



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0619584-9 A2**

(22) Data de Depósito: 07/12/2006
(43) Data da Publicação: 04/10/2011
(RPI 2126)



* B R P I O 6 1 9 5 8 4 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
B01D 53/22
C01B 13/02
F23L 7/00

(54) **Título:** MÉTODO DE AQUECER UM FLUIDO

(73) **Titular(es):** Praxair Technology, INC.

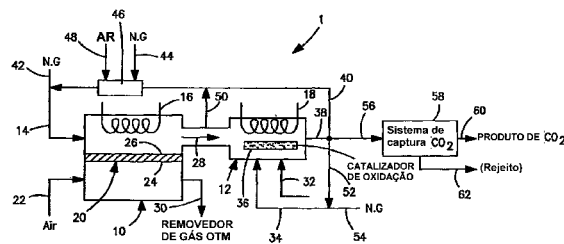
(72) **Inventor(es):** Bart Antonie Van Hassel, John Sirman,
Leonard H. Switzer, M. Mushtaq Ahmed

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006046648 de
07/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/070320de
21/06/2007

(57) **Resumo:** METODO DE AQUECER UM FLUIDO. Um método para aquecer um fluido usando um aquecedor de processo tendo uma ou mais primeiras zonas de combustão e uma ou mais segundas zonas de combustão. A combustão de um combustível é dividida entre as primeiras e as segundas zonas de combustão. O oxigênio é suprido para a combustão dentro da primeira zona de combustão por uma ou mais membranas de transporte de oxigênio que produzem entre cerca de 50 e 99 por cento da quantidade de oxigênio estequiométrico necessária para a combustão completa do gás que passa através do aquecedor de processo. Um oxidante secundário, ou suplementar é introduzido dentro da segunda zona de combustão para completar a combustão do combustível e, com isto, produzir uma corrente de gás de combustão contendo entre cerca de 1 a 3 por cento de oxigênio. Desta maneira, a área de superfície das membranas de transporte de oxigênio pode ser reduzida abaixo da área de superfície que, de outra maneira, seria necessária se 100 por cento do oxigênio fosse produzido pelas membranas de transporte de oxigênio.





“MÉTODO DE AQUECER UM FLUIDO”

Campo da invenção

A presente invenção refere-se a um método para aquecer um fluido. Mais particularmente, a presente invenção refere-se a um método tal, no qual o fluido é aquecido dentro de um aquecedor de processo incorporando uma membrana de transporte de oxigênio para suprir oxigênio permeado para ajudar a combustão e, com isto, produzir o calor necessário para aquecer o fluido. Ainda mais particularmente, a presente invenção refere-se a um método tal, no qual a combustão do combustível é dividida entre uma primeira zona de aquecimento que incorpora a membrana de transporte do oxigênio e uma segunda zona de aquecimento na qual um oxidante secundário é usado para ajudar a combustão.

Fundamentos da invenção

A técnica anterior tem fornecido aquecedores de processo para aquecer fluidos. Um exemplo comum de um aquecedor de processo é uma caldeira que é usada, ou para produzir vapor de água de alimentação, ou para superaquecer vapor que já tenha sido gerado. Tipicamente, aquecedores de processo queimam um combustível na presença de um oxidante, por exemplo, ar, para produzir o calor necessário para aquecer o fluido do processo. Nos últimos anos, sugeriu-se incorporar membranas de transporte de oxigênio em aquecedores de processo a fim de produzir oxigênio permeado para ajudar a combustão no lugar do ar.

A principal vantagem de se usar uma membrana de transporte de oxigênio em um aquecedor de processo para suprir oxigênio para a combustão é que o vapor presente dentro dos gases de combustão resultantes da combustão pode ser condensado em uma temperatura mais alta do que a dos gases de combustão produzidos pela combustão ajudada apenas pelo ar. A razão para isto é que quando a combustão é ajudada pelo oxigênio produzido pela membrana de transporte de oxigênio, os gases de combustão contêm

essencialmente dióxido de carbono e água. Quando ar é usado como oxidante da combustão, os gases de combustão igualmente contêm quantidades substanciais de nitrogênio e a água contida nestes gases de combustão se condensará a uma temperatura muito mais baixa, tipicamente, cerca de 25°C mais baixo do que no caso em que a combustão é ajudada pelo oxigênio. A condensação do vapor a alta temperatura permite que calor que de outra maneira seria perdido nas pilhas de gases seja recuperado e reciclado para ser usado no preaquecimento da alimentação ao aquecedor de processo. Por isto, um aquecedor de processo utilizando uma membrana de transporte de oxigênio pode ser mais eficiente termicamente do que um usando ar. Em adição ao mencionado anteriormente uma vez que os gases de combustão contêm essencialmente dióxido de carbono e água, o dióxido de carbono pode ser facilmente seqüestrado via remoção convencional da água. Além disso, uma vez que apenas uma pequena quantidade de nitrogênio, se alguma, está presente durante a combustão, muito pouco NO_x é produzido a partir da combustão.

Como bastante conhecido na técnica, as membranas de transporte de oxigênio podem ser fabricadas a partir de cerâmicas que são formadas em elementos tubulares ou laminados que, quando aquecidos a uma temperatura operacional entre aproximadamente 400°C e cerca de 1000°C, apresentam transporte do íon oxigênio. Quando um gás contendo oxigênio, por exemplo, ar, é posto em contato com um lado da membrana, conhecido como o lado de catodo, o oxigênio se ioniza por ganho de elétrons. Os íons oxigênio resultantes são transportados através da membrana e emergem a partir do lado oposto, conhecido como o lado de anodo, onde os íons oxigênio se combinam para formar oxigênio elementar e fazendo isto, produzir elétrons. Os elétrons são transportados de volta do lado do anodo para o lado do catodo para ionizar o oxigênio. Se o material cerâmico for um condutor misturado, tipicamente uma perovskita, os elétrons serão transportados no

próprio material cerâmico. Outros tipos de materiais usam fases duplas de um material iônico, tal como zircônia de céria ou ítria estabilizada, que é capaz de transportar apenas os íons oxigênio e uma fase eletronicamente condutora. A fase eletronicamente condutora é utilizada para conduzir os elétrons. O transporte dos íons oxigênio é acionado por um diferencial parcial de pressão do oxigênio entre os lados de catodo e de anodo da membrana. Esta diferença parcial da pressão pode ser criada total ou parcialmente consumindo-se o oxigênio no lado de anodo com a combustão de um combustível

Na técnica anterior, vários projetos para aquecedores de processo incorporando membranas de transporte de oxigênio foram propostos. Um exemplo disto pode ser encontrado na patente U. S. 6.394.043 que incorpora membranas de transporte de oxigênio dentro de uma câmara de combustão para fornecer oxigênio para ajudar a combustão do combustível e, por conseguinte, gerar calor. Parte do calor gerado é usada para aquecer a membrana de transporte de oxigênio à sua temperatura operacional. A porção de calor remanescente é usada para produzir vapor ou para superaquecer o vapor que passa através de passagens de transferência que se estendem através da câmara de combustão. Os gases de combustão produzidos a partir da combustão podem ser re-circulados e misturados com o combustível. Em outro exemplo, na U.S. 6.562.104, um combustível é queimado dentro de uma câmara de combustão e os gases de combustão aquecidos são passados em um relacionamento de corrente cruzada às membranas de transporte de oxigênio que são usadas para gerar o oxigênio. Em um modo de realização, membranas de transporte de oxigênio e tubos de vapor são intercaladas dentro de uma câmara de combustão. Em outro modo de realização, as membranas de transporte de oxigênio e os tubos de vapor são separados. A câmara de combustão contém os tubos de vapor e o gás de combustão resultante é passado às membranas de transporte de oxigênio como um gás de varredura. Os gases de combustão tornam-se enriquecidos em oxigênio e são, então, re-

circulados à câmara de combustão.

O problema de um sistema de combustão oxi-combustível que utiliza membranas de transporte de oxigênio é que a corrente de oxigênio em condições ricas em combustível é substancialmente maior do que em condições de combustível pobre por uma ordem de grandeza. Assim, para termos combustão completa neste sistema, é exigida uma área de superfície de membrana maior para supri o oxigênio necessário para combustão estequiométrica. Como será discutido, a presente invenção fornece um método para aquecer um fluido com um aquecedor de processo tendo membranas de transporte de oxigênio integradas que contorna este problema não utilizando as membranas de transporte de oxigênio como a única fonte do oxigênio que é usado para ajudar a combustão.

Sumário da invenção

A presente invenção fornece um método para aquecer um fluido. De acordo com o método uma corrente de combustível é introduzida dentro de um aquecedor de processo tendo, pelo menos, uma primeira zona de combustão e, pelo menos, uma segunda zona da combustão para a combustão do combustível contido na corrente de combustível. Passagens de transferência térmica se estendem através da, pelo menos, uma primeira zona da combustão para passagem do fluido a ser aquecido a partir do calor gerado pela combustão do combustível. A pelo menos uma primeira zona de combustão e a pelo menos uma segunda zona de combustão são conectadas em série de modo que uma primeira porção de combustível possa ser queimada na pelo menos uma primeira zona de combustão e uma segunda porção de combustível não queimado na pelo menos uma primeira zona de combustão possa ser queimado na pelo menos uma segunda zona de combustão.

A corrente de combustível é contatada com pelo menos uma membrana de transporte de oxigênio localizada dentro da pelo menos uma

primeira zona da combustão. O oxigênio é separado da pelo menos uma primeira corrente de gás contendo oxigênio pela, a pelo menos, uma membrana de transporte de oxigênio de modo que o oxigênio permeado ajude a combustão de uma primeira porção de combustível e supra entre 5 aproximadamente 50 por cento e cerca de 99 por cento da quantidade de oxigênio estequiométrico necessária para a combustão completa do combustível presente dentro da pelo menos uma primeira zona de combustão. A combustão da primeira porção de combustível fornece uma força motriz para a separação do oxigênio. Pelo menos uma segunda corrente de gás 10 contendo oxigênio é introduzida dentro da pelo menos uma segunda das zonas de combustão para ajudar a combustão da segunda parte de combustível de modo que um gás de combustão seja produzido da combustão da segunda parte do combustível contendo entre aproximadamente 1 e cerca de 3 por cento de oxigênio por volume. O gás de combustão é descarregado da, pelo 15 menos uma, segunda zona de combustão.

Um aquecedor de processo que utilize as membranas de transporte de oxigênio de uma maneira em que nem todo o oxigênio necessário para a combustão é fornecido pelas membranas de transporte de oxigênio permite que o número de membranas de transporte de oxigênio seja 20 reduzido substancialmente tornando o uso das membranas de transporte de oxigênio para a combustão oxi-combustível economicamente atrativa. Preferivelmente, oxigênio permeado supre entre aproximadamente 75 por cento e cerca de 95 por cento da quantidade de oxigênio estequiométrico necessária para a combustão completa do combustível presente dentro da, 25 pelo menos uma, primeira zona da combustão. A pelo menos uma segunda corrente de gás contendo oxigênio pode ser ar ou ar enriquecido em oxigênio ou uma corrente contendo oxigênio, contendo, pelo menos, 90 por cento de oxigênio por volume. Este corrente contendo oxigênio pode ser produzida por adsorção de oscilação de pressão ou por retificação criogênica. Embora o uso

da adsorção de oscilação de pressão ou da retificação criogênica seja, em uma base econômica, contra a intuição, uma vez que haveria despesa associada à obtenção de oxigênio destas fontes, o uso destas fontes de oxigênio, na prática da presente invenção, particularmente nos casos em que a maior parte do combustível é consumida na primeira zona da combustão, pode ser economicamente atrativa uma vez que muito pouco oxigênio seria exigido para ser fornecido destas fontes.

Uma corrente de gás de combustão composta de parte do gás de combustão pode igualmente ser introduzida dentro da, pelo menos, uma primeira zona de combustão. O uso do gás de combustão na pelo menos uma primeira zona de combustão recaptura o calor de combustão e igualmente aumenta a relação vapor/carbono para ajudar a impedir deposição de carbono na membrana de transporte de oxigênio. Outra corrente de gás de combustão composta de outra parte do gás de combustão pode ser introduzida dentro da pelo menos uma segunda zona de combustão. Adicionalmente, outra corrente de combustível é introduzida dentro da pelo menos uma segunda zona da combustão. A corrente de gás de combustão que está sendo introduzida na pelo menos uma primeira zona de combustão pode ser aquecida em um combustor em linha. Uma possibilidade adicional é extrair uma corrente intermediária de gás de combustão entre a pelo menos uma primeira zona de combustão e a pelo menos uma segunda zona de combustão e combinar a corrente intermediária de gás de combustão com a corrente de gás de combustão que está sendo re-circulado para a pelo menos uma primeira zona de combustão. A corrente intermediária de gás de combustão é formada a partir gases de combustão produzidos na pelo menos uma primeira zona de combustão.

Qualquer modo de realização da presente invenção poderia incorporar um catalisador de oxidação contido na pelo menos uma segunda da zona de combustão para promover a combustão da segunda porção de

combustível.

Descrição resumida do desenho

Embora a apresentação termine com reivindicações apontando claramente o assunto que o Solicitante considera como a sua invenção, acredita-se que a invenção será mais bem compreendida quando considerada em conjunto com o desenho que a acompanha no qual a única figura é um esquema de um aparelho para executar um método de acordo com a presente invenção.

Descrição Detalhada

Em referência à figura 1, o aquecedor de processo 1 ilustrado para finalidade de discussão é uma caldeira projetada para aquecer água ou superaquecer vapor. Como deveria ser conhecido pelos peritos na técnica, aquecedores de processo poderiam ser usados para aquecer outros fluidos, por exemplo, reagentes tais como vapor e uma alimentação contendo hidrocarboneto a um reformador de vapor de metano. Nesta consideração, o termo "aquecedor de processo" como usado aqui e nas reivindicações é qualquer dispositivo que, pela combustão de um combustível aquece indiretamente qualquer fluido que passe através de passagens de troca de calor localizadas no aquecedor de processo.

O aquecedor de processo 1 é fornecido com uma primeira zona de combustão 10 e uma segunda zona de combustão 12 que é projetada para queimar combustível fornecido por uma corrente combinada 14 até o término. No modo de realização ilustrado, o combustível fornecido é gás natural ("N G."). O calor total gerado é usado para aquecer o fluido de processo, por exemplo, água passando através de passagens de troca de calor 16 localizadas na primeira zona de combustão 10 e, opcionalmente, por passagens de troca de calor 18 localizadas na segunda zona de combustão 12. O calor gerado a partir da combustão do combustível supre o calor ao fluido de processo passando através das passagens de transferência 16 e 18.

Uma membrana de transporte de oxigênio 20 é posicionada dentro da primeira zona de combustão 10. A membrana de transporte de oxigênio 20 poderia ser fabricada de perovskitas conhecidas ou de um condutor de fase dupla tendo uma fase iônica para o transporte dos íons oxigênio e uma fase eletrônica para a passagem dos elétrons. Um condutor iônico típico seria zircônia de céria ou ítria estabilizada. Adicionalmente, embora apenas uma única membrana de transporte de oxigênio 20 esteja ilustrada, como conhecido dos peritos e mostrado na técnica anterior discutida acima, uma série de membranas de transporte de oxigênio poderia projetar-se para dentro da primeira zona de combustão 10.

Uma corrente primária contendo oxigênio 22, por exemplo, ar, é introduzida dentro da primeira zona de combustão 10 para contatar um lado de catodo 24 da membrana de transporte de oxigênio 20. O oxigênio é separado da corrente primária contendo oxigênio 22 para produzir oxigênio permeado em um lado de anodo 26 da membrana de transporte de oxigênio 20 pelo transporte do íon oxigênio. O transporte do íon oxigênio é acionado pela combustão de parte do combustível que é injetado a partir da corrente combinada 14 para dentro da zona de combustão 10 e também, parte do calor gerado é usada para elevar a membrana de transporte de oxigênio 20 às temperaturas operacionais.

Como será discutido, a primeira porção de combustível é queimada dentro da primeira zona de combustão 10 para deixar uma segunda porção de combustível e produtos de combustão para serem injetados como um corrente 28 dentro da segunda zona de combustão¹². A corrente 28 contém gases de combustão produzidos pela combustão que ocorre na primeira zona de combustão 10 e combustível não queimado. A separação do oxigênio do gás contendo oxigênio 22 produz uma corrente de remoção de gás 30 pela membrana de transporte de oxigênio que, no caso de ar, é rico em nitrogênio. Tipicamente, a temperatura de operação da membrana de

transporte de oxigênio 20 fica aproximadamente entre 800°C e cerca de 1000°C. Deve-se notar que embora as zonas de combustão 10 e 12 estejam ilustradas como separadas e afastadas uma da outra, estas zonas de combustão poderiam na verdade, ser parte da mesma zona de combustão. Neste caso, a
5 segunda zona de combustão 12 seria simplesmente localizada a jusante, em relação aos gases de combustão e ao combustível não queimado a partir da primeira zona de combustão 10.

Como discutido acima, a membrana de transporte de oxigênio 20 tem uma área suficiente para suprir, em qualquer lugar, entre
10 aproximadamente 50 e cerca de 99 por cento da quantidade de oxigênio estequiométrico exigida para queimar completamente o combustível dentro da corrente de combustível 14. Preferivelmente, a membrana de transporte de oxigênio 20 supre entre aproximadamente 75 por cento e cerca de 95 por cento desta quantidade de oxigênio estequiométrico. Por isto, a corrente 28
15 ainda contém combustível não queimado e, como será discutido, nestas circunstâncias, a economia significativa da área da membrana de transporte de oxigênio 20.

O cálculo real da área de superfície de membrana necessária é determinado pela transferência de oxigênio através de uma membrana de
20 transporte de oxigênio. Um cálculo deste é um processo de modelagem complicado com muitas etapas intermediárias que precisam ser consideradas, como: transferência de massa através das camadas limítrofes da fase de gás que envolve a membrana de transporte de oxigênio; troca de superfície do lado do ar; difusão ambipolar; oxidação do combustível; e transferência de
25 massa do combustível através do suporte poroso da membrana. O efeito da temperatura, pressão e composição do gás em algumas destas etapas intermediárias não está bem entendido. Modelos desenvolvidos para uma arquitetura de membrana particular não serão universalmente aplicáveis. Entretanto, esta modelagem estará bem para os peritos no assunto.

Assim, embora modelagem seja possível, o seguinte é um método mais direto e simples para determinar esta área. Uma membrana de transporte de oxigênio, como a membrana de transporte de oxigênio 20, é exposta a temperatura alta e combustível no lado de anodo e a corrente contendo oxigênio no lado de catodo. Estas correntes de processo podem fluir em corrente comum, contra-corrente ou em direções de corrente cruzada em relação umas às outras. O grau de combustão do combustível é determinado a partir da diferença entre a composição do gás de entrada e de saída e, das taxas de corrente no lado de combustível, ou de anodo da membrana de transporte de oxigênio. A corrente média de oxigênio é computada dividindo-se a quantidade de oxigênio por unidade de tempo que foi removida da corrente contendo oxigênio, pela área da membrana que foi usada na experiência. Quando taxas de corrente de combustível e da corrente contendo oxigênio são variadas experimentalmente, a corrente média de oxigênio em função do grau de combustão do combustível e do grau de recuperação de oxigênio da corrente de ar pode ser determinada. Esta determinação será limitada pelo material particular da membrana utilizada, arquitetura da membrana, configuração de corrente, temperatura e pressão. O valor médio da corrente de oxigênio pode então ser usado para estimar a área de membrana necessária para a quantidade de oxigênio estequiométrico a ser suprido dividindo-se a exigência total de oxigênio por unidade de tempo pela corrente média de oxigênio.

As tabelas seguintes I, II e II mostram exemplos de um cálculo da corrente média de oxigênio a partir de resultados simulados envolvendo graus variáveis de combustão e para áreas de membrana de aproximadamente 780,4 cm².

Tabela I
Grau elevado de combustão (95%):

Fração de mole	Combustível		Ar	
	Dentro	Fora	Dentro	Fora
H ₂	0,010	0,000		
H ₂ O	0,370	0,651		
CO	0,010	0,000		
CO ₂	0,190	0,331		
CH ₄	0,410	0,012		
N ₂	0,010	0,006	0,791	0,939
O ₂	0,000	0,000	0,209	0,061
Taxa de corrente (Nlpl)	3	5,337	15	12,634
Grau de combustão do combustível (%)	95%			
Recuperação de oxigênio (%)			75%	
Corrente médio de oxigênio (Ncm ³ /min/cm ²)				3,03

Tabela II
Grau médio de combustão (79%):

Fração de mole	Combustível		Ar	
	Dentro	Fora	Dentro	Fora
H ₂	0,010	0		
H ₂ O	0,370	0,623		
CO	0,010	0,002		
CO ₂	0,190	0,316		
CH ₄	0,410	0,052		
N ₂	0,010	0,006	0,791	0,939
O ₂	0,000	0,000	0,209	0,061
Taxa de corrente [Nlpm]	6	9,89	25	21,06
Grau de combustão do combustível (%)	79%			
Recuperação de oxigênio (%)			75%	
Corrente médio de oxigênio [Ncm ³ /min/cm ²]				5,05

5

Tabela III
Grau baixo de combustão de combustível (66%):

Fração de mole	Combustível		Ar	
	Dentro	Fora	Dentro	Fora
H ₂	0,010	0,001		
H ₂ O	0,370	0,597		
CO	0,010	0,003		
CO ₂	0,190	0,303		
CH ₄	0,410	0,091		
N ₂	0,010	0,0006	0,791	0,939
O ₂	0,000	0,209	0,061	
Taxa de corrente (Nlpm)	9	13,859	35	30,074
Grau de combustão do combustível (%)	66%			
Recuperação de oxigênio (%)			75%	
Corrente média de oxigênio [Ncm ³ /min/cm ²]			7,02	

Nestas tabelas existem quantidades calculadas do grau de combustão de combustível, recuperação de oxigênio e corrente média de oxigênio em uma base unitária. Estas quantidades são determinadas como segue:

5 O grau de combustão de combustível (η como %) pode ser computado das Tabelas como segue:

$$\eta = \frac{F_{fuel,in} \left(\frac{1}{2} xH_{2,in} + \frac{1}{2} xCO_{in} + 2xCH_{4,in} \right) - F_{fluegas,out} \left(\frac{1}{2} xH_{2,out} + \frac{1}{2} xCO_{out} + 2xCH_{4,out} \right)}{F_{fuel,in} \left(\frac{1}{2} xH_{2,in} + \frac{1}{2} xCO_{in} + 2xCH_{4,in} \right)} * 100$$

Onde:

$F_{fuel,in}$ = taxa de corrente molar da corrente de combustível que entra no aquecedor de processo [mol/s]

10 $xH_{2,in}$ = fração de mole de hidrogênio no combustível [-]

xCO_{in} = fração de mole de monóxido de carbono no combustível [-]

$xCH_{4,in}$ = fração de mole de metano no combustível [-]

15 $F_{fluegas,out}$ = taxa de fluxo molar da corrente de gás de combustão saindo da seção OTM da caldeira [mol/s]

$xH_{2,out}$ = fração de mole de hidrogênio no gás de combustão [-]

xCO_{out} = Fração de mole de monóxido de carbono no gás de combustão [-]

$xCH_{4,out}$ = fração de mole de metano no gás de combustão [-]

20 A recuperação de oxigênio. (R_{O_2} como %) pode ser computado da Tabela 1 como segue:

$$R_{O_2} = \frac{F_{air,in} xO_{2,in} - F_{rescalente,out} xO_{2,out}}{F_{air,in} xO_{2,in}} * 100$$

Onde:

$F_{air,in}$ = taxa de fluxo molar da corrente contendo oxigênio entrando no aquecedor de processo [mol/s]

$x_{O_2, in}$ = fração de mole de oxigênio na corrente de gás contendo oxigênio [-]

$F_{retentate, out}$ = taxa de fluxo molar da corrente esgotada de oxigênio [mol/s]

5 $x_{O_2, out}$ = fração de mole de oxigênio na corrente esgotada de oxigênio

A corrente média de oxigênio (J_{O_2} em mol $O_2/m^2/s$) resulta da seguinte equação:

$$\frac{F_{air, in} x_{O_2, in} - F_{retentate, out} x_{O_2, out}}{A}$$

Onde:

10 A = Área da membrana de transporte de oxigênio [m^2]

A área da membrana do transporte do oxigênio que é necessária para um aquecedor de processo pode então ser computada dividindo-se a quantidade necessária de oxigênio para a combustão do combustível determinada por uma proporção estequiométrica pelo valor experimental da corrente média de oxigênio que foi determinada da maneira estabelecida acima para o mesmo grau de combustão, recuperação de oxigênio, e outras circunstâncias de processo (por exemplo, temperatura, pressão, combustível, composição da corrente contendo oxigênio e taxas de corrente). Por exemplo, supondo-se hidrogênio onde combustível e um grau de combustão do combustível de 50 por cento foram exigidos, a quantidade de oxigênio requerida para esta finalidade seria metade da quantidade de combustível exigida. A taxa de corrente necessária de oxigênio seria dividida, então, pelo valor experimental da corrente média " J_{O_2} " como determinado acima para determinar a área necessária.

25 Se as Tabelas I, II e III forem revistas, pode-se ver que quando o grau de combustão aumenta a corrente, por unidade de área diminui. Isto é porque, como mencionado acima, esta área a mais é exigida para graus mais

elevados de combustão, mas a força motriz ao longo do comprimento da membrana está diminuindo para resultar em um valor mais baixo de corrente por unidade de área.

Voltando ao modo de realização ilustrado, a corrente 28 é introduzida para dentro da segunda zona de combustão 12 junto com uma corrente de gás secundária contendo oxigênio 32 para suprir o oxigênio adicional necessário para queimar completamente o combustível remanescente na corrente 28. Quando uma carga é colocada na segunda zona de combustão 12 tal como as passagens de troca de calor 18, uma corrente adicional de combustível 34 pode igualmente ser introduzida para dentro da segunda zona de combustão 12 para atender, às necessidades de aquecimento para a carga. Isto, entretanto, é opcional assim como são as passagens de troca de calor 18. Em situações nas quais a combustão que ocorre dentro da primeira zona de combustão 10 é quase estequiométrica, pode ser difícil queimar o combustível remanescente dentro da corrente 28 dentro da segunda zona de combustão 12. Nestes casos, um catalisador de oxidação 36 pode ser fornecido para promover a reação do combustível com o oxigênio contido dentro da corrente de gás contendo oxigênio 32. O catalisador de oxidação 36 pode ser qualquer um destes numerosos catalisadores bastante conhecidos da técnica e que poderiam consistir em um óxido de perovskita. É necessário que seja suprido oxigênio suficiente, por meio da segunda corrente de gás contendo oxigênio 32, de modo que uma corrente de gás de combustão 38 seja descarregada da segunda zona de combustão 12 contendo, em qualquer lugar, aproximadamente 1 por cento a cerca de 3 por cento de oxigênio por volume. Isto assegura que combustível despachado pela corrente combinada 14 e opcionalmente, corrente combinada 34 contendo combustível seja completamente queimado.

A corrente secundária de gás contendo oxigênio 32 pode ser ar. Esta é a proposição mais barata e seria prática para taxas elevadas de

oxigênio estequiométrico dentro da primeira zona de combustão 10. Assim, é fornecido muito pouco nitrogênio e a corrente de gás de combustão 38 contém uma concentração de nitrogênio suficientemente baixa do que a água contida dentro da corrente de gás de combustão 38 é capaz de ser condensada a uma temperatura mais alta do que seria o caso se o oxidante tivesse sido suprido convencionalmente pelo ar através de todo o aquecedor de processo. Como será igualmente discutido, outras fontes de oxidante poderiam ser usadas tais como aquelas geradas por adsorção de oscilação de pressão ou mesmo destilação criogênica. A quantidade de oxigênio que seria exigida seria bem pequena e estas unidades poderiam ser extremamente compactas e em conseqüência economicamente justificáveis. O ponto de corte exato é, naturalmente, um ponto econômico que depende do preço do oxigênio contido dentro da corrente secundária de gás contendo oxigênio 32. Em qualquer caso, a corrente de gás secundária contendo oxigênio 32 tem preferivelmente uma concentração de oxigênio de, pelo menos, aproximadamente 90 por cento por volume e por isto, poderia ser ar enriquecido em oxigênio.

Uma primeira porção 40 da corrente de gás de combustão 38 pode ser re-circulada como uma corrente de re-circulação combinada com uma corrente de combustível 42 para formar a corrente combinada 14. É possível injetar separadamente a corrente de combustível 42 e a primeira porção 40 da corrente de gás de combustão 38 dentro da primeira zona de combustão 10. O uso do gás de combustão re-circulado é opcional, mas vantajoso, uma vez que pré-aquece a corrente de combustível 14 e igualmente supre vapor para impedir deposição de carbono sobre a membrana de transporte de oxigênio 20 aumentando a relação vapor/carbono da combustão. Opcionalmente, a corrente de combustível 44 pode ser queimada dentro de um combustor em linha 46, por exemplo, um queimador de duto. A combustão dentro do combustor em linha 46 é ajudada por uma corrente de

gás 48 contendo, por exemplo, ar. Opcionalmente, uma corrente intermediária de gás de combustão 50 formada a partir de parte da corrente 28 pode ser adicionada à corrente de re-circulação do gás de combustão para queimar igualmente parte do combustível. A vantagem disto é conseguir uma taxa de corrente mais alta para promover transferência de massa mais alta e distribuições de temperatura mais uniforme. Ainda outra opção é fornecer uma segunda porção 52 a partir da corrente de gás de combustão 38 para suprir calor para a segunda zona de combustão 12. Como mencionado acima, a corrente combinada 34 pode ser produzida combinando-se uma corrente de combustível 54 com a segunda porção 52 da corrente de gás de combustão 38. A corrente de combustível 54 e a segunda porção 52 da corrente de gás de combustão 38 poderiam ser injetadas separadamente.

Uma corrente de gás de combustão 56 é, então, introduzida dentro de um sistema de captura de dióxido de carbono 58 para produzir um produto de dióxido de carbono 60 para seqüestro em uma corrente de resíduo 62 que consistiria, principalmente, em água. O sistema de captura de dióxido de carbono 58 consiste em um separador de fase, compressor e refrigeradores intermediários utilizados de maneira bem conhecida pela técnica. A corrente de gás de combustão 56 poderia consistir em toda a quantidade da corrente de gás de combustão 38, ou no restante, após ter fornecido as primeiras e segundas porções 40 e 52 da corrente de gás de combustão 38.

Como pode ser apreciado, diversas zonas de combustão, tal como a zona de combustão 10 poderiam ser utilizadas em uma instalação maior. Isto permitiria que o aquecimento das passagens de troca de calor 16 fosse mais uniforme. Nesta instalação, embora não ilustrado, nem toda a corrente de combustível 14 seria introduzida dentro de uma primeira das primeiras zonas da combustão, em vez do combustível passar às primeiras zonas da combustão de modo que o calor gerado fosse igual. Adicionalmente, mais de uma segundas zonas de combustão, tal como a zona de combustão 12

poderiam ser fornecidas. Por exemplo, em um caso em que somente 50 por cento do combustível fossem queimados na primeira zona de combustão 10, existiria combustível suficiente para superaquecer o vapor e na primeira das segundas zonas de combustão 12 e então em uma zona de combustão 12 a jusante, o vapor poderia ser produzido da água de alimentação. Embora igualmente não ilustrados, os trocadores de calor a jusante poderiam ser fornecidos para reduzir a temperatura da corrente de gás 38 de combustão.

A tabela IV, a seguir, ilustra exemplos calculados para mostrar o efeito na redução na área da membrana ou membranas de transporte de oxigênio usadas na primeira zona de combustão 10 com uso de combustível rico, combustão sub-estequiométrica ocorrendo dentro da primeira zona de combustão 10 seguida pela adição de oxigênio suplementar por meio da corrente secundária de gás 32 contendo oxigênio. O sistema considerado aqui é para uma entrada de calor de 120mm BTU/h queimando gás natural (equivalente a, uma caldeira produzindo cerca de aproximadamente 45359,237kg/h de vapor saturado). Supõe-se que a membrana ou membranas de transporte de oxigênio estejam operando entre aproximadamente 850°C e cerca de 1000°C. O caso básico foi gerado supondo-se que a corrente de oxigênio a partir da membrana de transporte de oxigênio 20 era constante em uma seção inicial do forno, no qual há um excesso de combustível. Uma vez todo o combustível consumido, supôs-se que a corrente de oxigênio diminuiu substancialmente e desde que não há mais combustível, a membrana de transporte de oxigênio poderia operar de maneira similar às mencionadas nas patentes acima, nas quais os produtos de combustão atuam como um gás da varredura. Suposições adicionais usadas na geração da tabela são: (a) as membranas de transporte de oxigênio suprem 100 por cento do oxigênio estequiométrico; (b) o oxigênio além da exigência estequiométrica é suprido por injeção oxidante direta de oxigênio secundário tal como ilustrado acima pela corrente de gás secundária contendo oxigênio 32; (c) a corrente do

oxigênio é constante em $10\text{scm}^3/\text{cm}^2\text{-min}$; e (d) a corrente de oxigênio é constante em $0,5\text{ Ncm}^3/\text{cm}^2\text{-min}$ quando excesso de oxigênio está presente pela injeção de oxigênio secundário.

Tabela IV

O ₂ no combustível (% em peso)	Redução na área OTM (%)	Escolhas de oxidantes adicionais		
		T/dia de >99,9% O ₂	T/dia de 92% de pureza O ₂ (VSPA)	Ar (N0,0284 cm ³ /min (normali- zado)
1,0	19	4,1	4,4	320
2,0	28	8,2	8,9	650
3,0	32	12,4	13,5	980

5 A Tabela V ilustra exemplos adicionais calculados e é análoga à tabela IV, mas mostra o efeito de trocar a quantidade de oxigênio total substituído no sistema por injeção direta. O caso básico para a tabela V é o mesmo da Tabela IV (todo oxigênio é suprido pelo transporte de íon oxigênio através de umas ou mais membranas). Nestes casos, as suposições são: (a) O

10 excesso de oxigênio no gás de combustão é 1 por cento (em peso); (b) Oxigênio até a porcentagem dada, do total requerido em relação ao caso básico (coluna 1) é provido por transporte de íon oxigênio; (c) Oxigênio estequiométrico remanescente bem como o excesso suprido por injeção direta de um oxigênio secundário; (d) A corrente de oxigênio é constante a 10

15 $\text{Ncm}^3/\text{cm}^2\text{-min}$ na zona da combustão; e (e) a corrente de oxigênio é constante a $0,5\text{ Ncm}^3/\text{cm}^2\text{-min}$ quando O₂ em excesso está presente

Tabela V.

O ₂ suprido por OTM (%peso)	Redução em área OTM (%)	% O ₂ no combustível (peso)	Escolhas de oxidantes adicionais		
			T/dia de >99,9% O ₂	T/dia de 92% de pureza O ₂ (VSPA)	Ar (pé cúbico/min normalizado)
95	20	1	13,5	14,7	1060
90	23	1	27,1	29,4	2140
80	28	1	54,1	58,8	4270

Embora a invenção tenha sido descrita em referência a um modo de realização preferido, como ocorrerá alguém experiente na técnica, numerosas mudanças,

20 adições e omissões podem ser feitas sem fugirmos do espírito e escopo da presente invenção como relatado nas reivindicações presentemente anexadas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de aquecer um fluido caracterizado pelo fato de compreender:

5 introduzir uma corrente de combustível dentro de um aquecedor de processo tendo, pelo menos, uma primeira zona de combustão e, pelo menos, uma segunda zona de combustão para a combustão de combustível contido na corrente de combustível nas passagens de transferência térmica se estendendo através de pelo menos uma primeira zona de combustão pela passagem do fluido a ser aquecido pelo calor gerado a
10 partir da combustão do combustível;

a, pelo menos uma, primeira zona de combustão e a, pelo menos, uma segunda zona de combustão estando conectadas em série de modo que uma primeira porção do combustível seja capaz de ser queimada na pelo menos uma primeira zona de combustão e uma segunda porção de
15 combustível não queimada na pelo menos uma primeira zona de combustão seja capaz de ser queimada na pelo menos uma segunda zona de combustão;

contatar a corrente de combustível com, pelo menos uma, membrana de transporte de oxigênio localizada na, pelo menos uma, primeira zona de combustão e separar oxigênio de pelo menos uma primeira corrente
20 de gás contendo oxigênio com a pelo menos uma membrana de transporte de oxigênio de modo que oxigênio permeado ajude a combustão da primeira porção do combustível e supra entre aproximadamente 50 por cento e cerca de 99 por cento de uma quantidade de oxigênio estequiométrico necessária para a combustão completa do combustível presente dentro da pelo menos uma
25 primeira zona de combustão e a combustão da primeira porção de combustível prover uma força motriz para a separação do oxigênio;

introduzir, pelo menos uma segunda corrente de gás contendo oxigênio dentro da, pelo menos uma, segunda das zonas de combustão para ajudar a combustão da segunda parte do combustível de modo que um gás de

combustão seja produzido a partir da combustão da segunda parte do combustível contendo entre aproximadamente 1 e cerca de 3 por cento de oxigênio por volume; e

5 descarregar o gás de combustão a partir de pelo menos uma segunda zona de combustão.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o oxigênio permeado supre entre aproximadamente 75 por cento e cerca de 95 por cento de uma quantidade de oxigênio estequiométrico necessária para a combustão completa do combustível presente dentro da pelo
10 menos uma primeira zona de combustão.

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma segunda corrente de gás contendo oxigênio é ar ou ar enriquecido em oxigênio ou uma corrente contendo oxigênio contendo, pelo menos, 90 por cento de oxigênio por
15 volume.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as passagens de transferência térmica igualmente se estendem através da pelo menos uma segunda zona de combustão.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
20 fato de que uma corrente de gás de combustão composta de parte do gás de combustão é introduzida igualmente dentro da pelo menos uma primeira zona de combustão.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo
25 fato de que outra corrente de gás de combustão composta de outra parte do gás de combustão é introduzida na pelo menos uma segunda zona de combustão.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que outra corrente de combustível é introduzida na pelo menos uma segunda zona de combustão.

8. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a corrente do gás de combustão é aquecida em um combustor em linha.

5 9. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende ainda retirar uma corrente intermediária de gás de combustão entre a, pelo menos uma, primeira zona de combustão e a, pelo menos uma, segunda zona de combustão, a corrente intermediária de gás de combustão formada a partir de gases de combustão produzidos na pelo menos uma primeira zona de combustão, e combinando a corrente intermediária de
10 gás de combustão com a corrente do gás de combustão que está sendo recirculada para a pelo menos uma primeira zona de combustão.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma segunda das zonas de combustão contém um catalisador de oxidação para promover a combustão da segunda porção de
15 combustível.

11. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que as passagens de transferência térmica igualmente se estendem através da pelo menos uma segunda zona de combustão.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado
20 pelo fato de que uma corrente de gás de combustão composta de parte do gás de combustão é introduzida igualmente na pelo menos uma primeira zona de combustão

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a corrente de gás de combustão é aquecida em um combustor
25 em linha.

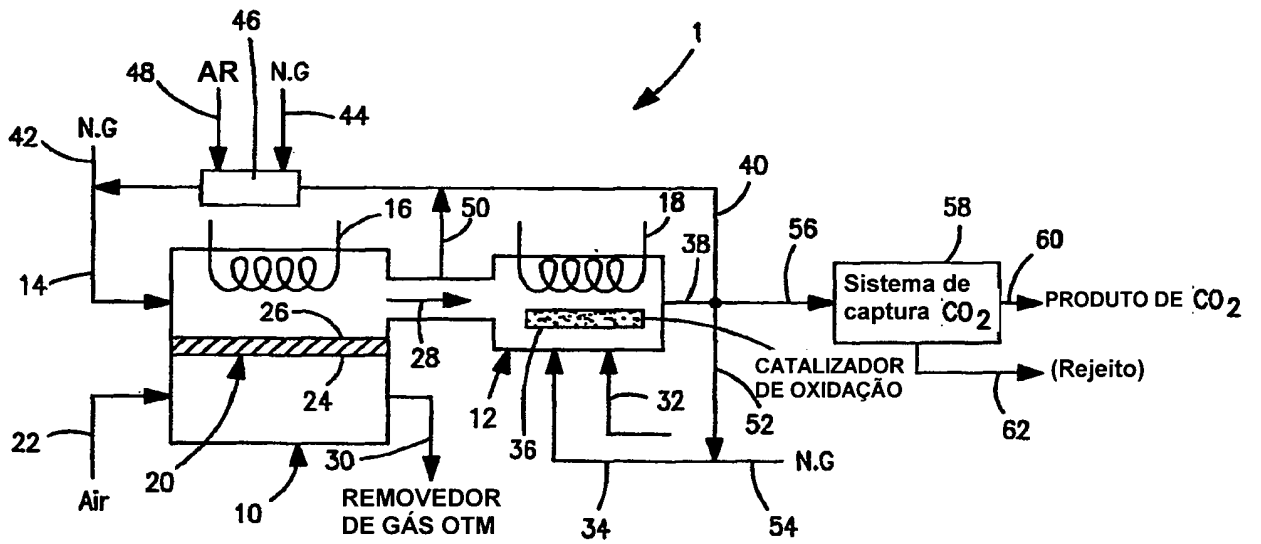
14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que compreende ainda retirar uma corrente intermediária de gás de combustão entre a pelo menos uma primeira zona de combustão e a pelo menos uma segunda zona de combustão, a corrente intermediária de gás de

combustão sendo formada a partir dos gases de combustão produzidos na pelo menos uma primeira zona de combustão, e combinando a corrente intermediária de gás de combustão com a corrente de gás de combustão que está sendo re-circulada para a pelo menos uma primeira zona da combustão.

5 15. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que outra corrente de gás de combustão composta de outra parte de gás de combustão é introduzida dentro da pelo menos uma segunda zona de combustão.

10 16. Método de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que outra corrente de combustível é introduzida na pelo menos uma segunda zona de combustão.

15 17. Método de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma segunda das zonas de combustão contém um catalisador de oxidação para promover a combustão da segunda porção de combustível.



RESUMO

“MÉTODO DE AQUECER UM FLUIDO”

Um método para aquecer um fluido usando um aquecedor de processo tendo uma ou mais primeiras zonas de combustão e uma ou mais segundas zonas de combustão. A combustão de um combustível é dividida entre as primeiras e as segundas zonas de combustão. O oxigênio é suprido para a combustão dentro da primeira zona de combustão por uma ou mais membranas de transporte de oxigênio que produzem entre cerca de 50 e 99 por cento da quantidade de oxigênio estequiométrico necessária para a combustão completa do gás que passa através do aquecedor de processo. Um oxidante secundário, ou suplementar é introduzido dentro da segunda zona de combustão para completar a combustão do combustível e, com isto, produzir uma corrente de gás de combustão contendo entre cerca de 1 a 3 por cento de oxigênio. Desta maneira, a área de superfície das membranas de transporte de oxigênio pode ser reduzida abaixo da área de superfície que, de outra maneira, seria necessária se 100 por cento do oxigênio fosse produzido pelas membranas de transporte de oxigênio.

A requerente apresenta novas vias das reivindicações para melhor esclarecer e definir o invento descrito no presente pedido.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de aquecer um fluido caracterizado pelo fato de compreender:

5 introduzir uma corrente de combustível dentro de um aquecedor de processo tendo, pelo menos, uma primeira zona de combustão e, pelo menos, uma segunda zona de combustão para a combustão de combustível contido na corrente de combustível nas passagens de transferência térmica se estendendo através de pelo menos uma primeira zona de combustão pela passagem do fluido a ser aquecido pelo calor gerado a
10 partir da combustão do combustível;

a, pelo menos uma, primeira zona de combustão e a, pelo menos, uma segunda zona de combustão estando conectadas em série de modo que uma primeira porção do combustível seja capaz de ser queimada na pelo menos uma primeira zona de combustão e uma segunda porção de
15 combustível não queimada na pelo menos uma primeira zona de combustão seja capaz de ser queimada na pelo menos uma segunda zona de combustão;

contatar a corrente de combustível com, pelo menos uma, membrana de transporte de oxigênio localizada na, pelo menos uma, primeira zona de combustão e separar oxigênio de pelo menos uma primeira corrente
20 de gás contendo oxigênio com a pelo menos uma membrana de transporte de oxigênio de modo que oxigênio permeado ajude a combustão da primeira porção do combustível e supra entre aproximadamente 50 por cento e cerca de 99 por cento de uma quantidade de oxigênio estequiométrico necessária para a combustão completa do combustível presente dentro da pelo menos uma
25 primeira zona de combustão e a combustão da primeira porção de combustível prover uma força motriz para a separação do oxigênio;

introduzir, pelo menos uma segunda corrente de gás contendo oxigênio dentro da, pelo menos uma, segunda das zonas de combustão para ajudar a combustão da segunda parte do combustível de modo que um gás de

combustão seja produzido a partir da combustão da segunda parte do combustível contendo entre aproximadamente 1 e cerca de 3 por cento de oxigênio por volume; e

5 descarregar o gás de combustão a partir de pelo menos uma segunda zona de combustão.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o oxigênio permeado supre entre aproximadamente 75 por cento e cerca de 95 por cento de uma quantidade de oxigênio estequiométrico necessária para a combustão completa do combustível presente dentro da pelo
10 menos uma primeira zona de combustão.

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma segunda corrente de gás contendo oxigênio é ar ou ar enriquecido em oxigênio ou uma corrente contendo oxigênio contendo, pelo menos, 90 por cento de oxigênio por
15 volume.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as passagens de transferência térmica igualmente se estendem através da pelo menos uma segunda zona de combustão.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma corrente de gás de combustão composta de parte do gás de combustão é introduzida igualmente dentro da pelo menos uma primeira zona
20 de combustão.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que outra corrente de gás de combustão composta de outra parte do gás de combustão é introduzida na pelo menos uma segunda zona de
25 combustão.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que outra corrente de combustível é introduzida na pelo menos uma segunda zona de combustão.

8. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a corrente do gás de combustão é aquecida em um combustor em linha.

5 9. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende ainda retirar uma corrente intermediária de gás de combustão entre a, pelo menos uma, primeira zona de combustão e a, pelo menos uma, segunda zona de combustão, a corrente intermediária de gás de combustão formada a partir de gases de combustão produzidos na pelo menos uma primeira zona de combustão, e combinando a corrente intermediária de
10 gás de combustão com a corrente do gás de combustão que está sendo recirculada para a pelo menos uma primeira zona de combustão.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma segunda das zonas de combustão contém um catalisador de oxidação para promover a combustão da segunda porção de
15 combustível.

11. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que as passagens de transferência térmica igualmente se estendem através da pelo menos uma segunda zona de combustão.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado
20 pelo fato de que uma corrente de gás de combustão composta de parte do gás de combustão é introduzida igualmente na pelo menos uma primeira zona de combustão

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado
25 pelo fato de que a corrente de gás de combustão é aquecida em um combustor em linha.

14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que compreende ainda retirar uma corrente intermediária de gás de combustão entre a pelo menos uma primeira zona de combustão e a pelo menos uma segunda zona de combustão, a corrente intermediária de gás de

combustão sendo formada a partir dos gases de combustão produzidos na pelo menos uma primeira zona de combustão, e combinando a corrente intermediária de gás de combustão com a corrente de gás de combustão que está sendo re-circulada para a pelo menos uma primeira zona da combustão.

5

15. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que outra corrente de gás de combustão composta de outra parte de gás de combustão é introduzida dentro da pelo menos uma segunda zona de combustão.