

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 985**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C10J 3/12 | (2006.01) |
| C01B 3/34 | (2006.01) |
| C10J 3/46 | (2006.01) |
| C10J 3/72 | (2006.01) |
| F23C 99/00 | (2006.01) |
| C01B 3/02 | (2006.01) |
| C10J 3/48 | (2006.01) |
| B01J 19/24 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2009 PCT/US2009/058579**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.04.2010 WO10037011**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2009 E 09793053 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 2406545**

54 Título: **Conversión de combustibles carbonosos en portadores de energía libre de carbono**

30 Prioridad:

26.09.2008 US 100520 P

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

23.12.2019

73 Titular/es:

**THE OHIO STATE UNIVERSITY (100.0%)
1216 Kinnear Road
Columbus, OH 43212-1154, US**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 735 985 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

Conversión de combustibles carbonosos en portadores de energía libre de carbono.

- 5 La presente solicitud se dirige generalmente a sistemas y métodos de conversión de combustibles carbonosos. Las reacciones de reducción-oxidación (redox), con la presencia de uno o más intermedios químicos, se usan generalmente para convertir los combustibles carbonosos.
- 10 Las tecnologías eficientes y amigables con el medio ambiente que convierten los combustibles carbonosos como carbón, petróleo crudo, gas natural, biomasa, arenas de alquitrán y esquisto bituminoso en portadores de energía libre de carbono son altamente deseables con el fin de satisfacer la demanda cada vez mayor de portadores de energía limpia y asequible y garantizar el crecimiento sostenible de la economía moderna. Un portador de energía es una sustancia o fenómeno que puede usarse para producir trabajo mecánico o calor o para operar procesos químicos o físicos.
- 15 Las tecnologías existentes de conversión de combustible carbonoso requieren mucho capital (gasificación o combustión de carbón pulverizado ultra supercrítico), tienen bajas eficiencias (combustión de carbón pulverizado subcrítico), o ambas, especialmente cuando la regulación del CO₂ es obligatoria.
- 20 Las reacciones químicas entre combustibles carbonosos y aire/vapor/CO₂ a través de la asistencia de un medio de óxido metálico puede representar una forma efectiva de convertir los combustibles. Se han propuesto un número de técnicas para convertir los combustibles carbonosos mediante el uso de óxido metálico. Por ejemplo, Watkins, Patente de Estados Unidos núm. 3,027,238, describe un método para producir gas hidrógeno que incluye reducir un óxido metálico en una zona reductora y oxidar el metal reducido con vapor para producir hidrógeno en una zona oxidante. Thomas y otros, Solicitud publicada de Estados Unidos núm. 2005/0175533, y Fan y otros, Solicitud PCT núm. WO 2007/082089, describen métodos para producir gas hidrógeno por reducción de un óxido metálico en una reacción de reducción entre un combustible a base de carbono y un óxido metálico para proporcionar un metal reducido u óxido metálico que tiene un estado de oxidación inferior, y la oxidación del metal reducido u óxido metálico para producir hidrógeno y un óxido metálico que tiene un estado de oxidación superior. El metal o el óxido metálico se proporcionan en forma de un compuesto poroso de un material cerámico que contiene el metal o el óxido metálico.
- 30 Un proceso bien conocido es un proceso vapor-hierro en donde el gas productor de carbón se hace reaccionar con partículas de óxido de hierro para luego regenerarse con vapor para producir gas hidrógeno. Sin embargo, en este sistema se usa un lecho fluidizado que hace que el hierro (Fe) se desplace entre FeO y Fe₃O₄, el gas no se convierte completamente, y no se puede producir una corriente de gas puro. Ishida y otros, Patente de Estados Unidos núm. 5,447,024, describe los procesos que usan partículas de óxido de níquel para convertir, mediante un proceso de bucle químico, el gas natural en calor para usar en una turbina. Sin embargo, esta tecnología tiene una aplicabilidad limitada porque solo puede convertir el gas natural en calor/electricidad de manera costosa. Por lo tanto, tanto la materia prima como el producto del proceso están restringidos.
- 35 El documento WO2007/082089 describe un sistema para convertir el combustible que comprende un primer reactor de lecho móvil con dos etapas separadas por un anillo, en donde la primera etapa incluye una salida de flujo restringido que se comunica con la segunda etapa. El lecho móvil está formado por partículas compuestas que comprenden un óxido metálico y una entrada para el combustible sólido y el O₂/CO₂ a la segunda etapa; así como un segundo reactor, y un tercer reactor con una entrada para aire.
- 40 El documento US2005/175533 describe un sistema para convertir el combustible que comprende un primer reactor que consiste en un lecho móvil que tiene dos etapas, una entrada para el combustible en la primera etapa y una entrada para el CO₂ a la segunda etapa; el lecho móvil está formado por partículas compuestas que comprenden un óxido metálico. Dicho sistema comprende además un segundo reactor con una entrada de O₂.
- 45 Con la creciente demanda de portadores de energía más limpios y eficientes, como la electricidad, el hidrógeno y los combustibles, surge la necesidad de sistemas mejorados y componentes de los mismos, que produzcan los portadores de energía anteriormente mencionados con mayor eficiencia y menores emisiones.
- 50 La presente solicitud proporciona sistemas y procesos novedosos para convertir combustibles sólidos, líquidos y gaseosos en portadores de energía eficientes. En una modalidad, se proporciona un sistema para convertir combustible sólido, líquido o gaseoso y comprende un primer reactor que comprende una pluralidad de partículas de compuesto cerámico. Las partículas de compuesto cerámico comprenden al menos un óxido metálico dispuesto sobre un soporte, y el primer reactor se configura para reducir al menos un óxido metálico con un combustible para producir un metal reducido o un óxido metálico reducido. El sistema incluye un segundo reactor configurado para reoxidar al menos parcialmente el metal reducido o el óxido metálico reducido para producir un intermedio de óxido metálico. El sistema también incluye una fuente de aire y un tercer reactor que se comunica con la fuente de aire y se configura para regenerar al menos un óxido metálico por oxidación del intermedio de óxido metálico. En una forma preferida, el combustible es un combustible sólido o un combustible gaseoso. Opcionalmente, un gas de mejora de conversión de combustible, que incluye preferentemente CO₂, vapor y/o H₂, se envía al primer reactor en el que el gas fluye contracorriente al flujo de sólidos.
- 55
- 60
- 65

También se proporciona un método para preparar partículas de compuesto cerámico, por ejemplo en forma de gránulos, que comprenden las etapas de mezclar un óxido metálico con al menos un material cerámico para formar una mezcla, granular la mezcla y secar la mezcla granulada. La mezcla granulada seca se procesa en forma de partículas de tal manera que la longitud característica de las partículas es mayor que aproximadamente 200 μm . Las partículas se tratan térmicamente a una temperatura de aproximadamente 500 a aproximadamente 1500 $^{\circ}\text{C}$ y, opcionalmente, pueden reducirse y oxidarse antes de usar en el sistema del reactor.

Las características y ventajas adicionales proporcionadas por las modalidades de la materia descrita en la presente descripción se entenderán más completamente a la vista de la siguiente descripción detallada, los dibujos acompañantes y las reivindicaciones adjuntas.

La siguiente descripción detallada de las modalidades ilustrativas de la materia descrita en la presente descripción puede entenderse mejor cuando se lee junto con los siguientes dibujos, donde la estructura similar se indica con números de referencia similares y en la que:

La Figura 1 es una ilustración esquemática de una modalidad en la que se proporciona un sistema para producir hidrógeno y/o electricidad a partir de carbón y/o biomasa sin la necesidad de una Unidad de Separación de Aire (ASU);

La Figura 2A es una ilustración esquemática de un reductor que convierte carbón y/o biomasa en CO_2 y vapor, mientras que reduce Fe_2O_3 en las partículas compuestas en Fe y FeO; Las Figuras 2B y 2C ilustran un diseño alternativo para la inyección de combustible sólido y los puertos de salida del reactor en el reductor;

La Figura 3 es una ilustración esquemática de un esquema de mejora de conversión de carbón carbonizado/biomasa;

Las Figuras 4A y 4B son ilustraciones esquemáticas de patrones de flujo de sólido gas en la primera y segunda etapa de un reductor;

La Figura 5 es un gráfico que muestra la conversión de carbón y un portador de oxígeno en un reductor de lecho móvil;

La Figura 6 es una ilustración esquemática de una modalidad alternativa para un sistema que convierte los combustibles carbonosos en hidrógeno, CO_2 secuencial, y calor;

La Figura 7 ilustra un esquema de integración de calor para una modalidad de un sistema de conversión de combustible carbonoso;

La Figura 8 es una ilustración esquemática de un sistema que convierte combustibles gaseosos tales como gas de síntesis, metano y otros hidrocarburos, en hidrógeno y/o electricidad;

La Figura 9 es un gráfico que muestra la conversión de gas de síntesis y óxido de hierro en un reductor de lecho móvil;

La Figura 10 es un gráfico que muestra la conversión de metano y óxido de hierro en un reductor de lecho móvil;

La Figura 11 es un gráfico que muestra la concentración de hidrógeno producido de un oxidante de lecho móvil;

La Figura 12 es un gráfico que muestra la resistencia al aplastamiento de una partícula compuesta de óxido metálico a base de Fe_2O_3 hecha conforme a una modalidad de la presente solicitud;

La Figura 13 es un gráfico que muestra la tasa de desgaste de las partículas portadoras de oxígeno después de varios ciclos redox;

La Figura 14 es un gráfico que muestra las tasas de reducción-oxidación de las partículas portadoras de oxígeno con relación al número de ciclos redox;

La Figura 15 es un gráfico que muestra la reactividad de la partícula portadora de oxígeno después de reaccionar con carbón durante cuatro ciclos de reducción-oxidación, gas de síntesis durante tres ciclos de reducción-oxidación y gas natural durante un ciclo de reducción-oxidación;

La Figura 16 es un gráfico que ilustra la línea de operación deseada de un reductor.

La Figura 17 es una ilustración esquemática de un ejemplo para la generación de electricidad a partir de biomasa (no de acuerdo con esta invención);

La Figura 18 es una ilustración esquemática de una modalidad para la generación de hidrógeno/electricidad a partir de gas natural u otro gas rico en metano;

La Figura 19 es una ilustración esquemática de un diseño para el sistema redox que usa dispositivo de control de flujo sólidos y sellos de gas no mecánico; y

La Figura 20 ilustra diseños alternativos para el sellado de gas no mecánico y el control del flujo de sólidos.

Con referencia en general a las Figuras 1 y 8, las modalidades de la materia descrita en la presente descripción se dirigen a sistemas y métodos para convertir combustibles carbonosos en portadores de energía libre de carbono, como hidrógeno, calor y electricidad mediante la reacción redox de compuestos cerámicos de óxido metálico. La Figura 1 ilustra una modalidad de una configuración del sistema cuando los combustibles carbonosos sólidos se usan directamente como materia prima, mientras que la Figura 8 ilustra una modalidad de una configuración del sistema cuando se usan combustibles carbonosos gaseosos como materia prima.

En la modalidad ilustrada en la Figura 1, el sistema 10 incluye un primer reactor 12, también denominado reductor en la presente descripción, que se configura para oxidar el combustible carbonoso sólido a partir de la fuente de combustible 14 a CO_2 y vapor, mientras se reducen las partículas de compuesto cerámico a base de óxido metálico que actúan como portadores de oxígeno en el sistema. El combustible sólido puede suministrarse por arrastre a un flujo de gas, como un gas que contiene oxígeno. Como se muestra, un suministro de partículas compuestas de óxido metálico se almacena en el recipiente 16 y se suministra al reductor 12 según sea necesario. Pueden añadirse partículas compuestas adicionales según sea necesario a través del conducto 11 como se muestra en la Figura 1. El calor requerido o generado en el reductor 12 se proporciona o elimina, al menos parcialmente, por las partículas portadoras de oxígeno óxido metálico. Los

5 productos de la combustión del combustible, CO₂ y el vapor, se eliminan del reductor 12 por la línea 18. Como se muestra, el vapor se condensa pasando la corriente gaseosa a través de un intercambiador de calor 19 que se alimenta con un refrigerante como el agua de la línea 21. La corriente de CO₂, después de la eliminación opcional de contaminantes como el mercurio en el separador 20, se envía para su captura. Típicamente, se produce una corriente de CO₂ relativamente pura (es decir, >95 %) a partir del reductor 12.

10 El segundo reactor 22, también denominado oxidante en la presente descripción, se configura para oxidar (parcialmente) una parte o la totalidad de las partículas portadoras de oxígeno óxido metálico reducido con vapor y/o CO₂ y producir una corriente de hidrógeno sustancialmente puro. El hidrógeno se elimina del oxidante 22 por la línea 23. Como se muestra, la corriente de hidrógeno caliente puede usarse para calentar el vapor entrante en la línea 40 mediante el uso del intercambiador de calor 25. Cualquier contaminante, como un gas de sulfuro de hidrógeno, en la corriente de hidrógeno puede eliminarse por el separador 27. El gas de hidrógeno puede usarse, por ejemplo, para la generación de energía eléctrica, la síntesis de combustibles líquidos u otros usos. El tercer reactor 24, también denominado cámara de combustión en la presente descripción, quema parcialmente las partículas portadoras de oxígeno óxido metálico oxidado del oxidante 22 y las partículas portadoras de oxígeno de óxido metálico reducido restantes a partir del reductor 12 mediante el uso de un gas que contiene oxígeno, como el aire suministrado, por ejemplo, por la línea 26 a través del compresor opcional 28. En el caso de que el reductor 12 requiera calor adicional, al menos parte del calor generado por la cámara de combustión 24 se integra al reductor. En algunos casos, puede usarse una unidad de separación de aire (no mostrada) para separar el oxígeno del aire y enviar el oxígeno al reductor para quemar parcialmente el combustible y proporcionar calor adicional al reductor 12. Sin embargo, la capacidad de dicha unidad de separación de aire es mucho menor que la usada en una planta de gasificación convencional con una capacidad idéntica de procesamiento de combustible. Por lo tanto, una ventaja del sistema y el proceso ilustrado en la Figura 1 es que puede reducir el tamaño de la unidad de separación de aire o eliminar la necesidad de la unidad de separación de aire que separa el oxígeno del aire. Esto reduce el costo de capital de construcción y operación del sistema de conversión de combustible y mejora la eficiencia general del sistema. En modalidades preferidas, la unidad de separación de aire se evita completamente. Aunque el sistema ilustrado en la Figura 1 muestra la conversión de combustible sólido, el combustible gaseoso y el combustible líquido también pueden convertirse mediante el uso de este sistema. La presión de operación en la cámara de combustión 24 puede ser comparable a las presiones en el reductor y el oxidante, o puede ser diferente. En el primer caso, pueden usarse convenientemente dispositivos de control de flujo de gases y sólidos no mecánicos para conectar los reactores. En este último caso, deben usarse válvulas mecánicas. Sin embargo, la cámara de combustión puede funcionar a presiones más bajas, lo que resulta en un consumo de energía de la cámara de combustión reducido. Además, puede extraerse el calor de los sólidos descargados del reductor, de modo que el oxidante funcione a temperaturas significativamente más bajas que las del reductor. Al hacer esto, se mejora la conversión de vapor a hidrógeno.

35 Como se muestra en la Figura 1, el aire caliente gastado de la cámara de combustión 24 puede enviarse opcionalmente a un expansor 60 acoplado a una turbina 62 y un generador 64 y usarse para generar electricidad 66. Los gases de escape del expansor pueden enviarse al equipo de separación para eliminar contaminantes como los óxidos de azufre y los óxidos de nitrógeno.

40 Puede producirse calor adicional por medio de: i) la introducción de una fracción más pequeña de las partículas portadoras de oxígeno óxido metálico reducido del reductor 12 en el oxidante 14, con las partículas portadoras de oxígeno óxido metálico reducido restantes introducidas directamente en la cámara de combustión 24; o ii) la introducción de una cantidad sub-estequiométrica de vapor y/o CO₂ al oxidante 22 de modo que las partículas portadoras de oxígeno óxido metálico reducido se regeneren de manera incompleta por el vapor y/o CO₂.

45 El portador de oxígeno comprende una pluralidad de partículas de compuesto cerámico que tienen al menos un óxido metálico dispuesto sobre un soporte cerámico. Las partículas de compuesto cerámico adecuadas para su uso en el sistema y el proceso de la invención se describen en Thomas, Solicitud Publicada de Estados Unidos de núm. 2005/0175533 y en Fan y otros, Solicitud PCT núm. WO 2007/082089. Además de la fórmula de partícula y partículas y los métodos de síntesis descritos en Thomas, se han desarrollado métodos para mejorar el rendimiento y la resistencia de las partículas de compuesto cerámico en una modalidad adicional que se describe a continuación.

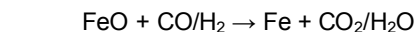
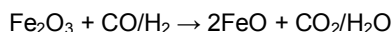
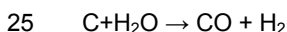
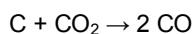
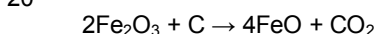
50 La modalidad adicional incluye la etapa de mezclar un óxido metálico con al menos un material de soporte cerámico en forma de polvo seguido de una etapa opcional de granulación con la adición de agua o un material aglutinante como almidón, silicato de sodio y/o silicato de potasio. Puede añadirse un material promotor en la etapa de mezcla antes de la granulación. El polvo granulado se seca luego a temperaturas de entre aproximadamente 50-500 °C en aire o nitrógeno para reducir el contenido de humedad por debajo de 10 %. El polvo granulado luego se procesa en gránulos con una longitud característica mayor que aproximadamente 200 µm. Los métodos para convertir los polvos granulados en gránulos pueden incluir, pero no se limitan a, métodos de extrusión, granulación y presurización, como la granulación. La presión usada para producir los gránulos varía de aproximadamente 0,1 a 25 MPa.

60 Después de fabricar las partículas de compuesto cerámico que contienen óxido metálico, se llevan a cabo los pasos de tratamiento finales. Las etapas finales del tratamiento incluyen la sinterización de las partículas a 500-1500 °C, seguido de la reducción del óxido metálico en las partículas con hidrógeno y luego la oxidación de las partículas con aire durante al menos un ciclo de reducción-oxidación para estabilizar el rendimiento de las partículas. Se debe tener en cuenta que

los polvos gastados que resultan del desgaste en el sistema del reactor pueden reprocesarse y reactivarse siguiendo este método.

5 El componente de óxido metálico comprende preferentemente un metal que se selecciona del grupo que consiste en Fe, Cu, Ni, Sn, Co, Mn, In y las combinaciones de estos. El material de soporte comprende al menos un componente que se selecciona del grupo que consiste en SiC, óxidos de Al, Zr, Ti, Y, Si, La, Sr, Ba y las combinaciones de estos. Estos soportes incluyen minerales naturales tales como bentonita y sepiolita. El compuesto cerámico comprende al menos aproximadamente el 10 % en peso del material de soporte. En modalidades adicionales, la partícula comprende un material promotor. El promotor comprende un metal puro, un óxido metálico, un sulfuro metálico o las combinaciones de estos. Estos compuestos basados en metales comprenden uno o más elementos del grupo que consiste en Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, P, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ga, Mo, Rh, Pt, Pd, Ag y Ru. El compuesto cerámico comprende hasta aproximadamente el 20 % en peso del material promotor. En una modalidad ejemplar del compuesto cerámico, el óxido metálico comprende Fe_2O_3 apoyado en un soporte que es una mezcla de alúmina (Al_2O_3) y anatasa (TiO_2).

15 Con referencia a la reacción de reducción que tiene lugar en el reductor 12, el reductor usa combustible carbonoso sólido como carbón, alquitranes, biomasa, esquisto bituminoso, arenas bituminosas, arena de alquitrán, cera, coque y similares para reducir al menos un óxido metálico de las partículas de compuesto cerámico para producir una mezcla de metal reducido y/o óxido metálico. El combustible se suministra al reductor preferentemente en forma de partículas. Las posibles reacciones de reducción incluyen, pero no se limitan a:



Los diseños preferidos del reductor incluyen un reactor de lecho móvil con una o más etapas, un reactor de lecho fluidizado de múltiples etapas, un reactor escalonado, un horno rotatorio, o cualquier otro reactor adecuado o recipiente conocido por los expertos en la técnica. En cualquiera de los diseños de reactor, se usa un patrón de flujo a contracorriente entre las partículas sólidas portadoras de oxígeno óxido metálico y el gas que se usa para mejorar la conversión del gas y el sólido. El patrón de flujo a contracorriente minimiza la remezcla de los sólidos portadores de oxígeno compuestos de óxido metálico y el gas. Además, el flujo a contracorriente mantiene la salida de sólidos 28 del reductor 12 en un entorno más reductor, mientras que la salida del gas 30 del reductor 12 se mantiene en un entorno más oxidativo. Como resultado, las conversiones de gas y sólido se mejoran en función de los principios termodinámicos.

40 La Figura 16 ejemplifica una línea de operación preferida de un reductor que usa gas de síntesis como materia prima basada en el análisis termodinámico. La línea de operación preferida (línea recta continua) corresponde a la conversión completa (conversión >99 %) del combustible de gas de síntesis gaseoso en CO_2 y vapor, mientras se reducen las partículas portadoras de oxígeno, como el óxido de hierro que contiene partículas compuestas, en casi un 50 %. De manera similar, un modo de operación preferido, cuando se usa un combustible sólido como el carbón, conducirá a una conversión completa (conversión >99 %) de carbón en CO_2 y vapor, mientras se reducen las partículas compuestas portadoras de oxígeno óxido de hierro en un 33-85 %, de acuerdo con la clasificación del carbón. En términos generales, las condiciones de operación en el reductor se configuran de modo que al menos 95 % del combustible carbonoso se convierta en una corriente de gas con alto contenido de CO_2 y concentración de vapor, mientras se reduce el óxido de hierro en las partículas compuestas en un 33-85 %. La tasa preferida de reducción del óxido de hierro es de aproximadamente 36-85 %. Preferentemente, el óxido de hierro reducido debe tener una relación molar de hierro metálico a Wuestita de aproximadamente 1:25 a 3,55:1.

La conversión de combustible carbonoso se define como:

55
$$X_{gas} = n_{o_consumido} / n_{o_conversión\ completa}$$

$n_{o_consumido}$ se refiere a la cantidad de moles de oxígeno transferidos del portador de oxígeno al combustible en el reductor; $n_{o_conversión\ completa}$ representa el número de moles de oxígeno requerido para convertir completamente el combustible en CO_2 y vapor.

60 La conversión de óxido de hierro (o cualquier tipo de óxido metálico descrito anteriormente) se define como:

65
$$y = \frac{\hat{n}_O / \hat{n}_{Fe} - n_O / n_{Fe}}{n_O / n_{Fe}} \times 100\%$$

Aquí, n_O/n_{Fe} corresponde a la relación molar entre los átomos de oxígeno y hierro en Fe_2O_3 , mientras \hat{n}_O/\hat{n}_{Fe} corresponde a la relación molar entre los átomos de oxígeno y hierro en el producto sólido reducido, es decir, FeO_x ($0 < x < 1,5$). Por ejemplo, la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 corresponde a una conversión sólida de $(3/2-4/3)/(3/2) \times 100 \% = 11,11 \%$, FeO corresponde a una conversión de 33,33 %, y Fe corresponde a 100 % de conversión sólida. La definición de la conversión de otros óxidos metálicos sigue una definición similar. Cuando se usan otros metales se aplica una definición similar.

La Figura 2 ilustra una modalidad específica de un reductor 12 configurado para la conversión de combustible carbonoso sólido. Se proporciona un lecho móvil de dos etapas. La etapa superior 32 (primera etapa) convierte la fase gaseosa de la etapa inferior 34 (segunda etapa) y los volátiles del combustible sólido en CO_2 y vapor, mientras que la etapa inferior 34 convierte el combustible sólido tal como carbón pulverizado (es decir, particulado), biomasa de coque o carbón carbonizado, que se introduce al reductor desde la línea 14. Las partículas de óxido metálico que entran en la primera etapa por la línea 70 como, por ejemplo, partículas que contienen Fe_2O_3 salen de la segunda etapa como una mezcla de metal reducido (por ejemplo, Fe) y óxido metálico (por ejemplo, FeO) por la línea 28. Un gas que contiene oxígeno y, opcionalmente, un gas que mejora la combustión, como CO_2 , H_2O , o H_2 , se introduce en la parte inferior de la segunda etapa por la línea 74; los gases de combustión calientes, CO_2 y vapor, salen de la parte superior de la primera etapa por la línea 18. Por ejemplo, cuando las partículas que contienen Fe_2O_3 se usan como portador de oxígeno, la conversión de Fe_2O_3 es entre 20-85 %. El diseño de dos etapas del reductor permite una buena mezcla de sólido-sólido y sólido-gas. Además, el movimiento de sólidos puede lograrse con facilidad. En ciertas modalidades, una parte del combustible sólido pulverizado se arrastra por la fase gaseosa en el reductor. Como resultado, una porción del combustible sólido se mueve hacia arriba y se quema tanto en la primera etapa como en la segunda. Por lo tanto, la altura de la segunda etapa del reactor puede ser significativamente más corta o más larga que la altura de la primera etapa del reactor, dependiendo de las propiedades físicas y químicas del combustible y las condiciones de operación en el reactor. Debido a la flexibilidad en el diseño del reactor, el punto de inyección del combustible sólido puede variar a cualquier posición entre la entrada del reductor y la salida del reductor.

En ciertas modalidades, el combustible sólido pulverizado, que se inyecta por la línea 14 en el reductor entre la primera y la segunda etapa reductora 32 y 34, se arrastra por la fase gaseosa en el reductor y fluye a contracorriente contra los sólidos particulados portadores de oxígeno óxido metálico. Los combustibles sólidos se convierten en CO_2 y vapor durante el paso de arrastre. Al menos 95 % del combustible se convertirá antes de salir por la parte superior de la primera etapa del reductor 12. También una porción de la ceniza puede arrastrarse y eliminarse de la parte superior de la primera etapa del reductor. Como se muestra en las Figuras 2B y 2C, el combustible sólido pulverizado puede inyectarse en el reactor en múltiples ubicaciones para distribuir mejor el combustible en el reactor.

Las reacciones que tienen lugar en la primera y segunda etapa del reductor 12 incluyen:

Reducción de partículas: $CH_4 + 4Fe_2O_3 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8 FeO$

Desvolatilización del carbón: $carbón \rightarrow C + CH_4$

$CO + FeO \rightarrow Fe + CO_2$

$C + CO_2 \rightarrow 2CO$

Gasificación de carbonización y reducción de partículas:

$C + CO_2 \rightarrow 2CO$

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

$CO + FeO \rightarrow Fe + CO_2$

$H_2 + FeO \rightarrow Fe + H_2O$

Una de las cuestiones relacionadas con la conversión de combustible sólido es la mejora de la conversión de combustible sólido. La Figura 3 ilustra un esquema para mejorar la conversión de sólidos mediante la adición de CO_2 a la parte inferior de la segunda etapa reductora en la Figura 2. La adición de CO_2 inicia una "reacción en cadena" que gasifica el carbono mientras reduce el óxido metálico. Durante este proceso, se producirá más CO_2 , que actúa como potenciador de la gasificación, lo que resultará en una mayor velocidad de reacción. Otros potenciadores de gasificación incluyen H_2O y H_2 . Cabe señalar que aunque la inyección de CO_2 y H_2O puede afectar levemente la conversión de óxido metálico, aún se consideran potenciadores de gasificación posibles ya que están fácilmente disponibles en el sistema de conversión de combustible. Una forma de obtener dichos potenciadores es reciclar parte del gas de escape de la primera etapa del reductor, que contiene CO_2 y vapor, en la segunda salida de sólidos de la etapa reductora (parte inferior). La técnica de mejora de conversión de combustible mencionada anteriormente también puede aplicarse para la conversión de combustibles carbonosos gaseosos/líquidos tales como metano e hidrocarburos superiores, ya que CO y H_2 reaccionan con el óxido metálico más rápido que los hidrocarburos o los combustibles sólidos.

La Figura 4 ilustra además un diseño preferido de la salida de sólidos (parte inferior) de la primera etapa del reductor, así como la salida de sólidos (parte inferior) de la segunda etapa del reductor. La primera etapa tiene una salida de flujo

restringido tal como, por ejemplo, una salida con forma de embudo 36 con múltiples cuchillas 38 en la pared interior. Un diseño de este tipo permite que el gas penetre desde la parte superior de la segunda etapa hasta la primera etapa. Mientras tanto, las partículas de compuesto cerámico a base de óxido metálico se descargarán de la salida 36 de una manera controlada. Una duna de partículas sólidas se forma entre la parte inferior de la primera etapa y la parte superior de la segunda etapa. El combustible sólido se dispersa a la región anular 40 de la primera etapa y se mezcla bien con las partículas de compuesto cerámico a base de óxido metálico. La salida de sólidos 42 de la segunda etapa también usa un diseño de flujo restringido, tal como una forma de embudo. El embudo tiene preferentemente un ángulo de aproximadamente 15-75 °. Tal ángulo permite que los sólidos con diferentes tamaños se muevan hacia abajo a velocidades similares, evitando así que los sólidos pequeños salgan del reductor a velocidades mucho más rápidas que los sólidos más grandes. Además, los sólidos actuarán como un distribuidor de gas para asegurar una buena mezcla entre el sólido y el gas. En ciertas modalidades, pueden usarse múltiples salidas de sólidos en forma de embudo, especialmente para la salida de la primera etapa. La Figura 2, especialmente las Figuras 2B y 2C, ilustran un ejemplo de un diseño de salida en el que se usan tres salidas en forma de embudo 36a, 36b y 36c con tres puertos de inyección de combustible sólido 14a, 14b y 14c. Este diseño proporciona una distribución de sólidos más homogénea en el reactor. También pueden usarse otras configuraciones de salidas en forma de embudo y puertos de inyección de combustible sólido.

La regulación efectiva de los flujos de gas y sólidos entre los reactores es importante. Las válvulas mecánicas como la válvula rotatoria o un sistema de alimentación de válvula de bola pueden usarse para controlar los movimientos de sólidos y gas. Las válvulas no mecánicas, los sellos de bucle y/o los sellos de zona también pueden usarse para regular el flujo de gases y sólidos. En la Figura 20 se ilustran esquemáticamente varios dispositivos adecuados de sellado de gas no mecánico y control de flujo de sólidos. Estos dispositivos pueden instalarse entre reactores o etapas de reactores para controlar el flujo de materiales entre las etapas.

La Figura 5 ilustra además en forma de gráfico la conversión de un portador de oxígeno particulado a base de óxido de hierro y carbón obtenido en un reductor de lecho móvil. Los resultados más detallados se enumeran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1 Resumen de los resultados de la demostración del Reactor de Combustible que usa carbón, carbón carbonizado y volátiles

| Tipo de Combustible | Carbón Volátil | Carbón Lignito | Carbón bituminoso | Carbón Antracita |
|---|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------|------------------|
| Conversión de Combustible (%) | 99,8 | 94,9 - 99,5 | 90,5 | 95,5 |
| Concentración de CO ₂ en el Escape (% Base Seca) | 98,8 | 99,23 | 99,8 | 97,3 |
| Potenciador de la Gasificación | H ₂ /CO ₂ | CO ₂ /H ₂ O | CO ₂ | CO ₂ |

En términos generales, puede obtenerse una conversión de combustible sólido de >90 % con aproximadamente 33-85 % de conversión de óxido metálico. La corriente de gas de escape del reductor tiene >95 % de CO₂ después de condensar el vapor.

Con referencia ahora a la Figura 17 (no de acuerdo con esta invención), donde los números de referencia similares representan elementos similares, se muestra en forma esquemática un ejemplo para la generación de electricidad a partir de biomasa. La configuración es similar a la que se muestra en la Figura 1. En este ejemplo, todas las partículas de óxido metálico reducido se envían directamente a la cámara de combustión 24. Como resultado, el oxidante (no mostrado) se omite completamente. En la Figura 2 se muestra una configuración preferida para el reductor de esta modalidad. La corriente de gas caliente generada por el sistema puede usarse en una caldera/Generador de Vapor de Recuperación de Calor (HRSG) o en un sistema de ciclo combinado con un expansor/turbina de gas para la generación de energía. De manera similar, el gas caliente de la cámara de combustión en la modalidad mostrada en la Figura 1 también puede usarse en una caldera/HRSG, aunque se muestra un expansor en la Figura 1 con fines ilustrativos. Los metales que pueden usarse en el proceso que se muestra en la Figura 1 incluyen Fe, Ni, Cu y Mn. Cuando se usa Fe₂O₃, la tasa de reducción de sólidos preferida es de 11-75 % para fines de generación de energía. La Tabla 2 muestra el resultado experimental obtenido de la gasificación de biomasa:

Tabla 2. Resultados experimentales obtenidos a partir de biomasa leñosa pulverizada mediante el uso de compuesto cerámico a base de Fe₂O₃ y potenciador de gasificación (CO₂ y H₂O)

| Concentración de CO ₂ en el Escape Reductor (% base seca) | Conversión de Biomasa (%) | Tiempo de Residencia (min) | Reducción de Óxido Metálico (%) |
|--|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| > 95 % | > 99 % | 20 - 120 | > 20 % |

En algunos casos, el combustible sólido puede contener impurezas como cenizas, azufre y mercurio. La ceniza en el combustible sólido saldrá del reductor junto con el compuesto cerámico a base de óxido metálico. Parte del azufre también

saldrá del reductor en forma de compuestos de azufre metálico, como FeS ($\text{Fe}_{0,877}\text{S}$) a altas temperaturas. El resto del azufre sale del reductor en forma de $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$. El azufre puede capturarse junto con el CO_2 sin necesidad de tratamiento. Todo el mercurio también saldrá del reductor junto con la corriente de gases de escape. El mercurio puede eliminarse mediante técnicas conocidas o puede capturarse.

5 Con referencia de nuevo a la Figura 1, una parte de los sólidos que salen del reductor 12 entrará en el segundo reactor 22 (el oxidante). Los diseños preferidos del oxidante incluyen un reactor de lecho móvil, un reactor de lecho fluidizado de múltiples etapas, un reactor escalonado, un horno rotatorio, o cualquier otro reactor adecuado o recipiente conocido por los expertos en la técnica. En cualquiera de los diseños de reactor, se usa un patrón de flujo a contracorriente entre las partículas sólidas portadoras de oxígeno y el gas para mejorar la conversión de gas y sólido. El patrón de flujo a contracorriente minimiza la remezcla tanto del sólido portador de oxígeno como del gas. Además, el flujo a contracorriente mantiene la salida de sólidos del reactor 22 en un entorno más oxidativo, mientras que la salida de gas del reactor 22 se mantiene en un entorno más reductor. Como resultado, la conversión de gas y sólido se mejoran.

15 Las conexiones entre el reductor 12, el oxidante 22 y la cámara de combustión 24 pueden ser mecánicas, es decir, una válvula rotatoria o un montaje de la tolva de bloqueo. En otro diseño, el reductor 12, el oxidante 22, la cámara de combustión 24 se conectan directamente mediante el uso de válvulas no mecánicas y sellos de gas como los que se usan en un lecho fluidizado circulante o un craqueador catalítico fluido. Las diferencias de presión en el reactor, así como una pequeña cantidad de gas de aireación evitan la fuga del gas producto del oxidante 22 al reductor 12 o viceversa. En la Figura 19 se ilustra tal diseño de reactor no mecánico. Solo una de las tres conexiones ("A", "B" y "C" en la Figura 19) se usa para controlar la velocidad de circulación de sólidos en el sistema del reactor. Preferentemente, la conexión entre el oxidante 22 y la cámara de combustión 24 (conexión "C" en la Figura 19) se usa para regular el flujo de sólidos. Las válvulas no mecánicas adecuadas para esta conexión entre las etapas del reactor incluyen válvulas L, válvulas J, sellos de bucle o válvulas N. El gas de aireación usado aquí puede ser vapor y/o aire gastado. Para la conexión entre la cámara de combustión 24 y el reductor 12 (conexión "A" en la Figura 19), puede usarse un sello de zona o sello de bucle con CO_2 y/o aire gastado como el gas de aireación. Para la conexión entre el reductor 12 y el oxidante 22 (conexión "B" en la Figura 19), puede usarse un sello de zona o sello de bucle con H_2 y/o vapor como gas de aireación. Los diseños preferidos para el sello de gas no mecánico y las válvulas de sólidos se muestran en las Figuras 20A (válvula N), 20B (válvula L), 20C (sello de bucle) y 20D (tubo vertical y sello de zona). Se instalan salidas de reactor relativamente lisas, con forma de embudo, tanto para el reductor 12 como para el oxidante 22 para asegurar una conexión lisa entre el reactor (con un gran diámetro interior) y los dispositivos no mecánicos (con diámetros internos mucho más pequeños). Esto reduce el uso de gases de aireación. También puede instalarse un dispositivo de separación de partículas (no mostrado) entre la cámara de combustión 24 y el reductor 12. El dispositivo se usa para separar los finos del gas de escape de la cámara de combustión. Un dispositivo de separación preferido tiene más de dos etapas. La primera etapa separa las partículas más grandes (por ejemplo, 20-200+ μm) del polvo fino y el gas de escape. La segunda etapa separa los finos más pequeños del gas de escape. Los finos pueden procesarse en partículas/gránulos más grandes.

La materia prima gaseosa para el oxidante 22 puede ser vapor, CO_2 , o una combinación de estos y entra por la línea 40. Cuando se usa vapor, la conversión de vapor del oxidante puede estar entre aproximadamente 50-99 %, dependiendo de la temperatura del oxidante y la conversión de sólidos en el reductor. Cuando las partículas de compuesto cerámico a base de Fe_2O_3 se usan, se prefiere una fase de hierro de al menos 5 % (por mol) para lograr una conversión de vapor óptima. Cuando se usa CO_2 , la conversión de gas (40-95 %) también depende de la temperatura y la conversión de sólidos. Cuando se usa una mezcla de CO_2 y vapor, la corriente de producto oxidante puede condensarse y reciclarse parcialmente para reducir la concentración de CO_2 en la corriente del producto final y para mejorar la conversión del gas.

45 Los compuestos de azufre metálico formados en el reductor 12 se regenerarán parcialmente en el oxidante 22, produciendo H_2S . Por lo tanto, la corriente de producto del oxidante a menudo se contamina con H_2S hasta 750 ppm. El H_2S puede eliminarse mediante técnicas absorbentes, técnicas con solventes u otras técnicas tradicionales de eliminación de ácidos. La ceniza en el compuesto cerámico de óxido metálico no reaccionará en el oxidante y se descargará junto con el compuesto cerámico de óxido metálico parcialmente regenerado. Cuando se usa compuesto cerámico a base de Fe_2O_3 , la fase de hierro en el producto sólido del oxidante es predominantemente Fe_3O_4 con algunos remanentes de compuestos de azufre metálico. En ciertas modalidades, se introduce una cantidad sub-estequiométrica de vapor/ CO_2 para regenerar el óxido de hierro reducido a un estado de oxidación inferior al Fe_3O_4 , por ejemplo, mezcla de Fe/FeO, FeO, o mezcla de FeO/ Fe_3O_4 . Al hacer esto, el calor que puede generarse a partir de la cámara de combustión posterior aumentará a expensas de la producción de CO/hidrógeno reducido en el oxidante.

60 Con referencia nuevamente a la Figura 1, las partículas de compuesto cerámico de óxido metálico parcialmente regeneradas del oxidante se introducen en el tercer reactor 24 (la cámara de combustión) junto con una porción de las partículas de compuesto cerámico reducido del reductor 12. Los diseños preferidos de la cámara de combustión 24 incluyen un reactor de lecho fluidizado rápido, un reactor de lecho arrastrado, un reactor de lecho de transporte o un sistema de transporte mecánico. Opcionalmente, para proporcionar tiempo suficiente para la regeneración del compuesto cerámico de óxido metálico, puede adoptarse un diseño de dos etapas para el tercer reactor 24. Con tal diseño, la etapa I del tercer reactor, que se encuentra en la parte inferior, se opera en un régimen de fluidización por burbujeo o turbulencia para proporcionar tiempos adecuados de residencia de sólidos y gas. Cuando se usa un diseño de este tipo, el diámetro de la etapa I es típicamente mayor que el de la etapa II.

La cámara de combustión 24 se usa para oxidar completamente el compuesto cerámico a base de óxido metálico de nuevo a su estado de oxidación superior. En la cámara de combustión puede usarse aire u otro gas que contenga oxígeno. El producto gaseoso de la cámara de combustión es un gas pobre en oxígeno a una temperatura mucho más alta que la temperatura del gas de entrada. El producto gaseoso también puede contener SO₂ y NO_x. Cuando se usa compuesto cerámico a base de Fe₂O₃, la fase de hierro en el producto sólido es predominantemente Fe₂O₃. La ceniza también saldrá junto con los polvos de compuesto cerámico fino que resultan del desgaste. Una parte de la ceniza puede salir de la salida gaseosa del reductor.

En la cámara de combustión 24 se genera una cantidad significativa de calor. En una configuración, el producto gaseoso y el producto sólido se llevan el calor de la cámara de combustión. El producto sólido se inyecta directamente al reductor 12 por la línea 42. Como resultado, el calor sensible transportado en el producto sólido se usa para compensar el calor requerido en el reductor 12. Además, el calor sensible contenido en el gas de escape también puede transferirse al reductor a través del intercambio de calor.

La ceniza y el compuesto cerámico gastado pueden separarse mediante el uso de métodos mecánicos como un ciclón. Se demostró que la eficiencia de separación de cenizas es de al menos 75,8 % con 15 segundos de separación mecánica, lo que corresponde a menos del 1 % de contenido de cenizas en el compuesto cerámico cuando se usa carbón bituminoso como combustible sólido.

| Antes del Experimento | | | |
|--------------------------------|------------|---------------------|------------|
| Gránulo (g) | | Ceniza (g) | |
| 2565,3 | | 224,197681 | |
| Después del Experimento | | | |
| Gránulo (>2,8 mm) | | Partícula (<2,8 mm) | |
| Gránulo (g) | Ceniza (g) | Partícula (g) | Ceniza (g) |
| 2444,2 | 54,4 | 121,1 | 170,5 |

Con referencia ahora a la Figura 6, la Figura 6 es un ejemplo de una configuración alternativa para un sistema de conversión de combustible. En esta configuración, donde los números de referencia similares representan elementos similares, el primer reactor 12 integra la función tanto del reductor como de la cámara de combustión (como se muestra en la configuración en la Figura 1). El primer reactor 12 tiene un lado de carcasa 13 y un lado de tubo 15. El combustible carbonoso sólido o gaseoso se introduce en el lado de la carcasa 13 por la línea 14, y las partículas de compuesto cerámico, suministradas desde el recipiente 16, también se convierten (es decir, se reducen) en el lado de la carcasa. Una porción de los sólidos reducidos del lado de la carcasa se recicla de nuevo directamente al lado del tubo por los conductos 19 y se quema con aire. El calor liberado en la combustión compensa el calor requerido en el lado de la carcasa. Además, los sólidos calientes del tercer reactor 24 (cámara de combustión) también compensarán parcialmente el calor requerido en el reductor 12. El vapor y el CO₂ se suministran al oxidante 22 por el puerto 40, mientras que la corriente de hidrógeno se elimina por la línea 23. Las partículas de compuesto cerámico con óxido metálico regenerado se envían desde la cámara de combustión 24 al recipiente 16. El calor de esas partículas puede capturarse y usarse para generar vapor o energía (indicado por la línea 35), las cenizas y las partículas gastadas se eliminan por la línea 37.

Con referencia ahora a la Figura 7, donde los números de referencia similares indican elementos similares, la Figura 7 ilustra un esquema de integración de calor generalizado para el proceso. En dicho esquema, el calor generado en la cámara de combustión 24 se usa para: 1) compensar los requerimientos de calor en el reductor 12, y 2) generar electricidad para el consumo de energía parasitaria. El objetivo de la integración de calor es minimizar el calor excesivo generado en el sistema, maximizando así la conversión de energía del combustible al producto. Como se muestra, las partículas de óxido metálico se reducen en el reductor 12, con partículas reducidas enviadas por las líneas 94 y 96 al oxidante 22 y la cámara de combustión 24. Las partículas oxidadas 98 se envían desde el oxidante 22 a la cámara de combustión 24, mientras que las partículas regeneradas 92 se reciclan nuevamente al reductor 12. El calor producido por las reacciones, mostrado con flechas H, se usa para suministrar cualquier calor requerido al reductor 12 y para la producción de vapor o energía eléctrica (a 100).

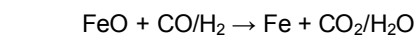
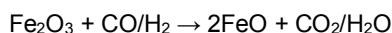
Con referencia ahora a la Figura 8, donde los números de referencia similares indican elementos similares, la Figura 8 ilustra un sistema generalizado que convierte combustibles carbonosos gaseosos/líquidos. Los combustibles carbonosos líquidos pueden incluir gasolina, aceite, petróleo, diésel, combustible para aviones, etanol y similares; y los combustibles carbonosos gaseosos incluyen gas de síntesis, metano, monóxido de carbono, hidrógeno, gases de hidrocarburos gaseosos (C1-C6), vapores de hidrocarburos y similares.

En la modalidad ilustrada en la Figura 8, el combustible gaseoso, como el gas de síntesis o el metano, se convierte, y el sistema puede dividirse en dos reactores: un reactor de generación de hidrógeno 80 y una cámara de combustión 86. El

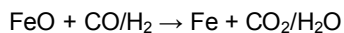
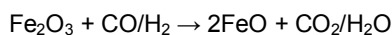
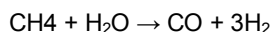
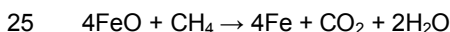
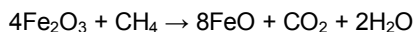
reactor de generación de hidrógeno puede dividirse en dos etapas: una etapa reductora 82 y una etapa oxidante 84. Cada etapa en el reactor de generación de hidrógeno también puede considerarse como un reactor separado.

5 Los diseños preferidos del reactor de generación de hidrógeno incluyen un reactor de lecho móvil con una o más etapas, un reactor de lecho fluidizado de múltiples etapas, un reactor escalonado, un horno rotatorio, o cualquier reactor adecuado o recipiente conocido por los expertos en la técnica. En cualquiera de los diseños de reactor, se usa un patrón de flujo a contracorriente entre sólido y gas para mejorar la conversión de gas y sólido. El patrón de flujo a contracorriente minimiza la remezcla de sólido y gas. Además, mejora las conversiones del gas y del sólido termodinámicamente. El tiempo de residencia de los sólidos típicamente varía de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 4 horas. El tiempo de
10 residencia reductor típicamente varía de aproximadamente 7,5 minutos a aproximadamente 2 horas, y el tiempo de residencia oxidante también varía típicamente de aproximadamente 7,5 minutos a aproximadamente 2 horas.

En el reductor 82, el combustible gaseoso se introduce en, o cerca de, la parte inferior del reductor y luego se mueve a contracorriente en relación con las partículas de compuesto cerámico. Cuando se usa gas de síntesis como combustible, las posibles reacciones incluyen:



20 Cuando se usa gas natural u otro gas rico en metano como combustible, las posibles reacciones incluyen:



35 El potenciador de conversión de combustible como CO_2 , vapor y/o hidrógeno también puede introducirse en la etapa reductora 82 para mejorar la conversión de metano en base a un mecanismo similar al que se muestra en la Figura 3. El esquema de integración de calor para la conversión de metano y otro combustible carbonoso gaseoso/líquido es similar al explicado en el esquema de conversión de combustible sólido. La Figura 18 ilustra una modalidad para la conversión de metano.

40 La línea de operación sólida que se muestra en la Figura 16 es la línea de operación deseable para la conversión del gas de síntesis. La línea de operación para la conversión de metano y otro combustible muestra una naturaleza similar a la de la Figura 16. Aunque la pendiente de la línea de operación puede cambiar a varias temperaturas de operación, composiciones de combustible y presiones, la relación estequiométrica entre las partículas de compuesto de óxido metálico y el combustible gaseoso generalmente se mantiene en aproximadamente 3:1-1,18:1. Como resultado, la conversión de óxido metálico generalmente varía entre el 33-85 %, mientras que más del 95 % del combustible gaseoso se convierte en CO_2 y H_2O . Por ejemplo, cuando se usa metano, la conversión de óxido metálico generalmente varía entre 35 % y 70 %. Cuando se usan partículas de compuesto cerámico a base de Fe_2O_3 , el producto del reductor es una mezcla de hierro y Wuestita.

50 El combustible gaseoso puede pretratarse de manera que contenga menos de 750 ppm de H_2S , COS, y algo de mercurio elemental. La configuración del reductor y las partículas de compuesto cerámico permitirán la salida de H_2S , COS y mercurio del reductor sin reaccionar con el compuesto cerámico. Como resultado, estos contaminantes pueden capturarse junto con el CO_2 .

55 La Figura 9 ilustra la conversión de gas de síntesis y óxido de hierro en una etapa reductora de lecho móvil cuando se usa gas de síntesis como combustible gaseoso. La Figura 10 ilustra la conversión de metano y Fe_2O_3 en una etapa reductora de lecho móvil cuando se usa metano como combustible gaseoso. El compuesto cerámico a base de Fe_2O_3 se usa en ambos casos. Como puede verse, más del 99,8 % de conversión del combustible puede lograrse con ~ 50 % de conversión del Fe_2O_3 .

60 Una porción del compuesto cerámico reducido se introduce luego en el oxidante 84. En el oxidante, el vapor y/o el CO_2 se introducen en, o cerca del fondo y fluyen a contracorriente en relación con los sólidos. La configuración del oxidante y las conversiones de gas y sólido son similares a las del reductor en el sistema de conversión de combustible sólido descrito anteriormente.

65

La Figura 11 muestra la concentración del producto de hidrógeno durante una operación de oxidante de lecho móvil. Se alcanzó una pureza de hidrógeno promedio de >99 %.

5 La cámara de combustión mostrada en la Figura 8 es similar a la cámara de combustión en el sistema para la conversión de combustible. Un esquema de integración de calor preferido usa el calor de la cámara de combustión para proporcionar el requerimiento de calor en el reductor. En una configuración preferida, el compuesto cerámico gastado se separa de las otras partículas mediante el uso de un ciclón u otras técnicas de separación mecánica.

10 La Figura 12 muestra la resistencia al aplastamiento del compuesto cerámico. Después del tratamiento mediante ciclos de reducción-oxidación, las partículas de compuesto cerámico muestran una resistencia promedio a la compresión de aproximadamente 20 MPa.

15 La Figura 13 muestra la tasa de desgaste de las partículas de compuesto cerámico. El desgaste promedio de las partículas de compuesto cerámico es <0,6 %/ciclo reducción-oxidación.

La Figura 14 muestra el reciclado de las partículas de compuesto cerámico. Las partículas de compuesto cerámico pueden sostener más de 100 ciclos de reducción-oxidación sin perder su reactividad cuando se usa gas de síntesis como combustible.

20 La Figura 15 muestra el reciclado de las partículas de compuesto cerámico. Las partículas de compuesto cerámico pueden reaccionar con varios rangos de carbón, gas de síntesis e hidrocarburos durante múltiples ciclos sin perder su reactividad.

25 Cuando el reductor y el oxidante son lechos móviles y la cámara de combustión es un lecho arrastrado, el tamaño preferido de las partículas de compuesto cerámico está entre aproximadamente 200 μm a aproximadamente 40 mm. Tal tamaño de partícula permite la fluidización en la cámara de combustión sin fluidizarla en el reductor y el oxidante.

30 Las modalidades de los sistemas y métodos descritos para convertir combustible sólido e hidrocarburos en portadores de energía libre de carbono pueden alcanzar una eficiencia de conversión de energía HHV de hasta aproximadamente 90 % para la producción de hidrógeno con una eficiencia de conversión de energía típica de aproximadamente 65-80 %. Las modalidades de los sistemas y métodos descritos para la conversión de combustible de gas de síntesis pueden alcanzar una eficiencia de conversión de energía de HHV de hasta aproximadamente 85 % para la producción de hidrógeno con una eficiencia de conversión de energía típica de aproximadamente 55-70 %. La Tabla 3 muestra el rendimiento de una planta de biomasa para energía y H₂ Co-producción.

35 Tabla 3 Rendimiento de una planta de biomasa para energía y H₂ Co-producción

| | |
|---------------------------------|----------------|
| Alimentación de biomasa (lb/hr) | 78800 |
| Entrada HHV (MW _{th}) | 100 |
| Hidrógeno (lb/hr) | 3805 (69,05 %) |
| Energía Neta (MW _e) | 4,55 (4,55 %) |
| Eficiencia (% HHV) | 73,6 |

45 En una configuración, el reductor puede integrarse con una unidad de craqueo catalítico fluidizado. El reductor convierte los hidrocarburos gaseosos en el hidrocrackeador mientras reduce el compuesto cerámico. El compuesto cerámico reducido se introduce luego en el oxidante para generar hidrógeno. El hidrógeno generado puede usarse para el hidrocrackeo.

50 En algunos casos, los catalizadores para reacciones como el reformado de hidrocarburos o el cambio de gas de agua pueden mezclarse con el compuesto cerámico para mejorar la conversión del combustible. El contenido de peso del catalizador varía típicamente de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 30 %.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema (10) para convertir combustible que comprende:
 - un primer reactor (12) que comprende:
 - un lecho móvil con una primera etapa (32) y una segunda etapa (34),
 - una pluralidad de partículas de compuesto cerámico que comprenden dicho lecho móvil, dichas partículas de compuesto cerámico que comprenden al menos un óxido metálico dispuesto sobre un soporte;
 - medios para introducir dichas partículas de compuesto cerámico en la primera etapa;
 - una entrada (14) para proporcionar combustible y medios para introducir un gas que contiene CO₂ y un gas que contiene oxígeno a dicha segunda etapa (34);
 - dicha primera etapa tiene una salida de flujo restringido (36) que comunica con dicha segunda etapa (34), y en donde el primer reactor (12) se configura para reducir al menos un óxido metálico con dicho combustible para producir un metal reducido o un óxido metálico reducido y
 - en donde el primer reactor (12) comprende una salida sólida (28) en la segunda etapa para proporcionar al menos una porción de dichas partículas de óxido metálico reducido a un segundo reactor y
 - en donde el primer reactor (12) comprende una línea (72) para proporcionar la porción restante de dichas partículas de óxido metálico reducido a un tercer reactor (24);
 - un segundo reactor (22) conectado a dicho primer reactor (12),
 - en donde dicho segundo reactor (22) se configura para recibir por la salida sólida (28) al menos una porción del metal reducido u óxido metálico reducido del primer reactor y para oxidar al menos dicha porción del metal reducido u óxido metálico reducido de dicho primer reactor (12) para producir un intermedio de óxido metálico y en donde dicho segundo reactor (22) comprende además medios para eliminar una corriente de hidrógeno (23) y medios para introducir una corriente de gas rica en CO₂ (40);
 - una fuente de aire;
 - un tercer reactor (24) que se comunica con dicha fuente de aire.
 - en donde dicho tercer reactor (24) se configura para recibir al menos un óxido metálico de la porción restante de los sólidos descargados desde dicho primer reactor (12) a través de una línea (72),
 - en donde dicho tercer reactor (24) se configura para recibir los sólidos descargados desde dicho segundo reactor (22), y
 - en donde dicho tercer reactor (24) se configura para regenerar al menos un óxido metálico de la porción restante de los sólidos descargados de dicho primer reactor (12) y opcionalmente los sólidos descargados de dicho segundo reactor (22), por oxidación del intermedio de óxido metálico,
 - y
 - medios para inyectar nuevamente el producto sólido del tercer reactor (24) al primer reactor (12) a través de la línea (42) y el recipiente (16);
 - en donde el calor sensible transportado en las partículas regeneradas se envía por un recipiente (16) al primer reactor (12) para compensar el calor requerido en dicho primer reactor (12);
 - en donde el primer reactor se configura para proporcionar un flujo a contracorriente entre las partículas sólidas portadoras de oxígeno óxido metálico y el gas, y
 - en donde al menos uno del primer reactor (12), segundo reactor (22) y tercer reactor (24) se conectan a través de dispositivos de control de flujo de sólidos y sellado de gas no mecánico que se seleccionan del grupo que consiste en un sello de bucle, una válvula L, una válvula J, y una válvula N, y un sello de zona.
2. Un sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos uno del primer reactor (12) y el segundo reactor (22) tiene una salida en forma de embudo.
3. Un sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho primer reactor (12) tiene una abertura anular entre dicha primera etapa (32) y dicha segunda etapa (34) que permite que el gas se mueva tanto desde el puerto de descarga de sólidos de la primera etapa como desde el techo de la abertura anular.
4. Un sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho segundo reactor (22) es un reactor de lecho móvil con una o más etapas, un lecho móvil de múltiples etapas, un horno rotatorio o un reactor escalonado con flujo a contracorriente entre el sólido y el gas.
5. Un sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho segundo reactor (22) incluye una salida en forma de embudo.
6. Un sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho tercer reactor (24) es un reactor de lecho fluidizado rápido, un reactor de lecho arrastrado, un reactor de lecho de transporte o un sistema de transporte mecánico.
7. Un sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho tercer reactor (24) comprende dos etapas, con la primera etapa situada en la parte inferior y que comprende un reactor de lecho fluidizado burbujeante o turbulento y la segunda etapa que comprende un lecho arrastrado, lecho fluidizado rápido, o reactor de lecho de transporte.

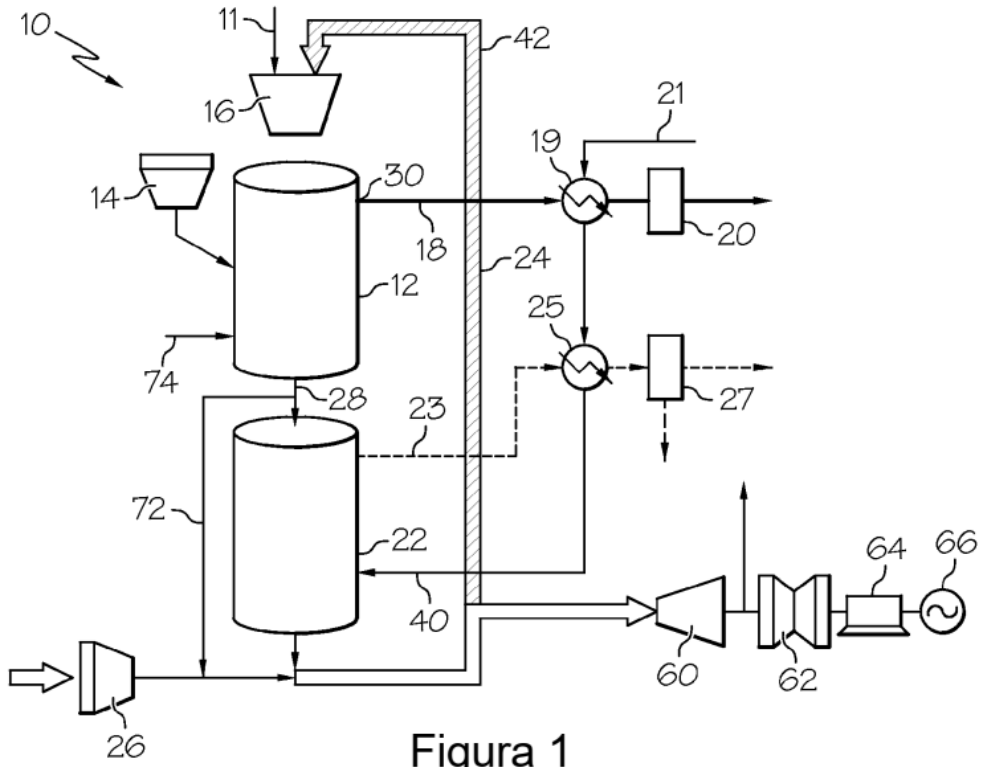


Figura 1

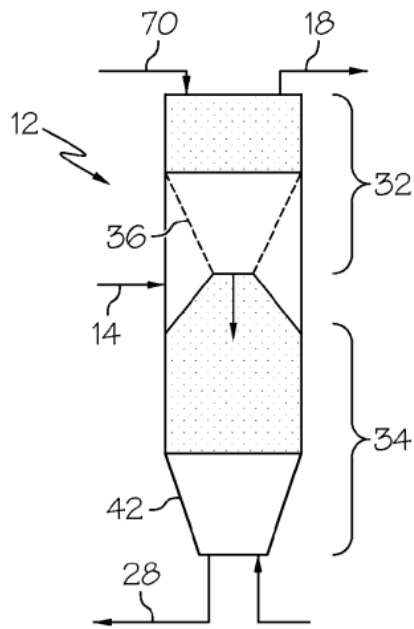


Figura 2A

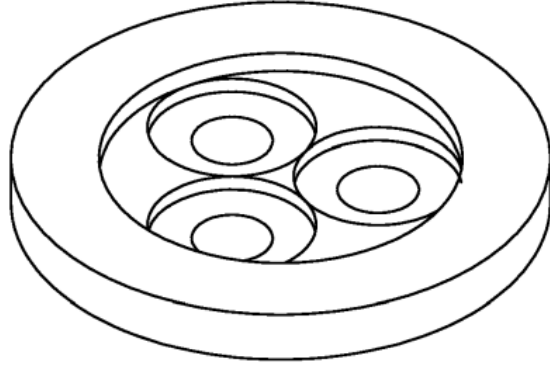


Figura 2B

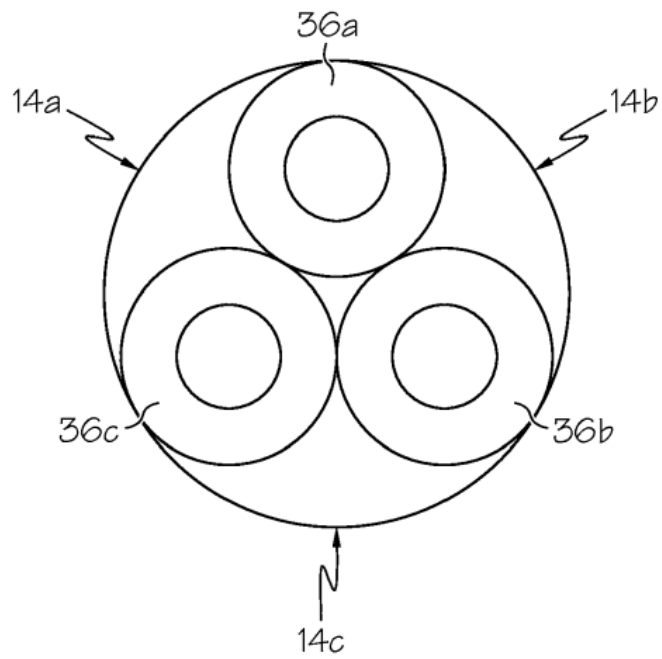


Figura 2C

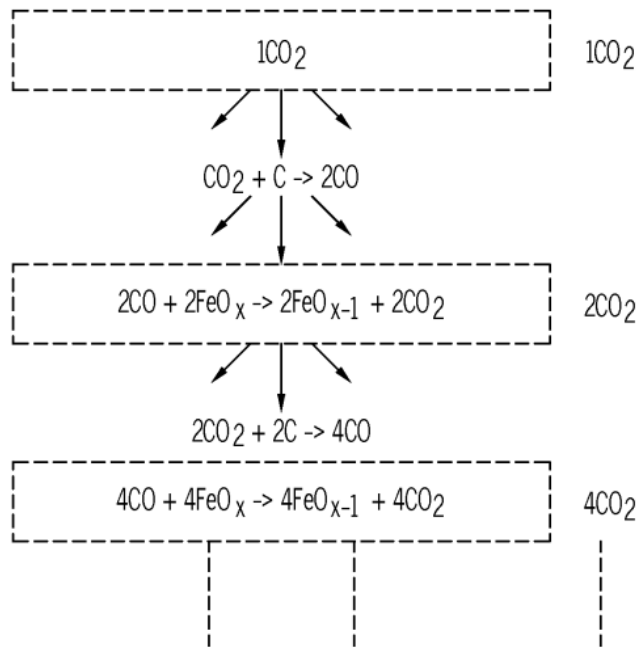


Figura 3

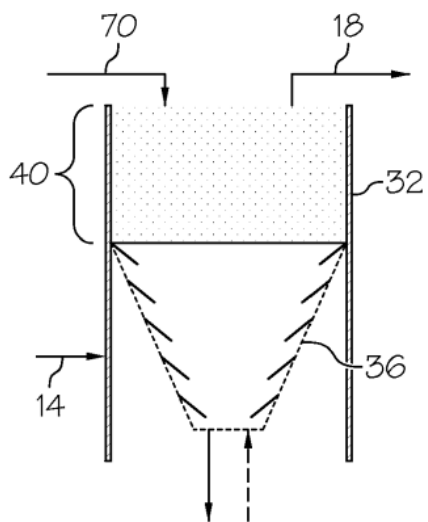


Figura 4A

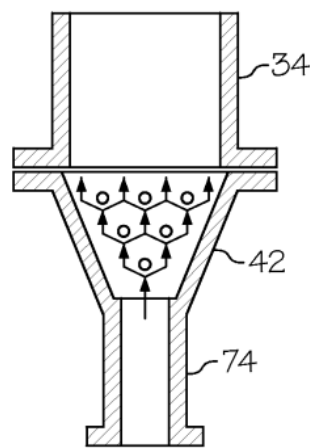


Figura 4B

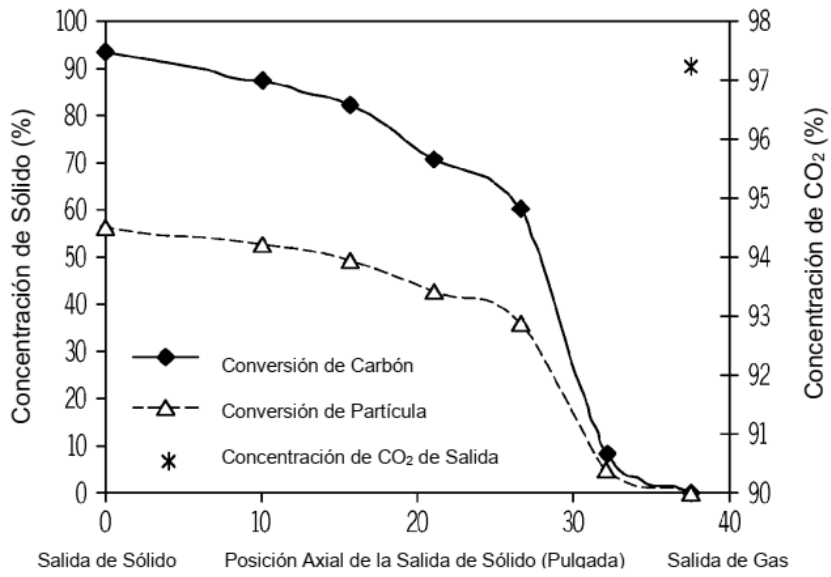


Figura 5

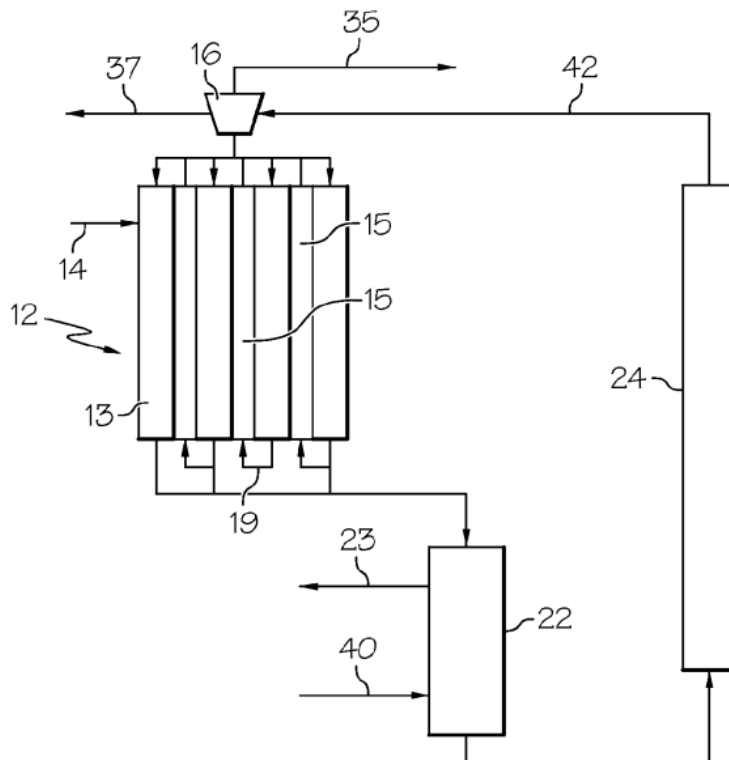


Figura 6

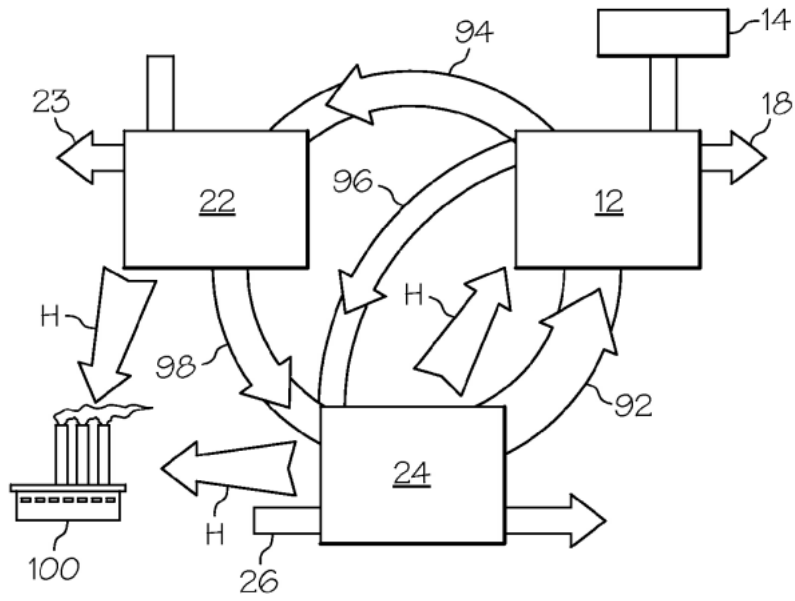


Figura 7

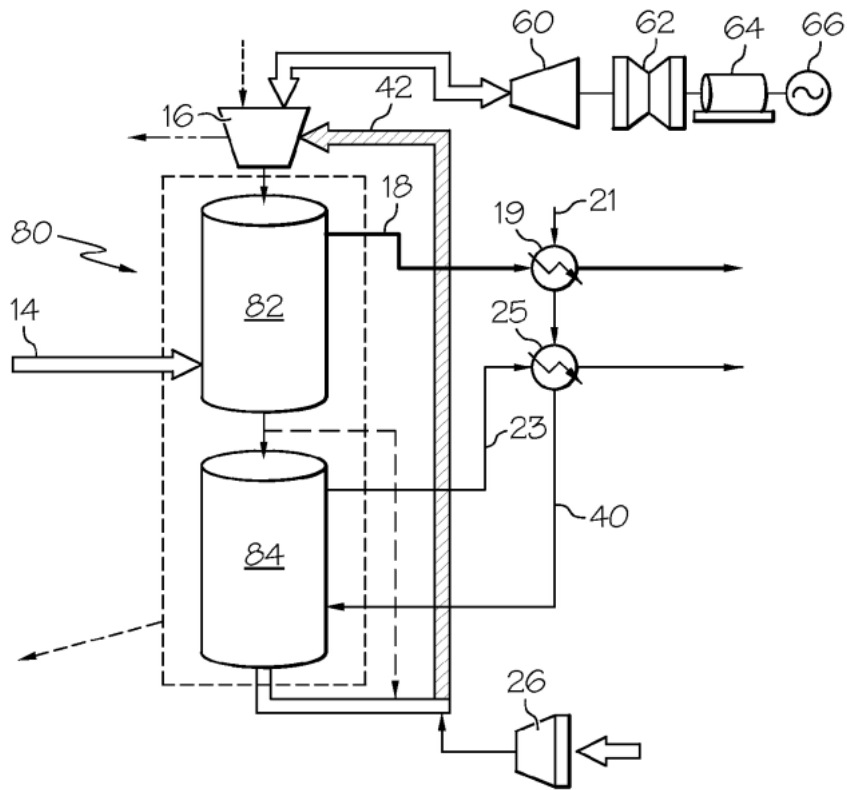


Figura 8

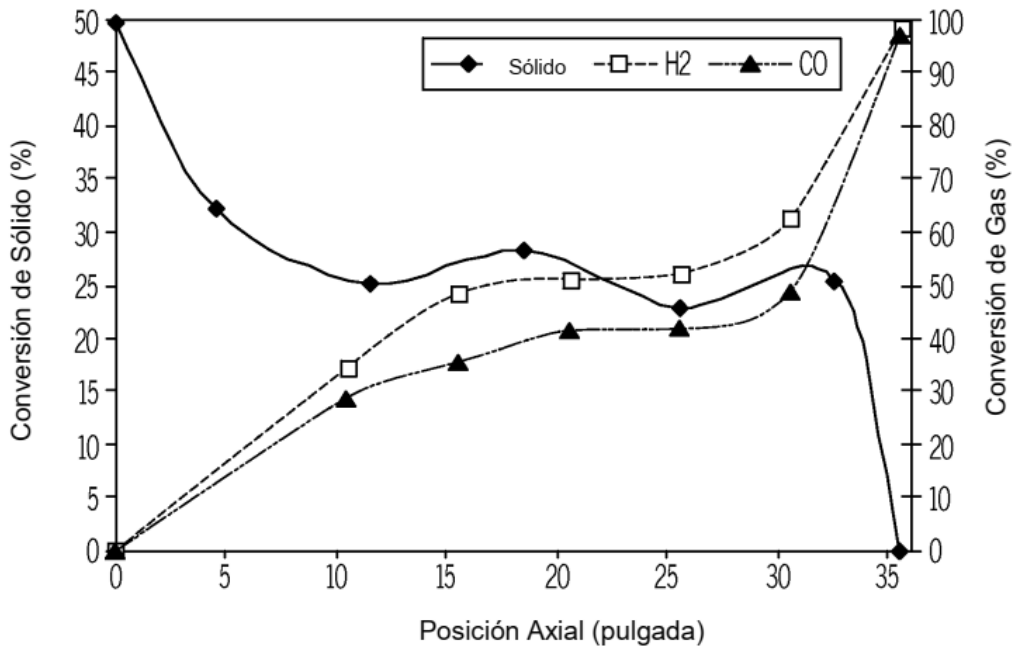


Figura 9

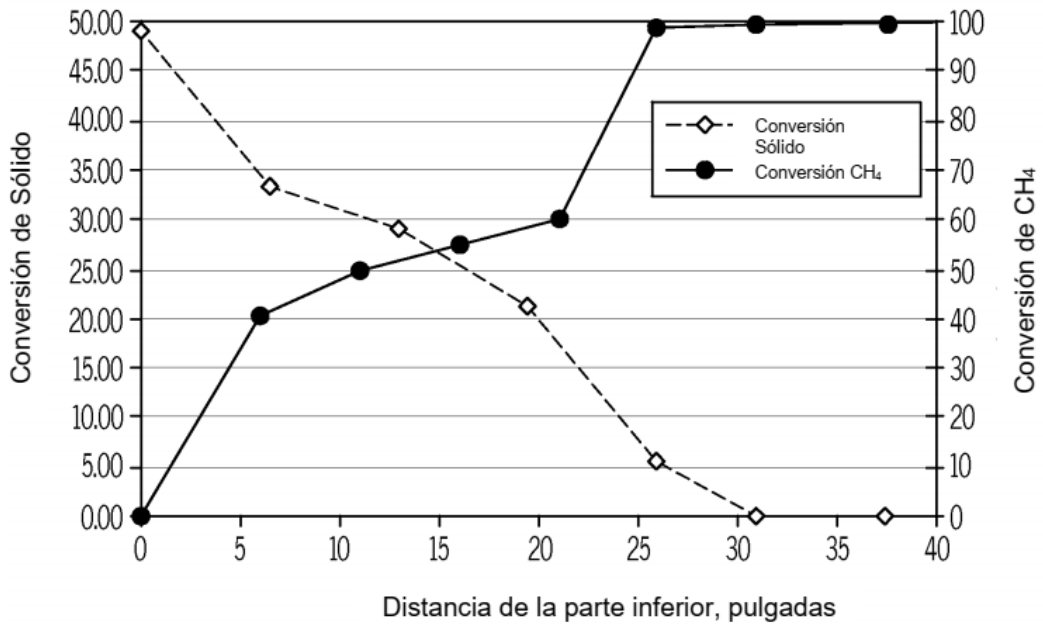


Figura 10

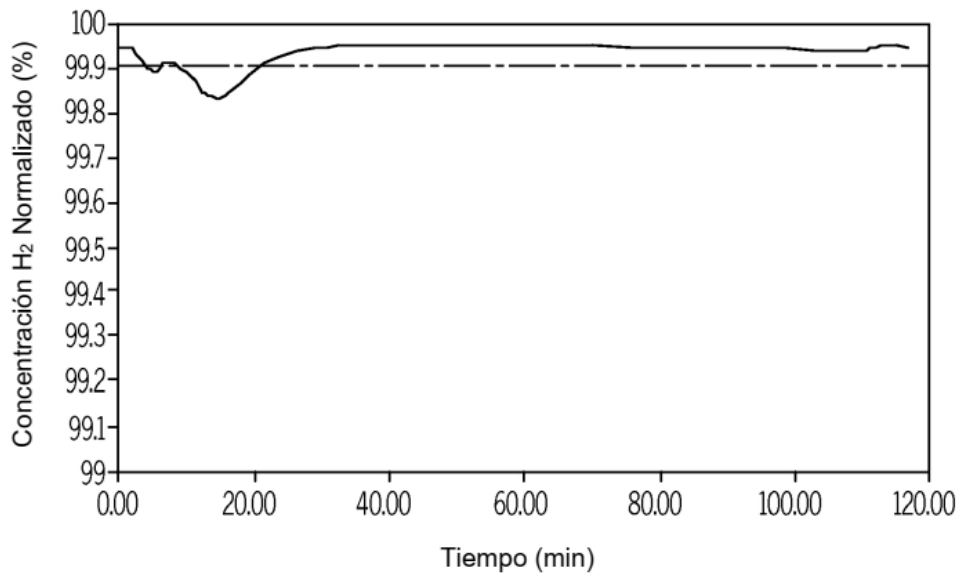


Figura 11

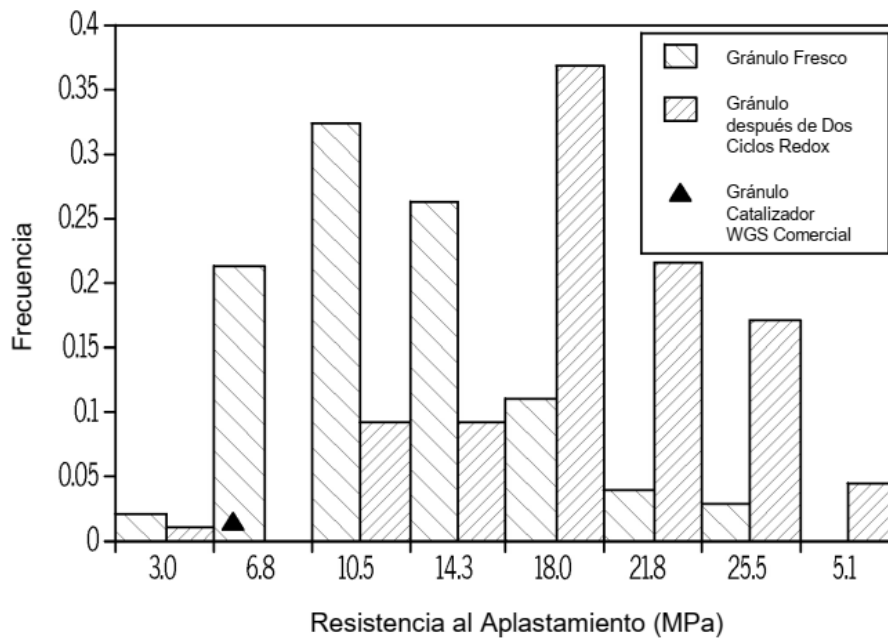


Figura 12

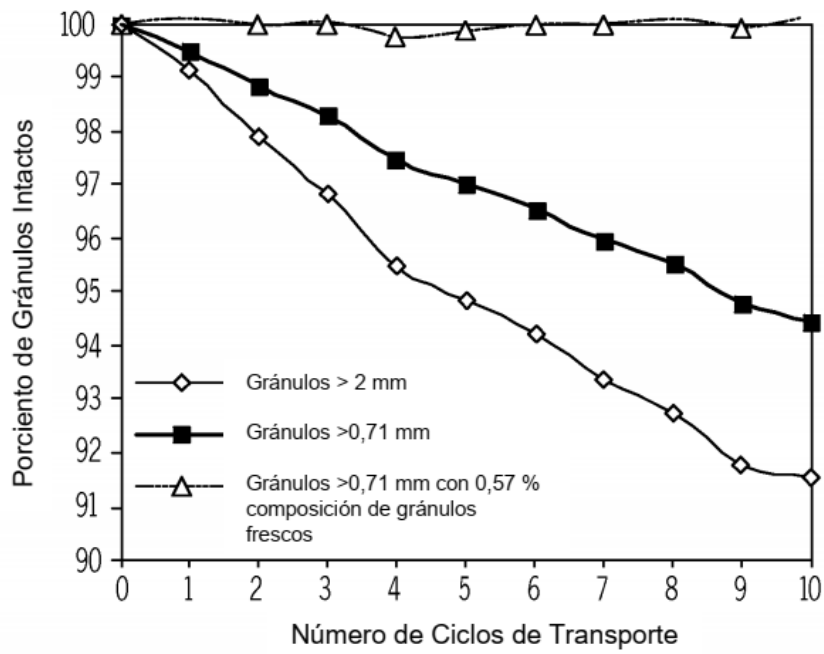


Figura 13

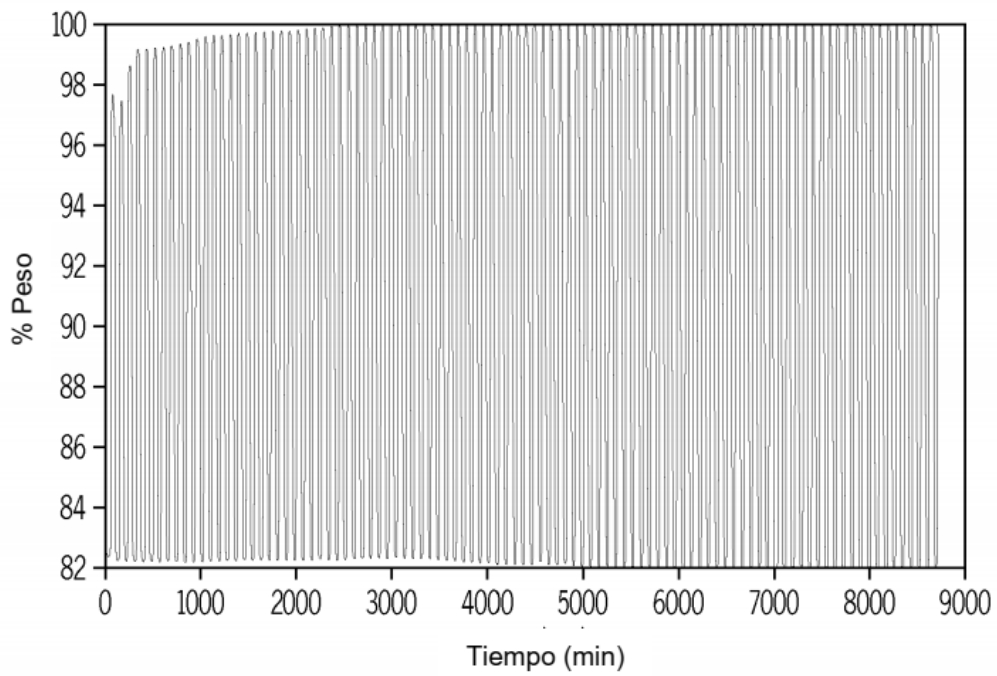


Figura 14

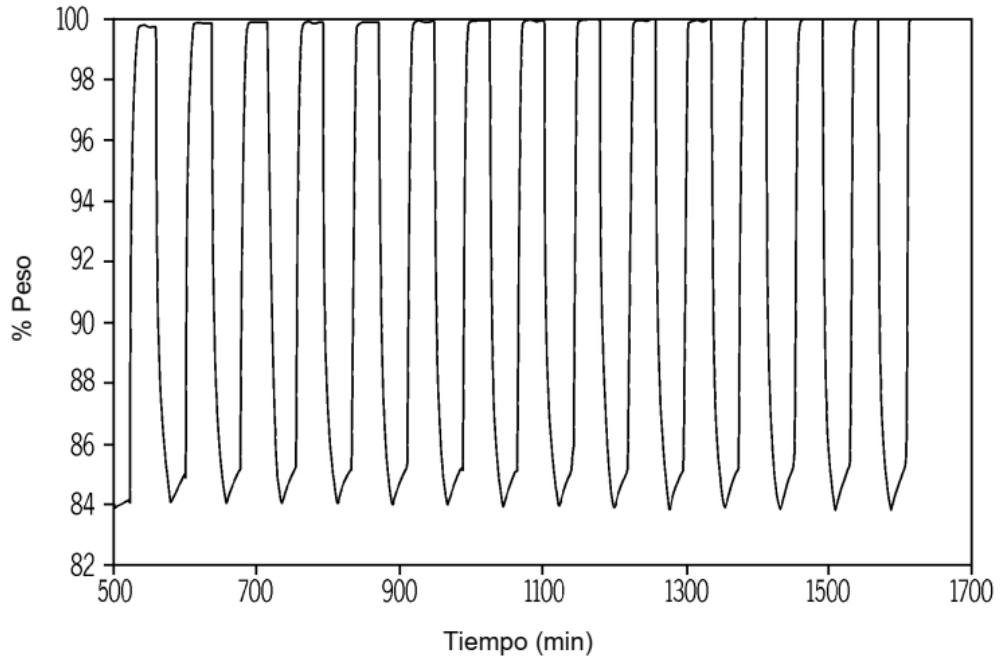


Figura 15

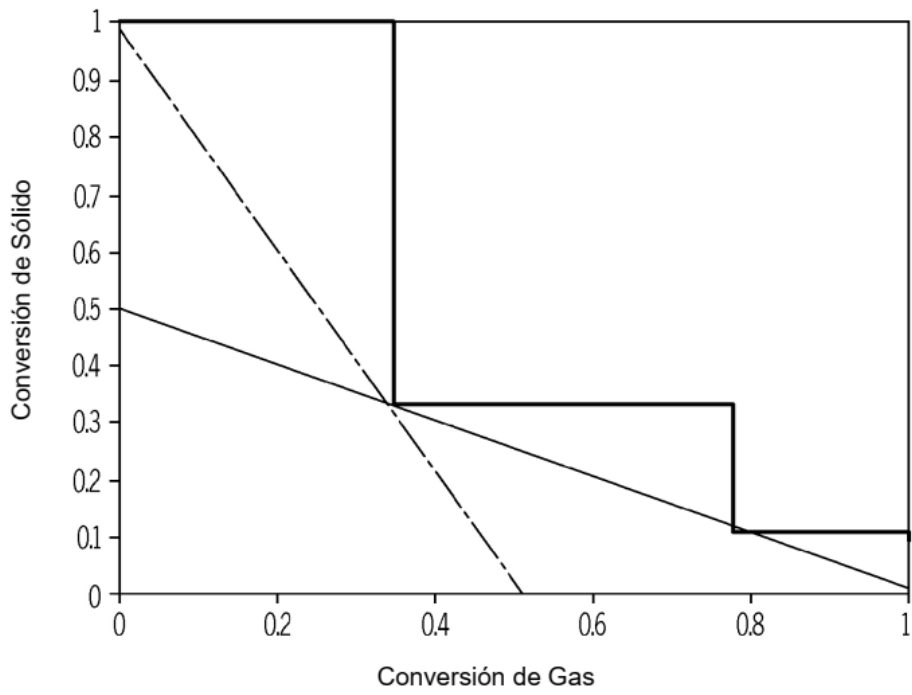


Figura 16

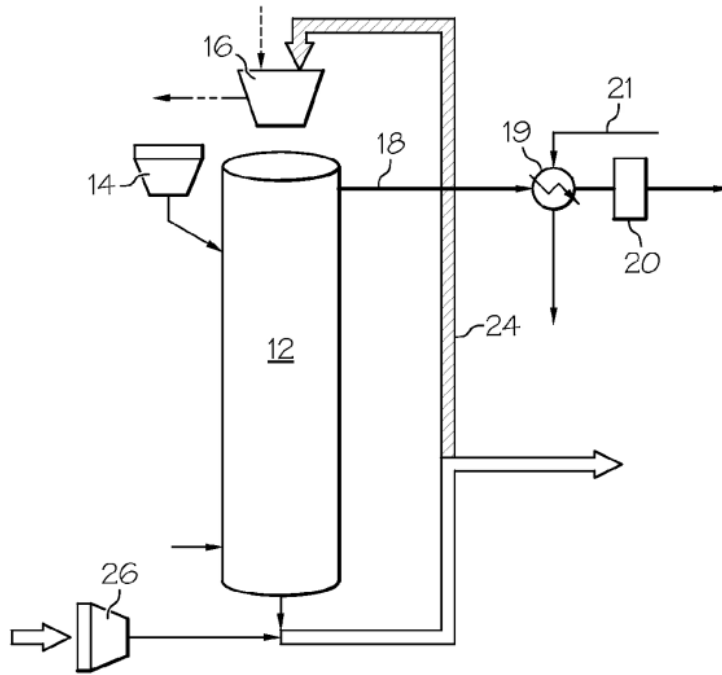


Figura 17

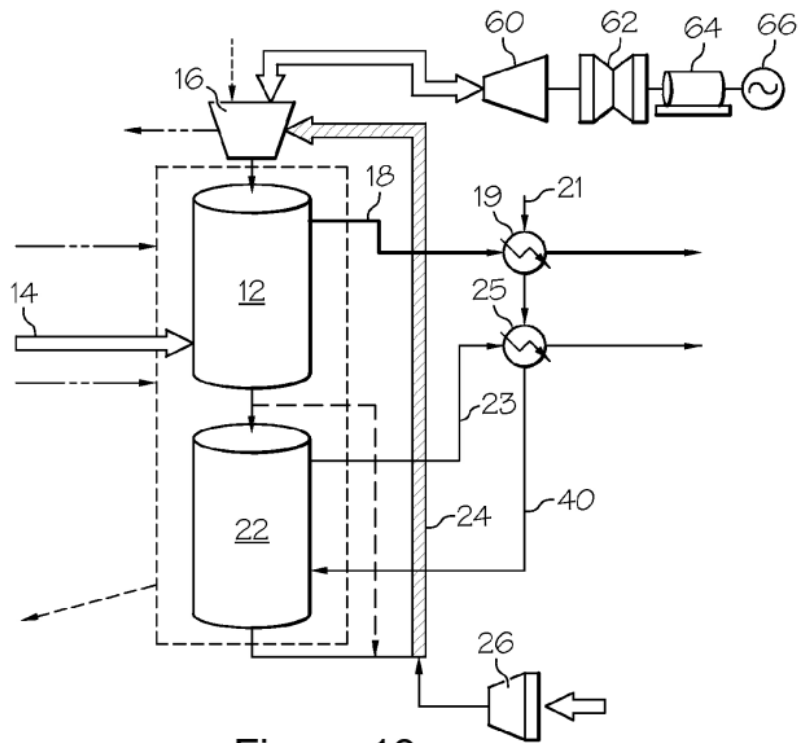


Figura 18

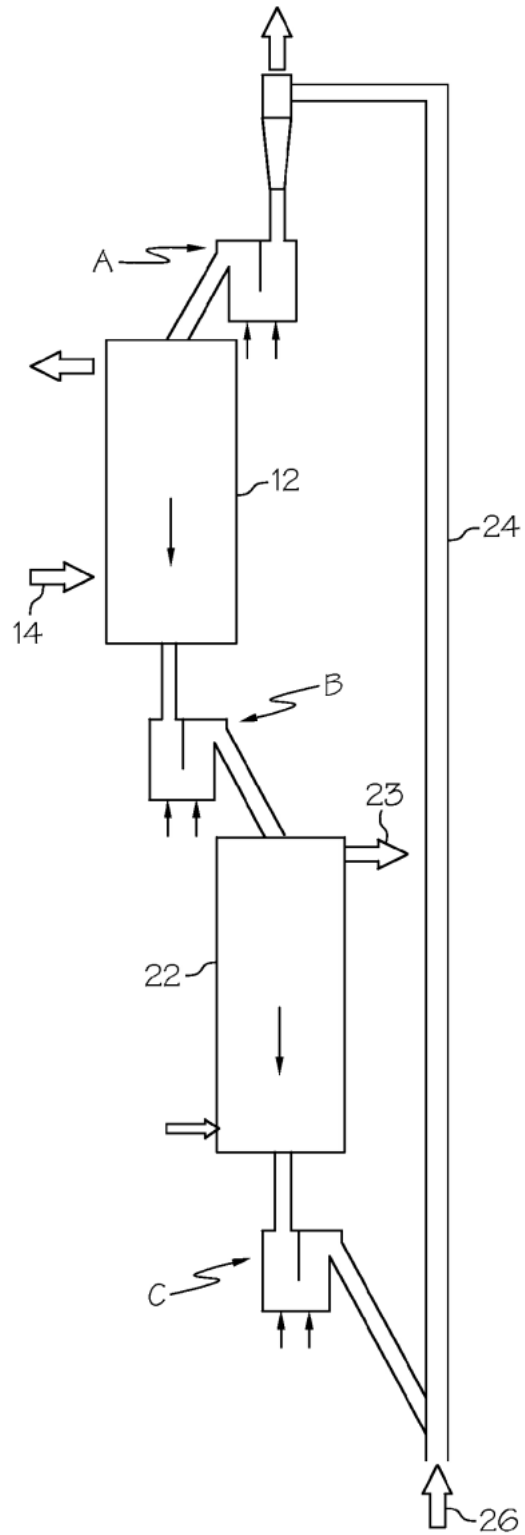


Figura 19

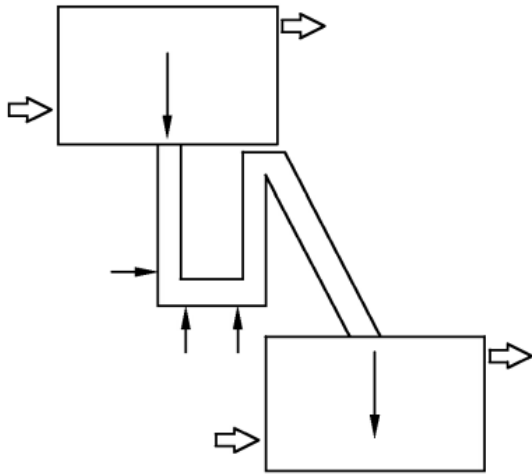


Figura 20A

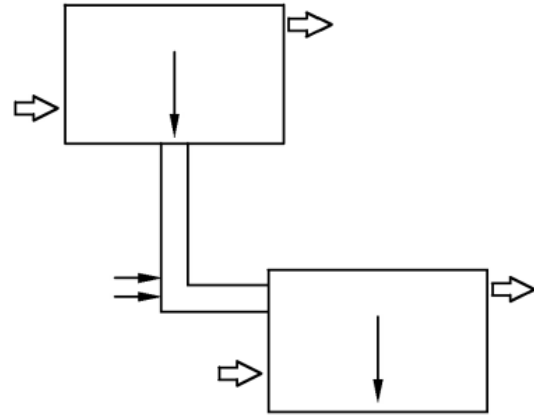


Figura 20B

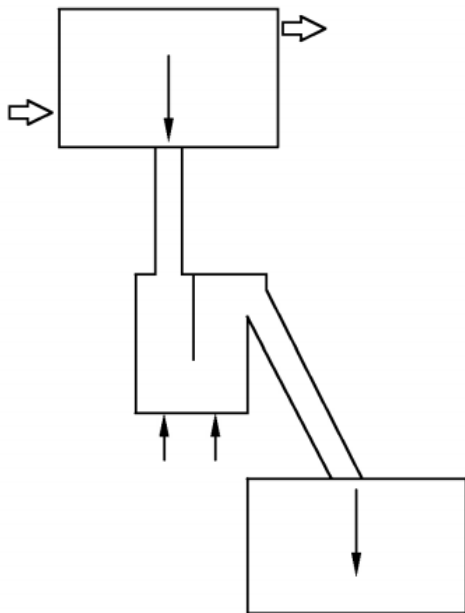


Figura 20C

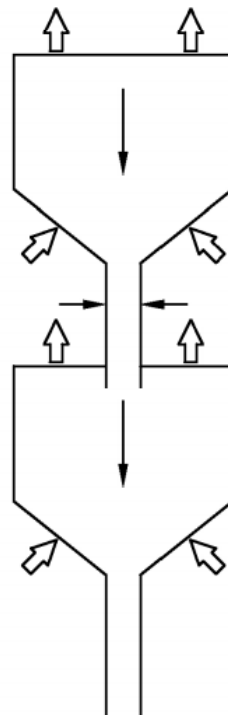


Figura 20D