

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 905**

51 Int. Cl.:

F02C 1/08	(2006.01)
F01K 3/18	(2006.01)
F02C 1/00	(2006.01)
F01K 3/00	(2006.01)
F23C 99/00	(2006.01)
F23C 10/04	(2006.01)
F23C 13/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2012 PCT/US2012/037557**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012 WO12155059**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2012 E 12782066 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 2707583**

54 Título: **Materiales portadores de oxígeno**

30 Prioridad:

11.05.2011 US 201161484982 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FAN, LIANG-SHIH;
SRIDHAR, DEEPAK y
LI, FANXING**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 746 905 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

Materiales portadores de oxígeno

5 La presente invención se refiere a materiales portadores de oxígeno, y específicamente a materiales portadores de oxígeno que se asocian con sistemas químicos en bucle.

10 Existe una necesidad constante de sistemas de generación de energía limpios y eficientes. La mayoría de los procesos comerciales que generan portadores energéticos como vapor, hidrógeno, gas de síntesis (gas natural sintético), combustibles líquidos y/o electricidad se basan en combustibles fósiles. Además, se espera que la dependencia de los combustibles fósiles continúe en el futuro previsible debido a los menores costos en comparación con las fuentes renovables. Actualmente, la conversión de combustibles carbonáceos como el carbón, el gas natural y el coque de petróleo usualmente se realiza mediante un proceso de combustión o reformado. Sin embargo, la combustión de combustibles carbonáceos, especialmente carbón, es un proceso intensivo en carbono que emite grandes cantidades de dióxido de carbono al medio ambiente. Los compuestos de azufre y nitrógeno también se generan en este proceso debido al contenido complejo en carbón.

20 Tradicionalmente, la energía química almacenada dentro del carbón se ha utilizado por combustión con O_2 , con CO_2 y H_2O como productos. Pueden llevarse a cabo reacciones similares si en lugar de oxígeno, se utiliza un material portador de oxígeno en un proceso químico en bucle. Por ejemplo, los óxidos metálicos como el Fe_2O_3 pueden actuar como materiales portadores de oxígeno adecuados. Sin embargo, a diferencia de la combustión de combustible con aire, existe una corriente de CO_2 relativamente pura lista para el secuestro producida en la combustión con portadores de óxido metálico. La forma reducida del óxido metálico después puede reaccionar con aire para liberar calor para producir electricidad o reaccionar con vapor para formar una corriente relativamente pura de hidrógeno, que después puede usarse para una variedad de propósitos.

30 Las reacciones químicas entre los óxidos metálicos y los combustibles carbonáceos, por otro lado, pueden proporcionar una mejor manera de recuperar la energía almacenada en los combustibles. Varios procesos se basan en la reacción de partículas de óxido metálico con combustibles carbonáceos para producir portadores energéticos útiles. Por ejemplo, Ishida y otros (Patente de Estados Unidos Núm. 5,447,024) describe procesos en donde las partículas de óxido de níquel se usan para convertir el gas natural a través de un proceso químico en bucle en calor, que puede usarse en una turbina. Sin embargo, la capacidad de reciclaje de los óxidos metálicos puros es pobre y constituye un impedimento para su uso en procesos comerciales e industriales. Además, esta tecnología tiene una aplicabilidad limitada, ya que solo puede convertir el gas natural, que es más costoso que otros combustibles fósiles. Otro proceso bien conocido es un proceso de vapor-hierro, en donde el gas productor derivado del carbón se hace reaccionar con partículas de óxido de hierro en un reactor de lecho fluidizado para posteriormente regenerarse con vapor para producir hidrógeno gaseoso. Sin embargo, este proceso adolece de tasas pobres de conversión de gas debido al contacto inadecuado entre los sólidos y gases que reaccionan, y es incapaz de producir una corriente rica en hidrógeno. Thomas y otros (Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 2005/0175533) describe un material portador de oxígeno que comprende: una masa activa primaria que comprende una composición que tiene un metal u óxido metálico seleccionado del grupo que consiste en Fe, Cu, Ni, Sn, Co, V, Zn, Mn, Mo y combinaciones de los mismos; 1%-85% en peso de un material de soporte primario, material de soporte primario que comprende una composición que tiene al menos un material cerámico; y 25% en masa de un promotor o catalizador que comprende un óxido de Fe, Cu, Ni, Sn, Co, V, Zn, Mo, Pt, Ru, Cr, Mn, Ca y combinaciones de los mismos.

45 Uno de los problemas con la técnica anterior en los sistemas de combustión en bucle ha sido el material portador metálico/de óxido metálico. Por ejemplo, el hierro en forma de pequeñas partículas puede degradarse y desintegrarse en el reactor. El óxido de hierro también tiene poca resistencia mecánica. Después de solo unos pocos ciclos redox, la actividad y la capacidad portadora de oxígeno del metal/óxido metálico pueden disminuir considerablemente. Reemplazar el material portador de oxígeno con metal/óxido metálico fresco adicional hace que el proceso sea más costoso.

50 A medida que aumenta la demanda de sistemas más limpios y más eficientes de conversión de combustible, surge la necesidad de sistemas mejorados y componentes de sistema en ellos, que convertirán el combustible de manera efectiva, mientras reducen los contaminantes.

55 Los conceptos de la presente descripción son generalmente aplicables a los materiales portadores de oxígeno. De acuerdo con una modalidad de la presente descripción, un material portador de oxígeno comprende una masa activa primaria, un material de soporte primario y un material de soporte secundario. El material portador de oxígeno comprende aproximadamente 20% a aproximadamente 70% en peso de la masa activa primaria, la masa activa primaria comprende una composición que tiene un metal u óxido metálico seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Mn, Sn, Ru, Rh y combinaciones de los mismos. El material portador de oxígeno comprende aproximadamente 5% a aproximadamente 70% en peso de un material de soporte primario. El material de soporte primario comprende una composición que tiene al menos un metal, óxido metálico, carburo metálico, nitrato metálico, haluro metálico o combinaciones de los mismos; al menos un material cerámico o de arcilla, o sales de los mismos; al menos un mineral natural; o combinaciones de los mismos. El material portador de oxígeno comprende aproximadamente 1% a aproximadamente 35% en masa de un material de soporte secundario. El material de soporte secundario comprende un

óxido de Mg. La composición del material de soporte primario y la composición del material de soporte secundario son diferentes.

5 De acuerdo con otra modalidad de la presente descripción, un sistema para convertir combustible puede comprender un material portador de oxígeno, un primer reactor que comprende un lecho móvil y una entrada para proporcionar combustible al primer reactor, en donde el primer reactor se configura para reducir el material portador de oxígeno con el combustible para producir un material portador de oxígeno reducido, y un segundo reactor que se comunica con el primer reactor y una fuente de oxígeno, en donde el segundo reactor se configura para regenerar el material portador de oxígeno mediante la oxidación del material portador de oxígeno.

10 De acuerdo con otra modalidad de la presente descripción, un método para sintetizar un material portador de oxígeno puede incluir formar una matriz que comprende una masa activa primaria, un soporte primario y un soporte secundario; secar la matriz; y formar la matriz en partículas del material portador de oxígeno.

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

20 La Figura 1 es una ilustración esquemática de un sistema para convertir combustible de acuerdo con una o más modalidades de la presente invención;

La Figura 2 es una ilustración esquemática de otro sistema para convertir combustible de acuerdo con una o más modalidades de la presente invención;

La Figura 3 es un gráfico que muestra la reactividad mejorada de los materiales portadores de oxígeno de acuerdo con una o más modalidades de la presente invención;

25 La Figura 4 es un gráfico que muestra el porcentaje de cambio de peso sobre 100 ciclos redox de materiales portadores de oxígeno de acuerdo con una o más modalidades de la presente invención;

La Figura 5 es un gráfico que muestra la capacidad transportadora de oxígeno de los materiales portadores de oxígeno que comprenden cenizas de acuerdo con una o más modalidades de la presente invención; y

30 La Figura 6 es un gráfico que muestra la capacidad de transporte de oxígeno de los materiales portadores de oxígeno que comprende un promotor de acuerdo con una o más modalidades de la presente invención.

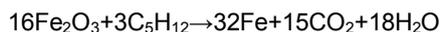
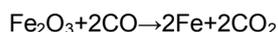
35 Generalmente, la presente descripción se dirige a materiales portadores de oxígeno para su uso en sistemas para convertir combustible mediante reacciones redox de partículas de material portador de oxígeno. En algunas modalidades, un sistema de reactores puede utilizar un proceso químico en bucle en donde los combustibles carbonáceos pueden convertirse en calor, energía, productos químicos, combustibles líquidos y/o hidrógeno (H_2). En el proceso de conversión de combustibles carbonáceos, los materiales portadores de oxígeno dentro del sistema, tal como las partículas portadoras de oxígeno, pueden experimentar ciclos de reducción/oxidación. Los combustibles carbonáceos pueden reducir los materiales portadores de oxígeno en un reactor de reducción. Los materiales portadores de oxígeno reducidos pueden oxidarse por vapor y/o aire en uno o más reactores separados. En algunas modalidades, pueden preferirse los óxidos de hierro como al menos uno de los componentes en los materiales portadores de oxígeno en el sistema químico en bucle. En algunas modalidades, los óxidos de cobre, cobalto y manganeso pueden utilizarse además en el sistema.

45 Si bien en la presente descripción se describen varios sistemas para convertir combustible en los que pueden utilizarse materiales portadores de oxígeno, debe entenderse que los materiales portadores de oxígeno descritos en la presente descripción pueden usarse en una amplia variedad de sistemas de conversión de combustible, como los descritos en la presente descripción así como otros también. Debe entenderse además que los materiales portadores de oxígeno descritos en la presente descripción pueden usarse en cualquier sistema que pueda utilizar un material portador de oxígeno. Debe entenderse además que, si bien se describen en la presente descripción varios sistemas de conversión de combustible que utilizan un material portador de oxígeno que contiene hierro, el material portador de oxígeno no necesita contener hierro, y los mecanismos de reacción descritos en la presente descripción en el contexto de un material portador de oxígeno que contiene hierro pueden ser ilustrativo para describir los estados de oxidación de los materiales portadores de oxígeno que no contienen hierro durante todo el proceso de conversión de combustible.

55 Ahora en referencia a la Figura 1, las modalidades de los sistemas descritos en la presente descripción pueden dirigirse a una configuración específica en donde puede producirse calor y/o energía a partir de combustibles sólidos carbonáceos. En tal sistema de conversión de combustible 10, puede usarse un reactor de reducción 100 para convertir los combustibles carbonáceos de una corriente de entrada 110 en gas rico en CO_2/H_2O en una corriente de salida 120 mediante el uso de materiales portadores de oxígeno. Los materiales portadores de oxígeno que entran al reactor de reducción 100 desde el recipiente de almacenamiento de sólidos 700 a través de los medios de conexión 750 pueden contener óxidos de hierro con un estado de valencia de hierro de 3+. Después de las reacciones que tienen lugar en el reactor de reducción 100, el metal tal como Fe en el material portador de oxígeno puede reducirse a un estado de valencia promedio entre aproximadamente 0 y 3+.

65 Los materiales portadores de oxígeno pueden alimentarse al reactor a través de cualquier dispositivo/mecanismo de suministro de sólidos adecuado. Estos dispositivos de suministro de sólidos pueden incluir pero sin limitarse a, dispositivos neumáticos, transportadores, tolvas con esclusa o similares.

El reactor de reducción 100 generalmente puede recibir un combustible, que se utiliza para reducir al menos un óxido metálico del material portador de oxígeno para producir un metal reducido o un óxido metálico reducido. Como se define en la presente descripción, "combustible" puede incluir: una composición carbonácea sólida tal como carbón, alquitranes, esquistos bituminosos, arenas bituminosas, arena alquitranada, biomasa, cera, coque, etc. una composición carbonácea líquida tal como gasolina, lubricante, petróleo, diésel, combustible para aviones, etanol, etc; y una composición gaseosa tal como gas natural sintético, monóxido de carbono, hidrógeno, metano, gases de hidrocarburos gaseosos (C1-C6), vapores de hidrocarburos, etc. Por ejemplo, y no a modo de limitación, la siguiente ecuación ilustra las posibles reacciones de reducción:



En este ejemplo, el óxido metálico del material portador de oxígeno, Fe_2O_3 , se reduce por un combustible, por ejemplo, CO, para producir un óxido metálico reducido, Fe. Aunque el Fe puede ser la composición reducida predominante producida en la reacción de reducción del reactor de reducción 100, el FeO u otros óxidos metálicos reducidos con un estado de oxidación superior se contemplan además en la presente descripción.

El reactor de reducción 100 puede configurarse como un reactor de lecho móvil, una serie de reactores de lecho fluidizado, un horno giratorio, un reactor de lecho fijo, combinaciones de los mismos u otros conocidos por un experto en la técnica. Típicamente, el reactor de reducción 100 puede funcionar a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 1200 °C y una presión en el intervalo de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 150 atm; sin embargo, las temperaturas y presiones fuera de estos intervalos pueden ser deseables en dependencia del mecanismo de reacción y los componentes del mecanismo de reacción.

El gas rico en CO_2/H_2 de la corriente de salida 120 puede separarse adicionalmente por un condensador 126 para producir una corriente gaseosa 122 rica en CO_2 y una corriente 124 rica en H_2O . La corriente gaseosa 122 rica en CO_2 puede comprimirse adicionalmente para su secuestro. El reactor de reducción 100 puede estar especialmente diseñado para la manipulación de sólidos y/o gases, que se discuten en la presente descripción. En algunas modalidades, el reactor de reducción 100 puede configurarse como un reactor de lecho móvil empaquetado. En otra modalidad, el reactor de reducción puede configurarse como una serie de reactores de lecho fluidizado interconectados, en donde el material portador de oxígeno puede fluir en contracorriente con respecto a una especie gaseosa.

Todavía en referencia a la Figura 1, los materiales portadores de oxígeno reducido que salen del reactor de reducción 100 pueden fluir a través de una corriente de entrada del reactor de combustión 400 y pueden transferirse a un reactor de combustión 300. El material portador de oxígeno reducido en la corriente de entrada del reactor de combustión 400 puede moverse a través de un cierre no mecánico para gases y/o un dispositivo de control de velocidad de flujo de sólidos no mecánico.

Para regenerar el óxido metálico de los materiales portadores de oxígeno, el sistema 10 puede utilizar un reactor de combustión 300, que se configura para oxidar el óxido metálico reducido. El material portador de oxígeno puede entrar en el reactor de combustión 300 y puede fluidificarse con aire u otro gas oxidante de una corriente de entrada 310. El hierro en el material portador de oxígeno puede reoxidarse por el aire en el reactor de combustión 300 a un estado de valencia promedio de aproximadamente 3+. El reactor de combustión 300 puede liberar calor durante la oxidación de partículas del material portador de oxígeno. Tal calor puede extraerse para generar vapor y/o energía. En algunas modalidades, el reactor de combustión 300 puede comprender una línea o tubo lleno de aire usado para oxidar el óxido metálico. Alternativamente, el reactor de combustión 300 puede ser una unidad de recuperación de calor tal como un recipiente de reacción u otro tanque de reacción.

La siguiente ecuación enumera un posible mecanismo para la oxidación en el reactor de combustión 300:



Después de la reacción de oxidación en el reactor de combustión 300, los materiales oxidados portadores de oxígeno pueden transferirse a un dispositivo de separación de gas-sólido 500. El dispositivo de separación de gas-sólido 500 puede separar gas y partículas finas en una corriente de salida 510 de los sólidos del material portador de oxígeno a granel en una corriente de salida 520. El material portador de oxígeno puede transportarse desde el reactor de combustión 300 al dispositivo de separación gas-sólido 500 a través del sistema de transporte de sólidos 350, tal como por ejemplo un tubo ascendente. En una modalidad, el material que portador de oxígeno puede oxidarse a Fe_2O_3 en el sistema de transporte de sólidos 350.

Los sólidos del material portador de oxígeno a granel que se descargan del dispositivo de separación de gas-sólido 500 pueden moverse a través de un dispositivo de separación de sólidos 600, a través de los medios de conexión 710, y a un recipiente de almacenamiento de sólidos 700 donde prácticamente no se lleva a cabo ninguna reacción. En el dispositivo de separación de sólidos 600, los materiales portadores de oxígeno pueden separarse de otros sólidos, que fluyen fuera

del sistema a través de una salida 610. Los sólidos del material portador de oxígeno que se descargan del recipiente de almacenamiento de sólidos 700 pueden pasar a través de un medio de conexión 750 que puede incluir otro dispositivo de sellado a los gases no mecánico y finalmente regresar al reactor de reducción 100 para completar un bucle de circulación global de sólidos.

En algunas modalidades, las partículas de material portador de oxígeno pueden experimentar numerosos ciclos de regeneración, por ejemplo, 10 o más ciclos de regeneración, e incluso más de 100 ciclos de regeneración, sin perder sustancialmente la funcionalidad. Este sistema puede usarse con sistemas existentes que implican un cambio de diseño mínimo.

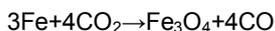
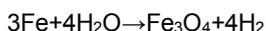
En referencia ahora a la Figura 2, en otra modalidad, pueden producirse H₂ y/o calor/energía a partir de combustibles carbonáceos sólidos mediante un sistema de conversión de combustible 20 similar al sistema 10 descrito en la Figura 1, pero que además comprende un reactor de oxidación 200. La configuración del reactor de reducción 100 y otros componentes del sistema en esta modalidad sigue una configuración similar a la modalidad anterior mostrada en la Figura 1. El sistema de la Figura 2 puede convertir combustibles carbonáceos de la corriente de entrada del reactor de reducción 110 en una corriente gaseosa 120 rica en CO₂/H₂O mediante el uso de los materiales portadores de oxígeno que contienen óxido de hierro con un estado de valencia de aproximadamente 3+. En el reactor de reducción 100, el hierro en el material portador de oxígeno puede reducirse a un estado de valencia promedio entre aproximadamente 0 y 2+ para la producción de H₂. Debe entenderse que el funcionamiento y la configuración del sistema 20 que comprende un reactor de oxidación 200 (un sistema de tres reactores) es similar al funcionamiento del sistema 10 que no comprende un reactor de oxidación (un sistema de dos reactores), y números de referencia similares en las Figuras 1 y 2 corresponden a partes similares del sistema.

Similar al sistema de la Figura 1, el gas rico en CO₂/H₂ en la corriente de salida 120 del sistema de la Figura 2 puede separarse adicionalmente por un condensador 126 para producir una corriente gaseosa 122 rica en CO₂ y una corriente 124 rica en H₂O. La corriente gaseosa 122 rica en CO₂ puede comprimirse adicionalmente para su secuestro. El reactor de reducción 100 puede estar especialmente diseñado para la manipulación de sólidos y/o gases, que se discuten en la presente descripción. En algunas modalidades, el reactor de reducción 100 puede funcionar como un reactor de lecho móvil empaquetado. En otra modalidad, el reactor de reducción puede funcionar como una serie de reactores de lecho fluidizado interconectados, en donde el material portador de oxígeno puede fluir en contracorriente con respecto a una especie gaseosa.

El material portador de oxígeno reducido que sale del reactor de reducción 100 puede transferirse a un reactor de oxidación 200, a través de un medio de conexión 160, que puede incluir un dispositivo de sellado no mecánico a los gases 160. Los materiales portadores de oxígeno reducidos pueden reoxidarse con vapor de una corriente de entrada 210. El reactor de oxidación 200 puede tener una corriente de salida 220 rica en H₂ y vapor. El vapor excesivo/no convertido en la corriente de salida 220 puede separarse del H₂ en la corriente 220 con un condensador 226. Pueden generarse una corriente gaseosa 222 rica en H₂ y una corriente 224 rica en H₂O. La corriente de entrada de vapor 210 del reactor de oxidación 200 puede provenir de vapor condensado reciclado en el sistema 20 de una corriente de salida 124 del reactor de reducción 100.

En una modalidad, una porción del combustible carbonáceo sólido en el reactor de reducción 100 puede introducirse intencionalmente o no al reactor de oxidación 200, lo que puede resultar en un gas que contiene H₂, CO y CO₂ en una corriente de salida 220. Tal corriente gaseosa 220 puede usarse directamente como gas sintético (gas natural sintético) o separarse en varias corrientes de productos puros. En el reactor de oxidación 200, los materiales portadores de oxígeno reducido pueden reoxidarse parcialmente a un estado de valencia promedio para hierro que está entre 0 y 3+. En algunas modalidades, el reactor de reducción 100 se configura para operar en un modo de lecho móvil empaquetado o como una serie de reactores de lecho fluidizado interconectados, en los que el material portador de oxígeno puede fluir en contracorriente con respecto a las especies gaseosas.

El reactor de oxidación 200, que puede comprender el mismo tipo de reactor o un tipo de reactor diferente que el reactor de reducción 100, puede configurarse para oxidar el metal reducido o el óxido metálico reducido para producir un intermediario del óxido metálico. Como se usa en la presente descripción, "intermediario del óxido metálico" se refiere a un óxido metálico que tiene un estado de oxidación más alto que el metal reducido o que el óxido metálico, y un estado de oxidación más bajo que el óxido metálico del material portador de oxígeno. Por ejemplo, y no a modo de limitación, la siguiente ecuación ilustra las posibles reacciones de oxidación en el reactor de oxidación 200:



En este ejemplo, la oxidación en el reactor de oxidación mediante el uso de vapor puede producir una mezcla resultante que incluye productos intermedios de óxido metálico que comprenden predominantemente Fe₃O₄. Fe₂O₃ y FeO también pueden estar presentes. Además, aunque el H₂O, específicamente vapor, es el oxidante en este ejemplo, se contemplan numerosos otros oxidantes, por ejemplo, CO, O₂, aire y otras composiciones oxidantes.

El reactor de oxidación 200 puede configurarse como un reactor de lecho móvil, una serie de reactores de lecho fluidizado, un horno giratorio, un reactor de lecho fijo, combinaciones de los mismos u otros conocidos por un experto en la técnica. Típicamente, el reactor de oxidación 200 puede funcionar a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 1200 °C y una presión en el intervalo de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 150 atm; sin embargo, un experto en la técnica podría darse cuenta de que las temperaturas y presiones fuera de estos intervalos pueden ser deseables en dependencia del mecanismo de reacción y los componentes del mecanismo de reacción.

El reactor de oxidación 200 puede comprender además un lecho móvil con un patrón de contacto de contracorriente de gas y sólidos. Puede introducirse vapor en la parte inferior del reactor y puede oxidar las partículas que contienen Fe reducido a medida que las partículas se mueven hacia abajo dentro del reactor de oxidación 200. En esta modalidad, el producto formado puede ser hidrógeno, que posteriormente se descarga desde la parte superior del reactor de oxidación 200. Se demostrará en modalidades adicionales que productos tales como CO y gas natural sintético son posibles además del hidrógeno. Aunque la formación de Fe_2O_3 es posible en el reactor de oxidación 200, el producto sólido de este reactor puede ser principalmente el intermediario de óxido metálico, Fe_3O_4 . La cantidad de Fe_2O_3 producido en el reactor de oxidación 200 depende del oxidante usado, así como de la cantidad de oxidante alimentado al reactor de oxidación 200. El vapor presente en el producto de hidrógeno del reactor de oxidación 200 puede condensarse después para proporcionar una corriente rica en hidrógeno. Al menos parte de esta corriente rica en hidrógeno puede reciclarse nuevamente al reactor de reducción 100. Además de utilizar el mismo tipo de reactor que el reactor de reducción 100, el reactor de oxidación 200 puede funcionar de manera similar a una temperatura entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 1200 °C y una presión de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 150 atm.

Todavía con referencia a la Figura 2, los materiales portadores de oxígeno reoxidados que salen del reactor de oxidación 200 pueden fluir a través de una corriente de entrada del reactor de combustión 400 y pueden transferirse a un reactor de combustión 300. El material portador de oxígeno reducido en la corriente de entrada del reactor de combustión 400 puede moverse a través de un cierre no mecánico para gases y/o un dispositivo de control de velocidad de flujo de sólidos no mecánico.

El material portador de oxígeno puede entrar en el reactor de combustión 300 y puede fluidificarse con aire u otro gas oxidante de una corriente de entrada 310. El hierro en el material portador de oxígeno puede reoxidarse por el aire en el reactor de combustión 300 a un estado de valencia promedio de aproximadamente 3+. El reactor de combustión 300 puede liberar calor durante la oxidación de partículas del material portador de oxígeno. Dicho calor puede extraerse para generar vapor y/o energía o usarse para compensar los requisitos de calor del proceso.

Seguido de las reacciones de oxidación en el reactor de combustión 300, los materiales portadores de oxígeno oxidados pueden transferirse de la misma manera que la modalidad anterior en la Figura 1, tal como a través de un sistema de transporte de sólidos 350 tal como un tubo ascendente, a un dispositivo de separación gas-sólido 500, a un dispositivo de separación de sólidos 600, y al recipiente de almacenamiento de sólidos 700.

Los reactores de los sistemas descritos en la presente descripción pueden construirse con diversos materiales duraderos adecuados para soportar temperaturas de hasta al menos 1200 °C. Los reactores pueden comprender acero al carbono con una capa de refractario en el interior para minimizar la pérdida de calor. Esta construcción permite además que la temperatura de la superficie del reactor sea bastante baja, lo que mejora de esta manera la resistencia a la fluencia del acero al carbono. Pueden emplearse además otras aleaciones adecuadas para los entornos existentes en varios reactores, especialmente si se usan como componentes internos configurados para ayudar en el flujo de sólidos o para mejorar la transferencia de calor dentro de una modalidad de lecho móvil. Las interconexiones para los diversos reactores pueden ser de diseño de tolva con esclusa o diseño con válvula giratoria/de estrella para proporcionar un buen cierre. Sin embargo, pueden usarse otras interconexiones.

Pueden usarse varios mecanismos para el transporte de sólidos en los numerosos sistemas descritos en la presente descripción. Por ejemplo, en algunas modalidades, los sistemas de transporte de sólidos descritos en la presente descripción pueden ser sistemas de transporte que usan un transportador neumático accionado por aire, cintas transportadoras, elevadores, tornillos transportadores, reactores de lechos móviles y de lecho fluidizado. La corriente de aire empobrecida resultante puede separarse de las partículas y recuperarse su contenido de calor de alto grado para la producción de vapor. Después de la regeneración, la partícula de material portador de oxígeno puede no degradarse sustancialmente y puede mantener la funcionalidad y actividad de la partícula completa.

Puede desearse la integración de calor y la recuperación de calor dentro del sistema y todos los componentes del sistema. La integración de calor en el sistema se centra específicamente en generar el vapor para los requisitos de vapor del reactor de oxidación 200. Este vapor puede generarse mediante el uso del calor de alto grado disponible en el hidrógeno, CO_2 y corrientes de aire agotadas que salen de los diversos reactores del sistema 100,200,300, respectivamente. En una modalidad de los procesos descritos en la presente descripción, puede generarse oxígeno sustancialmente puro, en el que se puede utilizar parte del hidrógeno. El tiempo de residencia en cada reactor depende del tamaño y la composición de las partículas individuales de material portador de oxígeno. Por ejemplo, el tiempo de residencia para un reactor que comprende óxidos metálicos basados en Fe puede variar de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 20 horas.

En algunas modalidades, elementos adicionales no deseados pueden estar presentes en el sistema. No se espera que los elementos en trazas como Hg, As, Se reaccionen con Fe_2O_3 a las altas temperaturas del proceso. Como resultado, se espera que estén presentes en la corriente de CO_2 producida. Si el CO_2 debe usarse como producto comercializable, estos elementos en trazas pueden eliminarse de la corriente. En la presente descripción se contemplan varias unidades de limpieza, tales como unidades de eliminación de mercurio. Se deberán ejercer opciones similares en caso de que la corriente de CO_2 se deja salir a la atmósfera, en dependencia de las reglas y regulaciones existentes en ese momento. Si se decide secuestrar al CO_2 para el almacenamiento benigno a largo plazo, por ejemplo, en una formación geológica profunda, puede que no sea necesario eliminar estos elementos no deseados. Por otra parte, el CO_2 puede secuestrarse mediante secuestro de minerales, lo que puede ser más deseable que el almacenamiento geológico, porque puede ser más seguro y manejable.

Además, el azufre puede constituir un elemento no deseado, que debe tenerse en cuenta en el sistema. En una modalidad de conversión de combustible sólido, se espera que el azufre, que está presente en el carbón, reaccione con Fe_2O_3 y forme FeS . Algo de FeS puede liberar SO_2 en el reactor de combustión 300. Esto se liberará en la reacción con vapor en el reactor de oxidación 300 como H_2S y contaminará la corriente de hidrógeno. Durante la condensación de agua a partir de este vapor, la mayor parte de este H_2S se condensará. El H_2S restante puede eliminarse mediante el uso de técnicas convencionales como el lavado de aminas o la eliminación a alta temperatura mediante el uso de un sorbente a base de Zn, Fe o Cu. Otro método para eliminar el azufre puede incluir la introducción de sorbentes, por ejemplo, CaO , MgO , etc. Además, pueden introducirse sorbentes en el reactor de reducción 100 para eliminar el azufre y evitar su asociación con el Fe. Los sorbentes pueden eliminarse del sistema mediante el uso de un dispositivo de separación de cenizas.

Aunque algunas modalidades del presente sistema se dirigen a producir hidrógeno, puede ser deseable para un tratamiento adicional producir hidrógeno de pureza ultra alta. Como sería familiar para un experto en la técnica, algo de carbono o sus derivados pueden pasar del reactor de reducción 100 al reactor de oxidación 200 y contaminar la corriente de hidrógeno. En dependencia de la pureza requerida del hidrógeno, puede desearse usar una unidad de adsorción por oscilación de presión (PSA) para que el hidrógeno alcance purezas ultra altas. El gas de descarga de la unidad PSA puede comprender el valor como combustible y puede reciclarse en el reactor de reducción 100 junto con carbón, en modalidades de conversión de combustible sólido, para mejorar la eficiencia de la producción de hidrógeno en el sistema.

Se describen más detalles con respecto al funcionamiento de los sistemas de conversión de combustible en Thomas (Patente de Estados Unidos núm. 7,767,191), Fan (PCT/US10/48125), Fan (WO 2010/037011) y Fan (WO 2007/082089).

El material portador de oxígeno para su uso en un sistema químico en bucle puede comprender una armazón cerámica. La armazón cerámica puede comprender una masa activa primaria y un material de soporte. El material de soporte puede comprender un material de soporte primario. En algunas modalidades, el material de soporte puede comprender además un material de soporte secundario. Sin estar limitado por la teoría, se cree que el material de soporte mejora la longevidad del material portador de oxígeno al proporcionar reactividad estable y mayor resistencia. En una modalidad, el material portador de oxígeno contiene entre aproximadamente 10% y aproximadamente 100% en peso de la armazón cerámica. En otra modalidad, el material portador de oxígeno contiene entre aproximadamente 40% y aproximadamente 100% en peso de la armazón cerámica. En otra modalidad, el material portador de oxígeno contiene aproximadamente un 100% de armazón cerámica, en donde el material portador de oxígeno no contiene sustancialmente ningún material que no sea la armazón cerámica.

En un sistema de conversión de combustible, tal como los representados en las Figuras 1 y 2, la masa activa puede servir para donar oxígeno al combustible para su conversión. Puede aceptar además el oxígeno del aire/vapor para reponer el oxígeno perdido. En una modalidad, la masa activa primaria puede comprender un metal u óxido metálico de Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Mn, Sn, Ru, Rh, o una combinación de los mismos. En otra modalidad, la masa activa primaria puede comprender un metal u óxido metálico de Fe, Cu, Ni, Mn, o combinaciones de los mismos. En otra modalidad más, la masa activa primaria puede comprender un metal u óxido metálico de Fe, Cu, o combinaciones de los mismos. En una modalidad, el material portador de oxígeno contiene entre aproximadamente 20% y aproximadamente 70% en masa del material de masa activa. En una modalidad más, el material portador de oxígeno contiene entre aproximadamente 30% y aproximadamente 65% en masa del material de masa activa.

En una modalidad, el material portador de oxígeno puede comprender un material de soporte primario. Sin estar limitado por la teoría, se cree que en la armazón cerámica, la parte de soporte del material portador de oxígeno, sirve para proporcionar resistencia a la partícula y puede ayudar a retener la reactividad del material portador de oxígeno. En una modalidad, el material de soporte primario puede comprender un metal, óxido metálico, carburos metálicos, nitratos metálicos o haluros metálicos de Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Th. En otra modalidad, el material de soporte primario puede comprender un material cerámico o de arcilla tal como, pero sin limitarse a, aluminatos, silicatos de aluminio, filosilicatos de aluminio, silicatos, tierra de diatomeas, sepiolita, caolín, bentonita y combinaciones de los mismos. En otra modalidad más, el material de soporte primario puede comprender una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un material cerámico o de arcilla. En otra modalidad más, el material de soporte primario puede comprender un mineral natural, tal como, pero sin limitarse a, hematita, illmenita o wustita. En una modalidad, el material portador de oxígeno contiene entre aproximadamente 5% y aproximadamente 70% en masa del material de soporte primario. En una modalidad, el material portador de oxígeno contiene entre aproximadamente 30% y aproximadamente 60% en masa del material de soporte primario.

En una modalidad, el material portador de oxígeno puede comprender un material de soporte secundario además de un material de soporte primario. Sin estar limitado por la teoría, se cree que la adición del material de soporte secundario en la armazón cerámica posibilita reactividad y resistencia mejores del material portador de oxígeno. En una modalidad, el material portador de oxígeno contiene entre aproximadamente 1% y aproximadamente 35% del material de soporte secundario. En una modalidad, el material de soporte secundario puede comprender un metal, óxido metálico, carburos metálicos, nitratos metálicos o haluros metálicos de Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Th. En otra modalidad, el material de soporte secundario puede comprender un material cerámico o de arcilla tal como, pero sin limitarse a, aluminatos, silicatos de aluminio, filosilicatos de aluminio, silicatos, tierra de diatomeas, sepiolita, caolín, bentonita y combinaciones de los mismos. En otra modalidad más, el material de soporte secundario puede comprender una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un material cerámico o de arcilla. En otra modalidad más, el material de soporte secundario puede comprender un mineral de origen natural, tal como, pero sin limitarse a, hematita, illmenita o wustita.

Los materiales portadores de oxígeno descritos en la presente descripción pueden mostrar mejores reactividad, capacidad de reciclaje y resistencia. A modo de comparación, algunas modalidades de materiales portadores de oxígeno descritos en la presente descripción se comparan con un material portador de oxígeno de "caso base" que comprende 60% en peso de Fe₂O₃ y 40% en peso de TiO₂ (sin un soporte secundario). La Figura 3 muestra la reactividad de reducción mejorada, basada en el porcentaje de reducción, de portadores de oxígeno con soporte secundario que contienen 50% en peso de Fe₂O₃, 25% en peso de material de soporte primario y 25% en peso de material de soporte secundario en comparación con el material de caso base portador de oxígeno. Los datos de la Figura 3 se produjeron a partir de un experimento en donde el gas reductor fue 100 ml/min de H₂ que se puso en contacto con el material portador de oxígeno a aproximadamente 900 °C en condiciones atmosféricas.

En una modalidad, el material portador de oxígeno que comprende un soporte secundario se vuelve mecánicamente más fuerte cuando se expone aproximadamente a 10 ciclos redox. La resistencia mecánica se mide mediante el uso de un proceso similar al método de prueba estándar ASTM D4179 para la resistencia al aplastamiento de granulado único de catalizadores formados y portadores de catalizador. Los gránulos portadores de oxígeno se colocan entre la superficie de trituración y se usa un medidor de fuerza para medir la fuerza requerida para triturar la muestra. El oxígeno con soporte secundario que mostró una mejor reactividad de reducción mostró además una mayor resistencia, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Candidato portador de oxígeno	Resistencia del portador fresco	Resistencia después de 10 ciclos	Cambio en la resistencia
	(N)	(N)	(%)
Caso base	63.64	58.04	-8.8
50% en peso de Fe ₂ O ₃ . 25% en peso de TiO ₂ . 25% en peso de SiO ₂	68.28	126.8	85.71
50% en peso de Fe ₂ O ₃ . 25% en peso de TiO ₂ . 25% en peso de MgO	51.4	116.66	126.96
50% en peso de Fe ₂ O ₃ . 25% en peso de Al ₂ O ₃ . 25% en peso de MgO	33.28	76.66	130.35

La Figura 4 muestra el porcentaje de cambio de peso de un material portador de oxígeno con soporte secundario durante 100 ciclos redox, correspondiente a la reactividad del material portador de oxígeno en un ciclo redox. En una modalidad, el material portador de oxígeno de la Figura 4 comprende 50% en peso de Fe₂O₃, 40% en peso de TiO₂ y 10% en peso de MgO y no pierde más de aproximadamente 5% de su capacidad de carga cuando se expone a aproximadamente 100 ciclos redox. En una modalidad, la estabilidad física de un material portador de oxígeno con soporte secundario mejora durante los ciclos redox en comparación con un material portador de oxígeno sin soporte secundario. Por ejemplo, un material portador de oxígeno que comprende 50% en peso de Fe₂O₃, 40% en peso de TiO₂ y 10% en peso de MgO mejoró su resistencia en aproximadamente 65% respecto al material portador de oxígeno del caso base durante 50 ciclos redox, y mejoró aproximadamente 58% en los 100 ciclos redox.

Sin estar limitado por la teoría, se cree que la estabilidad física mejorada de los portadores de oxígeno con soporte secundario puede asociarse con el control de expansión de volumen. El rendimiento redox de los portadores de oxígeno puede resultar en la migración de la fase metálica activa. La reducción del óxido de hierro puede causar un cambio en la

5 densidad en el material portador de oxígeno y la migración de oxígeno puede controlarse por la difusión hacia fuera de iones de hierro. Por lo tanto, el centro de grano de hierro más denso se desplaza de su ubicación original. La oxidación hace que el volumen aumente debido a la adición de masa. Este movimiento continuo hacia afuera del grano da como resultado la expansión del volumen. La expansión del volumen puede hacer que el material portador de oxígeno se debilite. La adición del soporte primario puede ayudar a dispersar la fase metálica activa y puede evitar la aglomeración de la fase de hierro y la desactivación. Sin embargo, no se puede evitar la expansión del volumen. El material de soporte secundario puede servir para reducir la velocidad de expansión de volumen mediante formación de estabilizadores de fase sólida que evitan la migración de hierro a la superficie.

10 En una modalidad, además de la armazón cerámica, el material portador de oxígeno puede comprender un material aglutinante. La adición de un material aglutinante puede aumentar la resistencia del material portador de oxígeno sin una pérdida sustancial de reactividad. Se puede usar un material de cerámica/arcilla como material aglutinante. El material aglutinante puede ayudar a aumentar la resistencia de la partícula y puede ser inerte en condiciones reactivas. En una 15 modalidad, el material portador de oxígeno contiene entre aproximadamente 0.05% en peso y aproximadamente 20% en peso en masa del material aglutinante. Puede usarse una sal de metal alcalino o alcalinotérreo como material aglutinante para mejorar la integridad física de un óxido metálico en la armazón cerámica. En una modalidad, el material de unión puede incluir bentonita, silicato de sodio, silicato de potasio, sepiolita, caolín o una combinación de los mismos.

20 En una modalidad, el material portador de oxígeno puede comprender ceniza. La ceniza puede derivarse del uso de carbón para mantener o mejorar la reactividad en múltiples ciclos. La presencia de cenizas en algunos sistemas de conversión de combustible puede ser inevitable debido a la introducción directa de carbón/biomasa en el sistema del reactor. Las cenizas se eliminan del sistema junto con los finos del material portador de oxígeno. La ceniza puede usarse en el material portador de oxígeno como un material inerte. La ceniza puede comprender entre aproximadamente 0% y 25 25 aproximadamente 25% de la masa del material portador de oxígeno. La mezcla heterogénea de material portador de oxígeno que contiene la armazón cerámica y las cenizas pueden prepararse a través de una de las siguientes técnicas de síntesis: mezcla mecánica, mezcla en suspensión, impregnación, sol-gel, coprecipitación, combustión en solución. La presencia de cenizas no indicó ningún efecto perjudicial sustancial sobre la reactividad y la capacidad de reciclaje de las partículas. Se encontró que un material portador de oxígeno que comprende el caso base de 60% en peso de Fe_2O_3 y 40% en peso de TiO_2 y que contiene cantidades variables de cenizas es reactivo y reciclable, como se muestra en la 30 Figura 5.

Los nuevos materiales portadores de oxígeno descritos en esta descripción de la invención son capaces de mantener una capacidad de donación de oxígeno estable en un intervalo de temperatura de 600 °C a 1250 °C. En una modalidad preferida, el material portador de oxígeno se somete a ciclos de reducción y oxidación entre temperaturas que varían de 35 700 °C a 1250 °C. En una modalidad más preferida, la capacidad de portar oxígeno se utiliza en el intervalo de temperatura de 750 °C a 1050 °C.

40 En una modalidad, en la armazón cerámica, el uso de múltiples óxidos metálicos como la masa activa primaria. La incorporación de múltiples óxidos metálicos como la masa activa primaria puede traer beneficios únicos en aplicaciones químicas en bucle. Dos o más cationes metálicos primarios y/o de soporte y aniones de oxígeno pueden formar perovskita ($\text{ABO}_{3-\delta}$) tipo de estructura para lograr una buena conductividad de aniones de oxígeno y/o una buena estabilidad estructural. Los cationes metálicos preferidos del sitio A incluyen los cationes de los metales Ca, Mg, Sr, Ba, Lantano y 45 combinaciones de los mismos, los cationes metálicos preferidos del sitio B incluyen los cationes de Ti, Al, Fe, Si, Mn, Co y combinaciones de los mismos. En una modalidad, el hierro se usa como el metal del sitio B y la relación molar entre el hierro y el metal del sitio B total varía entre aproximadamente 0.1 y aproximadamente 1. En otra modalidad, el material de perovskita mencionado anteriormente se combina con óxidos metálicos y/o soportes primarios simples para lograr una mezcla heterogénea de óxido metálico a través de una de las siguientes técnicas de síntesis: mezcla mecánica, mezcla en suspensión, impregnación, sol-gel, coprecipitación, combustión en solución. La mezcla heterogénea de perovskita, 50 óxido de metal primario y/o soporte puede aprovechar la alta conductividad del oxígeno de la perovskita, la capacidad de oxígeno del óxido metálico primario y la estabilidad estructural y térmica del soporte.

55 En otra modalidad, dos o más cationes metálicos primarios y/o de soporte y aniones de oxígeno forman espinela o espinela inversa ($\text{AB}_2\text{O}_{4-\delta}$) tipo de estructura para lograr una buena estabilidad estructural y buena reactividad. Los cationes preferidos del sitio A incluyen los cationes de los metales Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Ni, Co, Cr, Ba, Sr, Zn, Cd, Ag, Au, Mo y combinaciones de los mismos, los cationes preferidos del sitio B incluyen los cationes de Fe, Al, Mn, Cr, Si, B, Cr, Mo y combinaciones de los mismos. En una modalidad preferida, el hierro se usa como el metal del sitio B y la relación molar entre el hierro y los metales totales del sitio A y B varía entre 0.1 y 1. En otra modalidad preferida, el material de espinela/antiespinela mencionado anteriormente se combina con óxidos metálicos y/o soportes primarios simples para 60 lograr una mezcla heterogénea de óxido metálico a través de una de las siguientes técnicas de síntesis: mezcla mecánica, mezcla en suspensión, impregnación, sol-gel, coprecipitación, combustión en solución.

65 En otra modalidad más, se prepara una mezcla heterogénea de óxido metálico que consiste en uno o más de los siguientes donantes primarios de oxígeno: óxidos de cobre, manganeso, níquel, cobalto, hierro y los materiales de perovskita y espinela/antiespinela mencionados anteriormente mediante el uso de una de las siguientes técnicas de síntesis: mezcla mecánica, mezcla de lechada, impregnación, sol-gel, coprecipitación, combustión de solución. En una modalidad preferida, la mezcla contiene al menos 10% (en peso) de óxidos de hierro y uno o más de los siguientes óxidos metálicos:

óxidos de cobre, níquel, manganeso y cobalto. Una modalidad que contiene la fase activa compuesta por las mezclas de los óxidos de hierro y cobre mostró una reactividad estable durante múltiples ciclos.

5 En otra modalidad más, uno o más de los elementos de álcali y elementos del Grupo III se añaden a los óxidos metálicos complejos para mejorar la resistencia y la reactividad de los óxidos metálicos mencionados anteriormente. En una modalidad preferida, se usa Li, Na, K, B o combinaciones de los mismos.

10 En otra modalidad, el material portador de oxígeno puede usarse en combinación con un promotor. El material portador de oxígeno descrito en la presente descripción puede comprender promotores tales como, entre otros, metales mixtos, óxidos metálicos, nitritos metálicos, haluros metálicos, carburos metálicos, o combinaciones de los mismos como promotores para aumentar la reactividad y la resistencia. Un promotor puede mejorar la conversión de metano a CO₂ y H₂O. La adición de ciertos promotores puede mejorar significativamente el rendimiento del material portador de oxígeno. Pequeñas cantidades de material promotor incorporado en el material portador de oxígeno pueden ayudar a mejorar las velocidades de reacción cinética entre el material portador de oxígeno y los gases reactivos. El % en peso preferido de los promotores introducidos en el material portador de oxígeno oscila entre aproximadamente 0.01% y aproximadamente 10%. En una modalidad, los promotores se introducen en los materiales portadores de oxígeno después de la síntesis del material portador de oxígeno mediante el uso de las técnicas de impregnación como impregnación en húmedo, impregnación en seco o método de impregnación en húmedo incipiente. En otra modalidad, los promotores se introducen en el material portador de oxígeno durante la síntesis de la mezcla heterogénea de material portador de oxígeno que contiene la armazón cerámica preparada por una de las siguientes técnicas de síntesis: mezcla mecánica, mezcla en suspensión, impregnación, sol-gel, coprecipitación, combustión en solución.

25 La oxidación de metano en CO₂ y agua ocurre a un ritmo más lento en comparación con la oxidación de otros combustibles gaseosos como el H₂ y CO. Esto hace que la mejora de la reactividad del material portador de oxígeno con metano sea una estrategia útil para mantener un menor tiempo de residencia requerido en los reactores. Los promotores seleccionados para este propósito pueden ser metal puro, óxidos, nitratos o haluros de los elementos de la serie de Lantánidos, elementos del grupo IIIB, IVB, VB, VIB o una combinación de los mismos. En una modalidad, la adición de dopantes mejoró las tasas de oxidación de metano del material portador de oxígeno, como se muestra en la Figura 6. Los datos de la Figura 6 se produjeron a partir de un experimento en donde se puso en contacto CH₄ a 100 ml/min con el material portador de oxígeno a aproximadamente 900 °C. En una modalidad, los dopantes pueden ser óxidos de ceria y/o zirconio.

35 La velocidad de reducción de los materiales portadores de oxígeno puede desempeñar un papel directo en el tiempo de residencia del material portador de oxígeno en el reactor reductor. Velocidades más rápidas pueden resultar en mejores beneficios de costos para el proceso. Los promotores seleccionados para este propósito pueden ser metal puro, óxidos, nitratos o haluros de Ni, Cu, Mn, Cr, Zr, Mo, Ag, Au, Zn, Sn, Pt, Ru, Rh, Re o una combinación de los mismos. En una de tales modalidades preferidas, la adición de óxidos de níquel en pequeñas cantidades resultó en velocidades de reducción más rápidas de los materiales portadores de oxígeno con gases reductores.

40 La velocidad de oxidación del aire de los materiales portadores de oxígeno puede desempeñar un papel directo en el tamaño del reactor de combustión. Velocidades más altas pueden resultar en mejores beneficios de costos para el proceso. Los promotores seleccionados para este propósito pueden ser un metal puro, óxidos, nitratos o haluros de los elementos de la serie de Lantánidos y Actínidos, elementos del grupo IA, IIA, IIIA, IVA o una combinación de los mismos. En una modalidad, la adición de dopantes en pequeñas cantidades redujo el tiempo necesario para lograr la oxidación completa con aire de 30 minutos a menos de 10 minutos. Los dopantes pueden ser óxidos de litio y boro y combinaciones de los mismos. En una modalidad, la adición de 5% en peso de LiBO₂ al portador de oxígeno con soporte secundario que comprende 50% en peso de Fe₂O₃, 40% en peso de TiO₂ y 10% en peso de MgO resultó en la reducción del tiempo requerido para la oxidación completa de 30 minutos a 26 minutos. En otra modalidad, la adición de 10% en peso de LiBO₂ al portador de oxígeno con soporte secundario que comprende 50% en peso de Fe₂O₃, 40% en peso de TiO₂ y 10% en peso de MgO resultó en la oxidación completa en 6 minutos.

55 La reactividad y la capacidad de reciclaje del material portador de oxígeno puede no verse comprometida por la adición de pequeñas cantidades de promotores. Por ejemplo, un gránulo con óxido de boro como promotor puede no deteriorar la capacidad de reciclaje del material portador de oxígeno. En una modalidad, no se observa sustancialmente pérdida de reactividad durante 42 ciclos con un portador de oxígeno compuesto por 50% en peso de Fe₂O₃, 40% en peso de TiO₂ y 10% en peso de MgO mezclado con 5% en peso de B₂O₃.

60 En una modalidad, el material portador de oxígeno puede sintetizarse mediante confección de armazón cerámica que comprende el metal/metales activos, el material de soporte primario y el material de soporte secundario, y el material adicional restante en una matriz bien mezclada preparada por una de las siguientes técnicas de síntesis: mezcla mecánica, mezcla en suspensión, impregnación, sol-gel, coprecipitación, combustión en solución. El resultado de tal acción es una mezcla de polvo homogénea.

65 La mezcla de polvo homogénea puede procesarse para llegar al material final portador de oxígeno. El procesamiento de la formación posterior a la mezcla implica múltiples etapas. La primera etapa, si es necesario, es secar a temperaturas en

el intervalo de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 450 °C durante un período de tiempo dado que varía entre aproximadamente 1 y aproximadamente 14 horas.

5 La mezcla puede modificarse después al intervalo de tamaño de partícula dado de aproximadamente 0.5 mm a aproximadamente 7 mm de diámetro mediante el uso de técnicas de formación de partículas tales como, pero sin limitarse a, formación de perlas, extrusión o granulación. Para facilitar la modificación más suave de la mezcla al tamaño dado, pueden añadirse otros ciertos materiales a la mezcla homogénea. El material especial que se añade puede ser un material aglutinante como arcilla, cerámica, almidón, glucosa, sacarosa o una combinación de los mismos. Pueden ser además materiales lubricantes tales como, pero sin limitarse a, estearato de magnesio, licowax y combinaciones de los mismos. 10 El gránulo formado puede introducirse después en la etapa de sinterización.

15 La sinterización de los gránulos puede resultar en un aumento en la resistencia de los materiales portadores de oxígeno, lo cual es crucial para la longevidad de la operación de los sistemas químicos en bucle. Los gránulos se sinterizan a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 450 °C a aproximadamente 1300 °C durante períodos de tiempo prolongados en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 48 horas.

20 Los finos generados por la unidad química en bucle debido al desgaste pueden reutilizarse para hacer el material portador de oxígeno. En esta modalidad, los finos pueden mezclarse con la mezcla de material portador de oxígeno fresco sintetizado mediante el uso de técnicas tales como, pero sin limitarse a, mezcla mecánica, mezcla en suspensión, impregnación, sol-gel, coprecipitación, combustión en solución. Esta mezcla de finos y partículas frescas puede calcinarse para formar partículas más fuertes. El % en peso de finos en la mezcla puede variar entre aproximadamente 0 - 100%. Se descubrió que el material portador de oxígeno hecho de finos al 100% era reactivo y reciclable sin un deterioro sustancial de la reactividad después de aproximadamente 5 ciclos redox. El material portador de oxígeno que se hace de finos al 100% fue además hasta 34% más fuerte que un material portador de oxígeno fresco sintetizado a partir de materias primas de grado químico. 25

30 Se observa que las recitaciones en la presente descripción de un componente de la presente descripción que se "configura" de una manera particular, para incorporar una propiedad particular, o función de una manera particular, son recitaciones estructurales, en oposición a las recitaciones de uso previsto. Más específicamente, las referencias en la presente descripción a la manera en que un componente se "configura" denotan una condición física existente del componente y, como tal, debe tomarse como una recitación definitiva de las características estructurales del componente.

35 Para los propósitos de describir y definir la presente invención se advierte que el término "sustancialmente" se utiliza en la presente invención para representar el grado inherente de incertidumbre que se puede atribuir a cualquier comparación cuantitativa, valor, medición, u otra representación. El término "sustancialmente" se utiliza además en la presente invención para representar el grado por el cual una representación cuantitativa puede variar a partir de una referencia indicada sin resultar en un cambio en la función básica de la materia en cuestión.

40 Al describir en detalle el tema de la presente descripción y con referencia a modalidades específicas de la misma, se observa que los diversos detalles descritos en la presente descripción no deben implicar que estos detalles se refieren a elementos que son componentes esenciales de las diversas modalidades descritas en la presente descripción, incluso en los casos en que se ilustra un elemento particular en cada uno de los dibujos que acompañan a la presente descripción. Por el contrario, las reivindicaciones adjuntas a la presente deben tomarse como la única representación de la amplitud de la presente descripción y el alcance correspondiente de las diversas modalidades descritas en la presente descripción.

45 Al describir la invención en detalle, será evidente que son posibles modificaciones y variaciones sin apartarse del alcance de las reivindicaciones anexas. Más específicamente, aunque algunos aspectos de la presente invención se identifican en la presente como preferidos o particularmente ventajosos, se contempla que la presente invención no se limita necesariamente a esos aspectos preferidos de la invención.

50

REIVINDICACIONES

1. Un material portador de oxígeno que comprende:
aproximadamente 20% a aproximadamente 70% en peso de una masa activa primaria, la masa activa primaria comprende una composición que tiene un metal u óxido metálico seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Mn, Sn, Ru, Rh, y combinaciones de los mismos;
aproximadamente 5% a aproximadamente 70% en peso de un material de soporte primario, material de soporte primario que comprende una composición que tiene:
(i) al menos un metal, óxido metálico, carburo metálico, nitrato metálico, haluro metálico o combinaciones de los mismos;
(ii) al menos un material cerámico o de arcilla, o sales del mismo;
(iii) al menos un mineral de origen natural; o
(iv) combinaciones de los mismos; y
aproximadamente 1% a aproximadamente 35% en masa de un material de soporte secundario, en donde el material de soporte secundario comprende un óxido de Mg;
en donde la composición del material de soporte primario y la composición del material de soporte secundario son diferentes.
2. El material portador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un metal, óxido metálico, carburo metálico, nitrato metálico o haluro metálico comprende elementos metálicos seleccionados del grupo que consiste en Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Th, y combinaciones de los mismos.
3. El material portador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material portador de oxígeno contiene entre aproximadamente 30% y aproximadamente 65% en masa de la masa activa primaria, el material portador de oxígeno contiene entre aproximadamente 30% y aproximadamente 60% en masa del material de soporte primario, y el material portador de oxígeno contiene entre aproximadamente 5% y aproximadamente 25% en masa del material de soporte secundario.
4. El material portador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la masa activa primaria comprende un óxido de Fe.
5. El material portador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material de soporte primario comprende un metal, óxido metálico, carburos metálicos, nitratos metálicos o haluros metálicos de Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Th.
6. El material portador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el material de soporte primario comprende un óxido de Ti.
7. El material portador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material portador de oxígeno comprende además un material aglutinante.
8. El material portador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material portador de oxígeno comprende además cenizas.
9. El material portador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material portador de oxígeno comprende además un promotor.
10. El material portador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el promotor comprende metales mixtos, óxidos metálicos, nitritos metálicos, haluros metálicos, carburos metálicos, o combinaciones de los mismos.
11. El material portador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material portador de oxígeno se forma en partículas y sustancialmente todas las partículas tienen un diámetro entre aproximadamente 0.5 mm y aproximadamente 7 mm.
12. El material portador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la masa activa primaria comprende al menos dos óxidos metálicos diferentes seleccionados del grupo que comprende óxidos metálicos de Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Mn, Sn, Ru, Rh.
13. El material portador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material portador de oxígeno no pierde más de aproximadamente el 5% de su capacidad portadora cuando se expone a aproximadamente 100 ciclos redox.
14. El material portador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material portador de oxígeno se vuelve mecánicamente más fuerte cuando se expone a aproximadamente 10 ciclos redox.

15. El material portador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la masa activa primaria comprende un óxido de Fe, el material de soporte primario comprende un óxido de Ti, el material portador de oxígeno contiene entre aproximadamente 30% y aproximadamente 65% en masa de la masa activa primaria, el material portador de oxígeno contiene entre aproximadamente 30% y aproximadamente 60% en masa del material de soporte primario, y el material portador de oxígeno contiene entre aproximadamente 5% y aproximadamente 25% en masa del material de soporte secundario.
- 5

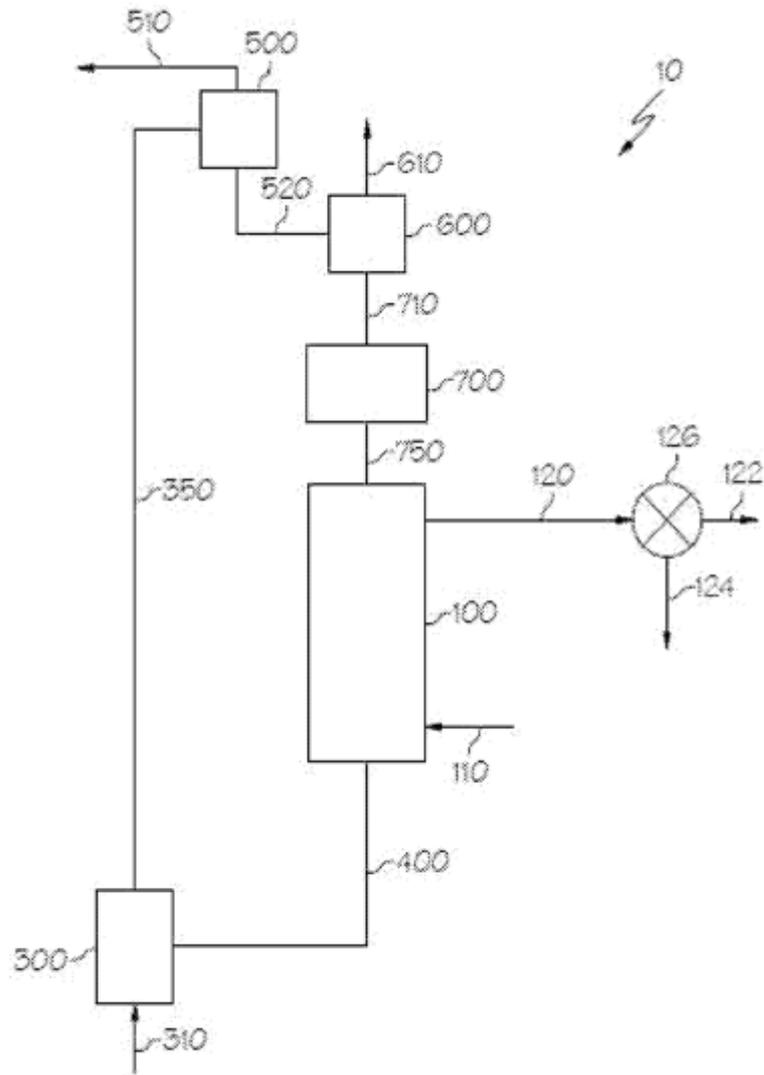


Figura 1

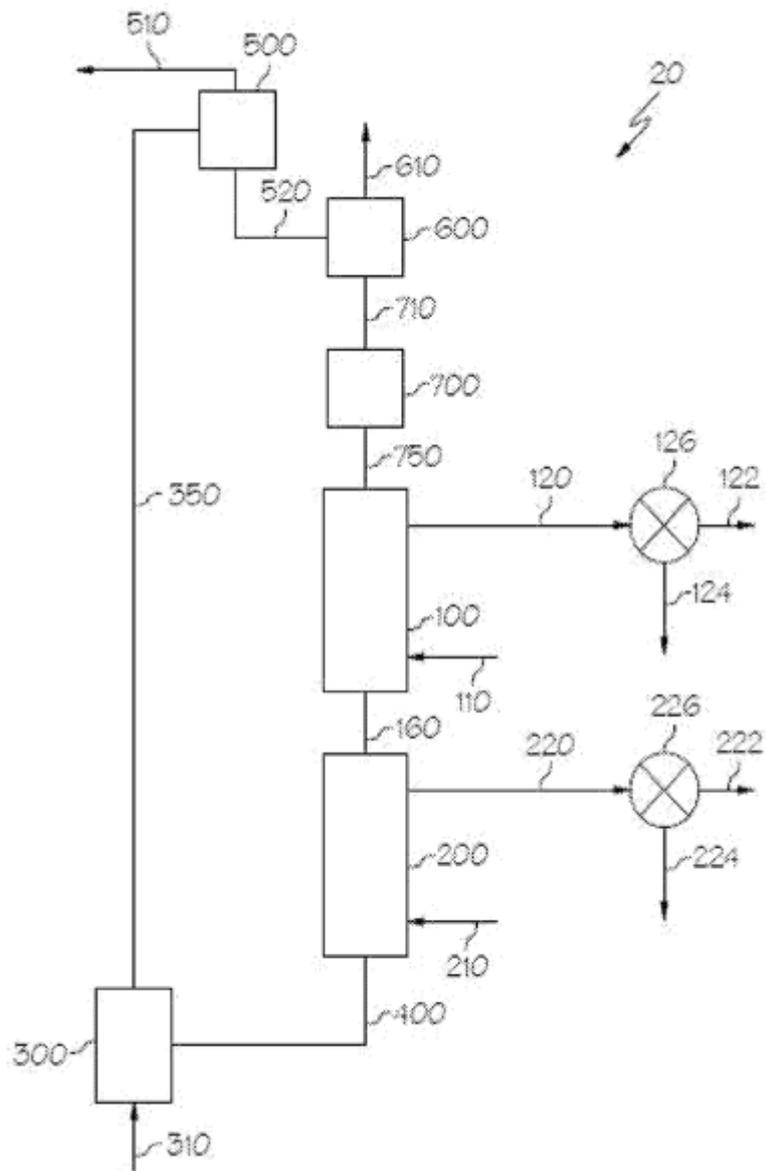


Figura 2

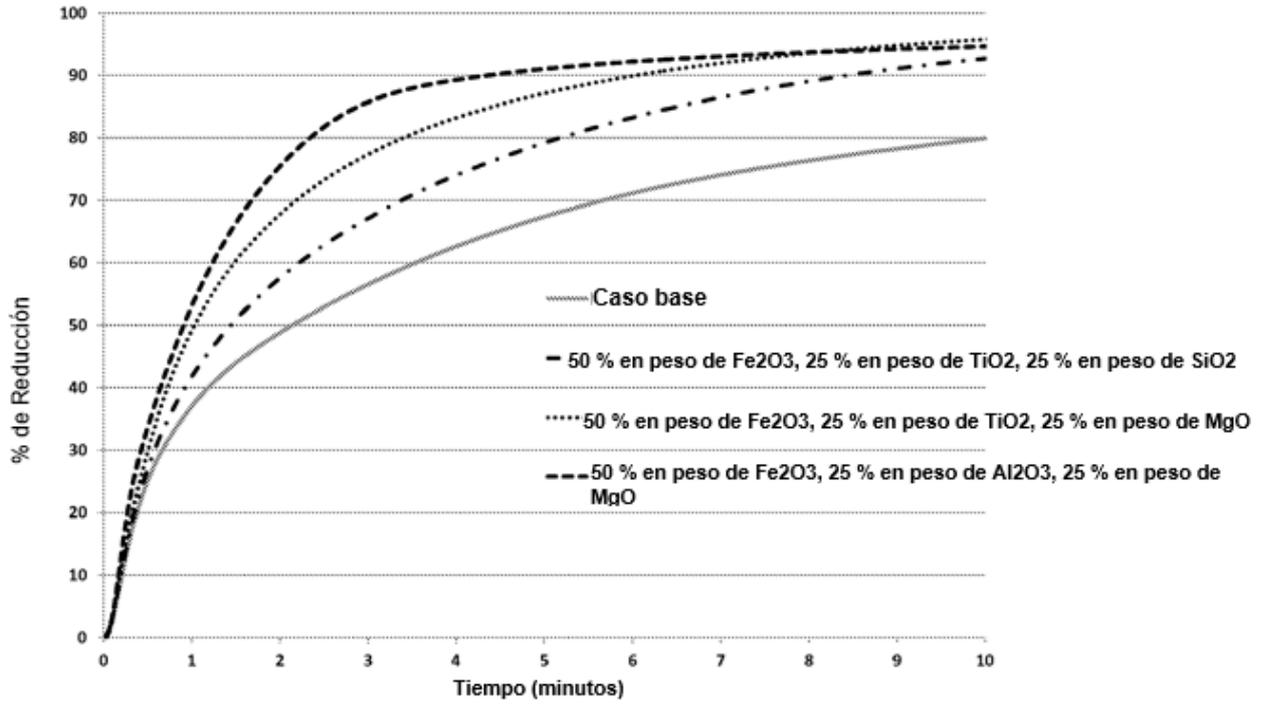


Figura 3

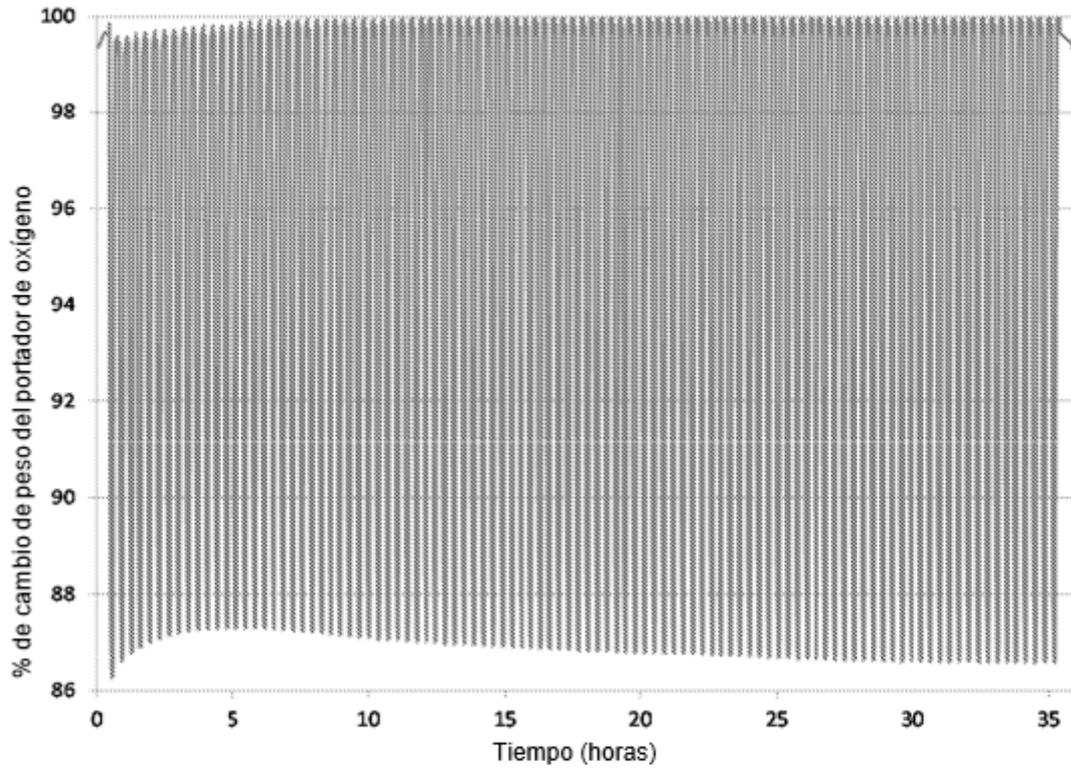


Figura 4

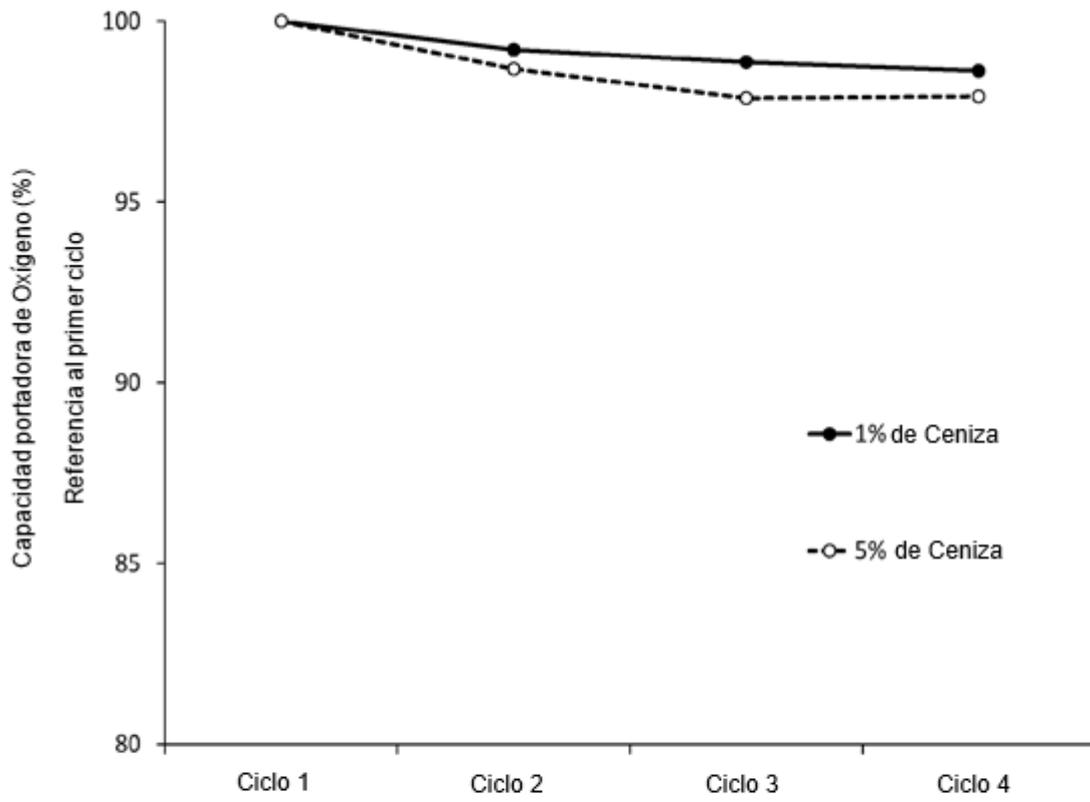


Figura 5

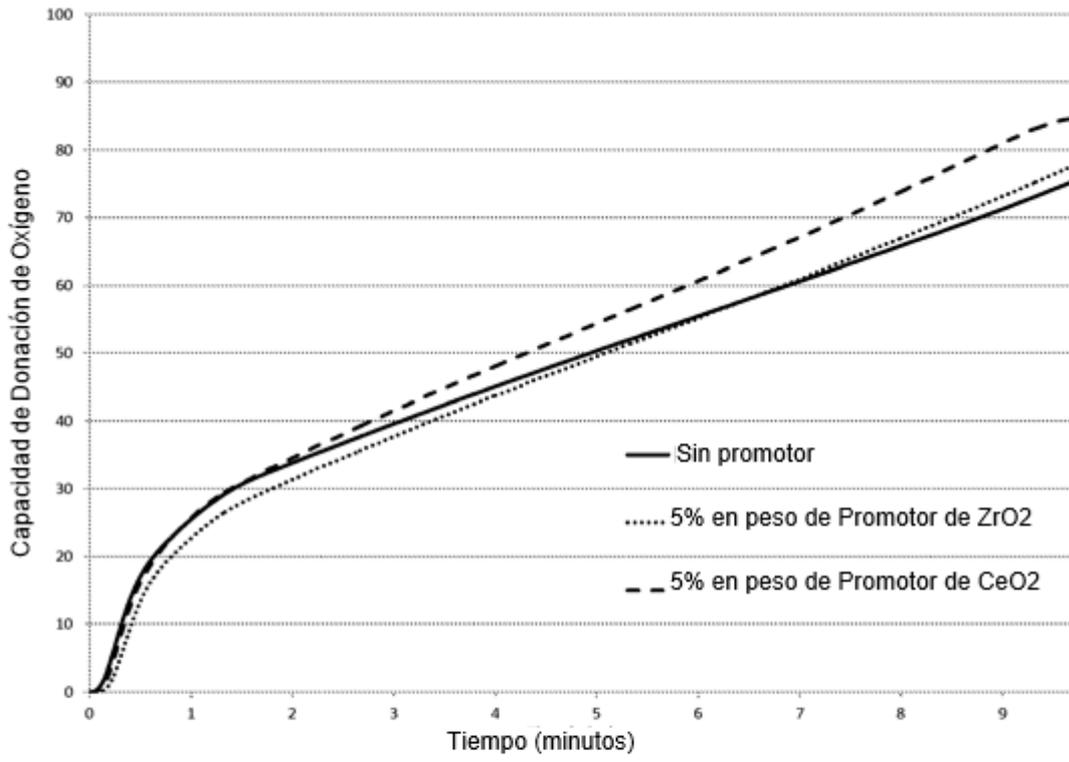


Figura 6