

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 003 919**

51 Int. Cl.:

C01B 32/05 (2007.01)

B01J 12/00 (2006.01)

B01J 19/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2014 PCT/US2014/026631**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14151898**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2014 E 14770210 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2024 EP 3129133**

54 Título: **Sistemas de producción de carbono sólido mediante la reducción de óxidos de carbono**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201361788474 P

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

11.03.2025

73 Titular/es:

**SEERSTONE LLC (100.00%)
808 East 1910 South, Suite 2
Provo, UT 84606, US**

72 Inventor/es:

NOYES, DALLAS B.

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 3 003 919 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

Sistemas de producción de carbono sólido mediante la reducción de óxidos de carbono

Campo

5 Las realizaciones de la presente divulgación se refieren a reactores, sistemas y métodos para la formación de productos a partir de un gas reactivo en presencia de un catalizador. Por ejemplo, los métodos divulgados en el presente documento pueden usarse para formar diversos alótropos y morfologías de carbono sólido, incluidos nanotubos de carbono.

Antecedentes

10 La producción continua de productos sólidos a partir de gases reactivos implica por lo general hacer reaccionar los gases reactivos en presencia de un catalizador de tal manera que los productos sólidos se efluyen desde la superficie del catalizador. De esta forma, los productos sólidos se eliminan así del catalizador y luego se recolectan en un procedimiento adecuado o en una serie de procedimientos para retirar partículas de los gases de cola de la reacción. Los reactores utilizados convencionalmente para tal producción continua de sólidos incluyen reactores de lecho fluidizado, reactores de lecho fijo, reactores de lecho pulsado, hornos de cuba, etc.

15 Los dispositivos de retirada de partículas incluyen por lo general ciclones, filtros de mangas, precipitadores electrostáticos, depuradores, etc.

20 Diversas morfologías y alótropos de carbono se utilizan industrialmente, tales como en combustibles, como agentes reductores y electrodos en procedimientos metalúrgicos, como materiales resistentes a la corrosión en hornos e intercambiadores de calor, como electrodos de carbono, como rellenos y colorantes en plásticos, cauchos y tintas, y como reforzantes en muchas formulaciones de polímeros, incluidos neumáticos y mangueras. El carbono de alta pureza en muchos alótropos y morfologías es un producto químico de gran volumen ampliamente utilizado en la industria. Los nanotubos de carbono (CNT) pueden ser particularmente valiosos.

25 Los CNT pueden utilizarse para diversas aplicaciones emergentes debido a sus notables propiedades del material. El uso de CNT en diversos procedimientos de fabricación agrega potencialmente resistencia, tenacidad, resistencia al impacto, conductividad eléctrica y/o conductividad térmica a un producto. Actualmente, los CNT son uno de los alótropos más caros del carbono, y el coste, la disponibilidad y la calidad limitan los amplios usos industriales de este material. Por lo tanto, serían útiles métodos para producir CNT que reduzcan los costes y mejoren la disponibilidad y la calidad.

30 Los CNT se pueden producir en una variedad de tamaños y tipos. En la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2012/0034150 A1, titulada "Method for Producing Solid Carbon by Reducing Carbon Oxides", y publicada el 9 de febrero de 2012 se incluye información de antecedentes sobre los nanotubos de carbono. Hay dos clases principales de nanotubos de carbono: nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT). Los CNT se producen por lo general utilizando métodos que forman principalmente SWNT o principalmente MWNT de diversas longitudes y diámetros. Un procedimiento de fabricación de CNT, descrito en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2012/0034150, puede producir una mezcla de ambos MWNT y SWNT.

35

40 En el documento WO2013162650 se describe un aparato de producción para la producción de nanotubos de carbono. Este aparato no incluye un separador de producto que comprende un reactor de conversión agua-gas configurado para oxidar carbono sólido a óxido de carbono e hidrógeno mediante la adición de agua.

El documento WO2013158441 describe un sistema de reactor para fabricar nanotubos de carbono. No se describe el seguimiento o control de la temperatura dentro del recipiente de reacción.

45 El documento WO2012153810 divulga un dispositivo para producir nanocarbono. El nanocarbono se produce a partir de un hidrocarburo bajo y oxígeno, y parte de la corriente del gas de alimentación se quema para generar calor. El dióxido de carbono se retira del gas de reflujo antes de que el gas de reflujo se introduzca nuevamente en el reactor.

Divulgación

50 En algunas realizaciones, un aparato para la producción de nanopartículas de carbono mediante la reducción de compuestos de óxido de carbono utilizando un agente reductor incluye un reactor configurado para recibir una corriente de gas seco de reciclaje, una corriente nueva de gas de alimentación que comprende óxido de carbono y un agente reductor gaseoso. El reactor incluye al menos un medio de mezcla configurado para mezclar los reactivos para formar una corriente combinada de alimentación gaseosa, un primer intercambiador de calor configurado para calentar la corriente combinada de alimentación gaseosa a una primera temperatura, al menos un calentador configurado para calentar aún más la corriente combinada de alimentación gaseosa a una temperatura más alta que la primera temperatura, y un recipiente de reacción configurado para recibir la

55

corriente combinada calentada de alimentación gaseosa. El reactor incluye además al menos un bucle de retroalimentación del sistema de control configurado para seguir y controlar una temperatura de reacción en el recipiente de reacción y el al menos un calentador. El recipiente de reacción está configurado para mantener condiciones de reacción predeterminadas de temperatura y presión, y tiene una salida configurada para
 5 entregar una corriente de gas de cola al primer intercambiador de calor. El recipiente de reacción y otros recipientes y tuberías asociados que puedan estar sujetos a condiciones de formación de polvo metálico durante el curso del servicio normal pueden diseñarse para prevenir la formación de polvo metálico, tal como por ejemplo, mediante el uso de acero con alto contenido de cromo o un revestimiento cerámico.

El sistema también incluye un separador de producto configurado para separar la corriente de gas de cola en una corriente de productos y la corriente de gas limpio de cola. La corriente de productos incluye nanopartículas de carbono. El separador de producto está configurado para pasar la corriente de productos a través de un tambor de bloqueo del intercambiador de calor de refrigeración. El separador de producto comprende un reactor de conversión agua-gas configurado para oxidar el carbono sólido a óxido de carbono e hidrógeno mediante la adición de agua. El sistema también incluye una unidad de separación de agua configurada para recibir la
 10 corriente de gas limpio de cola del separador de producto. La unidad de separación de agua incluye un segundo intercambiador de calor configurado para transferir calor desde la corriente de gas limpio de cola a la corriente de gas de reciclaje, un primer condensador configurado para recibir la corriente de gas limpio de cola y para enfriar la corriente de gas limpio de cola para condensar agua de la corriente de gas limpio de cola, y un segundo condensador para enfriar aún más la corriente de gas limpio de cola y formar la corriente seca de reciclaje. Una unidad de recepción de productos (por ejemplo, una unidad de envasado de productos) está configurada para recibir la corriente de productos desde el tambor de bloqueo del intercambiador de calor de refrigeración.

En algunas realizaciones, los sistemas separadores de producto y separadores de agua se pueden combinar como un depurador adecuado para condensar al menos una porción del vapor de agua en la corriente de gas de cola y para retirar el carbono sólido arrastrado en la corriente de gas de cola. En tales casos, el carbono sólido queda atrapado en la corriente de agua que sale del depurador. El producto húmedo puede retirarse posteriormente del agua y secarse para formar un producto seco que luego puede transferirse a una unidad de recepción de producto, como se describió anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1a y 1b son diagramas esquemáticos simplificados de un sistema para la producción de carbono sólido y agua utilizando óxidos de carbono y un agente reductor, y que muestran dos trayectorias de flujo alternativas;

La figura 2 es un diagrama esquemático simplificado de un sistema para la producción de carbono sólido de diversas morfologías y que muestra el flujo de materiales entre operaciones unitarias;

La figura 3 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de suministro de gas para el sistema de la figura 2;

La figura 4 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de manejo de gas para el sistema de la figura 2;

La figura 5 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de reactor para el sistema de la figura 2;

La figura 6 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de separación de producto para el sistema de la figura 2;

La figura 7 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de separación de agua para el sistema de la figura 2;

La figura 8 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de tratamiento de agua para el sistema de la figura 2;

La figura 9 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de envasado de producto para el sistema de la figura 2;

La figura 10 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de servicios para el sistema de la figura 2;

La figura 11 es un diagrama esquemático simplificado de otro sistema para producir carbono de diversas morfologías utilizando, por ejemplo, hidrógeno y óxido de carbono;

La figura 12 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de suministro de gas para el sistema de la figura 11;

La figura 13 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de manejo de gas para el sistema de la figura 11;

La figura 14 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de reacción de lecho fluidizado para el sistema de la figura 11;

5 La figura 15 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de separación y envasado de producto para el sistema de la figura 11;

La figura 16 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de tratamiento de agua para el sistema de la figura 11;

10 La figura 17 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de ventilación para el sistema de la figura 11;

La figura 18 es un diagrama esquemático simplificado de otro sistema para la producción de carbono sólido;

La figura 19 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de suministro de gas para el sistema de la figura 18;

15 La figura 20 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de manejo de gas para el sistema de la figura 18;

La figura 21 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de reacción de lecho fluidizado para el sistema de la figura 18;

La figura 22 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de separación de producto para el sistema de la figura 18;

20 La figura 23 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de separación de agua para el sistema de la figura 18;

La figura 24 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de tratamiento de agua para el sistema de la figura 18;

25 La figura 25 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de envasado de producto para el sistema de la figura 18; y

La figura 26 es un diagrama esquemático simplificado de un subsistema de servicios para el sistema de la figura 18.

Modo(s) de llevar a cabo la invención

30 La presente divulgación describe un reactor, un sistema y un método para la producción de productos de carbono sólido a partir de gases reactivos utilizando un reactor de placa fija, un reactor de lecho fluidizado u otro tipo de reactor, junto con un equipo de separación para carbono sólido y agua. Los productos se forman a partir de los gases reactivos en contacto con un material catalizador. El reactor, el sistema y el método reducen los costes de capital y de funcionamiento asociados con la producción de carbono sólido y agua. Ajustando los parámetros de funcionamiento del sistema, se puede producir una variedad de alótropos de carbono de
35 diversas morfologías utilizando el sistema. Por ejemplo, los sistemas pueden usarse para formar nanotubos de carbono (CNT), buckminsterfullerenos, grafito, nanofibras de carbono, grafeno, diamante y carbono amorfo, incluido el coque y el negro de humo. En particular, los métodos y sistemas divulgados en el presente documento generalmente utilizan óxidos de carbono y un agente reductor para formar productos y agua en una amplia variedad de diseños de reactores que incluyen, pero no se limitan a, reactores de placa fija, reactores de aerosol, reactores de horno de cuba, reactores de lecho fijo, reactores de lecho a contraflujo o reactores de lecho fluidizado. El sistema puede escalarse a diversas capacidades de producción.

40 Como se utilizan en el presente documento, los términos "producto", "productos", "productos sólidos", "productos de carbono" y "productos de carbono sólido" son sinónimos y significan e incluyen cualquier material polvoriento, friable, pulverulento, arenoso, grueso o poroso que pueda presentarse como gránulos sólidos o
45 aglomeraciones de material sólido, con o sin huecos. Tales materiales incluyen específicamente nanopartículas de diversas químicas y morfologías, incluidos nanotubos de carbono, nanofibras de carbono y nanodiamantes.

Como se utiliza en el presente documento, el término "óxido de carbono" significa e incluye dióxido de carbono, monóxido de carbono y mezclas de los mismos. Como se utiliza en el presente documento, el término "agente reductor" significa e incluye un material capaz de reducir un óxido de carbono. Los agentes reductores incluyen,
50 por ejemplo, hidrógeno, un gas de hidrocarburo tal como el metano, un alcohol tal como el alcohol etílico y mezclas de los mismos.

Como se utilizan en el presente documento, los términos "catalizador" y "material catalizador" significan e incluyen un material formulado para promover una o más reacciones, dando como resultado la formación de un producto. Una porción de un catalizador puede retirarse de una porción circundante del catalizador durante la reacción y contenerse o adherirse al producto. De esta forma, parte del catalizador puede retirarse físicamente durante la reacción y el catalizador puede reponerse continuamente. Por lo tanto, la porción del catalizador no puede considerarse un catalizador en el sentido clásico, pero aun así se la denomina en el presente documento y en la técnica como un "catalizador" si no se cree que la reacción altera los enlaces químicos del material que forma el catalizador. Los catalizadores particularmente útiles para la formación de productos incluyen, por ejemplo, hierro, níquel, cobalto, etc, u otros elementos de los grupos 2 al 15 de la tabla periódica, y aleaciones y mezclas de los mismos. Por ejemplo, los catalizadores pueden seleccionarse de los grupos 5 al 10 de la tabla periódica. Téngase en cuenta que la tabla periódica puede tener diversos sistemas de numeración de grupos. Como se utiliza en el presente documento, el grupo 2 es el grupo que incluye Be, el grupo 3 es el grupo que incluye Sc, el grupo 4 es el grupo que incluye Ti, el grupo 5 es el grupo que incluye V, el grupo 6 es el grupo que incluye Cr, el grupo 7 es el grupo que incluye Mn, el grupo 8 es el grupo que incluye Fe, el grupo 9 es el grupo que incluye Co, el grupo 10 es el grupo que incluye Ni, el grupo 11 es el grupo que incluye Cu, el grupo 12 es el grupo que incluye Zn, el grupo 13 es el grupo que incluye B, el grupo 14 es el grupo que incluye C y el grupo 15 es el grupo que incluye N. En algunas realizaciones, se utilizan metales disponibles comercialmente sin preparación especial. Los catalizadores pueden ser granulares, fibrosos, en partículas, de zeolita o de cualquier otra forma compatible con el diseño del reactor y los métodos de manejo del catalizador divulgados en el presente documento. Por ejemplo, el catalizador incluye granalla de acero, lana de acero, lana de acero picada y materiales similares.

El acero inoxidable 304 parece catalizar la formación de CNT en un amplio intervalo de temperaturas, presiones y composiciones del gas. Sin embargo, la tasa de formación de CNT en acero inoxidable 304 parece ser relativamente baja, de tal forma que el acero inoxidable 304 puede utilizarse eficazmente como material de construcción para equipos del procedimiento, con una deposición mínima en sus superficies en operaciones normales. El acero inoxidable 316L, por el contrario, parece catalizar la formación de carbono sólido a tasas significativamente más altas que el acero inoxidable 304, pero también puede formar diversas morfologías de carbono. De esta forma, el acero inoxidable 316L se puede utilizar como catalizador para lograr altas tasas de reacción, pero se pueden mantener condiciones de reacción particulares para controlar la morfología del producto. Se pueden seleccionar catalizadores que incluyan Cr, tal como en cantidades de aproximadamente 22 % o menos en peso. Por ejemplo, el acero inoxidable 316L contiene desde aproximadamente 16 % a aproximadamente 18.5 % de Cr en peso. También se pueden seleccionar catalizadores que incluyan Ni, tal como en cantidades de aproximadamente 8 % o más en peso. Por ejemplo, el acero inoxidable 316L contiene desde aproximadamente 10% a aproximadamente 14% de Ni en peso. Los catalizadores de estos tipos de acero tienen hierro en fase austenítica, a diferencia del hierro en fase alfa utilizado como catalizador en los procedimientos convencionales. Dados los buenos resultados observados con el acero inoxidable 316L, el Ni y/o Cr pueden tener un efecto sinérgico con el Fe.

El carbono sólido se forma utilizando un reactor de conversión catalítica para reducir los óxidos de carbono utilizando un agente reductor en presencia de un catalizador. Ajustando los parámetros operativos del sistema (por ejemplo, mezcla del gas de reacción, tipo y forma del catalizador, temperatura o presión), se pueden producir diversos alótropos y morfologías de carbono.

La oxidación y la posterior reducción de la superficie del catalizador alteran la estructura del grano y los límites del grano. Sin estar vinculado a ninguna teoría en particular, la oxidación parece alterar la superficie del catalizador metálico en las zonas oxidadas. La reducción posterior puede provocar una mayor alteración de la superficie del catalizador. De esta forma, el tamaño de grano y el límite de grano del catalizador se pueden controlar oxidando y reduciendo la superficie del catalizador y controlando el tiempo de exposición de la superficie del catalizador al gas reductor y al gas oxidante. Las temperaturas de oxidación y/o reducción pueden estar en el intervalo desde aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1,200 °C, desde aproximadamente 600 °C a aproximadamente 1,000 °C, o desde aproximadamente 700 °C a aproximadamente 900 °C. El tamaño de grano resultante puede variar desde aproximadamente 0.1 µm a aproximadamente 500 µm, desde aproximadamente 0.2 µm a aproximadamente 100 µm, desde aproximadamente 0.5 µm a aproximadamente 10 µm, o desde aproximadamente 1.0 µm a aproximadamente 2.0 µm. En algunas realizaciones, el catalizador puede ser un metal oxidado (por ejemplo, acero oxidado) que se reduce antes o durante una reacción que forma carbono sólido. Sin estar vinculado a ninguna teoría en particular, se cree que la retirada de óxidos deja huecos o irregularidades en la superficie del material catalizador y aumenta la superficie total del material catalizador.

Los catalizadores pueden estar en forma de nanopartículas o en forma de dominios o granos y límites de grano dentro de un material sólido. Los catalizadores pueden seleccionarse para que tengan un tamaño de grano relacionado con una dimensión característica de un diámetro deseado del producto (por ejemplo, un diámetro de CNT). El polvo catalizador se puede formar en la zona de reacción o cerca de ella inyectando una solución en aerosol de tal forma que, tras la evaporación o un disolvente portador, se obtenga una distribución de tamaño de partícula seleccionada. De forma alternativa, el catalizador en polvo puede ser arrastrado en un gas portador y entregado al reactor. Al seleccionar el catalizador y las condiciones de reacción, el procedimiento se puede

ajustar para producir morfologías seleccionadas del producto. En algunas realizaciones, el catalizador puede formarse sobre un sustrato o soporte, tal como un óxido inerte que no participa en las reacciones. Sin embargo, el sustrato no es necesario; en otras realizaciones, el material catalizador es un material sin soporte, tal como un metal a granel o partículas de metal no conectadas a otro material (por ejemplo, partículas sueltas, virutas o granalla, tales como las que se pueden usar en un reactor de lecho fluidizado).

En determinadas realizaciones, se describe un amplio intervalo de catalizadores económicos y fácilmente disponibles, incluidos catalizadores a base de acero, sin necesidad de activación del catalizador antes de su uso en una reacción. Las aleaciones de hierro, incluido el acero, pueden contener diversos alótropos de hierro, incluido el hierro alfa (austenita), el hierro gamma y el hierro delta. En algunas realizaciones, las reacciones divulgadas en el presente documento utilizan de manera ventajosa un catalizador a base de hierro, en el que el hierro no está en una fase alfa. En determinadas realizaciones, se utiliza como catalizador un acero inoxidable que contiene hierro principalmente en la fase austenítica.

Catalizadores, incluido un catalizador a base de hierro (por ejemplo, acero, lana de acero), se puede utilizar sin necesidad de un soporte sólido adicional. En determinadas realizaciones, las reacciones divulgadas en el presente documento se llevan a cabo sin la necesidad de un soporte cerámico o metálico para el catalizador. Omitir un soporte sólido puede simplificar la configuración del reactor y reducir costes.

Un reactor puede estar acoplado con mecanismos de calentamiento y enfriamiento para controlar la temperatura del reactor. Por ejemplo, un reactor puede configurarse de tal manera que los productos y el exceso de reactivo se reciclen a través de un mecanismo de refrigeración para condensar el vapor de agua. Los productos y/o el exceso de reactivo pueden luego recalentarse y reciclarse a través del reactor. Al retirar parte del vapor de agua de los gases reciclados, se puede controlar la morfología formada. Cambiar la presión parcial del vapor de agua cambia la actividad del carbono de una mezcla. El reactor también puede estar acoplado a un colector de carbono en el que el agua y los reactivos que no han reaccionado se separan de los productos de carbono. Los productos separados se recogen y se retiran del sistema.

En determinadas realizaciones de este documento, la presión parcial del agua en la reacción se regula por diversos medios, incluido el reciclaje y la condensación del agua, para influir, por ejemplo, en la estructura u otros aspectos de la composición de los productos producidos. La presión parcial del agua parece ayudar a obtener determinados alótropos de carbono deseables.

El sistema incluye por lo general diversos subsistemas, tales como un subsistema de suministro de gas, un subsistema de manejo de gas, un subsistema de calentamiento, un subsistema de reactor, un subsistema de separación de producto, un subsistema de separación de agua, un subsistema de tratamiento de agua, un subsistema de envasado de producto y un subsistema de servicios. Los subsistemas pueden disponerse en muchas combinaciones y pueden reemplazarse con otras operaciones unitarias que realicen funciones similares o relacionadas. Se describen en el presente documento diversas disposiciones de estos subsistemas. La caracterización de los componentes del sistema como subsistemas distintos se realiza únicamente para facilitar la explicación, y se pueden seleccionar otras diversas agrupaciones de las operaciones unitarias descritas en función de los principios divulgados en el presente documento.

Los subsistemas pueden disponerse para acomodar una variedad de flujos de gas y productos. En general, el gas fluye desde el subsistema de manejo de gas al subsistema del reactor. El gas reciclado fluye desde el subsistema de retirada de agua al subsistema de manejo de gas, y el agua fluye desde el subsistema de retirada de agua al subsistema de tratamiento de agua. Se pueden dirigir otros flujos para adaptarse a especificaciones de diseño seleccionadas. El producto puede retirarse mediante un subsistema de retirada de producto ya sea directamente desde el reactor (por ejemplo, como en un horno de cuba o un reactor de lecho empacado a contracorriente) o desde la corriente del gas de cola que sale del reactor (por ejemplo, como en un reactor de lecho fluidizado o de lecho pulsado) antes de ingresar al subsistema de retirada de agua.

Por ejemplo, la figura 1a ilustra un diagrama de flujo de bloques simplificado de un sistema 1 para producir carbono sólido y agua. La figura 1a incluye líneas de flujo del procedimiento que indican el movimiento de material a través del sistema 1. En el sistema 1, los gases de reacción fluyen desde un subsistema 10 de suministro de gas a un subsistema 12 de manejo de gas, luego a un subsistema 14 de calentamiento en su camino a un subsistema 16 de reactor.

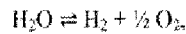
Como se representa además mediante líneas discontinuas en la figura 1a, el subsistema 10 de suministro de gas puede proporcionar opcionalmente gases de reacción en diversos puntos dentro del sistema 1. Por ejemplo, el subsistema 10 de suministro de gas puede suministrar gases directamente al subsistema 14 de calentamiento, donde los gases de reacción pueden mezclarse con los gases reciclados desde el subsistema 12 de manejo de gas. De forma alternativa, el subsistema 10 de suministro de gas puede proporcionar los gases de reacción directamente al subsistema 16 del reactor.

Los productos pueden retirarse antes de enfriarse. En tales realizaciones, los gases calientes de reacción con productos arrastrados fluyen directamente desde el subsistema 16 del reactor al subsistema 24 de retirada de

- producto. Una vez retirados los productos, los gases calientes restantes pasan al subsistema 14 de calentamiento. Los gases calientes restantes se hacen fluir en contraflujo a través de uno o más intercambiadores de calor en el subsistema 14 de calentamiento para proporcionar al menos una porción del calor necesario para llevar los gases de reacción a una temperatura de reacción predeterminada. Los gases enfriados resultantes fluyen hacia el subsistema 20 de retirada de agua. El subsistema 20 de retirada de agua separa el agua de los gases. El agua pasa a un subsistema 22 de tratamiento de agua, y los gases restantes se reciclan al subsistema 12 de manejo de gas. Un subsistema de servicios proporciona soporte a otros subsistemas, tal como agua de refrigeración, glicol enfriado, una purga de gas inerte, una chimenea de ventilación y/o una antorcha.
- 5
- 10 En la figura 1b se muestra un sistema alternativo 1' que ilustra otra forma en la que se pueden combinar los subsistemas. El sistema 1' tiene los mismos subsistemas que el sistema 1, pero los gases de cola y los productos tienen diferentes trayectorias de flujo. Los gases calientes de cola con productos arrastrados fluyen desde el subsistema 16 del reactor directamente al subsistema 14 de calentamiento, donde al menos una porción del calor de los gases calientes de cola se transfiere a los gases de reacción que ingresan al subsistema 16 del reactor. Después del intercambio de calor, los gases enfriados de cola fluyen al subsistema 24 de retirada de producto, donde se retira el producto. Los gases de cola restantes fluyen luego al subsistema 20 de retirada de agua.
- 15
- 20 La elección de las trayectorias de flujo para gases, líquidos y sólidos es una elección de diseño. Si es necesario presurizar los gases de reacción, los gases de reacción pueden fluir desde el subsistema 10 de suministro de gas al subsistema 12 de manejo de gas, y desde allí al subsistema 14 de calentamiento. Si no se desea compresión (por ejemplo, si el subsistema 10 de suministro de gas proporciona gases de reacción a una presión suficiente), los gases de reacción pueden fluir al subsistema 14 de calentamiento o directamente al subsistema 16 del reactor.
- 25 En algunas realizaciones, el subsistema 10 de suministro de gas proporciona una corriente nueva de gas de alimentación de los gases del procedimiento, que incluye al menos un óxido de carbono y al menos un agente reductor. Una porción de la corriente nueva del gas de alimentación del óxido de carbono y una porción de la corriente nueva del gas de alimentación del agente reductor se agregan a la mezcla del gas recirculante de forma separada o en combinación.
- 30 Por lo general, agregar los gases por separado a la mezcla de gas recirculante justo antes del subsistema 16 del reactor reduce en gran medida el riesgo de reacción durante el calentamiento. Sin embargo, las corrientes nuevas del gas de alimentación se pueden agregar en cualquier punto a la corriente de gas recirculante, incluso antes del subsistema 12 de manejo de gas. Dependiendo de dónde se agreguen las corrientes nuevas de alimentación, las corrientes nuevas del gas de alimentación pueden precalentarse para evitar bajar la temperatura de la mezcla del gas recirculante por debajo de la capacidad del sistema 1 para mantener las condiciones seleccionadas. En una realización, se agrega hidrógeno antes del subsistema 12 de manejo de gas sin precalentamiento y el óxido de carbono se precalienta y se agrega justo antes del subsistema 16 del reactor. En otra realización, el hidrógeno y el óxido de carbono se precalientan y se agregan por separado justo antes del subsistema 16 del reactor.
- 35
- 40 El subsistema 10 de suministro de gas puede incluir medios para almacenar un suministro de gases de reacción y medios para regular las presiones, temperaturas y caudales de los gases. El subsistema 10 de suministro de gas también puede contener un bucle de retroalimentación del sistema de control para realizar seguimiento y controlar el caudal de al menos uno de los gases nuevos de alimentación para mantener la presión del sistema o la composición del gas de reacción en el sistema 1. Un sistema de control eficaz puede utilizar la presión del sistema (por ejemplo, la presión de entrada o salida del compresor o soplador del gas del procedimiento) para controlar el caudal del agente nuevo reductor y la composición del gas de reacción para controlar el caudal de óxido de carbono. Los parámetros que se pueden controlar incluyen la actividad del carbono y el potencial de oxígeno de la mezcla del gas de reacción en el reactor. La presión parcial del agua es un factor que parece afectar el tipo y el carácter (por ejemplo, morfología) del carbono sólido formado, así como la cinética de la formación del carbono.
- 45
- 50 La actividad del carbono (A_c) se puede utilizar como indicador de si se formará carbono sólido en condiciones de reacción particulares (por ejemplo, temperatura, presión, reactivos, concentraciones). Sin estar vinculado a ninguna teoría en particular, se cree que la actividad del carbono es la métrica clave para determinar cuál alótropo de carbono sólido se forma. Una mayor actividad de carbono tiende a dar lugar a la formación de CNT, mientras que una menor actividad de carbono tiende a dar lugar a la formación de formas gráficas.
- 55 La actividad de carbono para una reacción que forma carbono sólido a partir de reactantes gaseosos se puede definir como la constante de equilibrio de la reacción multiplicada por la presión parcial de los reactantes, dividida por la presión parcial de los componentes del gas de cola gaseoso. Por ejemplo, en la reacción, $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, con una constante de equilibrio de reacción de K , la actividad del carbono A_c se define como $K \cdot (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}})$. De esta forma, A_c es directamente proporcional a las presiones parciales de CO y H₂, e inversamente proporcional a la presión parcial de H₂O. A más alto $P_{\text{H}_2\text{O}}$ se tiende a inhibir la formación de
- 60

CNT. La actividad de carbono de esta reacción también puede expresarse en términos de fracciones molares y presión total: $A_c = K \cdot P_T (Y_{CO} \cdot Y_{H_2} / Y_{H_2O})$, donde P_T es la presión total e Y es la fracción molar de una especie. La actividad del carbono generalmente varía con la temperatura porque las constantes de equilibrio de reacción varían generalmente con la temperatura. La actividad del carbono también varía con la presión total en aquellas reacciones en las que se produce un número diferente de moles de gas que los que se consumen. Se pueden lograr mezclas de alótropos de carbono sólido y morfologías de los mismos variando el catalizador y la actividad de carbono de los gases de reacción en el reactor.

De manera similar, el potencial de oxígeno se puede utilizar como un indicador de si un material catalizador se oxidará en determinadas condiciones de reacción (por ejemplo, temperatura, presión, reactivos y concentraciones de reactivos). La oxidación del material catalizador puede limitar la capacidad del material catalizador para catalizar reacciones posteriormente. El potencial de oxígeno puede definirse en términos de la constante de equilibrio de la reacción de oxidación. Por ejemplo, el hierro metálico puede oxidarse a óxido de hierro: $Fe + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons FeO$. La constante de equilibrio se define como $K_{FeO} = \exp[-\Delta G_{FeO} / (R_g T)] = \sqrt{(P_{O_2} / P_T)}$, en donde ΔG_{FeO} es la energía libre de Gibbs de la reacción de oxidación, R_g es la constante del gas, T es la temperatura absoluta, P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno, y P_T es la presión total. Utilizando esta ecuación, se puede determinar la presión parcial de oxígeno que iniciará la oxidación del hierro: $P_{O_2} > P_T \cdot K_{FeO}^2$. La presión parcial de oxígeno se puede obtener a partir del equilibrio de una o más reacciones rápidas que involucran oxígeno, tales como:



$$P_{O_2} = P_T \sqrt{K_{H_2O} \frac{Y_{H_2O}}{Y_{H_2}}}$$



$$P_{O_2} = P_T \sqrt{K_{CO_2} \frac{Y_{CO_2}}{Y_{CO}}}$$

En estas reacciones, K_i es la constante de equilibrio para la descomposición del gas i . La presión parcial del oxígeno puede ser controlada por las presiones parciales de otros gases.

El subsistema 12 de manejo de gas incluye por lo general un dispositivo de manejo de aire (por ejemplo, un compresor o soplador de gas del procedimiento) adecuado para mover gases de reacción a través del sistema proporcionando fuerza motriz para hacer fluir los gases de reacción a los caudales y presiones deseadas a través del sistema 1. El subsistema 12 de manejo de gas también incluye controles y componentes asociados. El subsistema 12 de manejo de gases hace circular las mezclas de gases a través del sistema 1. Se pueden seleccionar diversos tipos de compresores adecuados al servicio y la capacidad del sistema 1, incluidos compresores alternativos, de espiral, de tornillo, de tornillo con gancho y centrífugos, o sopladores del gas del procedimiento. En una realización, la descarga del subsistema 20 de retirada de agua alimenta un compresor del subsistema 12 de manejo de gas. El subsistema 12 de manejo del gas descarga por lo general la corriente de gas de reacción al subsistema 14 de calentamiento. El subsistema 12 de manejo de gas también puede incluir un bucle de retroalimentación del sistema de control para realizar seguimiento y controlar el caudal de la corriente de gas de reacción.

El subsistema 14 de calentamiento incluye por lo general uno o más intercambiadores de calor, en los que los gases calientes de la salida del subsistema 16 del reactor fluyen en contracorriente con los gases de reacción que fluyen hacia la entrada del subsistema 16 del reactor. Uno o más calentadores pueden proporcionar calor adicional a los gases de reacción para alcanzar una temperatura seleccionada antes de ingresar al subsistema 16 del reactor. La corriente del gas de reacción puede calentarse a temperaturas de reacción en el subsistema 14 de calentamiento. El flujo de gases a través del subsistema 14 de calentamiento puede permitir la recuperación de al menos una porción del calor del procedimiento de la corriente del gas de cola de reacción. El subsistema 16 del reactor también puede contener uno o más calentadores para calentar aún más la corriente de alimentación del gas de reacción a una temperatura seleccionada antes de ingresar a un recipiente de reacción. El subsistema 14 de calentamiento también puede incluir un bucle de retroalimentación del sistema de control para realizar seguimiento y controlar la temperatura de la corriente de gas de reacción.

El subsistema 16 del reactor incluye un reactor, tal como un lecho fluidizado, un lecho empacado, un horno de cuba o cualquier otro diseño apropiado. El subsistema 16 del reactor también incluye por lo general controles y componentes asociados, tales como características para el flujo del catalizador. Un recipiente de reacción recibe la corriente de alimentación combinada calentada y el catalizador. La formación de CNT y agua se

produce dentro del recipiente de reacción cuando la corriente del gas de reacción entra en contacto con el catalizador. El recipiente de reacción emite una corriente de gas de cola del reactor que puede contener los productos de reacción (por ejemplo, agua y CNT u otros productos de carbono) y gases que no han reaccionado. El recipiente de reacción también puede incluir un bucle de retroalimentación del sistema de control para realizar seguimiento y controlar las condiciones de reacción en el recipiente de reacción y/o los calentadores.

Se pueden utilizar diversos tipos y configuraciones de reactores en el subsistema 16 de reactor, incluidos reactores de placas, de lecho fijo, de lecho fluidizado, de lecho fluidizado pulsado, de horno de cuba y de lecho giratorio. En una realización, el material catalizador se forma en una serie de placas en un reactor de placas. Por ejemplo, las placas pueden ser tubos de acero concéntricos. En otra realización, el material catalizador está en forma de partículas pequeñas en un reactor de lecho fijo, y el material catalizador y el producto se retiran periódicamente del reactor y se agitan para retirar el producto de las partículas del catalizador. El material catalizador se separa para su reutilización y el producto se retira para su envasado. En otra realización más, se utiliza un reactor de lecho fluido pulsado, en el que un lecho de partículas del catalizador se mantiene como un lecho fijo y se fluidiza periódicamente mediante pulsos de los gases de reacción (por ejemplo, un aumento temporal en el caudal de los gases de reacción) para que el producto sea elutriado y retirado del reactor.

El subsistema 24 de retirada de producto incluye por lo general medios para separar productos de una corriente de gas. Tales medios pueden incluir uno o más ciclones (de una sola etapa o de múltiples etapas), filtros, precipitadores electrostáticos, filtros de mangas o diversas combinaciones de estos dispositivos de separación. El subsistema 24 de retirada de producto puede incluir cualquier dispositivo o dispositivos adecuados, tal como uno o más ciclones que funcionan en serie, para retirar diversas fracciones de carbono sólido de la corriente del gas de cola. El subsistema 24 de retirada de producto también puede incluir controles y componentes asociados. El subsistema 24 de retirada de producto retira el producto de la corriente de gas de cola del reactor para formar una corriente de productos y una corriente de gas limpio de cola. En realizaciones en las que el subsistema 16 de reactor incluye un reactor de horno de cuba, el producto y el catalizador se retiran del fondo del reactor a través de un sistema de compartimiento de esclusa. En tales realizaciones, el subsistema 24 de retirada de producto puede incluir medios adicionales para separar el catalizador residual del carbono sólido y para clasificar el catalizador residual y reciclarlo todo o porciones del mismo al sistema de alimentación del catalizador para el reactor.

En algunas realizaciones, un tambor de bloqueo pasa la corriente de productos desde el subsistema 24 de retirada de producto a un subsistema 26 de envasado de producto, mientras que una salida de corriente de gas limpio de cola pasa la corriente de gas limpio de cola al subsistema 14 de calentamiento, a un intercambiador de calor dentro del subsistema 16 del reactor, o al subsistema 20 de retirada de agua. La función de un tambor de bloqueo es aislar los gases de reacción en el subsistema 24 de retirada de producto del subsistema 26 de envasado de producto. Un tambor de bloqueo incluye por lo general medios para purgar los gases de reacción y puede incluir medios para enfriar el producto antes de transferirlo al subsistema 26 de envasado del producto. El subsistema 26 de envasado de productos puede incluir medios para el manejo y transferencia de materiales, tales como transferencia neumática, transportador de tornillo u otros medios similares a los que se utilizan comúnmente en el manejo de productos en polvo o granulados.

El subsistema 24 de retirada de producto puede configurarse para funcionar sustancialmente a la misma temperatura que el reactor, tal como en realizaciones en las que los gases de cola fluyen desde el subsistema 16 del reactor directamente al subsistema 24 de retirada de producto (por ejemplo, en el sistema 1 de la figura 1a). En tales realizaciones, los materiales y el diseño del compartimiento de esclusa pueden seleccionarse para soportar las temperaturas esperadas de los productos. En realizaciones en las que los gases de cola se enfrían antes de fluir al subsistema 24 de retirada de producto (por ejemplo, en el sistema 1' de la figura 1b), los materiales y el diseño del compartimiento de esclusa pueden ser menos robustos. Es decir, enfriar los gases de cola puede permitir que el compartimiento de esclusa esté formado por un intervalo más amplio de materiales. La decisión de enfriar el gas de cola del reactor antes o después de la separación del producto puede influir en las opciones de separación del producto disponibles porque algunas técnicas de separación pueden requerir intervalos de temperatura particulares.

En algunas realizaciones, el subsistema 24 de retirada de producto o el subsistema 20 de retirada de agua pueden incluir un reactor de conversión de agua-gas capaz de capturar material de carbono sólido que eluda el subsistema 24 de retirada de producto. Se inyecta agua en el reactor de conversión de gas de agua para que se produzca la reacción agua-gas (es decir, $C_{(s)} + H_2O \rightarrow CO + H_2$) convierte el material de carbono sólido restante nuevamente en óxidos de carbono e hidrógeno. La oxidación del carbono sólido puede limitar o prevenir el ensuciamiento de los equipos corriente abajo, la contaminación del agua retirada de la corriente del gas de cola o la contaminación de las corrientes del gas de ventilación.

En algunas realizaciones, el reactor de conversión de agua-gas puede incluir un sistema de control para regular el flujo de agua en función de la caída de presión a través del reactor de agua-gas y el contenido de agua corriente abajo de la corriente de gas limpio de cola. El reactor de conversión de agua-gas puede incluir materiales filtrantes seleccionados para soportar las temperaturas de operación y las condiciones de reacción

agua-gas (por ejemplo, filtros de metal sinterizado o de cerámica). En algunas realizaciones, se pueden emplear múltiples filtros y los gases de reacción pueden alternarse entre los filtros. En tales realizaciones, cada filtro puede alternar entre un modo de filtrado y un modo de reacción agua-gas. El filtro puede recoger carbono sólido en el modo de filtrado. Después de un período de tiempo, la eficiencia del filtrado puede disminuir. A continuación, el filtro puede cambiarse al modo de reacción agua-gas. En el modo de reacción agua gas, el filtro o una corriente suplementaria de gas de reacción (por ejemplo, toda o una porción de la corriente de gas limpio de cola) se calienta para aumentar las tasas de reacción de la reacción agua-gas. Después de un período de tiempo, el filtro puede quedar libre de carbono sólido acumulado y el filtro puede volver al modo de filtrado. Si hay dos o más filtros presentes, uno puede funcionar en modo de filtrado mientras que el otro funciona en modo de reacción agua-gas, lo que permite el funcionamiento continuo del sistema de filtrado.

Las mezclas del gas de reacción y las condiciones del sistema 1 se asocian comúnmente con la formación de polvo metálico (es decir, deposición de carbono sólido sobre superficies metálicas). De esta forma, los materiales y componentes seleccionados para las porciones de alta temperatura del sistema 1 pueden seleccionarse para evitar la formación de polvo metálico. Una ventaja de agregar agua al reactor de agua-gas en exceso de la requerida para la reacción agua-gas es que el agua tiende a pasivar o proteger los grados comunes de acero inoxidable (por ejemplo, 304, 310, etc.) del polvo metálico. El exceso de agua puede reducir el riesgo de formación de polvo metálico y puede utilizarse corriente abajo o retirarse. Por ejemplo, si el subsistema 24 de retirada de producto incluye un reactor de conversión de agua-gas que funciona con exceso de agua, el gas limpio de cola que sale del subsistema 24 de retirada de producto puede fluir al subsistema 14 de calentamiento (véase la figura 1). Después de fluir a través del subsistema 14 de calentamiento o una porción del mismo, la corriente de gas limpio de cola puede fluir a través de intercambiadores de calor adicionales para enfriar aún más la corriente de gas limpio de cola y a través de uno o más filtros para retirar producto adicional. La corriente de gas limpio de cola fluye luego a través de uno o más intercambiadores de calor o condensadores dentro del subsistema 20 de retirada de agua.

El subsistema 20 de retirada de agua incluye por lo general medios para condensar el agua de la corriente de gas del procedimiento después de que se ha retirado el producto. El subsistema 20 de retirada de agua puede incluir uno o más condensadores enfriados por agua, salmuera helada, glicol o aire, así como tanques, controles y componentes asociados. En algunas realizaciones, el subsistema 20 de retirada de agua incluye un condensador de dos etapas en el que la primera etapa se enfría con agua y la segunda etapa se enfría con glicol o salmuera para lograr una corriente de gas limpio de cola que tiene un punto de rocío más bajo que el que es posible con enfriamiento con agua sólo.

El subsistema 20 de retirada de agua se puede hacer funcionar para retirar suficiente agua y mantener una concentración de agua deseada (por ejemplo, presión parcial de agua) en los gases secos que salen del subsistema 20 de retirada de agua. La concentración de agua influye en el potencial de oxidación de los gases de reacción en el reactor. Por lo tanto, controlar la concentración de agua puede ser importante para controlar la deposición de los alótropos y morfologías de carbono sólido seleccionados y para evitar la oxidación o el ensuciamiento de los catalizadores. El medio de refrigeración (por ejemplo, agua, salmuera, glicol, aire, etc.) para los condensadores puede ser proporcionado por un subsistema de servicios.

El subsistema 20 de retirada de agua puede tener una salida para agua condensada y una salida para la corriente de gas reciclado. La corriente de gas reciclado regresa al subsistema 12 de manejo de gas para su reutilización o ventilación a una ubicación segura. Si los gases de alimentación contienen impurezas inertes significativas, una corriente de purga puede controlar la acumulación de los gases inertes en el sistema 1. El agua condensada del subsistema 20 de retirada de agua se transfiere al subsistema 22 de tratamiento de agua.

El subsistema 22 de tratamiento de agua incluye por lo general uno o más filtros para minimizar la descarga de producto en el agua. El subsistema 22 de tratamiento de agua también puede incluir uno o más tanques de aireación, tanques de desbordamiento y controles y componentes asociados. El subsistema 22 de tratamiento de agua puede funcionar para limitar o minimizar la liberación de gases de reacción o producto con el agua. El subsistema 22 de tratamiento de agua puede contener un tanque de agua y al menos un filtro para retirar las impurezas del producto antes de descargar el agua condensada a un desagüe. El subsistema 22 de tratamiento de agua también puede incluir inyección de aire u otro tratamiento del agua para eliminar los gases de reacción disueltos del agua condensada.

El subsistema 26 de envasado del producto incluye por lo general equipos de almacenamiento y manejo del producto para transferir el producto a los contenedores de una manera que limita o minimiza la contaminación de los trabajadores y del medio ambiente por partículas sólidas de carbono en el aire. Por ejemplo, el subsistema 26 de envasado de productos puede incluir una estación de carga de tambores automatizada configurada para funcionar con sistemas de filtración HEPA y ULPA, de presión negativa y controles y componentes asociados. El subsistema 26 de envasado del producto puede estar físicamente próximo al subsistema 24 de retirada de producto y puede incluir un silo, un respiradero y una cinta transportadora para mover el producto a unidades de carga cerradas. El subsistema 26 de envasado de productos puede configurarse para cargar contenedores tales como barriles. El subsistema 26 de envasado del producto también puede incluir un soplador y un filtro para proporcionar presurización negativa a las unidades de carga y para

ES 3 003 919 T3

retirar impurezas del aire dentro del subsistema 26 de envasado del producto. El subsistema 26 de envasado del producto también puede proporcionar acceso a un área de envío del producto.

5 El subsistema de servicios incluye por lo general servicios de planta para el funcionamiento del sistema 1. Tales servicios pueden incluir aire acondicionado, suministro de agua de refrigeración, suministro de salmuera helada o glicol, sistema de ventilación (por ejemplo, un sistema de chimenea y antorcha), suministro y manejo de gas de purga inerte y controles y componentes asociados. El subsistema de servicios puede proporcionar un suministro y retorno cíclico de agua de refrigeración (por ejemplo, una torre de refrigeración) y un suministro y retorno de glicol cíclico (por ejemplo, un enfriador) para los condensadores y al menos un respiradero o antorcha para liberar los gases filtrados.

10 El sistema 1 incluye diversos mecanismos de control. Por ejemplo, el sistema 1 puede incluir medios para determinar la composición del gas, la presión del reactor, la temperatura del reactor y los caudales de gas de reacción. El sistema 1 también puede incluir medios para controlar tales parámetros, tales como válvulas, calentadores, etc. El control de tales parámetros puede permitir a un operador seleccionar productos de una calidad y morfología particulares determinadas.

15 La composición del gas dentro del sistema 1 se puede controlar proporcionando la corriente de gas de reposición de óxido de carbono a una velocidad seleccionada para mantener una actividad de carbono deseada en las corrientes de gas de cola y proporcionando la corriente de gas de reposición de agente reductor para mantener la presión en el sistema 1. Debido a que el agente reductor se consume en la reacción en una proporción estequiométrica con los óxidos de carbono, la presión en el sistema cae a medida que se consumen los gases de reacción. El flujo del gas reductor se puede controlar para mantener la presión, y la corriente de óxido de carbono se puede controlar para mantener la actividad del carbono en las corrientes del gas de cola.

20 En algunas realizaciones, la presión parcial del vapor de agua se controla dentro del sistema 1. Controlar la presión parcial del vapor de agua es útil para formar un alótropo y una morfología deseados del carbono sólido. El control de la presión parcial del vapor de agua también es útil para mantener el catalizador en condiciones de promover reacciones (por ejemplo, limitando la oxidación del catalizador). El control de la presión parcial del vapor de agua se puede lograr a través de diversos medios, tales como controlar la temperatura de condensación en el subsistema 20 de retirada de agua, que determina la presión parcial del vapor de agua en el gas seco que sale de los condensadores. El control de la presión parcial de vapor de agua también puede lograrse a través del control de la corriente de gas de reposición de óxido de carbono, que determina la velocidad de formación de agua en el subsistema 16 del reactor. La reducción del óxido de carbono por el agente reductor en el subsistema 16 del reactor da como resultado la formación de vapor de agua en el subsistema 16 del reactor.

25 Se cree que el vapor de agua formado en el subsistema 16 del reactor contribuye de manera importante a los alótropos y morfologías del carbono formado. A medida que aumenta el potencial de oxígeno de los gases de reacción en el subsistema 16 del reactor, los alótropos y las morfologías del carbono sólido que tienen energías libres de Gibbs más altas tienden a oxidarse preferentemente en la reacción del gas de agua. Controlando el potencial de oxígeno de los gases de reacción en el subsistema 16 del reactor, se puede mejorar la selectividad de los alótropos y morfologías de carbono producidos.

30 Los alótropos y morfologías del carbono formados en el subsistema 16 del reactor dependen de la actividad del carbono, el potencial de oxígeno, la temperatura, la presión y el tipo de catalizador. Las condiciones adecuadas para diversos tipos de carbono sólido se pueden determinar fácilmente mediante experimentos.

35 La actividad del carbono se puede controlar calentando los componentes del sistema 1 a condiciones de funcionamiento en presencia de hidrógeno puro (por ejemplo, una corriente de hidrógeno calentada). Una vez que el sistema 1 está a temperatura y presión de funcionamiento, se introduce la corriente de gas de reposición de óxido de carbono. El flujo de la corriente de gas de reposición de óxido de carbono se controla para mantener una composición del gas de reacción o una composición del gas de cola seleccionadas. La corriente del gas de reposición del agente reductor se puede controlar de manera similar para mantener la presión deseada del sistema.

40 De esta forma, la presión en cualquier punto del sistema 1 puede utilizarse como variable de control del procedimiento. Por ejemplo, la presión de salida del compresor se puede utilizar como variable de control del procedimiento para controlar el caudal de la corriente de gas de reposición del agente reductor. En otras palabras, la presión de salida puede mantenerse en un valor constante cambiando otros parámetros. También se pueden utilizar muchas variaciones para controlar el flujo de gas de reposición, como enclavamientos de seguridad, control de retroalimentación positiva de la actividad de carbono y el potencial de oxígeno controlando el flujo de la corriente de gas de reposición de óxido de carbono, control de temperatura del condensador en el subsistema 20 de retirada de agua, etc.

Una presión de reacción relativamente estable, que puede proporcionarse como se describió anteriormente, puede ser importante porque la deposición de productos es por lo general un procedimiento limitado por la

difusión. Sin estar atado a una teoría particular, una mayor presión parece correlacionarse con una mayor tasa de formación de carbono. Además, la morfología del carbono sólido puede variar con la presión. Para mantener una morfología del carbono consistente, la actividad del carbono y el potencial de oxígeno se pueden ajustar para compensar el aumento de presión. La actividad de carbono y el potencial de oxígeno se pueden ajustar mediante una combinación de cambio de la mezcla del gas de reacción, cambio de la temperatura del subsistema 16 del reactor y cambio de la temperatura de los condensadores en el subsistema 20 de retirada de agua.

En algunas realizaciones, la puesta en marcha del sistema 1 se realiza bajo una atmósfera en la que no es posible la formación de carbono en ninguno de los equipos. Por ejemplo, la atmósfera de puesta en marcha puede ser por lo general una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno. La puesta en marcha a menudo incluye un período durante el cual el reactor está a una temperatura de al menos aproximadamente 500 °C y en una atmósfera de hidrógeno circulante u otro gas reductor que reduce cualquier óxido metálico antes de introducir los gases de reacción. La puesta en marcha puede continuar durante un tiempo adecuado para la reducción del catalizador, lo que depende de la composición y la forma física del catalizador. El flujo de gases reductores durante el procedimiento de puesta en marcha transporta vapor de agua formado por la reducción del catalizador al subsistema 20 de retirada de agua, donde el vapor de agua puede retirarse del sistema 1.

De esta forma, el calentador del procedimiento del subsistema 14 de calentamiento se puede dividir en dos secciones: un primer calentador de puesta en marcha de alta potencia utilizado únicamente para el calentamiento de puesta en marcha y un segundo calentador de funcionamiento de menor potencia para funcionamiento continuo. El calentador de puesta en marcha puede estar aislado del sistema durante el funcionamiento normal o puede estar ubicado en una sección fría del sistema de calentamiento donde la actividad de carbono es suficientemente baja para que el carbono no se deposite. El calentador de funcionamiento por lo general está ubicado adyacente al subsistema 16 del reactor de modo que los gases de reacción calentados fluyen directamente hacia el recipiente del reactor desde el calentador de funcionamiento.

El funcionamiento del calentador del subsistema 14 de calentamiento se puede simplificar si se utiliza combustión directa para llevar los gases a la temperatura de reacción. Si se introduce oxígeno en la mezcla de gases de reciclaje, algunos de los gases pueden oxidarse, liberando calor y formando CO, CO₂, y agua en diversas proporciones dependiendo de la composición de la mezcla del gas de reciclaje. Esta combustión directa puede proporcionar energía suficiente para calentar los gases de reacción a la temperatura de reacción. El oxígeno puede suministrarse desde un dispositivo de electrólisis de agua que genera tanto oxígeno como hidrógeno. Ambos gases generados pueden utilizarse posteriormente como gases de alimentación para el procedimiento, utilizándose el agua para el calentamiento por combustión directa y agregándose el hidrógeno como gas reductor. El calentamiento por combustión directa se describe en la Solicitud de Patente Internacional No. PCT/US14/25065, presentada el 12 de marzo de 2014, titulada "*Direct Combustion Heating*,"

La temperatura del gas de reacción se puede controlar mediante el subsistema 14 de calentamiento. Si toda o una porción de la corriente de gas de reposición se inyecta en la entrada del recipiente del reactor, corriente abajo del calentador de funcionamiento, se puede agregar un calentador de reposición a esta corriente de gas de reposición. El calentador de reposición se puede controlar en función de la temperatura del gas mezclado de la corriente de gas de reposición y la corriente de gas de reacción. El o los calentadores del gas de reposición pueden utilizar una porción de los gases calientes de cola para proporcionar energía para el calentamiento del gas de reposición.

El control del caudal del gas de reacción se puede lograr a través de diversos medios. Generalmente, los componentes del sistema 1 pueden protegerse de condiciones de bajo flujo mediante controles de flujo entrelazados. Por ejemplo, cuando se producen condiciones de bajo flujo, la corriente de gas de reposición de óxido de carbono puede interrumpirse y los calentadores de procedimiento pueden apagarse.

Ejemplo 1

La figura 2 muestra una realización de un sistema 100 para la producción de productos de carbono sólido. Aspectos de esta realización se muestran con más detalle en las figuras 3 a 10. El sistema 100 incluye por lo general un subsistema 200 de suministro de gas, un subsistema 300 de manejo de gas, un subsistema 400 de reactor, un subsistema 500 de separación de producto, un subsistema 600 de separación de agua, un subsistema 700 de tratamiento de agua, un subsistema 800 de envasado de producto y un subsistema 900 de servicios (cada uno mostrado con más detalle en las figuras 3 a 10). En las figuras 2 a 10, las flechas sólidas indican el flujo de materiales (gas, líquido, etc.). En el sistema 100, la información también fluye dentro y entre diversos subsistemas. Los subsistemas pueden modificarse o combinarse, o pueden agregarse subsistemas adicionales según se ajusten a los procedimientos de producción deseados. Los subsistemas pueden posicionarse para mejorar la economía operativa y hacer un uso eficiente del espacio en una instalación de procedimiento. Los subsistemas también pueden incluir diversos instrumentos o equipos, tales como válvulas, transductores, medidores de flujo, interruptores, controladores, ordenadores, etc. Los gases a los que se hace referencia en esta descripción se dan sólo a modo de ejemplo y pueden sustituirse y/o agregarse a otros gases.

La asignación de mecánicas específicas a subsistemas específicos dentro del sistema también se da sólo a modo de ejemplo.

5 Como se muestra en la figura 3, el subsistema 200 de suministro de gas incluye al menos un suministro de dióxido de carbono licuado (CO_2) u otro óxido 201 de carbono (por ejemplo, un tanque, una tubería, etc.), y un
10 suministro de al menos un gas 203 reductor como metano (CH_4) de cualquier pureza seleccionada. Cuando las condiciones tales como presión y temperatura son apropiadas, el óxido 201 de carbono pasa a través de un vaporizador 202, que evapora el óxido 201 de carbono para formar gas de óxido de carbono. El gas de óxido de carbono se divide en dos porciones 206, 207 que pasan al subsistema 300 de manejo de gas (véase la figura 4). Una o más válvulas 204, 205 pueden controlar el flujo de gases. Se proporciona un agente 203 reductor a los procedimientos posteriores a través de la corriente 208 de gas reductor.

15 En el subsistema 300 de manejo de gas, mostrado en la figura 4, una porción del gas 207 de óxido de carbono se mezcla con la corriente 208 de gas reductor. La corriente de gas combinada puede mezclarse opcionalmente con una corriente 609 de reciclaje que contiene gas seco de cola suministrado por el subsistema 600 de separación de agua (véase la figura 7). Los gases combinados pueden ingresar a un primer tanque 302 antes de ser comprimidos en un compresor o soplador 303 del gas del procedimiento. El gas comprimido se transfiere a un segundo tanque 304 para su almacenamiento o procesamiento posterior. El gas comprimido del segundo tanque 304 se mezcla con una porción 206 del gas de óxido de carbono para formar una corriente 305 del gas de alimentación combinada en condiciones seleccionadas para reacciones particulares, tales como temperatura, presión, concentración y densidad. Las condiciones dependen por lo general del producto final deseado; por ejemplo, los nanotubos de carbono, el grafito y el negro de humo se forman en diferentes condiciones de reacción. La corriente 305 combinada del gas de alimentación es analizada por al menos un analizador 306 para obtener información útil para controlar otros componentes 100 del sistema (por ejemplo, concentración de reactivos en la corriente 305 combinada del gas de alimentación, temperatura o presión).

25 Como se muestra en la figura 5, la corriente 305 combinada de alimentación del gas fluye hacia el subsistema 400 de reacción y hacia al menos un intercambiador 401 de calor en el mismo. El intercambiador 401 de calor es por lo general un intercambiador de calor de contraflujo configurado para el intercambio gas-gas, y la corriente 305 combinada de alimentación del gas recibe calor de una corriente 503 más caliente del gas limpio de cola desde un ciclón 501 dentro del subsistema 500 de separación de producto (véase la figura 6). Se pueden utilizar múltiples intercambiadores de calor para calentar la corriente combinada de alimentación de gas; por ejemplo, se muestran dos intercambiadores 401 de calor en la figura 5. Los intercambiadores 401 de calor incluyen por lo general materiales seleccionados para las temperaturas del procedimiento y para que sean resistentes a la corrosión por polvo metálico. En algunas realizaciones, se agrega una pequeña cantidad de agua a las corrientes de flujo del gas antes del primer intercambiador 401 de calor para provocar un depósito de óxido metálico en las superficies de los intercambiadores 401 de calor para limitar o prevenir la formación de polvo metálico. Los intercambiadores 401 de calor enfrían la corriente 503 del gas limpio de cola para formar una corriente 405 del gas enfriado limpio de cola, que fluye hacia el subsistema 600 de separación de agua (véase la figura 7).

40 Dentro del subsistema 400 de reacción, la corriente 305 combinada de alimentación de gas fluye hacia al menos un calentador 402 (por ejemplo, un calentador eléctrico) para llevar los reactivos a las condiciones de reacción, luego a un reactor 403. El calentador 402 recibe información de retroalimentación de la reacción desde el reactor 403 a través de uno o más sensores. El reactor 403 puede estar revestido con un material cerámico para mitigar la corrosión por polvo metálico en su interior. Las reacciones que ocurren dentro del reactor 403 pueden ser reacciones de tipo Bosch en condiciones que producen morfologías seleccionadas de carbono sólido, tales como las que se divulgan en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 45 2012/0034150.

50 Una corriente 404 del gas de cola del reactor fluye desde el reactor 403 a un ciclón 501 dentro del subsistema 500 de separación de producto (figura 6). El ciclón 501 y las líneas de flujo que conectan el reactor 403 al ciclón 501 pueden estar revestidos de cerámica para limitar o prevenir la corrosión por polvo metálico. El ciclón 501 separa la corriente 404 del gas de cola del reactor en una corriente 502 de productos, tales como CNT, y la corriente 503 del gas limpio de cola. La corriente 502 de productos incluye partículas más pequeñas que un tamaño seleccionado. Por ejemplo, el ciclón 501 puede estar configurado para separar partículas más pequeñas que aproximadamente 12 micrómetros en la corriente 502 de productos. El tamaño de las partículas separadas en la corriente 502 de productos depende de las condiciones de funcionamiento y de las propiedades de las partículas (por ejemplo, forma y densidad).

55 La corriente 502 de productos pasa a través de un aparato 504 de refrigeración. Algunos gases 505 residuales, tales como los gases que contienen óxidos de carbono y agentes reductores potencialmente explosivos tales como el hidrógeno y el metano, pueden pasar a través de un filtro 506 y ventilarse a una ubicación segura (por ejemplo, una bengala, un tubo de escape). Después de enfriarse, la corriente 502 de productos se transfiere al subsistema 800 de envasado de productos (véase la figura 9).

Después de salir del ciclón 501, la corriente 503 de gas limpio de cola regresa al subsistema 400 de reacción (figura 5) en donde el al menos un intercambiador 401 de calor transfiere calor desde la corriente 503 de gas limpio de cola a la corriente 305 de gas de alimentación combinada, como se describió anteriormente. De forma alternativa, la corriente 404 de gas de cola del reactor puede pasar primero a través de un intercambiador 401 de calor antes del ciclón 501. La corrosión por polvo metálico del intercambiador 401 de calor se puede reducir inyectando una pequeña cantidad de agua en la corriente 503 de gas limpio de cola antes del intercambiador 401 de calor. El agua hace que se forme una capa de óxido metálico en las superficies internas del intercambiador 401 de calor, protegiendo al intercambiador 401 de calor del polvo metálico.

Como se muestra en la figura 7, la corriente 405 del gas limpio enfriado de cola fluye a otro intercambiador 601 de calor antes de ingresar a un condensador 602 (por ejemplo, un condensador enfriado por agua de una etapa) en el subsistema 600 de separación de agua. La corriente 405 del gas limpio enfriado de cola pasa a través de al menos un filtro 603, en el que el agua líquida puede desviarse hacia un tanque 604 de retención. Después de que la corriente 405 de gas limpio de cola pasa a través del filtro 603, una porción 605 de la corriente 405 de gas limpio de cola se puede ventilar de manera segura, y el resto de la corriente 405 de gas limpio de cola fluye hacia un segundo condensador 606.

El segundo condensador 606 puede ser un condensador de dos etapas, en el que una primera etapa está enfriada con agua y una segunda etapa está enfriada con glicol. Después de pasar por el condensador 606 de dos etapas, el agua condensada puede mantenerse en un tanque 607 de retención durante un período de tiempo antes de mezclarse con la salida del tanque 604 de retención. El agua 608 condensada fluye hacia el subsistema 700 de tratamiento de agua (véase la figura 8) para su posterior procesamiento. A medida que se recoge agua en el tanque 607 de retención, los gases 609 reciclados fluyen de regreso al intercambiador 601 de calor y, finalmente, al tanque 302 dentro del subsistema 300 de manejo de gas (figura 4). El agua de refrigeración y el glicol para los condensadores 602, 606 pueden ser suministrados por el subsistema 900 de servicios (véase la figura 10). En tales realizaciones, el agua 903, 904 de refrigeración puede fluir al primer condensador 602 y a un primer conjunto de bobinas del segundo condensador 606, respectivamente. El agua 610, 611 de refrigeración retorna y fluye de regreso al subsistema 900 de servicios. El glicol 907 enfriado fluye hacia un segundo conjunto de bobinas del segundo condensador 606, y el retorno 612 del glicol fluye de regreso al subsistema 900 de servicios.

Dentro del subsistema 700 de tratamiento de agua (figura 8), un tanque 701 acumula el agua 608 condensada del subsistema 600 de separación de agua. El tanque 701 puede liberar sistemáticamente agua a una bomba 702, tal como a través de un puerto con válvula en o cerca del fondo del tanque 701. La bomba 702 dirige el agua 608 condensada a través de uno o más filtros 703 para formar una corriente 704 de agua purificada. La corriente 704 de agua purificada pasa luego al almacenamiento, a los residuos municipales o a otro medio de retirada seguro y permitido.

El subsistema 800 de envasado de producto, que se muestra en la figura 9, transfiere el flujo 502 de productos a un envase 801 de envío, tal como un barril, una caja u otro contenedor. El envase 801 de envío puede seleccionarse para cumplir con los requisitos de transporte y entrega seguros y efectivos. El procedimiento de envasado puede darse en un recinto de presión negativa para que los productos no contaminen a los trabajadores ni el espacio de trabajo, por ejemplo, haciendo fluir los gases 804 residuales a través de un ventilador o soplador 802 y un filtro 803 HEPA/ULPA antes de ventilarlos. Una vez envasados los productos, los envases 801 de envío pueden trasladarse a un área 805 de envío, como un muelle de carga.

El subsistema 900 de servicios, mostrado en la figura 10, puede interactuar y soportar otros subsistemas 100 del sistema. Por ejemplo, el subsistema 900 de servicios puede incluir una torre 901 de refrigeración configurada para suministrar agua de refrigeración y recibir retornos de agua de refrigeración del subsistema 600 de separación de agua (figura 7). El calor se retira de los retornos 610, 611 de agua de refrigeración en la torre 901 de refrigeración. El agua 903, 904 de refrigeración se recicla a través de una bomba 902 al subsistema 600 de separación de agua. Un enfriador 905 recibe el retorno 612 de glicol del subsistema 600 de separación de agua. Una bomba 906 de glicol recicla el glicol 907 enfriado al subsistema 600 de separación de agua. El subsistema 900 de servicios también puede incluir al menos una antorcha o respiradero 908 diseñado para la ventilación segura de diversos gases del procedimiento. Por ejemplo, el respiradero 908 puede estar configurado para recibir los gases 505 residuales del subsistema 500 de separación de producto, la porción 605 de la corriente de gas de cola del subsistema 600 de separación de agua y/o los gases 804 residuales del subsistema 800 de envasado de producto. El subsistema 900 de servicios también puede incluir otras operaciones, sensores o controles, según sea necesario para que el sistema 100 funcione.

Ejemplo 2

La figura 11 representa otro sistema 1100 para producir productos de carbono sólido de diversas morfologías. El sistema 1100 incluye un subsistema 1200 de suministro de gas, un subsistema 1300 de manejo de gas, un subsistema 1400 de reacción de lecho fluidizado, un subsistema 1500 de separación y envasado de producto, un subsistema 1600 de tratamiento de agua y un subsistema 1700 de ventilación (cada uno mostrado con más

detalle en las figuras 12 a 17). En el sistema 1100, las flechas sólidas indicaban el flujo de materiales (gas, líquido, etc.).

5 En las figuras 11 a 17, las flechas sólidas indican el flujo de materiales (gas, líquido, etc.). La información también fluye dentro y entre diversos subsistemas. Los subsistemas pueden modificarse o combinarse, o pueden ampliarse con subsistemas adicionales según se adapten a los procedimientos de producción deseados. Los subsistemas pueden posicionarse para mejorar la economía operativa y hacer un uso eficiente del espacio en una instalación de procedimiento. Los subsistemas también pueden incluir diversos instrumentos o equipos, tales como válvulas, transductores, medidores de flujo, interruptores, controladores, ordenadores, etc. Los gases a los que se hace referencia en esta descripción son sólo a modo de ejemplo y pueden sustituirse y/o agregarse a otros gases. La asignación de mecánicas específicas a subsistemas específicos dentro del sistema también se da sólo a modo de ejemplo.

10 Como se muestra en la figura 12, un suministro de óxido de carbono licuado (por ejemplo, CO, CO₂) se proporciona desde una fuente 1101 (por ejemplo, un tanque, una tubería, etc.) dentro del subsistema 1200 de suministro de gas. Cuando las condiciones tales como presión y temperatura son apropiadas, el óxido de carbono pasa a través de un primer vaporizador 1202, que evapora el óxido de carbono para formar gas 1203 de óxido de carbono. El subsistema 1200 de suministro de gas también incluye una fuente 1204 del agente reductor de, por ejemplo, hidrógeno licuado (H₂). Cuando las condiciones tales como presión y temperatura son apropiadas, el agente reductor líquido pasa a través de un segundo vaporizador 1205, que evapora el agente reductor líquido para formar gas 1206 reductor.

15 Tanto el gas 1203 de óxido de carbono como el gas 1206 reductor fluyen hacia el subsistema 1300 de manejo de gas, que se muestra en la figura 13, donde se mezclan para formar una corriente combinada nueva del gas de alimentación. El subsistema 1300 de manejo de gas incluye un intercambiador 1301 de calor configurado para recibir y enfriar una corriente 1503 del gas limpio de cola del subsistema de separación y envasado 1500 de producto (véase la figura 15). La corriente 1503 del gas limpio de cola pasa a través de uno o más filtros 1302 y/o condensadores 1303. El agua 1304 condensada sale de los condensadores 1303 y fluye hacia el subsistema 1600 de tratamiento de agua (véase la figura 16). Una porción de la corriente de gas limpio y seco de cola resultante puede formar un gas 1305 de ventilación y fluir hacia el subsistema 1700 de ventilación (véase la figura 17), y otra porción pasa a través de una bomba 1306 y se mezcla con la corriente de gas de alimentación combinada para formar un gas 1307 de reacción. El gas 1307 de reacción recibe calor de la corriente 1503 de gas limpio de cola en el intercambiador 1301 de calor antes de fluir al subsistema 1400 de reacción de lecho fluidizado que se muestra en la figura 14.

20 En el subsistema 1400 de reacción de lecho fluidizado, la corriente 1307 de gas de reacción pasa a través de un intercambiador 1401 de calor (por ejemplo, un intercambiador de calor de intercambio gas-gas de flujo cruzado) para extraer calor de una corriente 1404 de gas de cola. Se pueden utilizar múltiples intercambiadores de calor para lograr una cantidad seleccionada de transferencia de calor. El intercambiador 1401 de calor incluye materiales apropiados para las temperaturas y condiciones del mismo, tales como materiales resistentes a la corrosión por polvo metálico. Un calentador 1402 proporciona calor adicional para llevar el gas 1307 de reacción a las condiciones de reacción, antes de fluir hacia el recipiente 1403 de reacción. El gas 1307 de reacción fluye hacia un recipiente 1403 de reacción, en donde se forman CNT u otros productos de carbono (por ejemplo, nanodiamantes, grafito, negro de humo, etc.). El recipiente 1403 de reacción puede estar revestido de cerámica para mitigar los efectos de la corrosión por polvo metálico. Las reacciones que ocurren dentro del recipiente 1403 de reacción pueden ser reacciones de tipo Bosch en condiciones que producen morfologías seleccionadas de carbono sólido, tales como las que se divulgan en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2012/0034150.

25 La corriente 1404 del gas de cola fluye hacia el subsistema 1500 de separación y envasado de producto, como se muestra en la figura 15. La corriente 1404 del gas de cola ingresa a un ciclón 1501, que separa la corriente 1404 del gas de cola en una corriente 1502 de productos y la corriente 1503 del gas limpio de cola. El ciclón 1501 y las líneas de flujo que conectan el recipiente 1403 de reacción al ciclón 1501 pueden estar revestidos de cerámica para limitar o prevenir la corrosión por polvo metálico.

30 La corriente 1502 de productos incluye partículas más pequeñas que un tamaño seleccionado. Por ejemplo, el ciclón 1501 puede estar configurado para separar partículas más pequeñas que aproximadamente 12 micrómetros en la corriente 1502 de productos. El tamaño de las partículas separadas en la corriente 1502 de productos depende de las condiciones de operación y de las propiedades de las partículas (por ejemplo, forma y densidad). En algunas realizaciones, el ciclón 1501 puede estar configurado para separar diversas morfologías de carbono formadas en el recipiente 1403 de reacción. En algunas realizaciones, el intercambiador 1401 de calor (figura 14) puede estar dentro del subsistema 1500 de separación y envasado de producto, de tal forma que la corriente 1503 de gas limpio de cola fluya a través del intercambiador 1401 de calor.

35 La corriente 1502 de productos pasa a través de un aparato 1504 de refrigeración. Algunos gases 1505 residuales, tales como los gases que contienen óxidos de carbono y agentes reductores potencialmente

explosivos (por ejemplo, hidrógeno, metano, gases de hidrocarburos), pueden pasar a través de un filtro 1506 y ventilarse a un lugar seguro (por ejemplo, en la parte superior de un tubo de escape).

Después de enfriarse, la corriente 1502 de productos puede empaquetarse en un contenedor 1507 de envío. En el procedimiento de envasado, los gases 1508 residuales pueden pasar a través de una bomba 1509 y un filtro 1510 antes de ventilarse. Una vez que los productos están adecuadamente envasados para su almacenamiento y envío, los contenedores 1507 de envío pueden trasladarse a un área 1511 de envío, tal como un muelle de carga.

El subsistema 1600 de tratamiento de agua, que se muestra en la figura 16, recibe el agua 1304 condensada del subsistema 1300 de manejo de gas (véase la figura 13). El agua 1304 condensada puede pasar a través de uno o más filtros 1601 para formar una corriente 1602 de agua purificada. La corriente 1602 de agua purificada puede pasar a través de uno o más dispositivos 1603 de refrigeración (por ejemplo, una torre de refrigeración) en su ruta hacia el almacenamiento, los residuos municipales o un vertedero seguro.

El subsistema 1700 de ventilación, que se muestra en la figura 17 puede incluir al menos un respiradero 1701 en una ubicación segura (por ejemplo, en la parte superior de un tubo de escape). Por ejemplo, el respiradero 1701 puede estar configurado para recibir los gases 1305 de ventilación del subsistema 1300 de manejo de gases (figura 13) y/o los gases 1505, 1508 residuales del subsistema 1500 de separación y envasado de producto (figura 15).

Ejemplo 3

La figura 18 muestra otro sistema 1800 para producir productos de carbono sólido de diversas morfologías. El sistema 1800 incluye un subsistema 1900 de suministro de gas, un subsistema 2000 de manejo de gas, un subsistema 2100 de reactor, un subsistema 2200 de separación de producto, un subsistema 2300 de separación de agua, un subsistema 2400 de tratamiento de agua, un subsistema 2500 de envasado de producto y un subsistema 2600 de servicios (cada uno mostrado con más detalle en las figuras 19 a 26). En las figuras 18 a 26, las flechas sólidas indican el flujo de materiales (gas, líquido, etc.). La información también fluye dentro y entre diversos subsistemas. Los subsistemas pueden modificarse o combinarse, o pueden ampliarse con subsistemas adicionales según se adapten a los procedimientos de producción deseados. Los subsistemas pueden posicionarse para mejorar la economía operativa y hacer un uso eficiente del espacio en una instalación del procedimiento. Los subsistemas también pueden incluir diversos instrumentos o equipos, tales como válvulas, transductores, medidores de flujo, interruptores, controladores, ordenadores, etc. Los gases a los que se hace referencia en esta descripción se dan sólo a modo de ejemplo y pueden sustituirse y/o agregarse a otros gases. La asignación de mecánicas específicas a subsistemas específicos dentro del sistema también se da sólo a modo de ejemplo.

Como se muestra en la figura 19, un suministro de óxido de carbono licuado, por ejemplo dióxido de carbono (CO₂) o monóxido de carbono (CO) se proporciona a partir de una fuente 1901 de óxido de carbono (por ejemplo, un tanque, una tubería, etc.) dentro del subsistema 1900 de suministro de gas. Cuando las condiciones tales como presión y temperatura son apropiadas, el óxido de carbono pasa a través de un vaporizador 1902, que evapora el óxido de carbono para formar gas de óxido de carbono. El gas de óxido de carbono se divide en tres porciones: 1906, 1907, 1913. Una fuente 1903 de gas reductor (por ejemplo, un tanque, una tubería, etc.) proporciona una corriente 1904 de gas reductor, tal como metano (CH₄) de cualquier pureza seleccionada. El óxido de carbono y la corriente 1904 de gas reductor fluyen por lo general desde tanques de almacenamiento criogénico y pueden pasar a través de calentadores para vaporizar los líquidos. La corriente 1904 de gas reductor puede pasar a través de al menos un compresor o soplador 1905 del gas de procedimiento para lograr una presión seleccionada. La corriente 1904 de gas reductor y una porción 1907 del gas de óxido de carbono se mezclan y calientan en un calentador 1909 para formar una corriente 1910 de gas de alimentación combinada. La corriente 1910 de gas de alimentación combinada y una porción 1906 del flujo de gas de óxido de carbono hacia el subsistema 2000 de manejo de gas (véase la figura 20), y la otra porción 1913 del gas de óxido de carbono fluye hacia el subsistema 2100 del reactor (véase la figura 21). Una o más válvulas 1911, 1912 pueden controlar el flujo de gases.

En el subsistema 2000 de manejo del gas, mostrado en la figura 20, la corriente 1910 de gas de alimentación combinada se mezcla con una corriente 2309 de reciclaje que contiene gas de óxido de carbono suministrado por el subsistema 2300 de separación de agua (véase la figura 23). Los gases se pueden combinar antes o dentro de un primer tanque 2001, antes de comprimirse en un compresor o soplador 2002 del gas de procedimiento a una presión adecuada para acomodar la caída de presión a través del sistema de reactor general que el subsistema 2000 de manejo de gas esté diseñado para soportar. El gas comprimido se transfiere a un segundo tanque 2003 para su almacenamiento o procesamiento posterior. El gas comprimido se mezcla con la porción 1906 del gas de óxido de carbono del subsistema 1900 de suministro de gas (figura 19) para formar una corriente 2004 de gas de alimentación combinada en condiciones tales como temperatura, presión, concentración y densidad seleccionadas para reacciones particulares. Las condiciones dependen por lo general del producto final deseado. La corriente 2004 de alimentación de gas combinada es analizada por al menos un

analizador 2005 para obtener información para controlar otros componentes del sistema 1800. La corriente 2004 de alimentación de gas combinada fluye hacia el subsistema 2100 del reactor (figura 21).

5 Como se muestra en la figura 21, la corriente 2004 de alimentación de gas combinada fluye hacia el subsistema 2100 del reactor y hacia al menos un intercambiador 2101 de calor en el mismo. El intercambiador 2101 de calor es por lo general un intercambiador de calor de flujo cruzado configurado para el intercambio de gas-gas, y la corriente 2004 de alimentación de gas combinada recibe calor de una corriente 2203 más caliente de gas limpio de cola, de un ciclón 2201 dentro del subsistema 2200 de separación de producto (véase la figura 22). Se pueden utilizar múltiples intercambiadores de calor para calentar la corriente de alimentación de gas combinada; por ejemplo, se muestran dos intercambiadores 2101 de calor en la figura 21. Los intercambiadores 10 2101 de calor incluyen por lo general materiales seleccionados para las temperaturas del procedimiento y para que sean resistentes a la corrosión por polvo metálico. En algunas realizaciones, se agrega una pequeña cantidad de agua a una o más corrientes de flujo de gas antes del primer intercambiador 2101 de calor para provocar un depósito fino de óxido metálico en las superficies de los intercambiadores 2101 de calor para reducir o prevenir la formación de polvo metálico. Los intercambiadores 2101 de calor enfrían la corriente 2203 15 de gas limpio de cola para formar una corriente 2105 enfriada de gas limpio de cola, que fluye hacia el subsistema 2300 de separación de agua (véase la figura 23).

La corriente 2004 de alimentación de gas combinada fluye hacia al menos un calentador 2102 (por ejemplo, un calentador eléctrico) para llevar los reactivos a las condiciones de reacción. Una porción del gas 1913 de óxido de carbono del subsistema 1900 de suministro de gas (figura 19) se mezcla con la corriente 2004 de 20 alimentación de gas combinada antes de que la corriente 2004 de alimentación de gas combinada fluya hacia un reactor 2103. El calentador 2102 recibe información de retroalimentación de reacción del reactor 2103 a través de uno o más sensores. El reactor 2103 puede estar revestido con un material cerámico para mitigar la corrosión por polvo metálico en su interior. Las reacciones que ocurren dentro del reactor 2103 pueden ser reacciones de tipo Bosch en condiciones que producen morfologías seleccionadas de carbono sólido, tales 25 como las que se divulgan en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2012/0034150.

En el reactor 2103, la corriente 2004 de alimentación de gas combinada entra en contacto con el material catalizador en una cinta 2106 transportadora. El reactor 2103 tiene una entrada para recibir material catalizador desde al menos una tolva 2107 en comunicación con el reactor 2103 y una salida para liberar material catalizador en un tanque 2108. La cinta 2106 transportadora mueve el material catalizador dentro del reactor 30 2103. Los gases residuales pueden fluir desde el tanque 2108 de regreso al reactor 2103, o pueden formar un gas 2109 de ventilación. La tolva 2107 también puede liberar un gas 2110 de ventilación.

Una corriente 2104 de gas de cola del reactor fluye desde el reactor 2103 a un ciclón 2201 dentro del subsistema 2200 de separación de producto (figura 22). El ciclón 2201 y las líneas de flujo que conectan el reactor 2103 al ciclón 2201 pueden estar revestidos de cerámica para limitar o prevenir la corrosión por polvo metálico. El ciclón 2201 separa la corriente 2104 de gas de cola del reactor en una corriente 2202 de productos, 35 tales como CNT, y la corriente 2203 de gas limpio de cola. La corriente 2202 de productos incluye partículas más pequeñas que un tamaño seleccionado. Por ejemplo, el ciclón 2201 puede estar configurado para separar partículas más pequeñas que aproximadamente 12 micrómetros en la corriente 2202 de productos. El tamaño de las partículas separadas en la corriente 2202 de productos depende de las condiciones de operación y de las propiedades de las partículas (por ejemplo, forma y densidad). 40

La corriente 2105 de gas limpio de cola fluye hacia el subsistema 2300 de separación de agua (figura 23), a otro intercambiador 2301 de calor antes de entrar en un condensador 2302 (por ejemplo, un condensador refrigerado por agua de una etapa). La corriente 2105 del gas limpio de cola pasa a través de al menos un filtro 45 2303, donde el agua líquida puede desviarse hacia un tanque 2304 de retención. Después de que la corriente 2105 del gas limpio de cola pasa a través del filtro 2303, una porción 2305 de la corriente 2105 del gas limpio de cola se puede ventilar de manera segura, y el resto de la corriente 2105 del gas limpio de cola fluye hacia un segundo condensador 2306.

El segundo condensador 2306 puede ser un condensador de dos etapas, en el que una primera etapa está enfriada con agua y una segunda etapa está enfriada con glicol. Después de pasar por el condensador 2306 50 de dos etapas, el agua condensada puede mantenerse en un tanque 2307 de retención durante un período de tiempo antes de mezclarse con la salida del tanque 2304 de retención. El agua 2308 condensada fluye hacia el subsistema 2400 de tratamiento de agua (véase la figura 24) para su posterior procesamiento. A medida que se recoge agua en el tanque 2307 de retención, los gases 2309 reciclados fluyen de regreso al intercambiador 2301 de calor y, finalmente, al tanque 2001 dentro del subsistema 2000 de manejo de gas (figura 20). Los condensadores 2302, 2306 en el subsistema 2300 de separación de agua pueden ser alimentados por el subsistema 2600 de servicios (véase la figura 26). En tales realizaciones, el agua 2603, 2604 de refrigeración puede fluir al primer condensador 2302 y a un primer conjunto de bobinas del segundo condensador 2306, respectivamente. El agua 2310, 2311 de refrigeración retorna y fluye de regreso al subsistema 2600 de 55 servicios. El glicol 2607 enfriado fluye hacia un segundo conjunto de bobinas del segundo condensador 2306, y el retorno de glicol 2312 fluye de regreso al subsistema 2600 de servicios. 60

ES 3 003 919 T3

Dentro del subsistema 2400 de tratamiento de agua (figura 24), un tanque 2401 acumula el agua 2308 condensada del subsistema 2300 de separación de agua. El tanque 2401 puede liberar sistemáticamente agua a una bomba 2402, tal como a través de un puerto o cerca del fondo del tanque 2401. La bomba 2402 dirige el agua 2308 condensada a través de uno o más filtros 2403 para formar una corriente 2404 de agua purificada. La corriente 2404 de agua purificada pasa luego al almacenamiento, a los residuos municipales o a un vertedero seguro.

El subsistema 2500 de envasado de producto, que se muestra en la figura 25, transfiere la corriente 2202 de productos a un envase 2501 de envío. En el procedimiento de envasado, la corriente 2202 de productos puede fluir hacia una tolva 2502, a través de una válvula 2503, sobre una cinta 2504 transportadora y dentro del envase 2501 de envío. Los gases 2505 residuales pueden pasar a través de una bomba 2506 y un filtro 2507 antes de ventilarse. Una vez envasados los productos, los envases 2501 de envío pueden trasladarse a un área 2508 de envío.

El subsistema 2600 de servicios, que se muestra en la figura 26, puede interactuar con y soportar otros subsistemas del sistema 1800. Por ejemplo, el subsistema 2600 de servicios puede incluir una torre 2601 de refrigeración configurada para recibir agua de refrigeración del subsistema 2300 de separación de agua (figura 23). El calor se retira de los retornos 2310, 2311 de agua de refrigeración en la torre 2601 de refrigeración. El agua 2603, 2604 de refrigeración se recicla a través de una bomba 2602 al subsistema 2300 de separación de agua. Un enfriador 2605 recibe el retorno 2312 de glicol del subsistema 2300 de separación de agua. Una bomba 2606 de glicol recicla el glicol 2607 enfriado al subsistema 2300 de separación de agua. El subsistema 2600 de servicios también puede incluir al menos un respiradero 2608 en una ubicación segura. Por ejemplo, el respiradero 2608 puede estar configurado para recibir los gases 2205 residuales del subsistema 2200 de separación de producto, la porción de la corriente 2305 del gas de cola del subsistema 2300 de separación de agua y/o los gases 2505 residuales del subsistema 2500 de envasado de producto. El subsistema 2600 de servicios también puede incluir otras operaciones, sensores o controles según sea necesario para que el sistema 1800 funcione.

REIVINDICACIONES

1. Un aparato para producir carbono sólido mediante la reducción catalítica de óxidos de carbono utilizando un agente reductor, que comprende:
- 5 un reactor configurado para recibir un gas seco de reciclaje, un gas nuevo de alimentación que comprende al menos un óxido de carbono y al menos un agente reductor, comprendiendo el reactor:
- al menos un medio de mezcla configurado para mezclar el gas seco de reciclaje, el gas nuevo de alimentación, y el al menos un agente reductor para formar un gas de alimentación combinado;
- 10 al menos un intercambiador de calor configurado para calentar el gas de alimentación combinado a una primera temperatura recuperando el calor desde al menos una otra corriente del procedimiento de temperatura más alta del aparato;
- al menos un calentador configurado para calentar aún más el gas de alimentación combinado a una segunda temperatura más alta que la primera temperatura;
- 15 un recipiente de reacción configurado para recibir el gas de alimentación combinado calentado, el recipiente de reacción configurado además para mantener condiciones de reacción predeterminadas de temperatura y presión y para contener un catalizador; al menos una descarga de gas crudo de cola que comprende gases sin reaccionar, gases de producto de reacción, carbono sólido arrastrado y agua; y al menos un bucle de retroalimentación del sistema de control configurado para realizar seguimiento y controlar una temperatura de reacción en el recipiente de reacción y el al menos un calentador; y
- 20 un separador de producto configurado para recibir el gas crudo de cola desde el recipiente de reacción y para separar el gas crudo de cola en un gas limpio de cola y una corriente de productos que comprende carbono sólido, en el que el separador de producto está configurado para pasar la corriente de productos a través de un tambor de bloqueo del intercambiador de calor de refrigeración, en el que el separador de producto comprende un reactor de conversión de agua-gas configurado para oxidar carbono sólido a un óxido de carbono e hidrógeno mediante la adición de agua;
- 25 una unidad de separación de agua configurada para recibir el gas limpio de cola desde el separador de producto y para retirar al menos una porción del agua en el gas limpio de cola para formar un gas seco de reciclaje, comprendiendo la unidad de separación de agua:
- un primer condensador configurado para recibir el gas limpio de cola y enfriar el gas limpio de cola para condensar agua del gas limpio de cola; y
- 30 un sistema de descarga de agua para retirar el agua del aparato; y
- una unidad de recepción de producto configurada para recibir la corriente de productos desde el tambor de bloqueo del intercambiador de calor de refrigeración.
2. El aparato de la reivindicación 1, que comprende además una tolva en comunicación con el recipiente del reactor y configurada para suministrar catalizador nuevo al recipiente de reacción.
- 35 3. El aparato de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además un sistema de tratamiento de agua que comprende un tanque, una bomba y al menos un filtro configurado para retirar las impurezas del agua condensada en la unidad de separación de agua.
4. El aparato de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el primer condensador comprende al menos uno de un condensador enfriado por agua, un condensador enfriado por aire o un condensador refrigerado.
- 40 5. El aparato de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la unidad de recepción de producto comprende un silo o tolva de recepción de producto, un medio de transferencia configurado para entregar el producto desde el silo o tolva de recepción de producto a una unidad de carga de envases cerrada, y un sistema de soplador y filtro configurado para retirar el carbono sólido de los gases en la unidad de recepción de producto.
- 45 6. El aparato de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además al menos un dispositivo de manejo de aire seleccionado entre el grupo que consiste en compresores y sopladores de gas de procedimiento, estando el al menos un dispositivo de manejo de aire configurado para comprimir el gas seco de reciclaje, una porción de la alimentación nueva y el agente reductor para formar el gas de alimentación combinado a una presión predeterminada.
- 50 7. El aparato de la reivindicación 6, en el que el al menos un dispositivo de manejo de aire está configurado para pasar el gas de alimentación combinado a un tanque de almacenamiento o de compensación, en el que

ES 3 003 919 T3

una salida del tanque de almacenamiento o de compensación está configurada para entregar el gas de alimentación combinado al reactor.

8. El aparato de la reivindicación 6, en el que la unidad de separación de agua comprende además una primera salida configurada para pasar el gas seco de reciclaje a al menos un dispositivo de manejo de aire.
- 5 9. El aparato de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además al menos un analizador configurado para analizar al menos un parámetro del gas de alimentación combinado y para proporcionar un resultado analítico a al menos uno de una válvula de control de flujo de gas, un dispositivo de manejo de aire, una bomba, un interruptor, el primer intercambiador de calor, el al menos un calentador, el al menos un medio de mezcla, el separador de producto, el segundo intercambiador de calor, el primer condensador y el segundo
10 condensador.
10. El aparato de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la unidad de separación de agua comprende además un segundo condensador que comprende al menos uno de un condensador refrigerado, un condensador enfriado por agua o un condensador enfriado por aire para enfriar aún más el gas limpio de cola y formar el gas seco de reciclaje.
- 15 11. El aparato de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el al menos un medio de mezcla está situado corriente abajo del al menos un intercambiador de calor.
12. El aparato de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que al menos un medio de mezcla comprende al menos uno de un mezclador estático, una sección de una línea de alimentación y una sección del reactor.

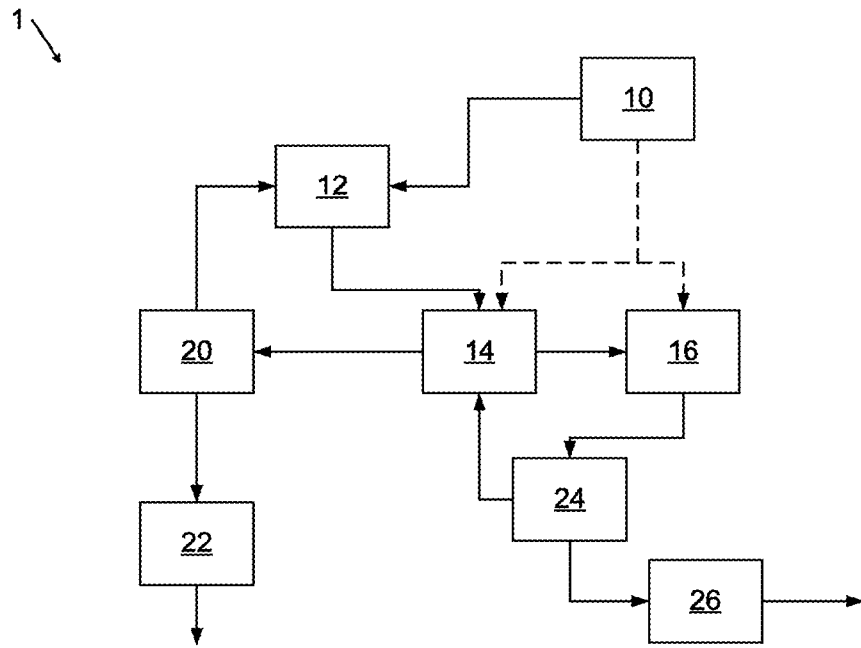


FIG. 1a

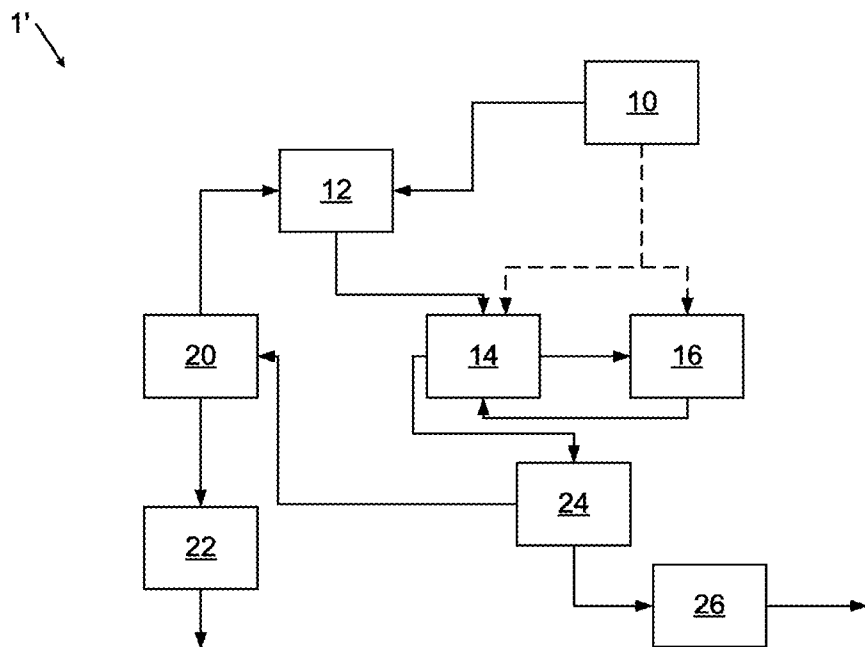


FIG. 1b

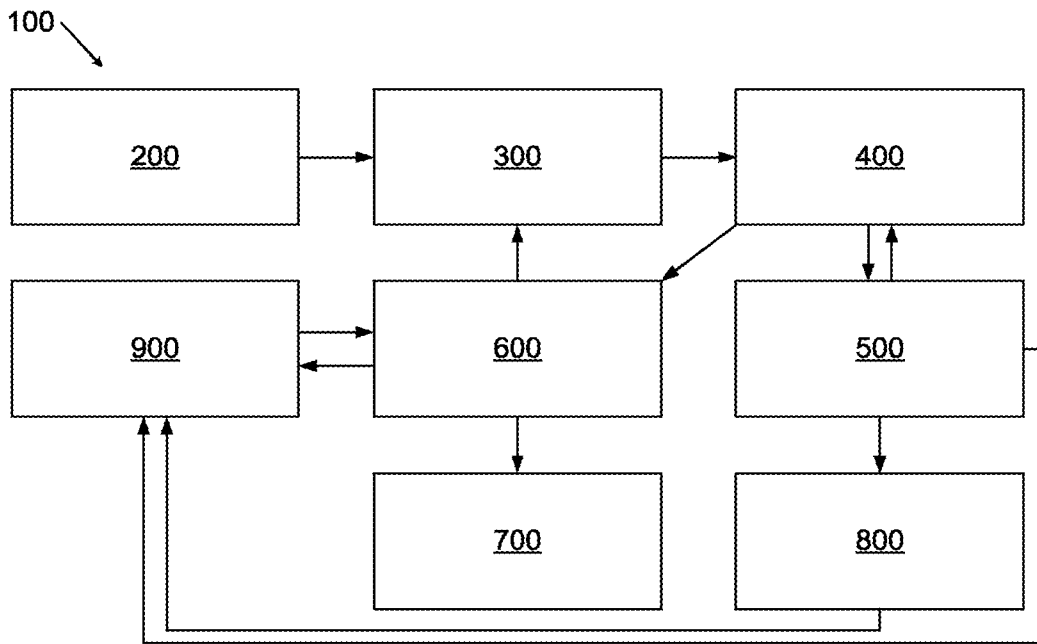


FIG. 2

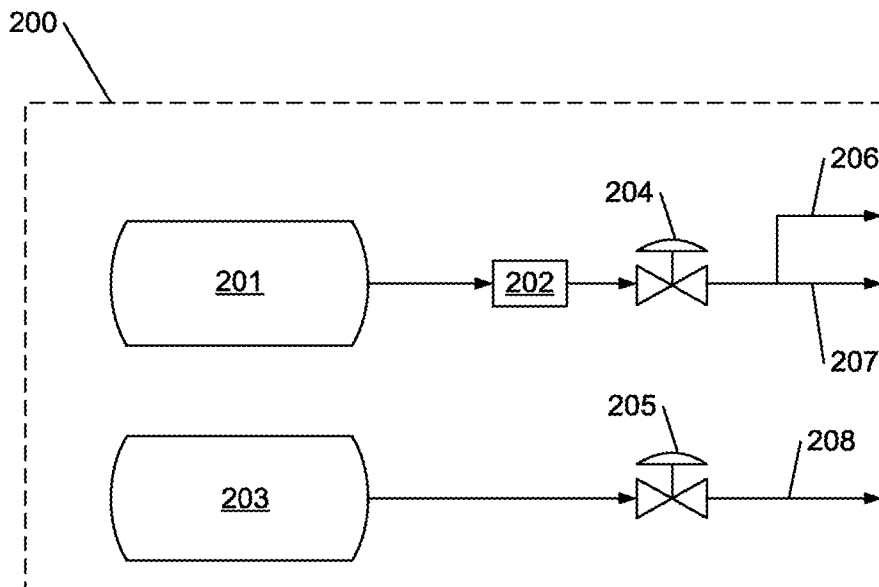


FIG. 3

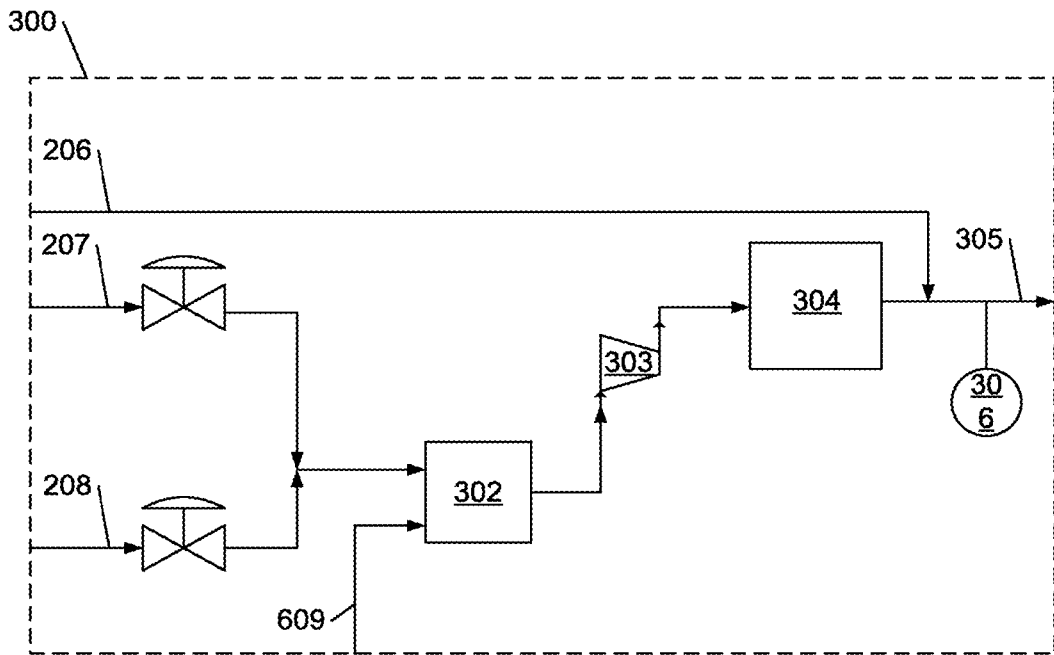


FIG. 4

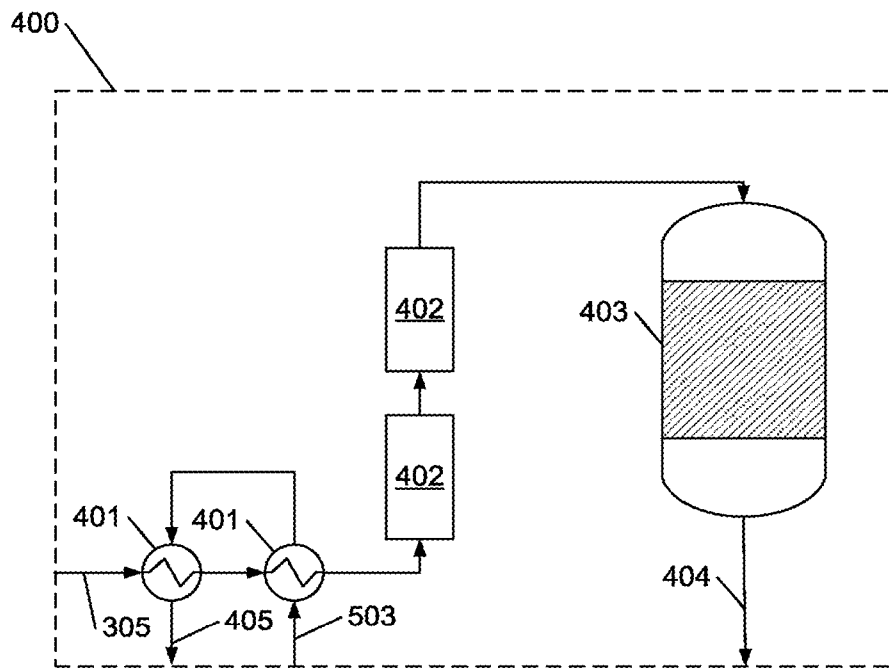


FIG. 5

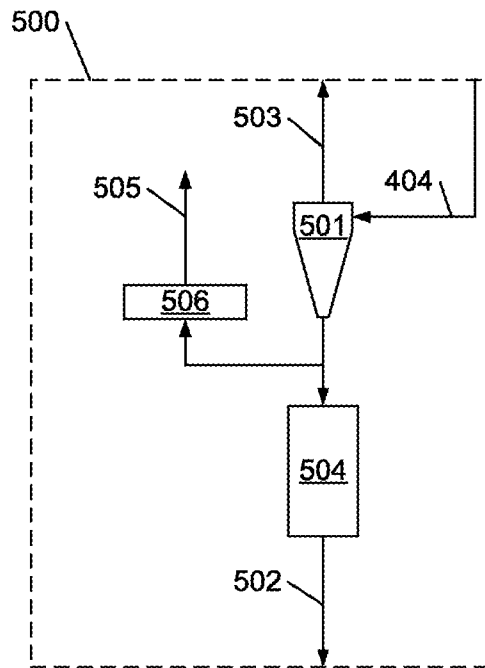


FIG. 6

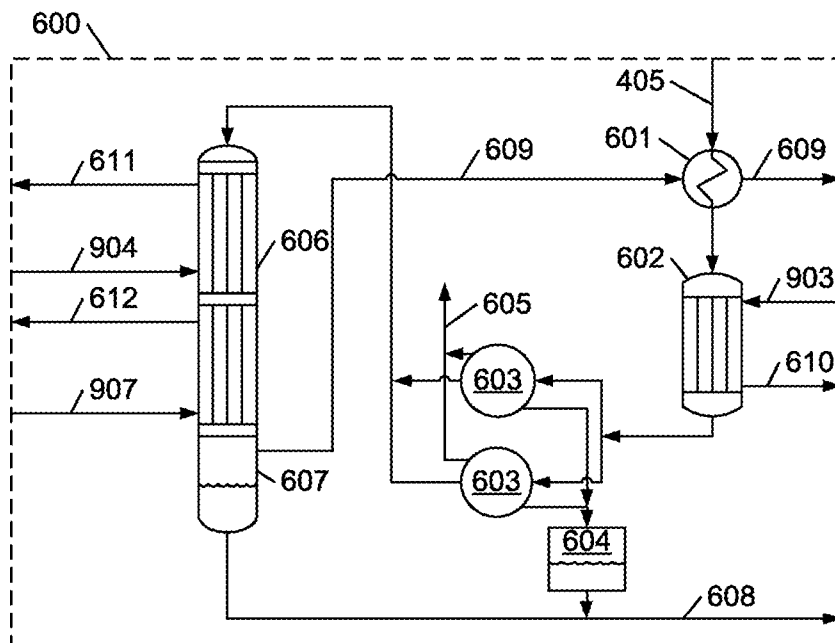


FIG. 7

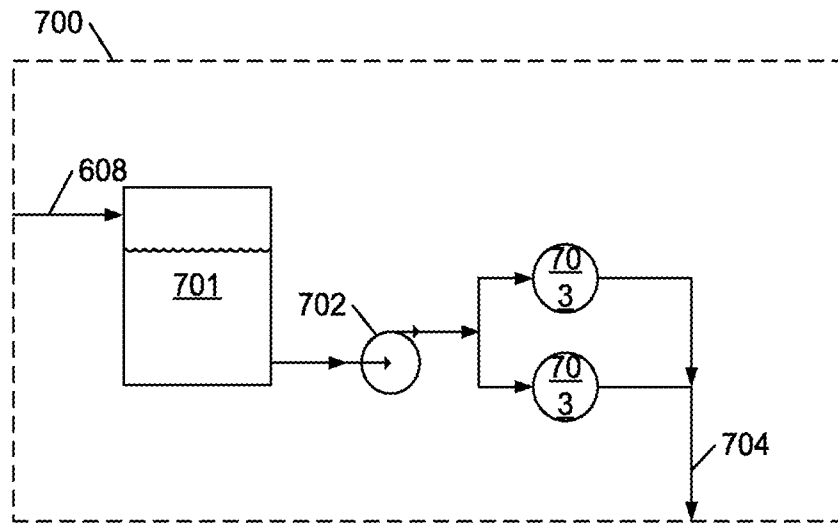


FIG. 8

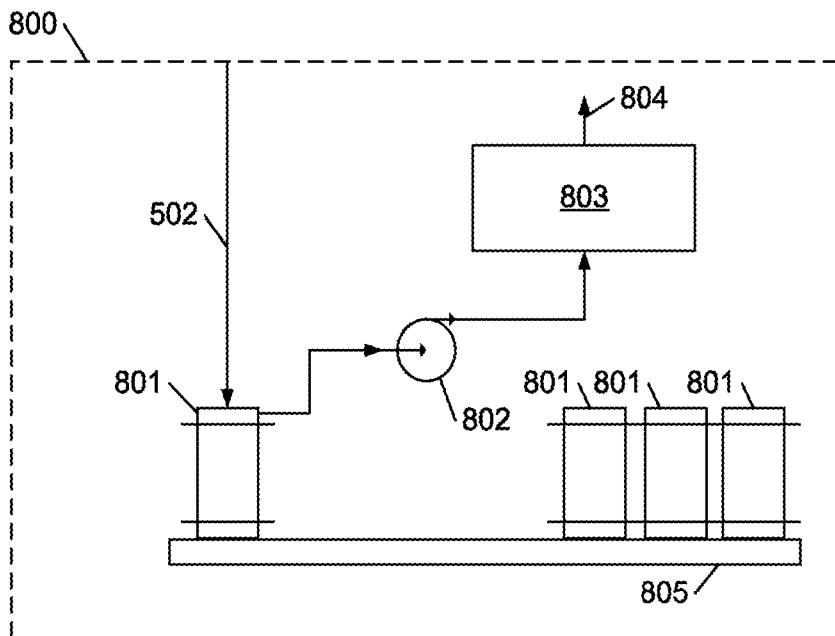


FIG. 9

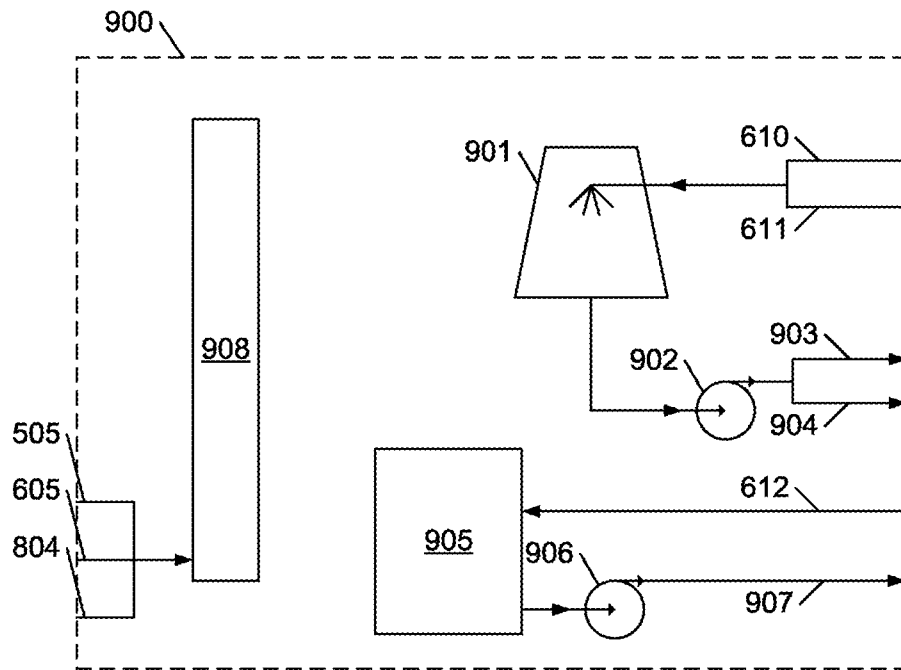


FIG. 10

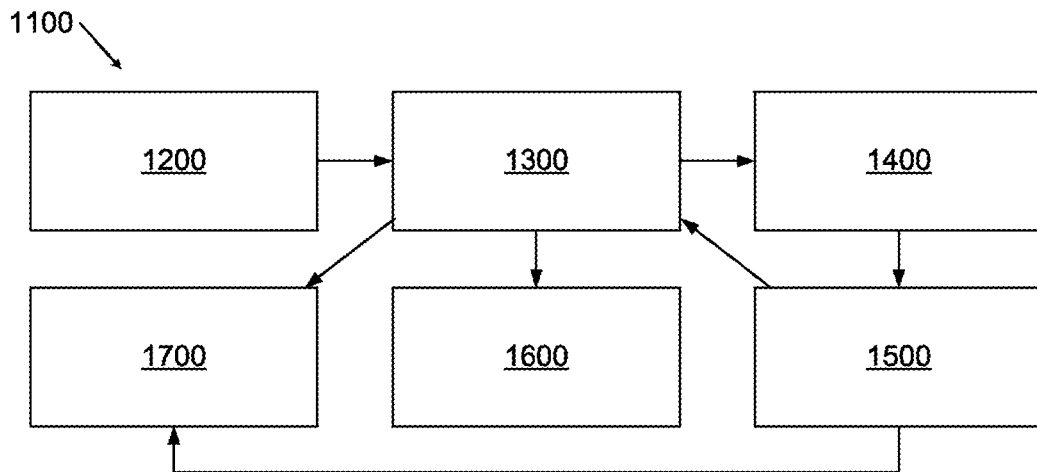


FIG. 11

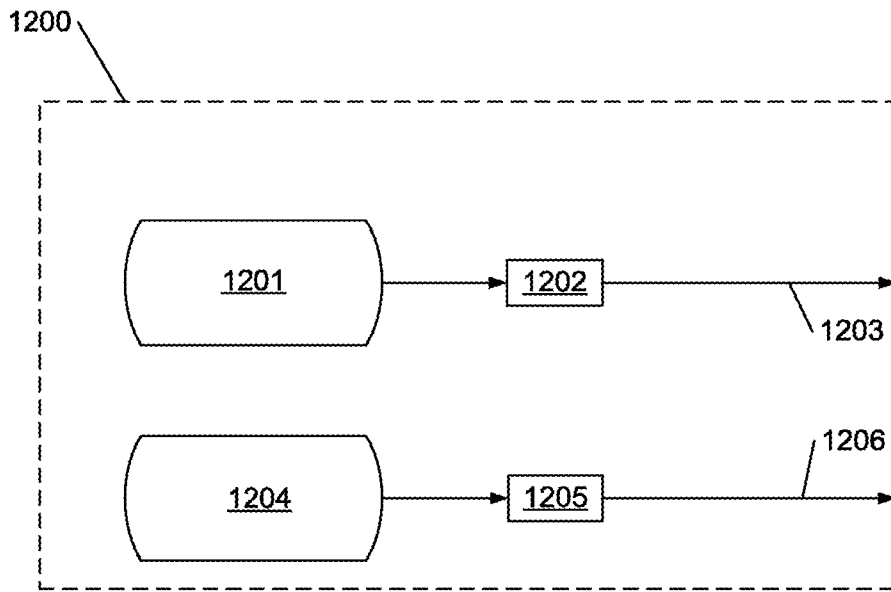


FIG. 12

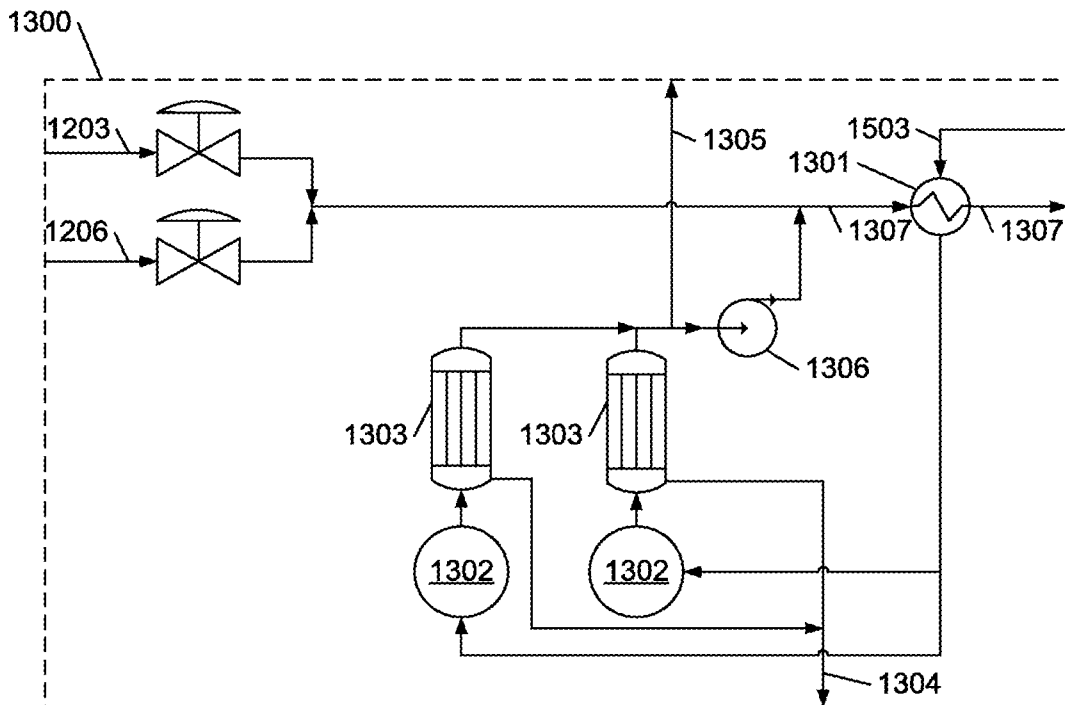


FIG. 13

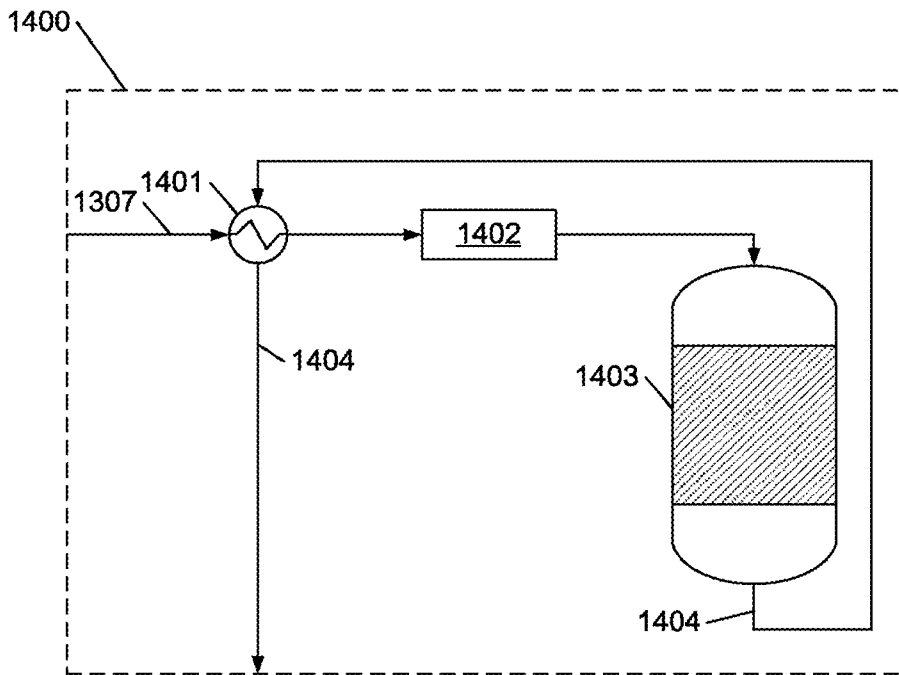


FIG. 14

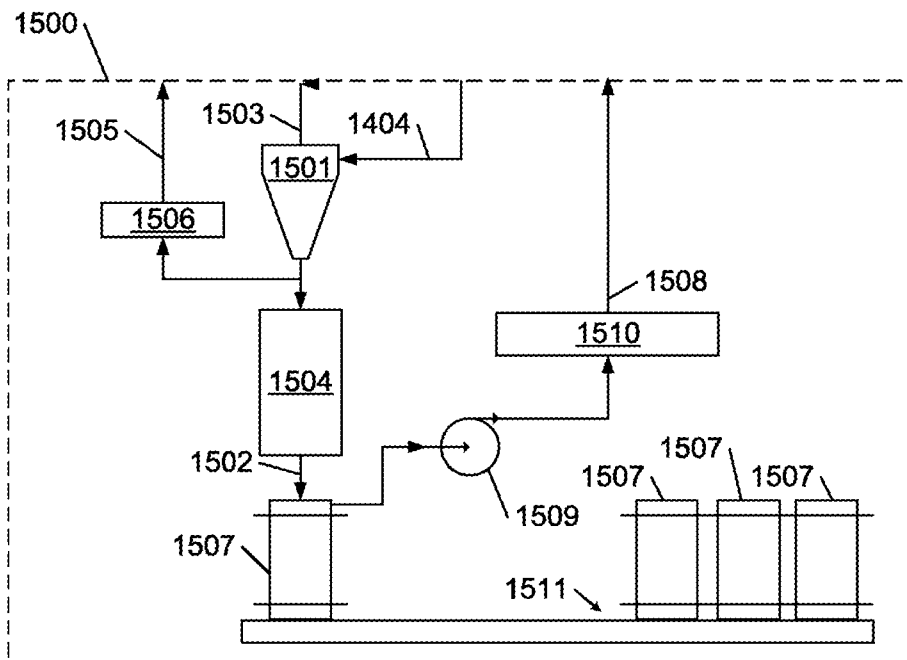


FIG. 15

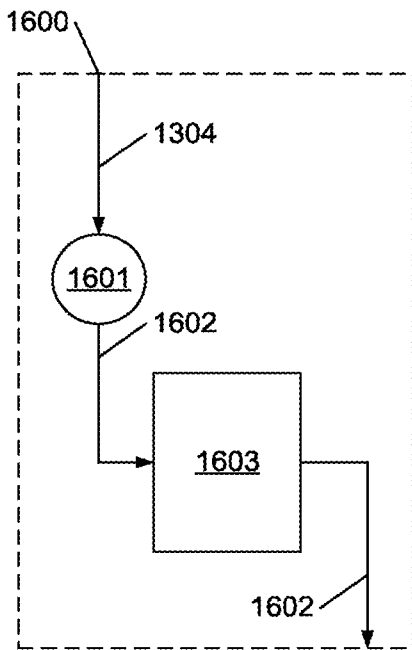


FIG. 16

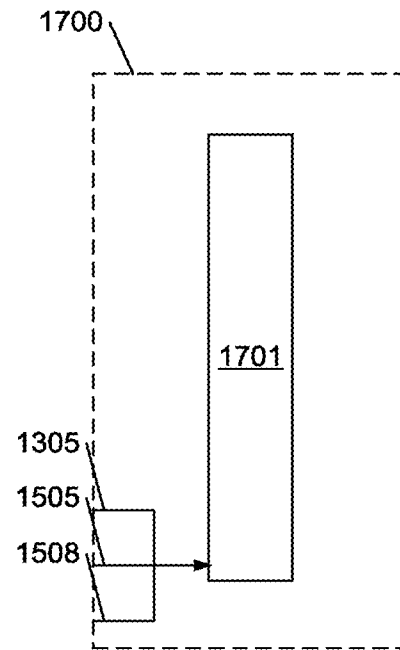


FIG. 17

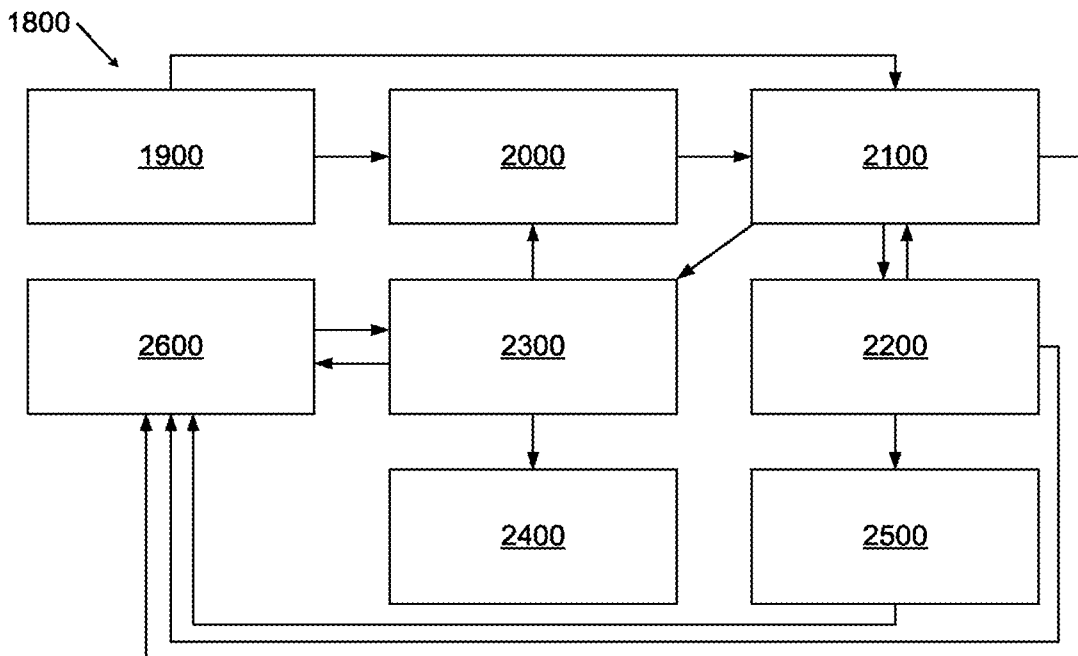


FIG. 18

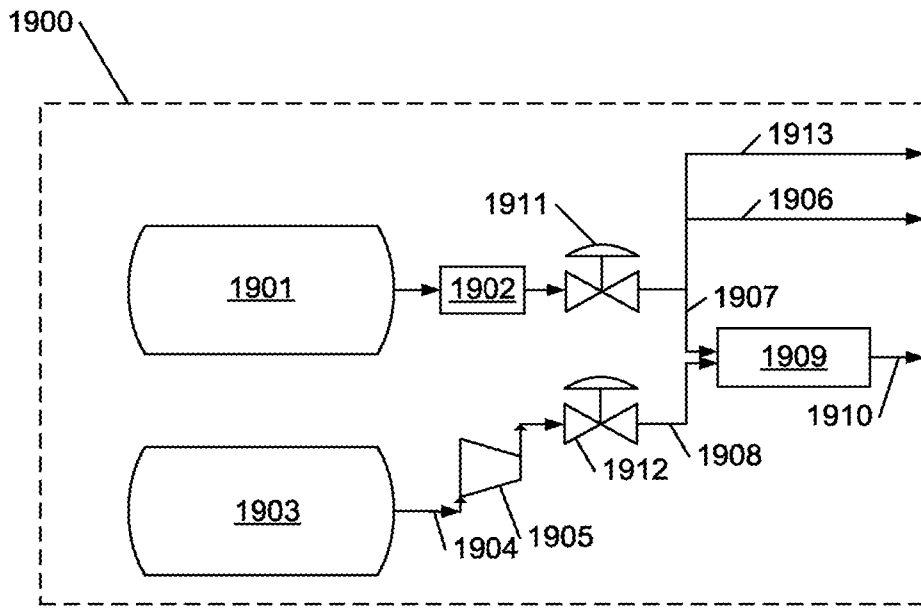


FIG. 19

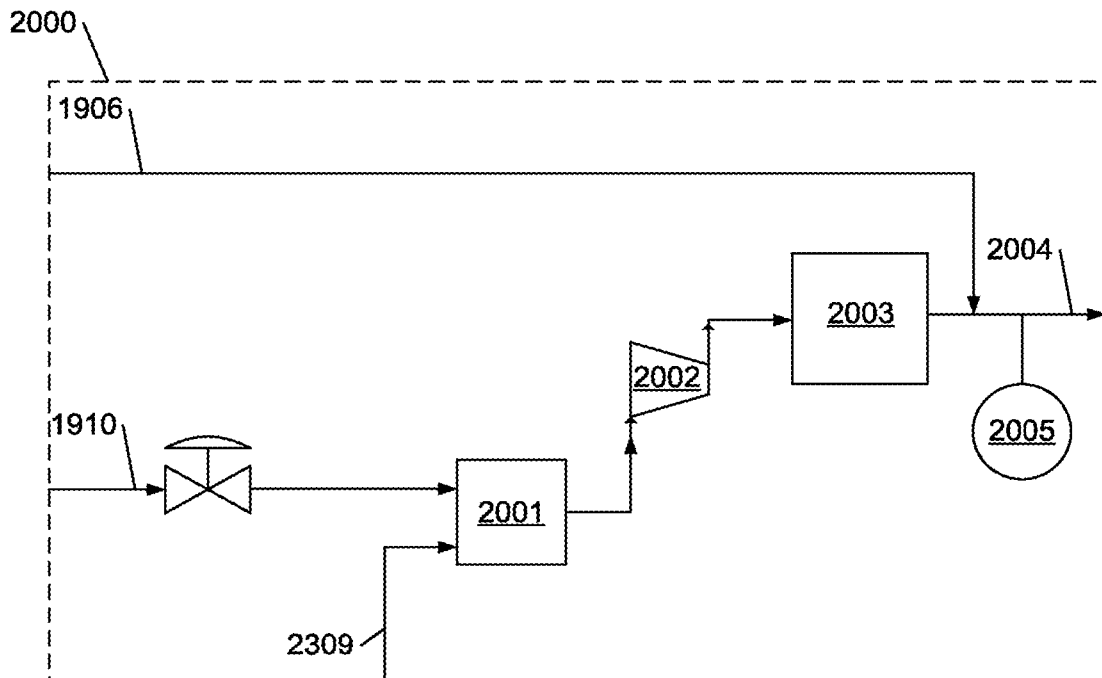


FIG. 20

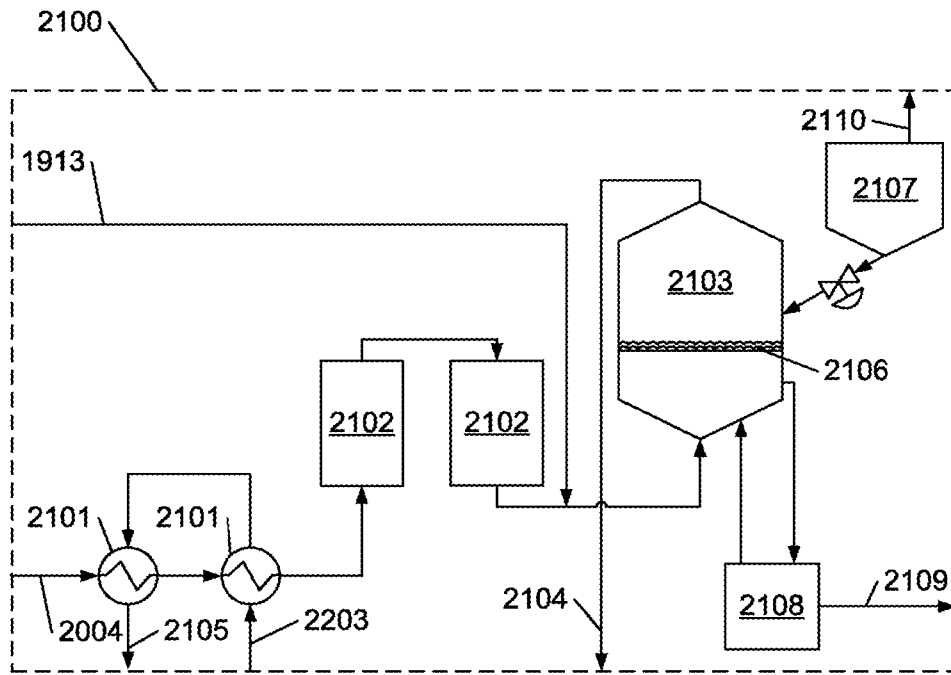


FIG. 21

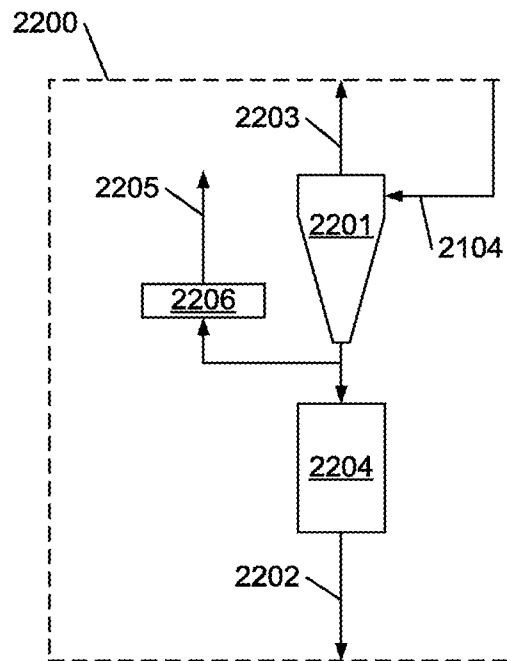


FIG. 22

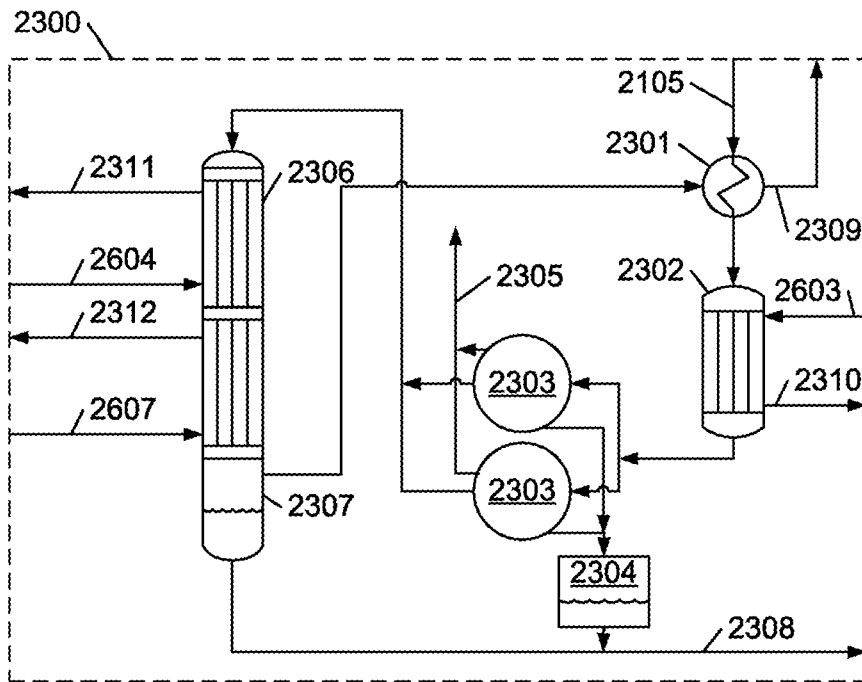


FIG. 23

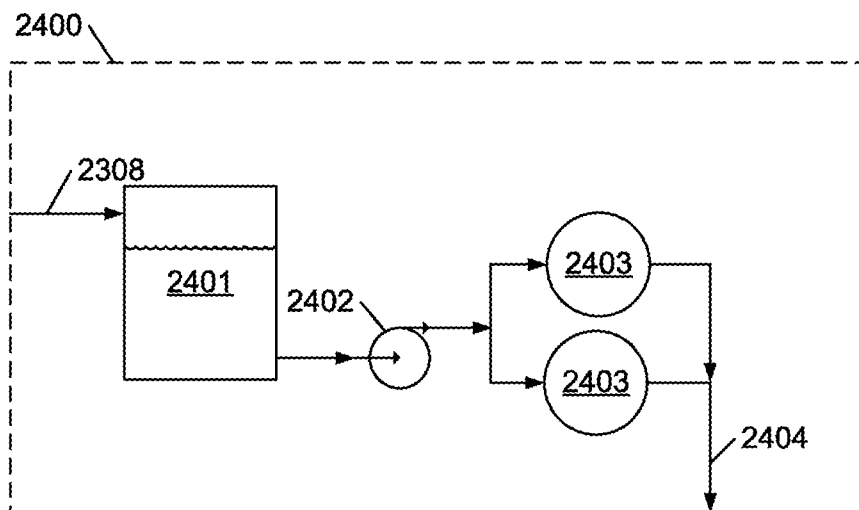


FIG. 24

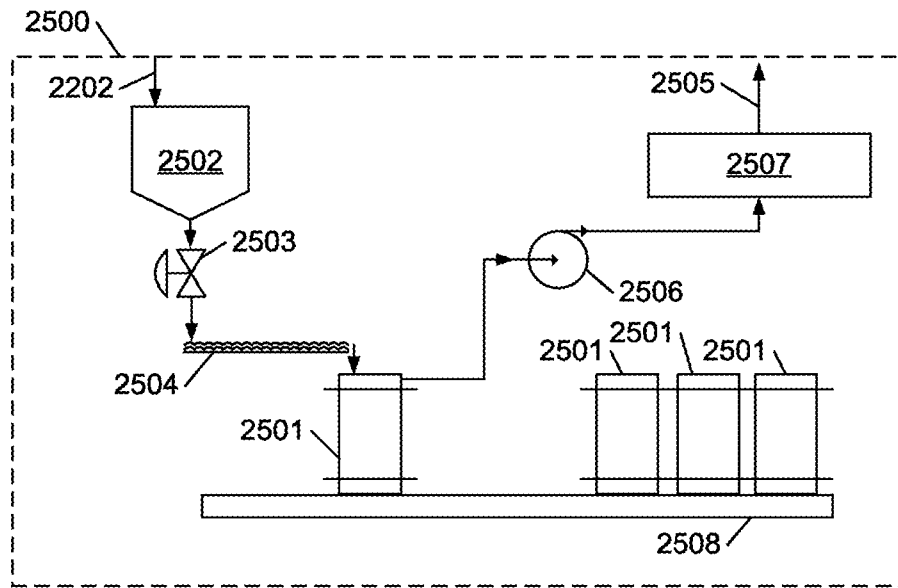


FIG. 25

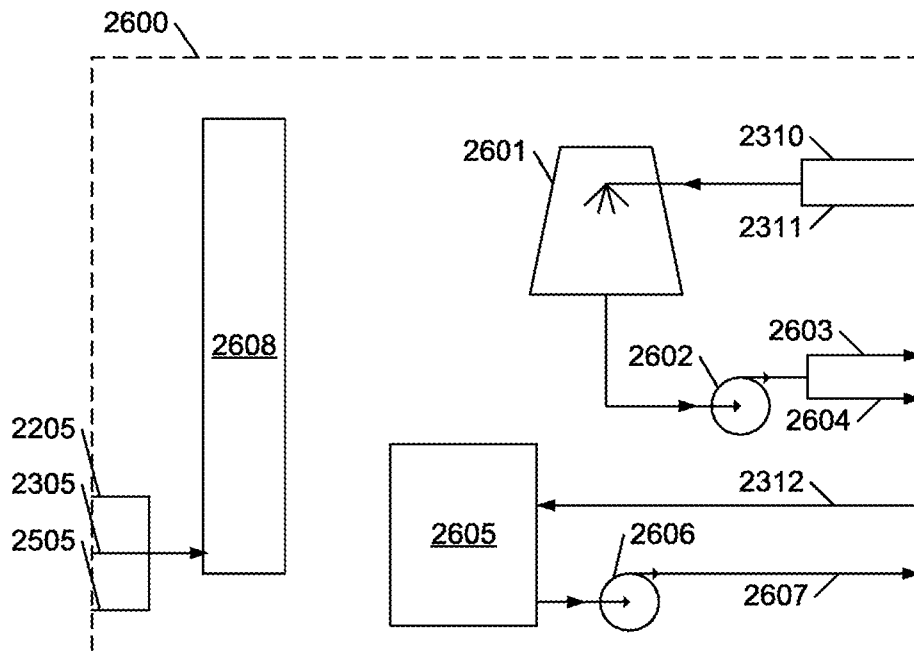


FIG. 26