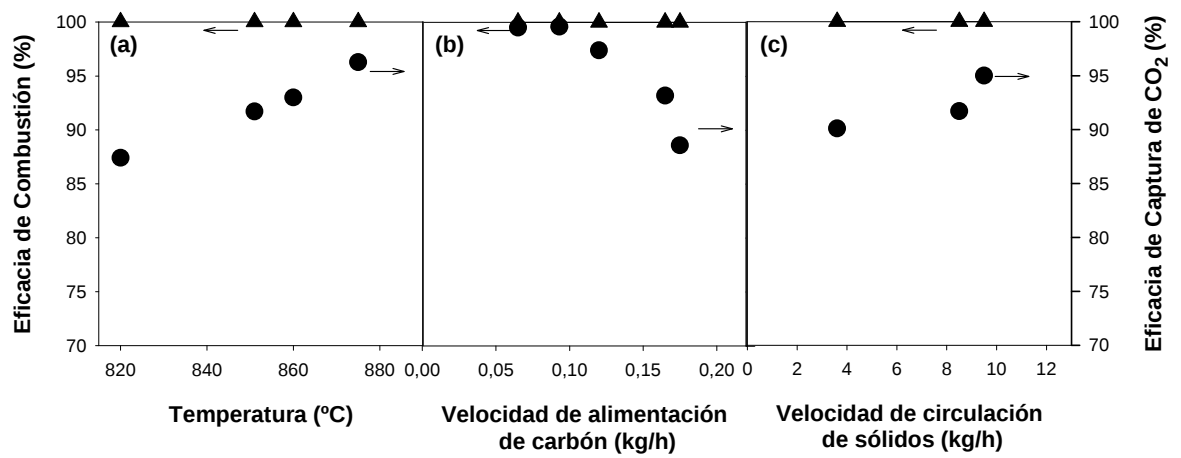


Fig. 6



21 N.º solicitud: 201730355

22 Fecha de presentación de la solicitud: 16.03.2017

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: **B01J23/889** (2006.01)
F23C10/01 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	POUR, N.M et al. Combined Cu/Mn oxides as an oxygen carrier in chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU). Energy & Fuels, 17/10/2013, Vol. 27, Nº 10, Páginas 6031 - 6039, ISSN 0887-0624, <DOI: doi:10.1021/ef401328u>. 1. Introduction, 2.1 Experimental section, 5. Oxygen carrier characterization, 6. Conclusion.	1-14
A	AZAD, A.M et al. Examining the Cu-Mn-O spinel system as an oxygen carrier in chemical looping combustion. Energy Technology, 2013, Vol. 1, Nº 1, Páginas 59 - 69, ISSN 2194-4288, <DOI: doi:10.1002/ente.201200009>. Introduction, Experimental Procedure: Fabrication of oxygen-carrier particles.	1-14
A	ADANEZ-RUBIO, I. et al. Use of hopcalite-derived Cu-Mn oxide as oxygen carrier for chemical looping with oxygen uncoupling process. Energy & Fuels, 10/06/2016, Vol. 30, Nº 7, Páginas 5953 - 5963, ISSN 0887-0624, <DOI: doi:10.1021/acs.energyfuels.6b00552>. 1. Introduction, 2.1.1 Oxygen carrier.	1-14
A	HOSSEINI, D. et al. CuO promoted Mn ₂ O ₃ – based materials for solid fuel combustion with inherent CO ₂ capture. Journal of Materials Chemistry, 13/04/2015, Vol. 3, Nº 19, Páginas 10545 - 10550, ISSN 2050-7488, <DOI: doi:10.1039/C5TA01088H>. Introduction, Electronic supplementary material (Synthesis of the oxygen carriers).	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
24.05.2018

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/5



- ②① N.º solicitud: 201730355
②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.03.2017
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J23/889** (2006.01)
F23C10/01 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	XU, L. et al. Cu-Modified manganese ore as an oxygen carrier for chemical looping combustion. Energy & Fuels, 06/10/2014, Vol. 28, Nº 11, Páginas 7085 - 7092, ISSN 0887-0624, <DOI: doi:10.1021/ef5017686>. 1. Introduction, 2.1 Preparation of the oxygen carrier.	1-14
A	ABAD, A. et al. Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5 kW continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier. International Journal of Greenhouse Gas Control, 08/01/2012, Vol. 6, Páginas 189 - 200, ISSN 1750-5836, <DOI: doi:10.1016/j.ijggc.2011.10.016>. 1. Introduction, 2.1 Oxygen-carrier material.	1-14
A	MATTISSON, T. Materials for chemical-looping with oxygen uncoupling. I. Hindawi Publishing Corporation, ISRN Chemical Engineering, 2013, Páginas 1-19. 3. Overview of experimental investigations of CLOU materials.	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
24.05.2018

Examinador
M. González Rodríguez

Página
2/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, F23C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, COMPENDEX, INSPEC, GOOGLE SCHOLAR.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.05.2018

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11,13,14	SI
	Reivindicaciones 12	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-14	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	POUR, N.M et al. Combined Cu/Mn oxides as an oxygen carrier in chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU).	17.10.2013

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un procedimiento de preparación de materiales transportadores de oxígeno, al producto obtenido por el procedimiento anterior y a su uso en procesos CLOU (Chemical looping with oxygen uncoupling).

El documento D01 describe un procedimiento de preparación de materiales transportadores de oxígeno basados en óxidos mixtos de cobre (CuO) y manganeso (Mn₃O₄) en distintas proporciones en peso CuO/Mn₃O₄ (5:95, 10:90, 20:80, 31:69, 61:39), con las siguientes etapas: - mezcla en suspensión acuosa de las materias primas en forma de polvo fino (<10 µm), un dispersante (ácido poliacrílico) y un aglomerante; - granulación en frío; - secado por sublimación; - sinterización a 950°C durante 6 h; - tamizado en el rango 125-180 µm. El producto obtenido por este procedimiento se utiliza en procesos CLOU (chemical looping with oxygen uncoupling), donde se siguen las siguientes etapas: 1. descomposición del transportador de oxígeno liberando oxígeno gaseoso, 2. reacción del oxígeno con el combustible produciéndose dióxido de carbono y agua, 3. reoxidación del transportador de oxígeno reducido. Las etapas 1 y 2 se dan en el reactor de combustión y la etapa 3 en el reactor de oxidación (Ver 1. Introduction, 2.1 Experimental section, 6. Conclusion).

La diferencia principal entre el procedimiento divulgado en D01 y el objeto de las reivindicaciones 1, 3-7 y 10 de la solicitud radica en las condiciones de calcinación. En ausencia de una ventaja asociada a dicha temperatura, se considera que la optimización de las condiciones de temperatura y tiempo en la etapa de calcinación forma parte de la práctica rutinaria de un experto en la materia y no implicaría actividad inventiva (Art. 8 Ley 11/86).

Las reivindicaciones dependientes 2, 8 y 9 no contienen ninguna característica que, en combinación con las características de cualquier reivindicación de la que dependan, cumpla las exigencias del Art. 8 Ley 11/86 con respecto a la actividad inventiva, por las siguientes razones:

- En la reivindicación 2 se recoge un porcentaje en peso de óxido de cobre (CuO) y óxido de manganeso (Mn₃O₄) de 34:66, mientras que en D01 el porcentaje divulgado es 31:69. En ausencia de un efecto técnico inesperado, se considera que la selección de este ratio en peso muy cercano al ya divulgado no implica actividad inventiva (Art. 8 Ley 11/86).

- Las reivindicaciones 8 y 9 se refieren a la temperatura de la etapa de granulación del material, indicándose que esta se lleva a cabo en caliente (70-90° C). En ausencia en descripción de una ventaja técnica en la obtención del transportador de oxígeno a esta temperatura, se considera que esta realización es una alternativa a la granulación en frío divulgada en D01 y que no cumple con el requisito de actividad inventiva (Art. 8 Ley 11/86).

En relación al producto obtenido, recogido en la reivindicación 12, y definido por el procedimiento de obtención, las propiedades reivindicadas son las esperables en óxidos mixtos de cobre y manganeso con la misma composición. No existe en descripción información relativa a una diferencia en estas propiedades respecto a las de otros materiales transportadores de oxígeno basados en óxidos mixtos de cobre y manganeso obtenidos por los procedimientos recogidos en el estado de la técnica, donde se describe alta reactividad, porosidad en el material, valores de resistencia mecánica por encima de 2N y bajos valores de índice de atrición, de modo que no existen características técnicas esenciales que confieran al producto reivindicado novedad o actividad inventiva (Art. 6 y 8 Ley 11/86).

Las reivindicaciones 13 y 14 se refieren al uso del material transportador de oxígeno en procesos tipo CLOU (Chemical looping with oxygen uncoupling) y a las etapas de dicho procedimiento. Las etapas del procedimiento CLOU son ampliamente conocidas en el estado de la técnica, y de hecho son descritas también en el documento D01, por lo que no implicando actividad inventiva el procedimiento de obtención del material transportador de oxígeno a la luz del documento D01, tampoco cumple con este requisito su uso en procesos CLOU, recogido en las reivindicaciones 13 y 14 (Art. 8 Ley 11/86).