

TRANSPORTADOR DE OXÍGENO A PARTIR DE ÓXIDO DE COBRE Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DEL MISMO

5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se encuentra relacionada con el sector de producción de energía, especialmente con los procesos de combustión indirecta de gas a partir de transportadores sólidos de oxígeno con captura de CO₂ minimizando las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN.

La gran concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, fundamentalmente el dióxido de carbono (CO₂), debido a la combustión de combustibles fósiles, es una de los causantes del aumento de la temperatura media de la tierra, lo cual está íntimamente relacionado con el cambio climático, en donde se ven afectados todos los seres vivos y los recursos naturales del planeta. Por otro lado, la gran demanda de energía es una consecuencia de la fuerte explosión demográfica y que sumado a lo anterior, implica la necesidad de buscar alternativas sostenibles para satisfacer las necesidades de una población que será de diez mil millones de habitantes para mediados del presente siglo. (IEA, 2016)

La combustión mediante transportadores sólidos de oxígeno (TSO) con captura de CO₂ – Chemical Looping Combustion (CLC), surge como una alternativa tecnológica que minimiza las emisiones de CO₂ hacia la atmósfera, con su capacidad de separar el oxígeno del aire y además evitar penalidades energéticas en el tratamiento de gases de combustión asociados con otras tecnologías de captura. (Lyngfelt et al., 2001)

Los primeros desarrollos de la tecnología de CLC se encuentran (Lyngfelt et al., 2001) en donde se presenta el diseño de un combustor para CLC basado en dos reactores de lecho fluidizado interconectados. En el reactor de oxidación (AR), el TSO se oxida con aire y se transfiere al reactor de reducción (FR), donde se reduce el TSO y se obtiene una corriente de CO₂ y H₂O. El TSO se transfiere nuevamente al (AR) y se completa el ciclo del proceso. Un punto clave en el desarrollo de esta tecnología es el contar con TSO aptos para el proceso.

35

El grupo de Combustión y Gasificación del Instituto de Carboquímica en España ha sido pionero en el desarrollo de TSO sintéticos basados en óxidos metálicos de Cu, Fe, Ni, Co, Mn y otros metales más, utilizando soportes como α -alúmina, γ -alúmina, TiO_2 , ZrO_2 y otros soportes; además, han aportado con la construcción de combustores de lecho fluidizado (Adanez et al., 2012), todo lo anterior ha enriquecido la investigación en nuevos materiales y ha permitido el progreso de la tecnología.

En los primeros estudios para evaluar TSO sintéticos, se utilizaron combustibles gaseosos, tales como metano (CH_4), gas de síntesis (CO e H_2), hidrógeno (H_2) y dióxido de carbono con vapor de agua (CO_2 y H_2O). La actual tendencia es utilizar combustibles sólidos como carbón y biomasa para gasificarlo y obtener gas de síntesis o metano por reformado con vapor.

El proceso de CLC depende en gran medida del desempeño de los TSO, y se requiere ahondar en el conocimiento de su preparación y posterior comportamiento a nivel de laboratorio y planta piloto. En (Lyngfelt and Mattisson, 2010) se reportan los estudios realizados hasta 2010 en donde se destaca el uso de la impregnación seca y húmeda como las metodologías más empleadas para la preparación de TSO, ya que facilita la dispersión del óxido metálico en el soporte inerte. Por otro lado, las metodologías de co-precipitación, sol-gel, spray drying, son útiles para casos muy específicos o que mediante estas técnicas se beneficia la dispersión del óxido metálico en la matriz del soporte.

Los Transportadores Sólidos más estudiados hasta ahora han sido los que se basan en óxidos de Níquel (Ni), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Cobalto (Co) y Manganese (Mn) que se denominan tipo I porque son utilizados principalmente para Chemical Looping Combustion (CLC), Chemical Looping Reforming (CLR) y algunos de estos para Chemical Looping Combustion with Oxygen Uncoupling (CLOU); para la carbonatación y calcinación en procesos de CLC, se utiliza principalmente TSO de calcio (Ca). Éstos son Transportadores Sólidos tipo II. (Fan, 2010).

(Lyngfelt et al., 2001, Adanez et al., 2012, Fan, 2010) indican que los transportadores sólidos de oxígeno han sido en su mayoría obtenidos por síntesis. La actual tendencia es la de utilizar materiales naturales, es decir, óxidos metálicos basados en minerales, residuos de acerías, de minería y de otras fuentes no convencionales, debido a la utilización de combustibles sólidos como carbón y biomasa. Uno de los problemas que se presenta con el uso de estos combustibles, es que parte del transportador se pierde en las cenizas, por lo que emplear TSO más económicos y abundantes como los obtenidos de minerales naturales, hace que el proceso sea más factible.

En (Fan, 2010) se reporta que los primeros materiales naturales utilizados fueron los basados en hierro como la ilmenita. Así mismo, otros materiales como la perovskita, minerales de manganeso, de hierro, han sido evaluados en TGA, lecho fluidizado discontinuo y en lecho fluidizado continuo para determinar su viabilidad como TSO para el proceso de CLC.

Por otro lado, está la necesidad de aumentar la capacidad de transporte de oxígeno de los materiales naturales de Fe y Mn, teniendo en cuenta su conversión durante los ciclos de reducción-oxidación. De igual forma determinar si la modificación de los minerales con la fase activa de óxido de cobre incide sobre las propiedades del transportador, evidenciado bajo los ensayos de área superficial (BET), la forma de las partículas (SEM), los compuestos presentes (EDS y FRX) y las fases cristalinas presentes (DRX).

Con base en lo anterior, se realizó una investigación para desarrollar y caracterizar transportadores sólidos de oxígeno basados en Fe y Mn modificados con CuO, con el objetivo de definir todas las características fisicoquímicas y evaluar su conversión y reactividad bajo condiciones de operación utilizando la termobalanza gravimétrica (TGA).

En el campo de las patentes, se observa en el estado de la técnica cercano a la invención las solicitudes CN102183014A, CN102618349A , CN102618349B, CN103552983A, CN104061568A, CN104930518A, WO2009022046A1, ES2390334B1.

Si bien en el estado de la técnica se encuentran divulgados varios transportadores sólidos de oxígeno, resulta necesario generar mejores transportadores para el proceso de CLC, que efectivamente cumplan con el propósito de ser los intermediarios químicos que promuevan la concentración del CO₂ para su posterior captura y almacenamiento.

OBJETOS DE LA INVENCION

En un primer objeto, la invención divulga un transportador de oxígeno obtenido por impregnación que comprende un óxido de cobre sobre un soporte de magnetita y fayalita.

En un objeto adicional, la presente invención relata el proceso de obtención del transportador de oxígeno.

Los objetos anteriormente descritos, al igual que los objetos adicionales a que hubiere lugar, serán expuestos al detalle y con la suficiencia necesaria en el capítulo descriptivo que se divulga a continuación, el cual constituirá el fundamento del capítulo reivindicatorio.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS.

Figura 1: Presenta las micrografías de las muestras de hierro para el análisis EDS. Muestra las micrografías de la muestra original y las modificadas en aumento x100. Los círculos punteados rojos son zonas donde se encontró cobre elemental y como resultado de la impregnación, se puede inferir que a mayor concentración de la solución precursora de cobre, mayor probabilidad de encontrar este elemento en el mineral modificado.

Figura 2: Muestra la conversión de los TSO cuando reaccionan con H_2 a 950 °C. Conversión vs Tiempo para los TSO original y modificados. 25% H_2 y 950 °C

Figura 3: Presenta la conversión cuando se realiza la combustión con CH_4 . Conversión vs Tiempo para los TSO original y modificados. 25% CH_4 y 950 °C

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un material transportador de oxígeno especialmente adecuado para el proceso de combustión de gas con captura inherente de CO_2 . Dicho material se basa en dos sistemas: Fe_2O_3/Fe_3O_4 y CuO/Cu y se caracteriza porque está compuesto solamente con un 1,5 a 5,0 % de CuO sobre un 98,5 – 95,0 % de un mineral natural basado en Magnetita (Fe_3O_4 (25,0 – 95,0 %)) y Fayalita (Fe_2SiO_4 2,0 – 25,0 %)). Los porcentajes corresponden a la fracción en peso.

El material se obtuvo mediante el método de impregnación incipiente a partir de una solución acuosa de cobre. En la modalidad preferida de la invención, se empleó una solución de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ sobre el mineral natural basado en Magnetita y Fayalita. Se inició con una adecuación del tamaño de partícula en el rango de 100-500 μm de los materiales naturales de hierro utilizando un agitador rotatorio de tamices (Ro-Tap). El equipo consta de 6 tamices y el recolector de fondos donde se acumula el material.

El proceso de obtención del material comprende las siguientes etapas:

a) adecuar el tamaño de partícula de un material natural que contenga magnetita entre el 25,0% a 95% (Fe_3O_4 (25,0 – 95,0 %)) y fayalita entre el 2,0% a 25,0% (Fe_2SiO_4 2,0 – 25,0 %)) en un rango entre 100-500 μm ;

b) impregnación seca o incipiente de una solución $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ sobre el material obtenido en a);

c) calcinación del sólido obtenido en la mezcla b) en aire, y

d) calcinar la mezcla sólida calcinada en la etapa c) en aire o en atmósfera inerte.

De las técnicas de preparación de TSO disponibles, se seleccionó el método de impregnación seca o también llamada Incipiente, ya que este método permite
5 obtener un TSO con una distribución uniforme del material a impregnar. Esta técnica consiste en la adición de un volumen de disolución precursora equivalente al volumen de poros del material mineral.

Para comparar el comportamiento de los TSO modificados, se utilizó un TSO sintético desarrollado por (Forero, 2011) denominado $\text{CuO-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Este fue
10 elaborado con partículas comerciales de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH) de 300-500 μm . El TSO tiene una densidad de 2 g/cm^3 . Con base en el estudio, la única fase de alúmina presente fue la de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

El método de impregnación seca, impregnación incipiente o también conocido como humedad incipiente tiene la ventaja de no requerir etapas de filtración ni
15 secado para obtener un sólido homogéneo y suelto, cuyo fundamento es la adición de un volumen de disolución de nitrato de cobre equivalente al volumen de poros del material.

En la modalidad preferida de la invención, se determinó el volumen de disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que se añadió a cada uno de los minerales naturales. Para
20 esto se hizo una prueba donde se recubrió cada material con agua evitando sobrenadante de ésta última. Para el mineral de hierro, la relación volumétrica es de 0.2 mL/g.

En la modalidad preferida de la invención, luego de la obtención de la relación, se realizó la impregnación incipiente de cada uno de los materiales con una solución
25 diluida de la solución principal, teniendo en cuenta el porcentaje aproximado de CuO que se quería obtener para cada TSO. Luego de cada impregnación, se agita mecánicamente por 10 minutos en el recipiente en que se realizó la impregnación utilizando un agitador manual.

El proceso de calcinación se realiza en atmósfera de aire a una temperatura entre
30 400 °C a 600 °C durante 30 a 60 minutos para descomponer el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en CuO, y por último se somete a una segunda calcinación entre 550 °C a 1050 °C durante 60 a 90 minutos.

Los ejemplos que se describen a continuación son presentados con el objetivo de
35 describir los aspectos preferidos de la invención pero no constituyen una limitación al alcance de la misma.

EJEMPLO 1.

Se obtuvieron tres transportadores modificados. La codificación para los transportadores modificados se estableció con base en el nombre original del mineral natural, y se le añadió el nombre CuO, y la concentración de éste en cada TSO (1.6 – 3.5 – 5.0). Por último, la I significa Impregnación.

En primer lugar se puede verificar que el proceso de impregnación modifica el material natural a partir de los resultados de la caracterización.

La **Tabla 1** presenta el análisis elemental, realizado por fluorescencia de rayos X (FRX), tanto al mineral natural como a los modificados con Cu, donde se puede observar que efectivamente el proceso de impregnación permitió tener la fase activa de Cu que se deseaba, manteniendo la fase de Fe.

Muestra	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Mn	Ti	Cu	P	O	SUMA
FEMA11	1,58	0,40	65,91	0,81	0,15	-	-	0,03	0,03	-	0,00	30,98	99,89
FEMA11CuO1.6I	0,60	0,31	61,27	0,23	0,22	0,06	0,02	-	0,02	1,18	0,003	35,93	99,85
FEMA11CuO3.5I	0,49	0,25	58,91	0,21	0,17	0,06	0,02	-	0,02	2,50	0,002	36,63	99,27
FEMA11CuO5.0I	0,48	0,22	56,48	0,19	0,13	0,05	0,03	-	0,02	3,65	0,002	37,26	98,53

Tabla 1. Análisis elemental por el ensayo FRX de los TSO de hierro.

La presencia de Cu es verificada también con el ensayo de Microestructura de las partículas (SEM) y la composición semi-cuantitativa (EDS). **Error! Reference source not found.** muestra las micrografías de la muestra original y las modificadas en aumento x100, donde se tomaron unos puntos para determinar la composición elemental semicuantitativa y de esta forma conocer la dispersión de los elementos en el material mediante análisis EDS. Los círculos punteados rojos son zonas donde se encontró cobre elemental y como resultado de la impregnación, se puede inferir que a mayor concentración de la solución precursora de cobre, mayor probabilidad de encontrar este elemento en el mineral modificado. Por otro lado, es posible que se haya seleccionado una muestra para el TSO FEMA11CuO3.5I donde no se habría distribuido completamente el cobre sobre el mineral, no obstante, la presencia de cobre se hace evidente en todos los TSO modificados, lo que indica que si hubo una impregnación satisfactoria para llevar a cabo un proceso de CLC con estos materiales.

El área superficial de los transportadores se calculó utilizando el modelo Brunauer Emmett Teller BET. La **Tabla 2** presenta los valores de área superficial del mineral natural y los modificados.

Los transportadores de hierro modificados presentan, entre ellos, un comportamiento creciente en el valor del área superficial BET a medida que aumenta la concentración de CuO en los TSO. La etapa de calcinación permitió formar otra fase activa durante la preparación del material, y esto probablemente influyó el aumento del área con el aumento del contenido de CuO en los TSO modificados.

EJEMPLO 2.

Con respecto al TSO original, el área superficial de los TSO modificados disminuyó ostensiblemente, lo cual estaría relacionado con la formación de CuO en estos materiales y un posible taponamiento de poros en la partícula. (Siriwardane et al., 2013).

TSO	Área Superficial BET(m ² /g)
FEMA11	1,0779 ±0,0033
FEMA11CuO1.6I	0,0272 ±0,0097
FEMA11CuO3.5I	0,0923 ±0,0102
FEMA11CuO5.0I	0,2052 ±0,0110

Tabla 2. Área superficial BET de los TSO original y modificados.

De acuerdo a la literatura científica, para un proceso de CLC, los transportadores deben tener un valor mayor o igual a 2N para poder operar en este tipo de procesos (Adanez et al., 2012). La **Tabla 3** presenta la resistencia mecánica para los TSO y como se puede apreciar todos son aptos para su empleo en un sistema CLC.

TSO	Resistencia (N)	Mecánica Desviación (σ)	Estándar
FEMA11	5,87	1,65	
FEMA11CuO1.6I	6,75	2,75	

FEMA11CuO3.5I	6,79	3,31
FEMA11CuO5.0I	4,77	1,67

Tabla 3. Valores de Resistencia Mecánica de los TSO original y modificados

5 **EJEMPLO 3.**

Finalmente, uno de los aspectos principales a tener en cuenta es la conversión del material en la reducción de combustibles (**Error! Reference source not found.**).

Se puede observar que a tiempos cortos de exposición del material, la impregnación de CuO en el mineral de hierro benefició en términos de la
10 conversión del TSO en presencia de hidrógeno.

A 60 s se alcanza el 46% de conversión de los TSO modificados mientras que el mineral natural presenta sólo el 30% de la conversión. Con respecto al TSO Cu15%, este alcanza la máxima conversión aproximadamente en 30 s, tiempo en el cual la conversión de los TSO modificados ha alcanzado el 30% y el natural un
15 15%. Hay que tener en cuenta que TSO Cu15% tiene un contenido más alto de fase activa y además es un TSO sintético de gran desempeño pero con un costo mayor en términos de preparación.

Se puede observar (Figura 3), que a 60s se alcanza el 26% de conversión de los TSO modificados mientras que el mineral natural presenta el 20 %. Con respecto
20 al TSO Cu15%, este alcanza la máxima conversión aproximadamente en 30s, tiempo en el cual la conversión de los TSO modificados varía de acuerdo al grado de impregnación siendo mayor para FEMA11CuO5.0I con un valor de 17% y el natural un 11%.

Estas variaciones de conversión tienen importancia a la hora de estimar la
25 cantidad de TSO a emplear en el proceso industrial. Al hacer un balance de masa para una central de 100 MW_t, se encontró que sería necesario emplear 15000 k de TSO Cu15% (Forero, 2011). Con los datos de conversión encontrados a 30 s significaría que cuando se trabaje con FEMA11 natural se requerirá aproximadamente entre 100000 k y 136000 k para la combustión con H₂ y CH₄
30 respectivamente pero si se utiliza el material modificado se requerirían entre 48000 k y 88000 k respectivamente. Al comparar el material natural FEMA11 con el TSO Cu15% sintético, se puede ver que aumentaría la cantidad de inventario entre 7 y 9 veces, lo cual incide en el diseño del equipo, pero que será manejable

bien sea aumentando la velocidad del TSO o aumentando el volumen de los reactores.

Si se compara los TSO modificados con el natural, se puede concluir que se requiere casi la mitad del material, lo cual es muy beneficioso ya que se estaría optimizando el uso del recurso natural con una simple modificación.

Por lo anterior, los materiales modificados pueden ser objeto de distintos usos y aplicaciones como transportadores sólidos de oxígeno, ya que sus características físicas, químicas y mecánicas verificadas a través de ensayos de laboratorio, indican su viabilidad técnica en pruebas de conversión y reactividad para el proceso de CLC.

EJEMPLO 4

El proceso de CLC puede emplearse para combustibles gaseosos, líquidos o sólidos. En el caso de combustibles gaseosos, el transportador de oxígeno reacciona directamente con el combustible, por ejemplo, gas natural o gas de refinería. En el caso de los combustibles sólidos como el carbón o biomasa existen diferentes mecanismos que permiten su utilización, en los que la tecnología de CLC debe ser adaptada, estos procesos son el CLC con desacoplamiento (CLOU) y el CLC con gasificación in-situ (iG-CLC).

La realización de muchos ciclos de reducción-oxidación en un reactor de LFd son una aproximación a las condiciones que estará sometido el TO en continuo, lo que permite conocer la distribución de productos gaseosos de las reacciones, determinar la conversión de los minerales durante la reducción, analizar sus propiedades de atrición, aglomeración, su estructura y composición después de su uso para finalmente determinar si son TSO viables para el proceso CLC.

La experimentación se llevó a cabo entre 750 °C y 950 °C, se realizaron de 30 a 50 ciclos, el tiempo de reducción y oxidación varían dependiendo del combustible utilizado y el tiempo de purga fue entre 120 s y 180s. Se empleó una muestra de 150 -300 g de TO, un caudal de gas entre 80 y 230 LN/h, entre otras. Un ejemplo de las condiciones de trabajo se presenta en la Tabla 4, las cuales se seleccionan con el objeto de mantener el mismo consumo de oxígeno y poder realizar comparaciones entre los gases combustibles. Se selecciona O₂ al 10 % como gas oxidante, de esta manera se controla la temperatura en el lecho durante la oxidación.

Combustible	Concentración molar (%)	Balance con N ₂	Oxidante	Concentración molar (%)	Balance con N ₂
CH ₄	25	75	O ₂	10	90
CO-CO ₂	50-20	30	O ₂	10	90
H ₂	50	50	O ₂	10	90

Tabla 4. Condiciones experimentales para pruebas en LFd con combustibles gaseosos.

Para determinar la atrición se utilizan un par de filtros a la salida del reactor los
5 cuales son monitoreados periódicamente, para determinar las pérdidas de finos.

Para determinar el porcentaje de combustible que reaccionó con respecto al
alimentado se calculó la eficiencia de combustión.

(Rydén et al, 2014), reportó que los minerales basados en Fe presentan baja
reactividad con CH₄ y mayor reactividad con gas de síntesis. La eficiencia de
10 combustión más alta se obtuvo a 950°C y es un valor aceptable con respecto al
estudio de Abad et al. (2007) que realizaron el estudio de un óxido de Fe en una
unidad en continuo con CH₄ obteniendo una eficiencia de combustión de 94% a
950°C y Pans et al. (2015) que evaluaron el desempeño de un mineral de Fe con
CH₄ a 950°C encontrando eficiencias de combustión regulares de
15 aproximadamente 50 % a 950°C.

Aunque la presente invención ha quedado descrita con las realizaciones
preferentes mostradas, queda entendido que las modificaciones y variaciones que
conserven el espíritu y el alcance de esta invención se entienden dentro del
20 alcance de las reivindicaciones adjuntas.