



(51) Clasificación Internacional de Patentes:
B01J 23/72 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/070182

(22) Fecha de presentación internacional:
21 de marzo de 2012 (21.03.2012)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201130586 13 de abril de 2011 (13.04.2011) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **ADANEZ ELORZA, Juan** [ES/ES]; Instituto de Carboquímica, Miguel Luesma Castán, 4, E-50015 Zaragoza (ES). **DE DIEGO POZA, Luis Francisco** [ES/ES]; Instituto de Carboquímica, Miguel Luesma Castán, 4, E-50015 Zaragoza (ES). **GARCÍA LABIANO, Francisco** [ES/ES];

Instituto de Carboquímica, Miguel Luesma Castán, 4, E-50015 Zaragoza (ES). **GAYAN SANZ, Pilar** [ES/ES]; Instituto de Carboquímica, Miguel Luesma Castán, 4, E-50015 Zaragoza (ES). **ABAD SECADES, Alberto** [ES/ES]; Instituto de Carboquímica, Miguel Luesma Castán, 4, E-50015 Zaragoza (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: O₂-CARRYING MATERIAL THAT CAN BE OBTAINED FROM CUO AND MGAL₂O₄ AND THE USE OF SAID MATERIAL IN THE COMBUSTION OF SOLIDS WITH INHERENT CO₂ CAPTURE

(54) Título : MATERIAL TRANSPORTADOR DE O₂ OBTENIBLE A PARTIR DE CuO Y MgAl₂O₄ Y USO DE DICHO MATERIAL EN LA COMBUSTIÓN DE SÓLIDOS CON CAPTURA INHERENTE DE CO₂

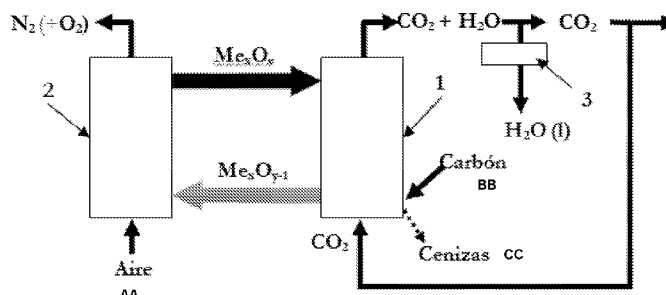


Fig. 1

AA Air
BB Carbon
CC Ash

(57) Abstract: The present invention relates to an oxygen-carrying material that can be obtained by means of a method that comprises: a) mixing 30% to 60% by weight of CuO and 40% to 70% by weight of MgAl₂O₄; b) subjecting the above mixture to a step of spray-drying; c) screening the material obtained in the preceding step until a particle size of between 100 and 500 microns is obtained; d) calcining the screened particles, resulting in the oxygen-carrying material. A further subject matter of the invention is the use of said material in a solid combustion process with inherent CO₂ capture.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]



SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

La presente invención se refiere a un material transportador de oxígeno obtenible a partir de un procedimiento que comprende: a) mezclar de un 30% a un 60% en peso de CuO y de un 40% a un 70% en peso de $MgAl_2O_4$; b) someter la mezcla anterior a una etapa de secado por atomización o spray drying; c) tamizar el material obtenido en la etapa anterior hasta obtener un tamaño de partícula comprendido entre 100 y 500 mieras; d) calcinar las partículas tamizadas, dando lugar al material transportador de oxígeno. Es asimismo objeto de la invención la aplicación de dicho material en un proceso de combustión de sólidos con captura inherente de CO_2 .

Material transportador de O₂ obtenible a partir de CuO y MgAl₂O₄ y uso de dicho material en la combustión de sólidos con captura inherente de CO₂

5

Sector de la técnica

La presente invención se refiere al sector de la energía. Más en particular, se refiere a un nuevo material con aplicación en la combustión de sólidos (carbón, biomasa, coque, petróleo, residuos sólidos, etc.) utilizando un proceso de combustión indirecta (con sólidos generadores de oxígeno) para producir energía sin emisiones de CO₂ a la atmósfera. Como consecuencia de las características y naturaleza de dicho material, la presente invención permite la viabilidad del proceso de combustión de sólidos con captura inherente de CO₂ mediante transportadores de oxígeno, concretamente, de base cobre.

Estado de la técnica

Los cambios climáticos que está sufriendo el planeta han provocado la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente CO₂, a la atmósfera. El elevado coste que supone actualmente la separación del CO₂ de los humos de combustión para su posterior almacenamiento ha generado en los últimos años la aparición de nuevos sistemas de combustión que producen corrientes concentradas de CO₂. Para evitar los costes asociados a la separación de CO₂ se ha desarrollado una nueva tecnología como es la combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno (CLC). En este proceso no hay penalización energética por la captura del CO₂ ya que la separación es inherente al propio proceso, con lo que se evita la etapa de separación del CO₂ de los humos de combustión. Este proceso se basa en realizar la transferencia de oxígeno del aire al combustible por parte de un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico, sin poner en ningún momento en contacto el combustible con el aire. Este sistema no tiene penalización energética debido a que no existe la separación de CO₂ de ningún otro gas

(excepto el H_2O) y por tanto la eficacia energética no disminuye. Ésta es la principal ventaja del sistema CLC frente a cualquier otro sistema de captura de CO_2 (absorción química, física, reactores de membrana, sistemas de adsorción, etc.). Además, la energía generada en la combustión es equivalente a la obtenida en la combustión convencional.

Las partículas de óxidos metálicos que se utilizan para transportar el oxígeno en la combustión CLC, tienen que tener velocidades de oxidación y reducción aceptables, así como suficiente resistencia mecánica para limitar su rotura y atrición, ya que deben estar circulando de forma continua entre dos lechos fluidizados interconectados.

El sistema CLC se desarrolló inicialmente para la utilización de combustibles gaseosos, principalmente gas natural. Para poder utilizar combustibles sólidos en un sistema CLC es necesaria su gasificación previa, ya que es necesario que el combustible esté en forma gaseosa, lo que conlleva una penalización energética y económica en el sistema. Existen dos opciones para realizar esta operación integrada al proceso CLC: gasificación separada o in situ. En el caso de la gasificación separada, es necesaria la utilización de un reactor externo al sistema CLC que gasifique el combustible para que éste pueda ser empleado en el proceso. El agente gasificante es una mezcla de O_2 /vapor de agua, por lo que es necesaria una unidad de separación de aire con el consiguiente alto gasto energético de esta unidad.

Por otro lado, en el caso de la gasificación in situ se alimenta el combustible sólido directamente al reactor de reducción, junto con el transportador sólido de oxígeno y un agente gasificante, ya que la reacción directa entre el combustible y el óxido metálico no es probable que ocurra a una velocidad apreciable. En este caso se puede utilizar vapor de agua o mezclas H_2O/CO_2 para la fluidización, que además actuarían como agentes gasificantes. Debido a la baja velocidad de la reacción de gasificación, es necesario

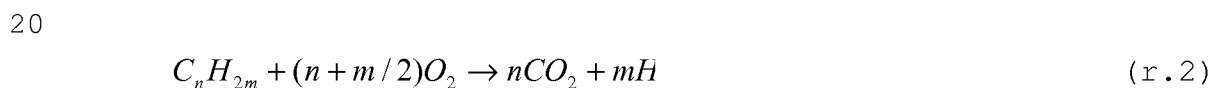
introducir un separador de carbono entre los dos reactores para evitar la emisión de CO₂ en el reactor de oxidación.

Para evitar esta lenta reacción de gasificación del combustible y la necesidad de otro reactor, se ha patentado un proceso llamado "Chemical Looping with Oxygen Uncoupling" (CLOU) [Patente SE200500249: Lyngfelt A, and Mattisson T. (2006), "Trestegsförbränning för avskiljning av koldioxid"], basado en la estrategia de utilizar transportadores de oxígeno que sean capaces de liberar oxígeno en forma gaseosa en el reactor de reducción y por tanto el combustible sólido pueda reaccionar directamente con oxígeno gaseoso.

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



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



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



La entalpía total desprendida en los reactores de reducción y oxidación es la misma que en una combustión convencional. La ventaja es que el CO₂ y el H₂O están inherentemente separados del N₂ del aire, por lo tanto no hay gasto energético de separación (ver Figura 1). Esto es igual que con la tecnología CLC "convencional".

Los transportadores de oxígeno para el proceso CLOU deben tener unas características especiales necesarias para reaccionar de forma reversible con el oxígeno a alta

temperatura, de forma que sean capaces de liberar oxígeno en el reactor de reducción y recuperarlo en el reactor de oxidación. El proceso CLOU utiliza el hecho de que algunos óxidos metálicos son capaces de generar O_2 a alta temperatura, entre $800^\circ C$ y $1200^\circ C$, y posteriormente regenerarse con aire. Como posibles transportadores de oxígeno se han encontrado los óxidos metálicos de: CuO/Cu_2O , Mn_2O_3/Mn_3O_4 , y Co_3O_4/CoO [Mattisson T, Lyngfelt A, Leion H. "Chemical-looping oxygen uncoupling for combustion of solid fuels", Int J Greenhouse Gas Control (2009); 3: 11-9]. La capacidad de transporte de oxígeno es muy distinta para los tres sistemas considerados: 10 g O_2 /100 g CuO , 6.6 g O_2 /100 g Co_3O_4 , y 3 g O_2 /100 g Mn_2O_3 . La capacidad de transporte de oxígeno del sistema Mn_2O_3/Mn_3O_4 y del sistema Co_3O_4/CoO son un 33% y 66% respectivamente respecto a la capacidad del sistema CuO/Cu_2O . Por estos motivos, el sistema CuO/Cu_2O es el más adecuado para su uso en el proceso CLOU.

Existen antecedentes de estudios utilizando óxido de cobre como transportador de oxígeno para el proceso CLOU en diferentes trabajos. Mattison y cols. [Mattisson T, Lyngfelt A, Leion H. "Chemical-looping oxygen uncoupling for combustion of solid fuels", Int J. Greenhouse Gas Control (2009); 3: 11-9] desarrollaron un transportador con un 60% de CuO sobre alúmina preparado por granulación criogénica y lo analizaron en un reactor de lecho fluidizado durante un número pequeño de ciclos con metano/aire a $950^\circ C$. También Mattisson y cols. [Mattisson T, Leion H, Lyngfelt A. "Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling using CuO/ZrO_2 with petroleum coke", Fuel (2009); 88: 683-690] desarrollaron un transportador con un 40% de CuO sobre óxido de zirconio preparado por granulación criogénica y lo analizaron en un reactor de lecho fluidizado durante un número pequeño de ciclos a varias temperaturas. Sin embargo, la resistencia mecánica de este transportador era baja (0.8 N) y detectaron algunos problemas de aglomeración en algunos momentos de la experimentación. Estos transportadores basados en cobre presentados en la literatura han sido preparados usando el método de la granulación por congelación. Con este método no

se obtienen transportadores con una resistencia mecánica suficiente para el proceso industrial ($>1N$) y además, es difícil de extrapolar a escala industrial.

El transportador objeto de esta invención está basado en un óxido de cobre soportado sobre $MgAl_2O_4$ y puede ser preparado por secado por atomización (*spray drying*). Este método es extrapolable a escala industrial y produce materiales con la necesaria resistencia mecánica para operar en lecho fluidizado, así como con las adecuadas propiedades químicas. Los autores de esta patente han encontrado que la utilización de un transportador de cobre tal como se presenta en la presente invención, permite obtener un transportador idóneo para el proceso CLOU.

Hay que destacar además que ninguna de las fuentes bibliográficas y bases de patentes consultadas basan la utilización de un transportador de cobre sobre un soporte de $MgAl_2O_4$ preparado por secado por atomización (*spray drying*) con las características específicas tal como se presenta en la presente invención. De este modo, es objeto de la invención un transportador de alta reactividad, que no aglomera, con una baja velocidad de atrición, y fácil preparación, que permite la combustión completa de un combustible sólido con captura inherente de CO_2 con bajo inventario de transportador.

Breve descripción de la invención

Un primer aspecto de esta invención se refiere a un material transportador de oxígeno especialmente adecuado para el proceso CLOU de combustión de sólidos con captura inherente de CO_2 (ver Figura 1). Dicho material se basa en el sistema CuO/Cu_2O y se caracteriza porque comprende de un 30% a un 60% en peso de CuO y de un 40% a un 70% en peso de $MgAl_2O_4$, el cual actúa como soporte. De manera preferida, el material comprenderá un 60% en peso de CuO y un 40% en peso de $MgAl_2O_4$. Las distintas proporciones de estos elementos se deben al rango mínimo (30% de CuO) y máximo (60% de CuO) necesarios para el buen funcionamiento del proceso a nivel industrial y pueden ser manejadas por un experto en la

materia para obtener distintas alternativas del transportador de oxígeno de la invención.

Asimismo, el material transportador de oxígeno objeto de la invención se caracteriza por ser obtenible a partir de un sencillo procedimiento que comprende:

- a) mezclar de un 30% a un 60% en peso de CuO y de un 40% a un 70% en peso de MgAl_2O_4 ;
- b) someter la mezcla anterior a una etapa de secado por atomización o *spray drying*;
- 10 c) tamizar el material obtenido en la etapa anterior para obtener un tamaño de partícula comprendido preferentemente entre 100 y 500 micras;
- d) calcinar las partículas tamizadas obtenidas en la etapa anterior, dando lugar a dicho material transportador de oxígeno. Esta etapa de calcinación se lleva a cabo
15 preferentemente a 1100 °C en una mufla de aire, y durante un tiempo de 24 h.

El material así preparado presenta una elevada reactividad, tanto para la liberación de oxígeno como para su regeneración durante un elevado número de ciclos, así como una alta resistencia mecánica (superior a 2 N) y un comportamiento adecuado a la fluidización (baja velocidad atrición y ausencia de aglomeración), lo que hace que sea especialmente adecuado para el proceso CLOU.

A efectos de esta patente, se entiende por "alta resistencia mecánica" la resistencia a la rotura de una partícula de transportador medida en un dinamómetro Shimpo FGN-5X, donde la partícula se coloca en la superficie plana del dinamómetro y se ejerce presión con una punta hasta la rotura. El valor de resistencia mecánica se obtiene como la media de un mínimo de 20 medidas de la fuerza ejercida sobre las partículas hasta su rotura expresada en Newtons.

Por "alta reactividad" una velocidad de reacción de reducción del CuO a Cu_2O que produce conversiones de reducción del material transportador de oxígeno casi completas en menos de 1 minuto a 950°C, o a una velocidad de la reacción de oxidación del Cu_2O con aire que produce conversiones de oxidación del transportador casi completas en

menos de tres minutos a 950°C. Asimismo, se entiende por "baja velocidad de atrición", una baja velocidad de generación de partículas finas que son elutriadas del reactor durante la fluidización de las partículas del material transportador de oxígeno.

De este modo, es a su vez un objeto adicional de la invención, el uso del material transportador de oxígeno obtenible a partir del procedimiento descrito en un proceso CLOU de combustión indirecta de sólidos en lecho fluidizado con generación in-situ de oxígeno y captura inherente de CO₂.

Breve descripción de las figuras

La **figura 1** muestra un esquema del proceso de combustión de sólidos con transportadores de oxígeno generadores de oxígeno (CLOU) y con captura inherente de CO₂;

La **figura 2** corresponde a una representación de la conversión del material transportador de oxígeno objeto de la invención alcanzada en función del tiempo para la reacción de descomposición en N₂ a 950°C y la reacción de oxidación con aire del transportador reducido a 950°C, obtenidas en una termobalanza;

La **figura 3** representa un esquema de un lecho fluidizado discontinuo en el que tiene lugar el proceso de reducción ó de oxidación del material transportador de O₂;

La **figura 4** muestra una gráfica que representa la velocidad de atrición del material transportador de oxígeno objeto de la invención en porcentaje de masa elutriada por ciclo redox, obtenida después de sucesivos ciclos reducción-oxidación en el lecho fluidizado discontinuo de la figura 3;

La **figura 5** corresponde a un esquema de la planta piloto en continuo de lecho fluidizado para la combustión de sólidos con el material transportador de oxígeno objeto de la invención;

La **figura 6** muestra una gráfica que representa la distribución en función del tiempo correspondiente a la composición del gas de salida del reactor de reducción (O₂, CO₂, CO, CH₄ y H₂) y del reactor de oxidación (O₂, CO₂ y CO) obtenidas en los reactores de la planta piloto trabajando en

continuo y condiciones de operación estacionarias. En concreto, representa los resultados obtenidos bajo diferentes temperaturas de operación (mostradas también en la figura), con un caudal de circulación del material transportador de oxígeno de 4.2 kg/h y una alimentación de carbón de 0.1 kg/h, que se corresponde con una relación material transportador de oxígeno/combustible de 1.2.

Descripción detallada de la invención

A continuación se describe una realización preferida de la invención en referencia a las figuras, con carácter no limitante, y con vistas a un mejor entendimiento de la invención.

De este modo, en una realización preferida de la invención, el material transportador de oxígeno es obtenido a partir de un procedimiento que comprende: a) mezclar un 60% en peso de CuO y un 40% en peso de MgAl_2O_4 ; b) someter la mezcla anterior a una etapa de secado por atomización o *spray drying*; c) tamizar el material obtenido en la etapa anterior hasta obtener un tamaño de partícula comprendido entre 100 y 500 μm ; d) calcinar las partículas tamizadas obtenidas en la etapa anterior, dando lugar al material transportador de oxígeno. Esta etapa de calcinación se lleva a cabo preferiblemente a 1100°C en una mufla de aire, y durante un tiempo de 24 h.

Como se ha indicado anteriormente, el material transportador de oxígeno obtenible a partir del procedimiento descrito es especialmente adecuado para su utilización en un proceso CLOU de combustión indirecta de sólidos en lecho fluidizado con generación in-situ de oxígeno y captura inherente de CO_2 .

Según se muestra en la figura 1, una planta de CLOU está formada por dos reactores de lecho fluidizado interconectados. En el reactor de reducción (1), el sólido combustible (C_nH_{2m}) es oxidado a $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ por el oxígeno generado por un óxido metálico (CuO) que se reduce a (Cu_2O). El óxido reducido (Cu_2O) se transfiere al reactor de oxidación (2) para su oxidación en aire y así empezar un

nuevo ciclo. El gas que sale de este reactor sólo contiene N_2 y O_2 no utilizado en la oxidación. El gas de salida del reactor de reducción (1) sólo contiene CO_2 y H_2O como productos de la reacción de combustión del sólido, que tras su condensación en un condensador (3) permite la separación del CO_2 para su posterior almacenamiento.

Ejemplos de realización de la invención

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

Ejemplo 1.- Esquema del proceso para la obtención del material transportador de oxígeno de CuO sobre $MgAl_2O_4$ por secado por atomización (*spray drying*).

Se prepararon 1000 g de material transportador de O_2 usando 600 g de óxido de cobre (II) puro con tamaño de partícula $<10\ \mu m$ y 400 g de $MgAl_2O_4$ puro con tamaño de partícula $<10\ \mu m$. La mezcla del óxido metálico y el sólido inerte en las proporciones deseadas, se lleva a un *spray dryer* que produce partículas de tamaño superior a 90 micras. Las características de estos equipos son ampliamente conocidas por un experto en la materia.

Las partículas obtenidas se tamizan hasta un tamaño de partícula comprendido entre 100 y 500 μm y se calcinan en una mufla de aire a 1100°C durante 24 horas.

De esta forma, se obtiene un material transportador de oxígeno sólido que tiene una densidad de 4,6 g/cm³, una porosidad del 16% y una resistencia mecánica de 2,4 N.

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

Este ejemplo refleja las adecuadas propiedades de utilizar materiales transportadores de O_2 con las

características señaladas en la descripción de la invención. Concretamente, se utilizó el transportador de oxígeno preparado en el ejemplo 1 ($\text{CuO-MgAl}_2\text{O}_4$).

En primer lugar se muestra la velocidad de reducción y oxidación del transportador utilizando una termobalanza. Las características de estos ensayos son ampliamente conocidas por un experto en la materia. En la Figura 2 se muestra la velocidad de la reacción de reducción (análisis termogravimétrico, TGA, a 950°C y con un 100% de N_2) y la reacción de oxidación del transportador reducido (análisis termogravimétrico, TGA, a 950°C y con un 21% de O_2). Se observa una alta velocidad de generación de oxígeno y una alta reactividad a la oxidación ya que se alcanza la conversión completa en tiempos inferiores a 1 minuto en la reducción y de tres minutos en la oxidación con aire (Figura 2).

Además, para estudiar el comportamiento de los materiales transportadores de oxígeno sólidos respecto a la generación de oxígeno, resistencia química a los ciclos, atrición y aglomeración, los transportadores se estudiaron en lecho fluidizado discontinuo (LFB) en sucesivos ciclos (100 ciclos) de reducción-oxidación a temperaturas comprendidas entre 900°C y 1000°C , con 100% N_2 en la reducción y entre un 4-21 vol% de O_2 en N_2 en la oxidación. La Figura 3 muestra un esquema de la instalación utilizada. Dicha instalación consta de un sistema de alimentación de gas formado por las líneas de suministro de reactivos, los medidores-controladores de flujo de gases y una válvula automática de tres vías (4). El lecho fluidizado se encuentra en un reactor cilíndrico de paredes de Kantal que alternativamente opera como reactor de reducción (1) ó de oxidación (2). Dicho reactor de lecho fluidizado tiene unas medidas de 5.4 cm de diámetro interno, 50 cm de altura y 30 cm de zona de precalentamiento de los gases inyectados. La base del lecho es una placa (5) con 13 campanas distribuidoras para fluidizar el sólido. La temperatura del lecho se mide con un termopar (6) de tipo K. El reactor está rodeado de un horno eléctrico (7) con control de temperatura. La pérdida de carga en el lecho se mide con

un manómetro de agua (8) y permite determinar si el lecho fluidiza correctamente o no. En la línea de salida de los gases se encuentran dos filtros calefactados (9), que se utilizan de forma alternante, con manta cerámica y lana de vidrio para recoger los sólidos elutriados. La masa de finos recogida se mide mediante diferencia de pesada. Para el análisis de los gases se utiliza un analizador en continuo de O_2 (10).

Los experimentos se realizaron con cargas de 400 gramos de material transportador de oxígeno con un tamaño de partícula comprendido entre 0.1 y 0.3 mm y una velocidad superficial del gas alimentado de 0.15 m/s.

La Figura 4 muestra la velocidad de atrición del material transportador de O_2 de la invención después de sucesivos ciclos reducción-oxidación en el lecho fluidizado discontinuo. Tras 10 h de operación el valor de la atrición se estabiliza en un valor bajo (0.01%/h para el $MgAl_2O_4$). La vida media correspondiente a los valores de atrición de estas partículas de material transportador es muy alta para el caso del $MgAl_2O_4$, siendo dicho tiempo de 10.000 h.

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

Ejemplo 3.- Ensayo de combustión con carbón en una planta piloto en continuo con el transportador de la invención.

Este ejemplo demuestra las propiedades de utilizar materiales transportadores de O_2 con las características señaladas en la memoria de la invención en condiciones más reales al proceso industrial. Concretamente, se utilizó el material transportador de oxígeno preparado en el ejemplo 1 en una planta piloto de 1500W térmicos con dos lechos fluidizados interconectados durante 40 h.

La Figura 5 muestra un esquema de la instalación utilizada. La planta consta de dos reactores de lecho fluidizado interconectados. El reactor de reducción (1) tiene 5 cm de diámetro interno y una altura de lecho 20 cm. El reactor de oxidación (2) tiene 8 cm de diámetro interno y una

altura de 10 cm. El reactor de transporte neumático (11) para el transporte de los sólidos entre reactores tiene 2 cm de diámetro interno y una altura de 1 m.

Adicionalmente, la instalación consta una válvula de sólidos (12) para controlar el caudal de sólidos que circula entre los reactores, un lecho de cierre (13) y un ciclón (14). El caudal de circulación se mide por desviación de los sólidos a un depósito (15). El combustible sólido se alimenta con un tornillo sinfín (16) en la parte inferior del reactor de reducción. El agente fluidizante del reactor de reducción (1) y el aire en el reactor de oxidación (2) se alimentan por la parte inferior de los reactores con medidores másicos. La planta está equipada con medidores de temperatura y presión. Para el análisis de los gases de salida de ambos reactores se utilizan analizadores en continuo de CH_4 , CO_2 , H_2O , CO , H_2 y O_2 .

Los experimentos se realizaron con un inventario de 2000 gramos de transportador de oxígeno con un tamaño de partícula comprendido entre 0.1 y 0.2 mm y un caudal de gas alimentado en el reactor de reducción (1) de 186-550 lN/h de nitrógeno. La temperatura del reactor de reducción (1) se varió entre 900°C y 960°C y la del reactor de oxidación (2) se fijó en 950°C. Como combustible se utilizó un carbón bituminoso colombiano, con un tamaño de partícula entre 0.2 y 0.3 mm y una velocidad de alimentación entre 67 y 256 g/h. El estado estacionario para las diferentes condiciones de operación se mantuvo al menos 1 hora en cada condición hasta un total de 40 horas de operación con el material transportador de O_2 .

Como ejemplo del excelente comportamiento del transportador en la combustión de carbón, en la Figura 6 se muestra la composición del gas de salida del reactor de reducción (1) (O_2 , CO_2 , CO , CH_4 y H_2) y del reactor de oxidación (2) (O_2 , CO_2 y CO) obtenida en condiciones estacionarias en la planta piloto a diferentes temperaturas de operación (mostradas también en la figura), un caudal de circulación de material transportador de O_2 de 4.2 kg/h y una alimentación de carbón de 0.1 kg/h. Como puede verse, la combustión del carbón genera CO_2 como único producto ya que

no se detectaron otros gases (CH_4 , CO , H_2 , $\text{C}_2\text{-C}_5$) en ninguna condición de operación. Además, los gases de salida tampoco contenían alquitranes, ya que estos podían recogerse a la salida del reactor de reducción (1) en un tren de borboteadores
5 sitos en un baño de hielo, y no fueron encontrados. Es decir, la combustión de los volátiles generados por el carbón era completa a $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Además, al aumentar la temperatura de operación en el reactor de reducción (1) se mejoraba la combustión de carbón ya que las concentraciones de CO_2 en este reactor aumentaban y las de CO_2
10 del reactor de oxidación disminuían debido a la combustión de char residual proveniente de la combustión incompleta del carbón en el reactor de reducción (1).

Además, la velocidad de liberación del oxígeno del transportador era tan alta que junto con los gases de combustión se medía un exceso de oxígeno gaseoso a la salida del reactor de reducción. En todas las temperaturas utilizadas, la generación de oxígeno del transportador alcanzaba la concentración de equilibrio en el reactor de reducción (1),
15 indicando que en estos casos la combustión de carbón no estaba limitada por la reacción de generación de oxígeno del transportador sino por la reacción de combustión del combustible.

Además, a partir de los experimentos con una alta relación combustible/material transportador de O_2 , se encontró que la combustión completa de carbón a $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ es viable con un inventario en el reactor de reducción (1) menor de 240 kg/MW_t , y con una eficacia de captura de carbono del 99.3% a 960°C .
25

Hay que destacar que durante la operación con el transportador no se observaron problemas de aglomeración en ninguno de los reactores de la planta piloto durante las 40 horas de experimentación.
30

Reivindicaciones

1. Material transportador de oxígeno obtenible a partir de un procedimiento que comprende:
 - 5 a) mezclar de un 30% a un 60% en peso de CuO y de un 40% a un 70% en peso de MgAl_2O_4 ;
 - b) someter la mezcla anterior a una etapa de secado por atomización o *spray drying*;
 - c) tamizar el material obtenido en la etapa anterior hasta
10 obtener un tamaño de partícula comprendido entre 100 y 500 micras;
 - d) calcinar las partículas tamizadas, dando lugar al material transportador de oxígeno.
- 15 2. Material, de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado porque comprende un 60% en peso de CuO y un 40% en peso de MgAl_2O_4 .
3. Material, de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, donde la
20 calcinación de la etapa (d) se lleva a cabo a 1100°C y durante un tiempo de 24 h.
4. Uso de un material, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en un proceso CLOU de combustión de
25 sólidos con captura inherente de CO_2 en lecho fluidizado.

1/3

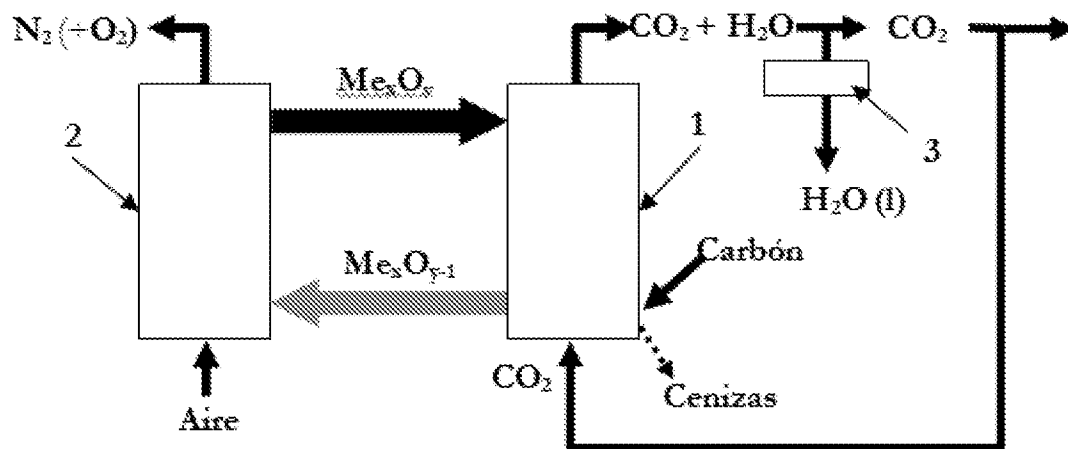


Fig. 1

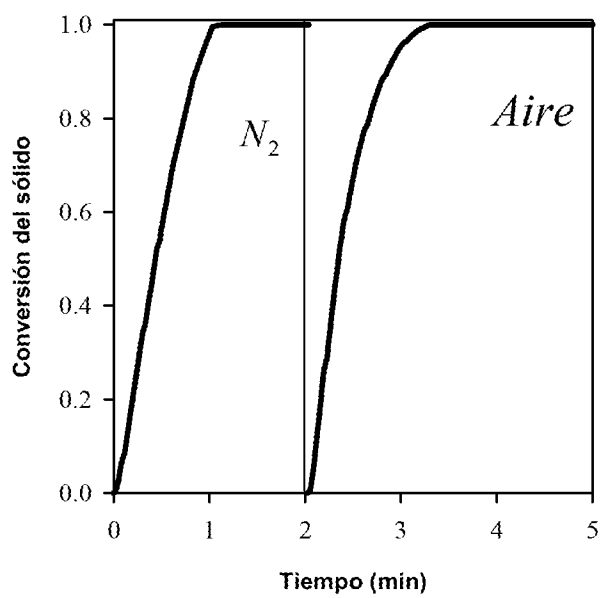


Fig. 2

2/3

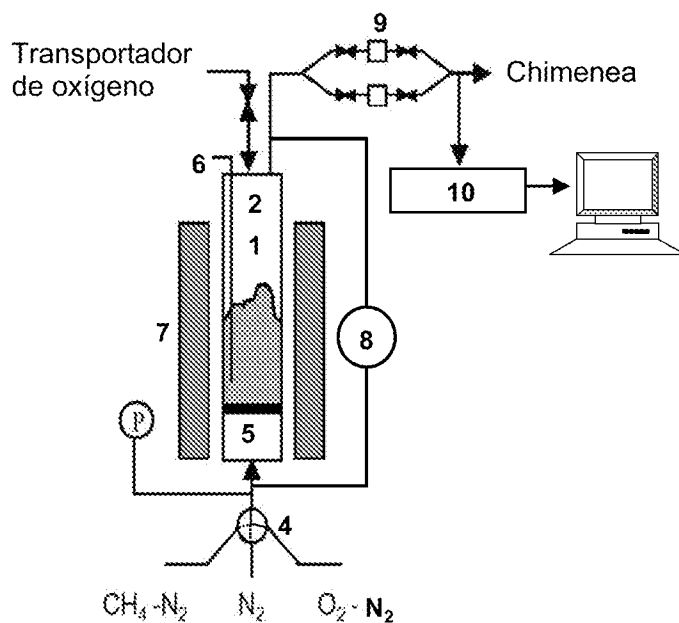


Fig. 3

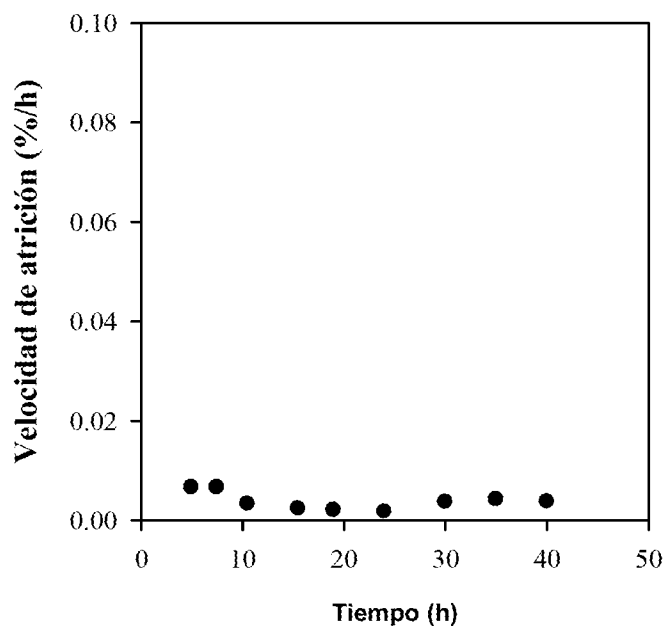


Fig. 4

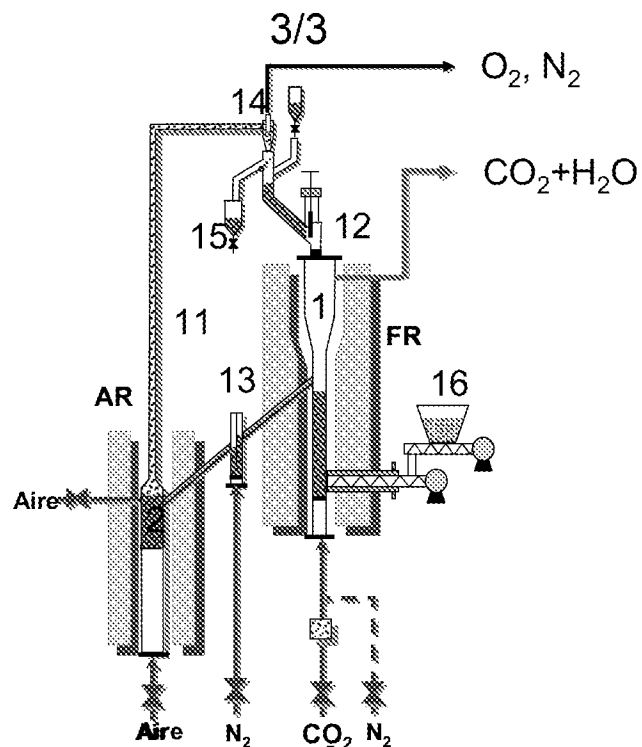


Fig. 5

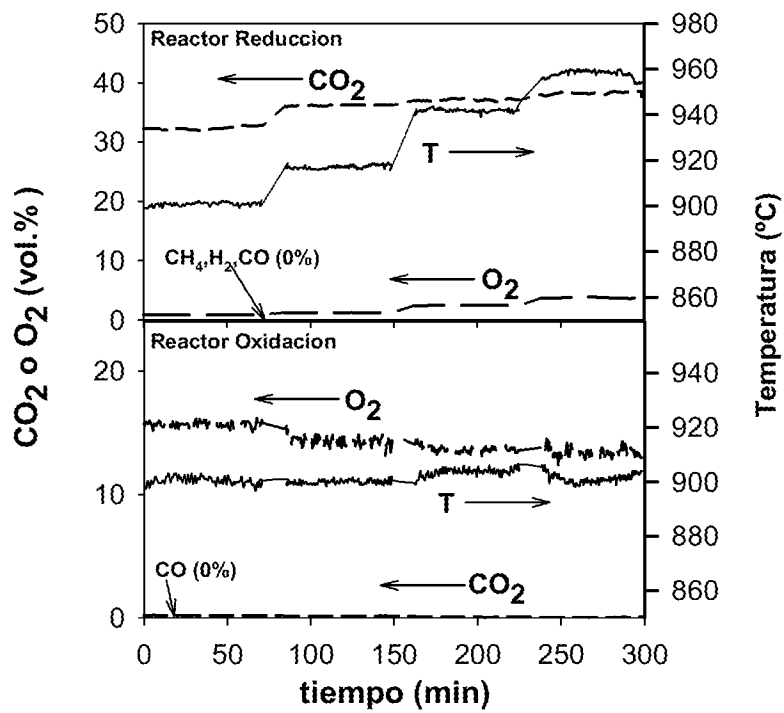


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2012/070182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/72 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Adanez-Rubio et al, "Developement of Cu-O based oxygen carrier materials suitable for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) process", Energy Procedia,4, (2011) [accesible in line the 01/04/2011], páginas417-424	1-4
X	Zafar et al, "Redox investigation of some oxides of transition-state metals, Ni, Cu, Fe and Mn supported on SiO ₂ and MgAl ₂ O ₄ ", Energy & Fuels, 2006, 20, pages 34-44	1
X	WO 2004014793 A1 (INTERCAT INC.) 19/02/2004, pag. 6, lín. 8-9	1
P,X	Arjmand et al, "Prospects of Al ₂ O ₃ and MgAl ₂ O ₄ -supported CuO oxygen carriers in chemical-looping with oxigen uncoupling (CLOU)", Energy & Fuels, vol 25, n° 11, 2011, pages 5493-5502	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28/05/2012

Date of mailing of the international search report
(31/05/2012)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
M. Ojanguren Fernández

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3498468

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2012/070182

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2004014793 A	19.02.2004	CA2495321 A	19.02.2004
		AU2003265413 A	25.02.2004
		AU2003265413 B	17.07.2008
		US2004086442 A	06.05.2004
		NO20051295 A	11.05.2005
		EP1539641 A	15.06.2005
		EP20030785219	13.08.2003
		KR20050062768 A	27.06.2005
		RU2336935 C	27.10.2008
		RU2005106996 A	20.09.2005
		MXPA05001840 A	30.09.2005
		CN1688508 A	26.10.2005
		JP2005535444 A	24.11.2005
		ZA200502136 A	26.07.2006
		CO5720989 A	31.01.2007
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070182

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/72 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	Adanez-Rubio et al, "Developement of Cu-O based oxygen carrier materials suitable for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) process", Energy Procedia,4, (2011) [accesible en línea el 01/04/2011], Páginas 417-424	1-4
X	Zafar et al, "Redox investigation of some oxides of transition-state metals, Ni, Cu, Fe and Mn supported on SiO ₂ and MgAl ₂ O ₄ ", Energy & Fuels, 2006, 20, páginas 34-44	1
X	WO 2004014793 A1 (INTERCAT INC.) 19/02/2004, pag. 6, lín. 8-9.	1
P,X	Arjmand et al, "Prospects of Al ₂ O ₃ and MgAl ₂ O ₄ -supported CuO oxygen carriers in chemical-looping with oxigen uncoupling (CLOU)", Energy & Fuels, vol 25, nº 11, 2011, páginas 5493-5502	1-4

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
28/05/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
31 de mayo de 2012 (31/05/2012)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Ojanguren Fernández
Nº de teléfono 91 3498468

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070182

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2004014793 A	19.02.2004	CA2495321 A	19.02.2004
		AU2003265413 A	25.02.2004
		AU2003265413 B	17.07.2008
		US2004086442 A	06.05.2004
		NO20051295 A	11.05.2005
		EP1539641 A	15.06.2005
		EP20030785219	13.08.2003
		KR20050062768 A	27.06.2005
		RU2336935 C	27.10.2008
		RU2005106996 A	20.09.2005
		MXPA05001840 A	30.09.2005
		CN1688508 A	26.10.2005
		JP2005535444 A	24.11.2005
		ZA200502136 A	26.07.2006
		CO5720989 A	31.01.2007
-----	-----	-----	-----