

**COMBUSTIÓN DE CH₄ EN LECHO FLUIDIZADO
CON SEPARACIÓN INHERENTE DE CO₂
POR MEDIO DE TRANSPORTADORES SÓLIDOS
DE OXÍGENO DE BASE COBRE**



TESIS DOCTORAL

Javier Celaya Romeo

Julio 2007



INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA

CSIC

**COMBUSTIÓN DE CH₄ EN LECHO FLUIDIZADO
CON SEPARACIÓN INHERENTE DE CO₂
POR MEDIO DE TRANSPORTADORES SÓLIDOS
DE OXÍGENO DE BASE COBRE**

MEMORIA

presentada en el Departamento de Ingeniería Química y
Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de
Zaragoza para optar al grado de Doctor por:

D. Javier Celaya Romeo

Zaragoza, Julio 2007

Juan Adánez Elorza, Investigador Científico del CSIC, y

Luis F. de Diego Poza, Científico Titular del CSIC,

CERTIFICAN:

que la presente memoria, titulada:

“Combustión de CH₄ en lecho fluidizado con separación inherente de CO₂ por medio de transportadores sólidos de oxígeno de base cobre”,

ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de Carboquímica (CSIC) por D. Javier Celaya Romeo, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza a 26 de Julio de 2007.

Fdo: Dr. Juan Adánez Elorza

Fdo: Dr. Luis F. de Diego Poza

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

De bien nacidos es ser agradecidos, y por ende, comenzaré esta tesis doctoral por los agradecimientos. Deseo expresar mi agradecimiento a los directores del Instituto de Carboquímica, Dr. Rafael Moliner, Dra. M^a Teresa Martínez y Dr. Juan Adánez que han permitido que desarrollara mi labor investigadora en dicho centro con la financiación de una beca FPI concedida por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (código de proyecto PPQ2001-2111).

En segundo lugar, expreso mi agradecimiento a los directores de esta tesis, Dr. Juan Adánez Elorza y Dr. Luis de Diego Poza, por guiarme en esta larga y ardua tarea.

Mención también justa y muy merecida al resto de componentes del grupo de investigación, que aunque no figuren formalmente en esta tesis, también han aportado mucho y sin su ayuda no habría llegado a su fin:

- Dr. Francisco García, que mucho escucha y poco habla, pero de forma acertada, una persona a la que siempre se puede recurrir,
- Dra. Pilar Gayán, siempre de buen ánimo y con la que he compartido muchas horas de experimentación,
- Dr. Alberto Abad, al que también le estoy muy agradecido por sus aportaciones en las discusiones científicas,
- Anabel Felipe, vigilante del orden y ejemplo del buen hacer profesional en el laboratorio.
- Al resto de componentes del grupo, Cristina, María y Carmen Rosa, que aunque se incorporaron al grupo al final de esta tesis, también les estoy muy agradecido por compartir su tiempo conmigo y los buenos ratos que hemos pasado juntos.

Cuatro años y medio en el Instituto de Carboquímica, cuatro despachos compartidos, una nave, una biblioteca y una cafetería, dan para estar agradecido y en deuda con demasiadas personas como para enumerarlas aquí, así que, simplemente, gracias a todas ellas.

La residencia universitaria “Baltasar Gracián”, la Facultad de Ciencias y los cursos de doctorado también han sido campos de batalla para entablar y estrechar lazos de amistad con personas de las que me enorgullezco de ser amigo suyo, y que también han participado de algún modo, aunque no técnico, en la elaboración de esta tesis. Gracias también a todos ellos.

Por último, y los más importantes sin duda, mis padres, que siempre han estado apoyándome, “a las verdes y a las muy verdes”, y para los que no tengo palabras para expresar todo mi agradecimiento.

Índice

Capítulo 1. Introducción

1.1	Introducción	3
1.2	Utilización de fuentes con menor contenido en carbono	6
1.3	Mejora de la eficacia de los procesos energéticos y reducción del consumo energético	9
1.4	Captura y almacenamiento de CO ₂	
1.4.1	Concepto	11
1.4.2	Tecnologías de captura de CO ₂	12
1.4.2.1	Captura de CO ₂ posterior a la combustión	14
1.4.2.2	Captura de CO ₂ anterior a la combustión	20
1.4.2.3	Combustión sin N ₂	26
1.4.3	Transporte de CO ₂	29
1.4.4	Almacenamiento de CO ₂	31
1.5	Combustión con transportadores sólidos de oxígeno	38
1.5.1	Concepto CLC	38
1.5.2	Transportadores sólidos de oxígeno	41
1.5.3	Reacciones laterales	47
1.5.4	Antecedentes del proceso CLC	48
1.6	Plan de trabajo y objetivos propuestos	51

Capítulo 2. Preparación, caracterización y selección de transportadores de oxígeno de base cobre

2.1.	Introducción	55
2.2.	Antecedentes	55
2.3.	Preparación	62
2.3.1.	Soporte γ -Al ₂ O ₃	63
2.3.2.	Vía húmeda	65
2.3.3.	Vía seca	65
2.4.	Caracterización	67
2.4.1.	Reactividad por termogravimetría	67
2.4.1.1.	Instalación	67
2.4.1.2.	Procedimiento	69
2.4.1.3.	Tratamiento de datos	70
2.4.1.4.	Análisis de reactividad	74
2.4.2.	Comportamiento en lecho fluidizado discontinuo	78
2.4.2.1.	Instalación de lecho fluidizado discontinuo	78
2.4.2.2.	Distribución de productos en lecho fluidizado discontinuo	81

Índice

2.4.2.3.	Aglomeración	85
2.4.2.4.	Propiedades estructurales	90
2.4.2.4.1.	Análisis por difracción de rayos X (XRD)	90
2.4.2.4.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	93
2.4.2.4.3.	Distribución de tamaño de poros	94
2.4.2.4.4.	Reducciones a temperatura programada (TPR)	98
2.4.2.5.	Atrición	102
2.4.2.6.	Variación de la reactividad con el número de ciclos	104
2.5.	Selección de transportador de oxígeno para la planta	106

Capítulo 3. Determinación de la cinética de las reacciones de reducción y oxidación del transportador de oxígeno

3.1	Introducción	109
3.2	Procedimiento experimental	110
3.3	Modelo de reacción	
3.3.1	Modelo de grano	113
3.3.2	Determinación de condiciones para control cinético	117
3.3.3	Efecto del tamaño de partícula del transportador	121
3.3.4	Efecto de las concentraciones de CO ₂ y H ₂ O en la velocidad de reducción	123
3.4	Obtención de los parámetros cinéticos	
3.4.1	Cálculo del radio de grano	124
3.4.2	Orden de reacción	
3.4.2.1	Reacción de reducción	125
3.4.2.2	Reacción de oxidación	128
3.4.3	Energía de activación y factor preexponencial	
3.4.3.1	Reacción de reducción	129
3.4.3.2	Reacción de oxidación	131
3.4.4	Comparación de las predicciones del modelo con resultados experimentales	133

Capítulo 4. Experimentación en planta CLC

4.1.	Introducción	141
4.2.	Descripción de la planta CLC	144
4.2.1.	Reactor de reducción	147
4.2.2.	Lechos de cierre	148

4.2.3.	Reactor de oxidación	150
4.2.4.	Riser, depósito y válvula de sólidos	151
4.2.5.	Análisis de gases y toma de muestras	152
4.3.	Operación de la planta piloto	
4.3.1.	Experimentación realizada	154
4.3.2.	Encendido y apagado de la planta	154
4.4.	Efecto de las condiciones de operación sobre la conversión de CH ₄	156
4.4.1.	Experimentación realizada	157
4.4.2.	Efecto de la relación molar CuO/CH ₄	161
4.4.3.	Efecto de la velocidad lineal del combustible	164
4.4.4.	Efecto del tamaño de partícula	165
4.4.5.	Efecto de la temperatura del reactor de reducción	166
4.5.	Comportamiento del transportador sólido de oxígeno	168
4.5.1.	Atrición	168
4.5.2.	Reactividad y pérdida de CuO	173
4.5.3.	Aglomeración	177
4.5.4.	Caracterización del transportador después de operación en planta piloto	177
4.5.4.1.	Porosimetría de Hg y fisorción de N ₂	177
4.5.4.2.	Reducciones a temperatura programada (TPR)	180
4.5.4.3.	Análisis XRD	182
4.5.4.4.	Análisis SEM-EDX	184

Capítulo 5. Resumen y conclusiones

5.1.	Resumen	191
5.2.	Conclusiones	202

Nomenclatura	211
---------------------	-----

Bibliografía	213
---------------------	-----

Capítulo 1

Introducción

- 1.1 Introducción
- 1.2 Utilización de fuentes con menor contenido en carbono
- 1.3 Mejora de la eficacia de los procesos energéticos y reducción del consumo energético
- 1.4 Captura y almacenamiento de CO₂
 - 1.4.1 Concepto
 - 1.4.2 Tecnologías de captura de CO₂
 - 1.4.2.1 Captura de CO₂ posterior a la combustión
 - 1.4.2.2 Captura de CO₂ anterior a la combustión
 - 1.4.2.3 Combustión sin N₂
 - 1.4.3 Transporte de CO₂
 - 1.4.4 Almacenamiento de CO₂
- 1.5 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno
 - 1.5.1 Concepto CLC
 - 1.5.2 Transportadores sólidos de oxígeno
 - 1.5.3 Reacciones laterales
 - 1.5.4 Antecedentes del proceso CLC
- 1.6 Plan de trabajo y objetivos propuestos

1.1 Introducción

En los últimos años la preocupación sobre el cambio climático y el efecto invernadero ha ido en aumento. Entre los gases de efecto invernadero (CO_2 , CH_4 , NO_x , CFCs y SF_6 principalmente) destaca el dióxido de carbono, no tanto por su potencial de calentamiento, como por las enormes cantidades liberadas a la atmósfera durante las últimas décadas. Tanto es así, que la concentración media de CO_2 en la atmósfera antes de la revolución industrial era ~270 ppm y en la actualidad asciende a 375 ppm.

Las emisiones de CO_2 antropogénicas provienen aproximadamente en un tercio de la producción de energía a partir de combustibles fósiles, otro tercio del transporte y el resto de procesos industriales diversos (cementeras, siderurgia, refinerías, etc) y edificios residenciales y comerciales. En la Figura 1.1 se muestra la producción de CO_2 mundial¹ en el pasado y las estimaciones a partir del año 2000 en unas condiciones de crecimiento similares a las actuales. Según esta predicción las emisiones de CO_2 , y por tanto la concentración media de CO_2 en la atmósfera, van a continuar aumentando de forma importante, 1.8%/año, y muy especialmente en los países en vías de desarrollo.

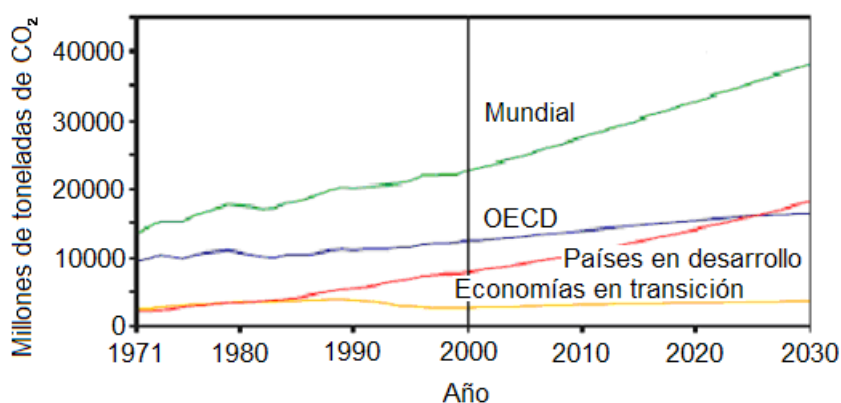


Figura 1.1. Emisiones de CO_2 por tipos de economías y previsiones futuras.

En la Figura 1.2 se representan las emisiones de CO_2 medias por habitante y año calculadas por Reichle² para conseguir que la concentración de CO_2 en la atmósfera se estabilice a 450 y 550 ppm. En el año 1990 las emisiones medias mundiales eran ~5 t/(año hab.), sin embargo no se reparten de la misma forma entre los países desarrollados (más emisores) y los países en desarrollo. Si los países en desarrollo aumentan sus emisiones sólo

en un 2% anual, en el año 2025 ya habrán alcanzando las emisiones límite para una concentración de 450 ppm, por el contrario, los países desarrollados, para estabilizar la concentración de CO₂ a ese nivel, tendrán que haber reducido sus emisiones a la tercera parte para el año 2025, lo que supone un gran reto económico y tecnológico.

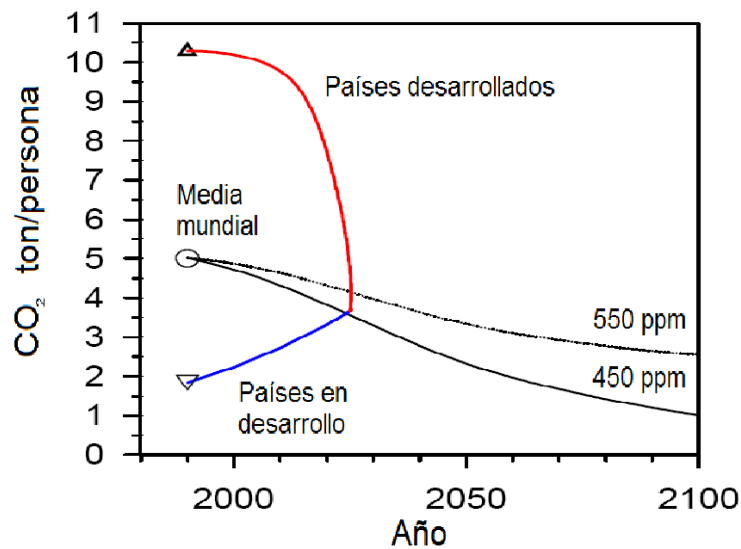


Figura 1.2. Emisiones medias de CO₂ por habitante y año en países desarrollados y en vías de desarrollo para la estabilización de la concentración de CO₂ a 450 y 550 ppm.

Sin embargo, el mayor compromiso adquirido en la reducción de emisiones de CO₂ hasta la fecha, ha sido el Protocolo de Kyoto por el que los países firmantes se comprometen a reducir un 5.2% sus emisiones de CO₂ respecto al año 1990 para el período 2008-2012. Como se ha puesto de manifiesto en la Figura 1.2, este porcentaje de reducción está muy lejos del necesario para estabilizar la concentración de CO₂ en la atmósfera en unos niveles razonables. A pesar de ser una reducción pequeña supone un gran esfuerzo, tanto, que pocos países lo están consiguiendo y parece que no va a cambiar a corto plazo ya que las evoluciones son muy regulares, véase Figura 1.3 [3].

Para clarificar el estado actual de las emisiones de CO₂, en la Figura 1.4 se muestra la variación porcentual en emisiones de CO₂ tomando como referencia³ el año 1990.

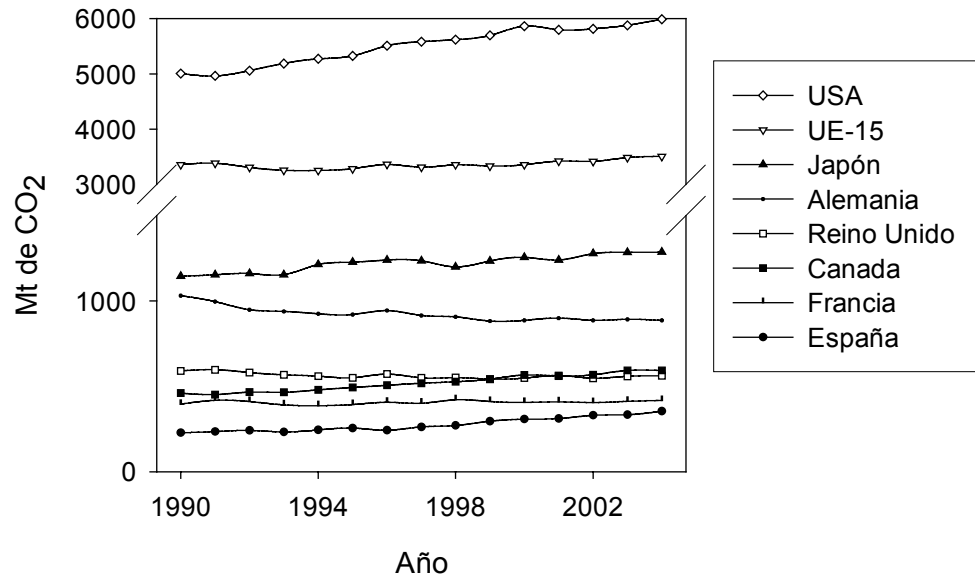


Figura 1.3. Emisiones anuales de CO₂ en distintos países.

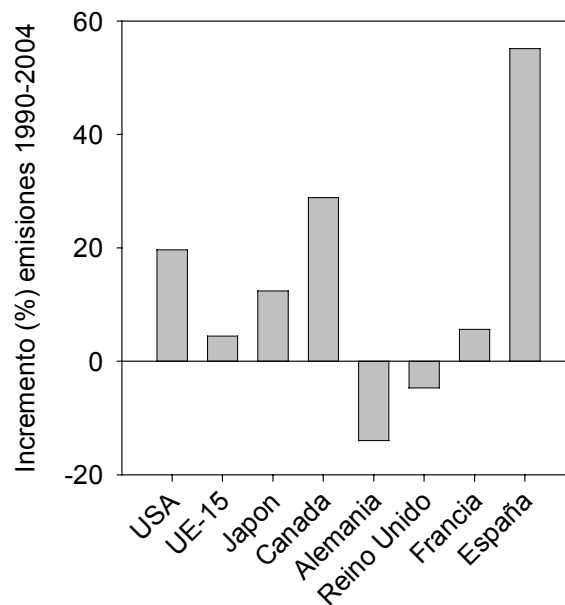


Figura 1.4. Variación porcentual de las emisiones de CO₂ en el período 1990-2004 en distintos países.

Resulta evidente con estos datos la necesidad de tomar más medidas y extender las ya ejercidas para reducir las emisiones de CO₂ y estabilizar la concentración de CO₂ en valores seguros.

Para disminuir las emisiones de CO₂ de los procesos de producción de energía, ámbito en el que se enmarca esta tesis, se ha trabajado tradicionalmente en dos líneas básicas, utilización de fuentes de energía con menor contenido en carbono, mejora de la eficacia de los procesos y reducción del consumo energético. A continuación se van a analizar ambas opciones por separado.

1.2 Utilización de fuentes con menor contenido en carbono

La primera línea de actuación incluye la sustitución total o parcial del combustible por otro con menor contenido en carbono, por ejemplo, gas natural que es el combustible de menor contenido en carbono por unidad energética (Tabla 1.1). Sin embargo, esto supone unas modificaciones tecnológicas e inversiones muy importantes en las plantas, ya que no todos los combustibles se encuentran en el mismo estado físico, y por tanto no se pueden procesar del mismo modo, ni los productos generados requieren los mismos tratamientos.

Tabla 1.1. Contenido medio en carbono por unidad de energía de algunos combustibles.

Combustible		(g C)/MJ
Carbón	Bituminoso	27
	Lignito	26
	Turba	24.8
Fuel oil		20
Gas natural		15.3
Biomasa ^a		0

^a Para la biomasa se ha tomado el valor nulo considerando que el carbono que la forma no es fósil, y no genera CO₂ nuevo a la atmósfera.

Téngase en cuenta además que el carbón, combustible fósil de mayor contenido en carbono, es el más barato y con mayores reservas disponibles, de hasta unos 200-250 años al ritmo de consumo actual. De hecho, las emisiones de CO₂ procedentes del carbón en el año 2000 eran un ~26% del total, y no se esperan modificaciones significativas en la distribución de porcentajes de combustibles utilizados a pesar del continuo aumento del consumo de todos los recursos energéticos, Figura 1.5.

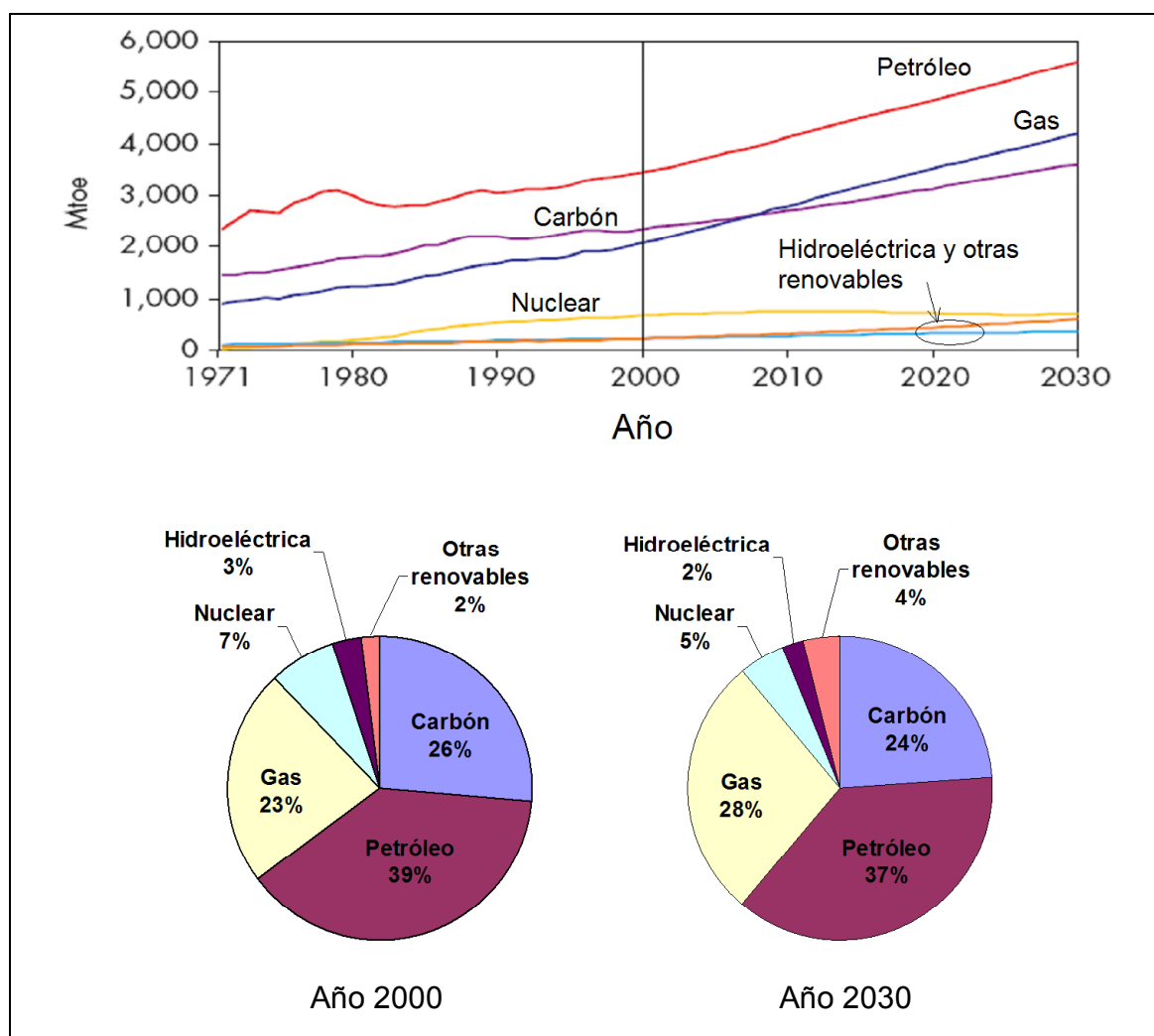


Figura 1.5. Demanda de energía primaria mundial⁴

Por otra parte, la utilización de biomasa como combustible, no resuelve el problema ya que no se dispone de la biomasa suficiente y ésta se caracteriza por un reducido poder calorífico y contenido en sales y en humedad elevados.

Las energías renovables, hidráulica, eólica y solar entre otras, también están incluidas dentro de la primera línea de actuación (utilización de fuentes de energía con menor contenido en carbono) para la disminución de las emisiones de CO₂. No obstante, las energías renovables tienen también inconvenientes importantes, como son la intermitencia de sus fuentes, el desarrollo tecnológico y extensión geográfica insuficientes para poder abarcar la demanda actual y futura de energía (en el año 2000 representaban sólo un 5%, Figura 1.5, y no se prevé un aumento importante en su utilización). Tampoco debe olvidarse, que a pesar de su carácter "limpio", las energías renovables también poseen aspectos agresivos con el entorno. Por ejemplo, las turbinas de viento requieren grandes espacios naturales abiertos en los que ser instaladas con el consiguiente impacto visual y degradación del entorno, las centrales hidroeléctricas requieren obras de gran magnitud y calado medioambiental con las que la producción de energía no está asegurada en caso de sequía y a menudo han significado el desplazamiento de poblaciones enteras. Por último, la energía solar no es operativa en todas las latitudes y climatologías, la producción de los paneles solares es un proceso contaminante y caro, y los parques solares necesitan una gran superficie con el consiguiente impacto medioambiental.

En cuanto a la posibilidad de aumentar la producción de energía nuclear para disminuir las emisiones de CO₂, no resulta una opción viable debido a la dificultad para procesar y almacenar de forma completamente segura los residuos generados. Otro obstáculo para su aplicación, más novedoso pero también importante, es la seguridad de la central frente a un atentado terrorista y la construcción de éstas en países políticamente seguros para evitar la proliferación de armas nucleares.

1.3 Mejora de la eficacia de los procesos energéticos y reducción del consumo energético

La segunda línea de actuación para la reducción de las emisiones de CO₂, mejora de la eficacia de los procesos energéticos y reducción del consumo, es una medida que presenta buenos resultados y unas dificultades técnicas relativamente bajas, aunque es una solución parcial y limitada.

En la Figura 1.5 (página 7) se muestran las predicciones hasta el 2030 de la demanda energética en millones de toneladas equivalentes de petróleo desglosadas en función del combustible. Según se observa, la demanda energética, arrastrada por el desarrollo económico y crecimiento de la población, aumenta prácticamente de forma constante, a excepción de los períodos 1973-74 y 1979-80 en los que el crecimiento se ralentizó por las crisis del petróleo. En consecuencia, si bien es cierto que “la energía que menos contamina es la que no se gasta”, la disminución del consumo energético es una opción poco realista. Aun así, la mejora de la eficacia de los procesos energéticos posee un margen de aplicación interesante.

En la Figura 1.6 se representa la reducción porcentual de emisiones de CO₂ y el factor de emisión de CO₂ frente a la eficacia del proceso tomando como referencia una central con una eficacia energética del 36% y un factor de 260 gC/kWh, valores típicos de una central construida en 1980 de carbón pulverizado con ciclos de vapor subcrítico. Se observa que mejorando sólo cuatro puntos la eficacia del proceso pueden reducirse en un 10% las emisiones de CO₂. Esta medida puede ser de gran utilidad en los países en vías de desarrollo en los que se calcula que se puede aumentar hasta un 2% la eficacia con prácticas tan sencillas como ajustar correctamente el exceso de aire utilizado y mejorar el mantenimiento de las plantas para evitar paradas imprevistas⁵. Nótese que sólo China e India producen el 12% de la energía mundial mayoritariamente en plantas de carbón pulverizado.

En caso de construir nuevas centrales o disponer del presupuesto necesario para reconvertir viejas plantas de producción energética, es posible mejorar notablemente la eficacia de la conversión cambiando el proceso. De este modo, la utilización de ciclos combinados permite conseguir eficacias más elevadas que con ciclos subcríticos. Por ejemplo, en un ciclo combinado con gas natural (NGCC) en plantas de gran tamaño la eficacia alcanza un 56-58%⁶. Otra variedad de ciclo combinado es la que integra la gasificación (IGCC), en la que el carbón

reacciona con una corriente de vapor y oxígeno en un gasificador para obtener una corriente de gas compuesto principalmente por CO e H₂, que tras ser acondicionado se quema en una turbina de gas. Los gases de salida de la turbina se conducen a un ciclo de vapor donde se produce más electricidad. En la planta IGCC de demostración de Puertollano se consiguen eficacias del 45%. Se espera que con esta tecnología se puedan conseguir eficacias del 52% en las próximas décadas⁴.

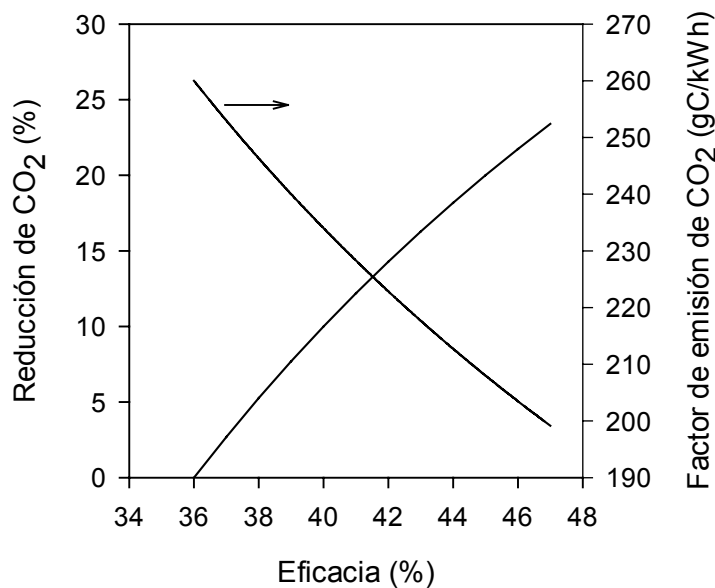


Figura 1.6 Reducción porcentual de CO₂ y factor de emisión de CO₂ frente a la eficacia energética.

De cualquier modo, las dos líneas tradicionales para la reducción de emisiones de CO₂ descritas y discutidas anteriormente no son suficientes para conseguir los objetivos propuestos. Ante esta situación aparece una nueva línea adicional, “captura y almacenamiento de CO₂”, que permite continuar explotando las reservas fósiles hasta que las energías renovables y otras tecnologías se hayan desarrollado lo suficiente para tomar el relevo en el suministro energético. En los siguientes apartados se explica el fundamento y características de la captura y almacenamiento de CO₂.

1.4 Captura y almacenamiento de CO₂

1.4.1 Concepto

La captura^b y almacenamiento de CO₂ consiste en la separación del CO₂ emitido por la industria y fuentes relacionadas con la energía del resto de gases que lo acompañan, el transporte de CO₂ a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo (desde siglos a milenios). En la Figura 1.7 se muestra un diagrama general de la captura, transporte y almacenamiento de CO₂. Las fuentes de energía con carbono (gas natural, petróleo, carbón, biomasa) son transportadas hasta los lugares de consumo (centrales eléctricas e industrias diversas) donde se consumen y se realiza la separación-captura del CO₂ producido. Este CO₂ se transporta por medio de gasoductos o buques cisterna hasta los emplazamientos en los que se almacena, bien en forma geológica, oceánica, mediante carbonatación mineral o cualquier otro método. Cada uno de los pasos y posibilidades representadas se desarrolla con mayor detalle en las siguientes secciones.

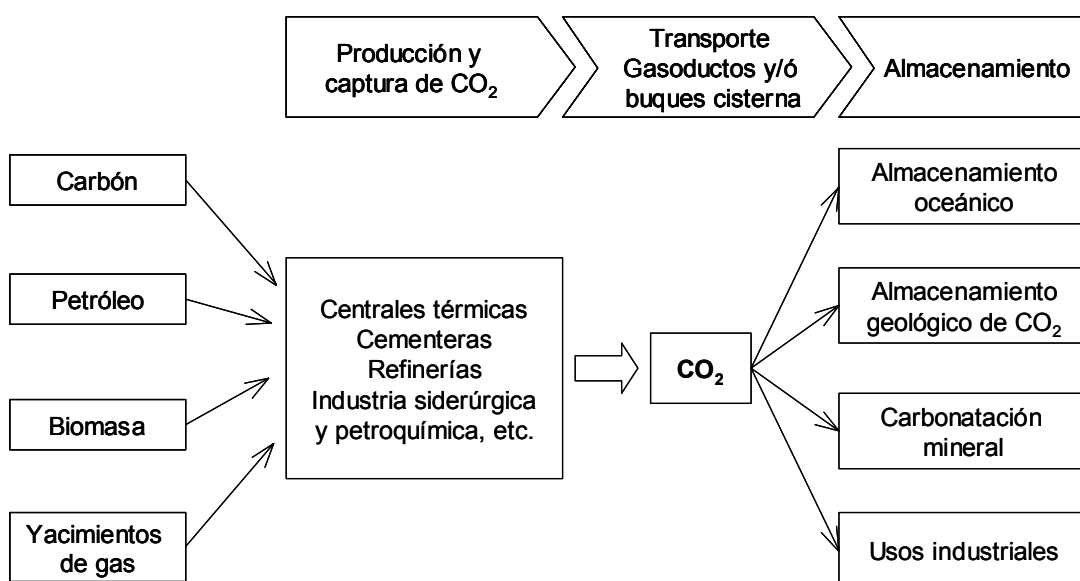


Figura 1.7. Esquema de la captura, transporte y almacenamiento de CO₂.

^bLa captura de CO₂ puede ser directa o indirecta. La forma directa, a la que siempre nos referimos en este trabajo, consiste en la separación del CO₂ en los procesos donde se genera. La forma indirecta, fuera del objetivo de este trabajo, es la captura de CO₂ de la atmósfera para disminuir el efecto de fuentes de CO₂ dispersas (transporte, hogares, industrias pequeñas...). La captura indirecta incluye la reforestación, el empleo de cultivos energéticos y la potenciación de la absorción biológica de CO₂ en el mar entre otros.

La aplicación más inmediata de esta vía de reducción de emisiones de CO₂ son las centrales térmicas ya que la producción de energía representa el ~80% de las emisiones de CO₂ desde fuentes estacionarias grandes^c (Tabla 1.2) y un tercio aproximadamente de las emisiones totales de CO₂ antropogénicas. Por otra parte, no todos los procesos de la Tabla 1.2 son aptos para la captura de CO₂.

Tabla 1.2. Emisiones de CO₂ de fuentes estacionarias con más de 0.1Mt CO₂/año por actividades en el año 2000 a nivel mundial. Fuente: [7]

Proceso	Número de fuentes	Emisiones Mt CO₂/año
Combustibles fósiles		
Energía	4942	10539
Producción de cemento	1175	932
Refinerías	638	798
Industria siderúrgica	269	646
Industria petroquímica	470	379
Otras fuentes	90	33
Biomasa		
Bioetanol y bioenergía	303	91
Total	7887	13418

1.4.2 Tecnologías de captura de CO₂

Los gases de salida de la combustión de recursos fósiles en las plantas de generación de energía poseen entre un 4 y un 14%vol de CO₂. Si bien, en principio, la totalidad del flujo de gas con bajas concentraciones de CO₂ podría ser transportada y almacenada, los costes y dificultades técnicas del transporte aumentarían notablemente y el tiempo de utilización de cada depósito disminuiría de forma drástica, dificultando la recuperación de las inversiones. En consecuencia, es preciso separar el CO₂ del resto de gases que lo acompañan. Se han propuesto tres métodos de captura de CO₂ en centrales de producción de energía:

^c Emisiones superiores a 0.1Mt CO₂/año

- captura de CO₂ posterior a la combustión
- captura de CO₂ previa a la combustión
- combustión sin N₂

En la Figura 1.8 se muestran estos métodos de forma esquemática.

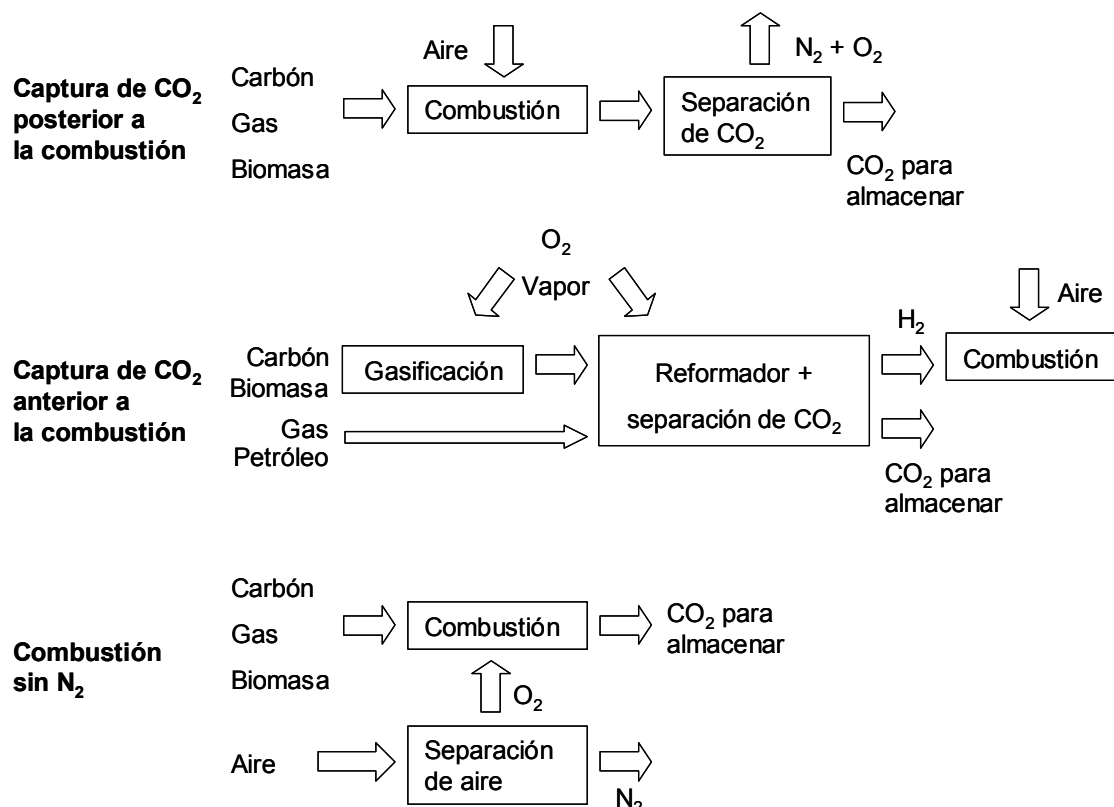


Figura 1.8. Sistemas de captura de CO₂ según su posición respecto a la combustión.

Los sistemas de captura de CO₂ posterior a la combustión separan el CO₂ de los gases de combustión producidos por la combustión del combustible primario en aire.

Los sistemas de captura de CO₂ previa a la combustión procesan el combustible primario antes de la combustión en sí misma para obtener CO₂. Si el combustible es sólido se somete a un proceso de gasificación, si no, se realiza directamente el reformado del combustible fósil producir gas de síntesis (CO+H₂ principalmente). En el siguiente reactor ("reactor shift"), y añadiendo más vapor de agua, el equilibrio se desplaza todavía más y se obtiene más H₂ y CO₂. Por último, se separa el CO₂ del H₂, quedando este último listo para ser utilizado o almacenado. Esta separación última se realiza en la actualidad a gran escala en los

procesos de producción de amoníaco y fertilizantes por absorción del CO_2 en disoluciones de monoetanolamina (MEA), carbonato potásico en caliente o metildietanolamina (MDEA) o por procesos de absorción física (metanol, DPG, NMP). No obstante, todavía no existe ningún proceso de producción energética que integre el reformado del combustible fósil y la separación del CO_2 e H_2 . En la actualidad se están investigando varias tecnologías para integrar todo el proceso con rendimientos aceptables, con especial incidencia en el uso de membranas⁸.

Los sistemas de combustión sin nitrógeno utilizan oxígeno en lugar de aire para la combustión del combustible primario con objeto de producir un gas de combustión compuesto principalmente por vapor de agua y CO_2 . Esto da origen a un gas con altas concentraciones de CO_2 fácilmente separable del vapor de agua mediante enfriamiento y compresión del gas.

La selección del sistema de captura de CO_2 para cada planta depende de factores como la concentración de CO_2 en el flujo de gas, la presión de los gases y del tipo de combustible (sólido o gaseoso). En esta sección se van a mostrar brevemente las diferentes tecnologías propuestas para separar el CO_2 generado en la producción de energía a partir de la combustión de recursos fósiles.

1.4.2.1 Captura de CO_2 posterior a la combustión

Absorción

La absorción de CO_2 se ha utilizado durante mucho tiempo en la industria del petróleo, gas natural e industrias químicas en general. Este proceso, mostrado en la Figura 1.9, se basa en la solubilidad y/o el gradiente de presiones para absorber el CO_2 en disoluciones líquidas y básicamente consta de una torre de absorción a través de la cual se hace pasar en continuo la corriente de gas junto con una disolución que absorbe el CO_2 (generalmente en contracorriente). Posteriormente, la disolución portadora de CO_2 se lleva a otra unidad donde se regenera el disolvente obteniéndose una corriente de CO_2 .

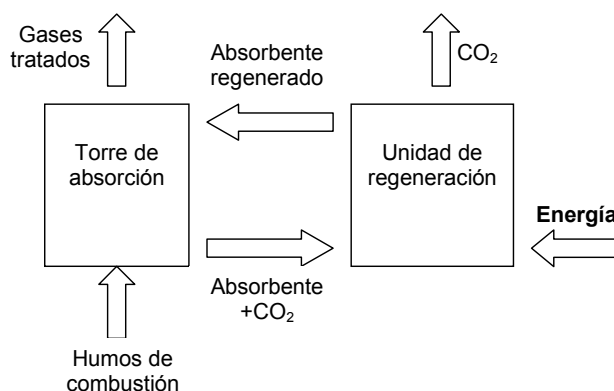


Figura 1.9. Esquema conceptual de la captura de CO₂ mediante absorción

Existen tres tipos de absorción: química, física e híbrida. En la absorción química el CO₂ reacciona con el disolvente en una columna de absorción formando un compuesto intermedio débil que se descompone fácilmente en una columna de regeneración, obteniéndose de nuevo el disolvente inicial y una corriente de CO₂ concentrada. Este método es apropiado para presiones parciales de CO₂ bajas, pero los gases deben ser sometidos previamente a procesos de eliminación de partículas y SO₂, con las consiguientes mermas en la eficacia energética. Algunos ejemplos de disoluciones absorbentes típicas son: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), amoníaco y carbonato potásico en caliente.

En la absorción física el CO₂ se absorbe en un disolvente de acuerdo a la ley de Henry y luego se regenera aplicando calor o disminuyendo la presión. Este tipo de absorción se utiliza cuando la corriente que contiene el CO₂ se encuentra a una presión elevada, si no, es mejor utilizar la absorción con reacción química, además debe evitarse que el gas contenga hidrocarburos con más de tres carbonos porque se disuelven en el disolvente. Ejemplos de disolventes más utilizados: dimetil éter de polietilenglicol (Selexol) y metanol (Rectisol).

Los disolventes mixtos o híbridos combinan las ventajas de la absorción física y química y se componen de una mezcla de los disolventes anteriores en distintas proporciones. Son ejemplos de estos disolventes: A-MDEA, Purisol, Sulfinol y UCARSOL.

La desventaja principal de este método de separación de CO₂ es la disminución de la eficacia entre ~10-12% por el proceso de regeneración del disolvente. Otros inconvenientes son la limitación de carga, los equipos de gran volumen, la degradación de los disolventes, la

pérdida del disolvente en los gases de salida o por formación de sales y el poder de corrosión de las disoluciones.

Adsorción

Algunos materiales con superficies específicas elevadas, tales como zeolitas y carbón activo, pueden utilizarse para separar CO₂ de corrientes gaseosas por adsorción. El proceso se basa en un ciclo de adsorción y desorción. En el paso de adsorción, el gas se alimenta a baja temperatura a un lecho (empaquetado o de partículas esféricas) que adsorbe el CO₂ y deja pasar el resto de gases. Cuando el lecho se ha saturado, la alimentación se dirige a un nuevo lecho fresco y se procede a regenerar el lecho inicial. La regeneración del sólido y liberación del CO₂, puede hacerse de distintas formas:

- por disminución de la presión (Pressure Swing Adsorption, PSA), ciclos relativamente cortos y tiempos de regeneración de segundos. Es el método más utilizado.
- Por un aumento de la temperatura (Temperature Swing Adsorption, TSA), ciclos de regeneración largos (horas), requiere cantidades de CO₂ mayores que para PSA.
- Suministrando una pequeña corriente eléctrica a través del sólido (Electric Swing Adsorption, ESA, todavía no disponible comercialmente).

El parámetro clave para el estudio de posibles absorbentes es la cantidad de CO₂ retenible por unidad de masa de adsorbente. Dado que las zeolitas (y otros compuestos conocidos como tamices moleculares) son capaces de retener hasta cinco veces más que los adsorbentes basados en alúmina, la investigación se ha centrado en estos compuestos. Por otra parte debe tenerse en cuenta que el proceso de adsorción es exotérmico por lo que la adsorción isotérmica no es viable y produce unas capacidades de retención de CO₂ inferiores a las predichas a temperatura constante, obligando a optimizar los ciclos adsorción/desorción.

Las estimaciones realizadas para aplicar esta técnica a la captura de CO₂ en centrales de producción de energía con diferentes esquemas (PF+FGD^d, GTCC^e, IGCC^f) indican costes

^d PF+FGD: carbón pulverizado + desulfurización húmeda de los humos.

^e GTCC: turbina de gas con ciclo combinado.

de producción muy superiores al doble de los originales⁹. La opción menos desfavorecida sería la combustión con CO₂/O₂ y captura de CO₂ por PSA. No obstante, la combustión con CO₂/O₂ posee de por sí una eficacia muy bajas debidas a la separación inicial del oxígeno del aire. Además, la baja capacidad de carga de los adsorbentes implica la utilización de unas instalaciones muy grandes.

Separación criogénica

El CO₂ puede separarse de otros gases también por enfriamiento y condensación. Teóricamente, cuanto más baja sea la temperatura y mayor la presión, mejor será la separación conseguida, sin embargo no es práctico reducir la temperatura más allá de su punto de congelación (-56.6°C) por la formación de clatratos en presencia de H₂O, que producen problemas de circulación. Algunos gases como SO_x y NO_x también producen problemas de corrosión y ensuciamiento en los intercambiadores de calor.

La separación criogénica está extendida comercialmente para la purificación de CO₂ de corrientes previamente concentradas (>90%). Como ventaja presenta la producción directa de CO₂ líquido y como inconvenientes la gran cantidad de energía necesaria para el enfriamiento y que algunos compuestos como el agua tienen que ser eliminados previamente para evitar taponamientos. Esto hace que su aplicación a la captura de CO₂ de plantas energéticas se planteó únicamente en situaciones con presiones elevadas (captura en pre-combustión, IGCC) o en sistemas con concentraciones de CO₂ muy elevadas (combustión con oxígeno y recirculación de CO₂, O₂/CO₂), de cualquier modo esta opción actualmente no es más que una hipótesis teórica.

Membranas

En la Figura 1.10 se muestran dos tipos de membranas existentes: membranas de separación y membranas de absorción de gases.

^f IGCC: gasificación integrada en ciclo combinado

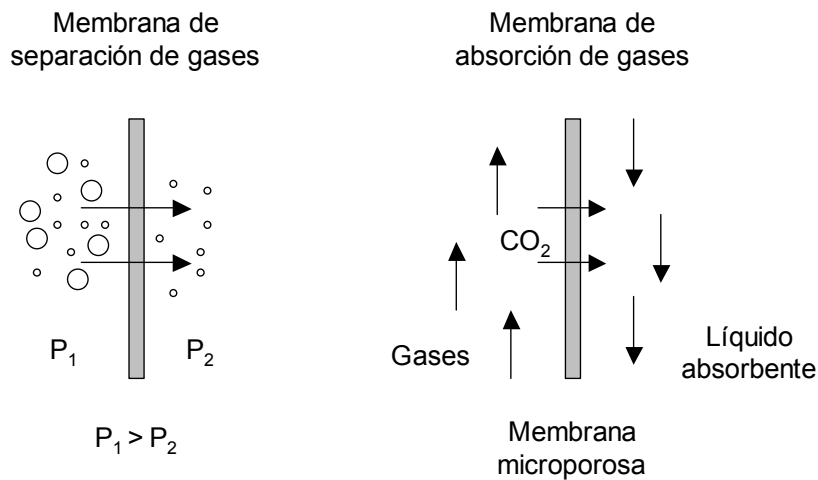


Figura 1.10. Tipos de membranas

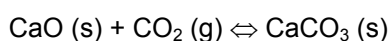
Las membranas de separación se basan en las diferentes interacciones físicas y químicas entre los componentes de la corriente de gas y la membrana, lo que provoca que unos pasen más rápido que otros a través de la membrana. El fundamento de esta técnica hace que las selectividades de las membranas sean insuficientes para alcanzar las purezas deseadas en un único paso, lo cual obliga a repetir el proceso sucesivamente con o sin recirculación del permeado, con el consiguiente aumento de los costes y disminución de la eficacia energética. En la actualidad se dispone de varios tipos de membranas: membranas poliméricas, membranas de paladio, membranas de transporte mejorado y tamices moleculares.

El segundo tipo de membranas, las membranas de absorción de gases, se utilizan como medio para poner en contacto una corriente gaseosa con una corriente líquida y permiten reducir el tamaño del contactor hasta un 50% [10]. La separación se lleva a cabo por la presencia de un líquido absorbente (aminas) en un lado de la membrana que absorbe de forma selectiva algunos compuestos de la corriente gaseosa. A diferencia de las membranas de separación de gases, no se requiere que la membrana sea selectiva, ya que su función consiste únicamente en proporcionar un área de contacto sin mezclar el gas con el líquido. La selectividad del proceso es una característica propia del líquido absorbente. En general presentan una selectividad mayor que las anteriores, pero tienen pérdidas del líquido absorbente por degradación y evaporación. Además, las membranas microporosas están limitadas por la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana.

Como ejemplos de aplicación de estas membranas se encuentran la eliminación de SO_2 y CO_2 con membranas hidrofóbicas porosas con disoluciones de sulfitos, carbonatos o aminas. No obstante, todavía es necesario un gran desarrollo antes de que las membranas de separación de gases puedan ser utilizadas a escalas importantes en la captura de CO_2 de plantas energéticas.

Separación de CO_2 con CaO

Desde hace algún tiempo se han planteado las reacciones de carbonatación del óxido de calcio y su inversa, Reacción 1.1, como una opción para separar el CO_2 de humos de combustión a alta temperatura.



Reacción 1.1

El proceso todavía necesita desarrollarse técnicamente pero el diagrama básico del ciclo de carbonatación/descarbonatación (Lime Carbonation Calcination Cycles, LCCC) y sus características se muestran a continuación en la Figura 1.11.

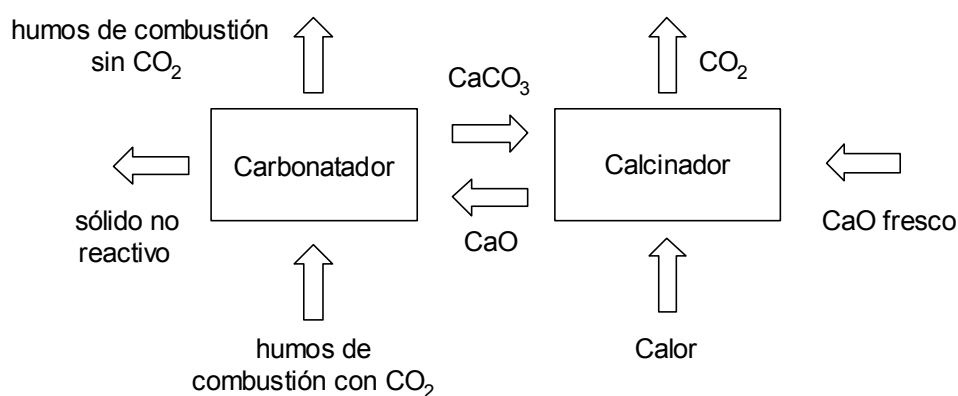


Figura 1.11. Esquema conceptual de la separación de CO_2 con caliza.

En el carbonatador entra una corriente de humos de combustión con CO_2 donde se pone en contacto con el absorbente, CaO , a unas temperaturas típicas entre 600°C y 750°C . La reacción de carbonatación produce carbonato cálcico (CaCO_3). La reacción de calcinación, reacción inversa a la carbonatación y que es la regeneración del absorbente, se lleva a cabo en

el calcinador, donde se obtiene una corriente de CO_2 . Para que el sistema funcione en continuo, debe suministrarse constantemente una cantidad de absorbente fresco para contrarrestar la pérdida de capacidad del absorbente debido a su desactivación.

Uno de los principales problemas del LCCC es que la reacción de calcinación es altamente endotérmica, $0.168 \text{ MJ}/(\text{mol Ca})$ a 900°C , esto supone por ejemplo que, para un sistema basado en combustión de carbón, el calor necesario para la calcinación de la caliza formada por la captura del CO_2 producido en la combustión del carbón sería superior a un tercio de la potencia térmica suministrada a la cámara de combustión. Un método propuesto para evitar un aporte adicional de energía es suministrar el calor necesario para mantener la reacción de calcinación desde la cámara de combustión generadora del CO_2 . No obstante, la transferencia de una cantidad de calor tan grande entre dos reactores a alta temperatura es un reto ingenieril considerable. Por ello se plantea realizar la calcinación en un reactor de combustión de carbón en lecho fluidizado con O_2/CO_2 .

Otro de los problemas importantes del LCCC es la desactivación del absorbente por sinterización interna, ya que impide la reversibilidad de la reacción con los ciclos. Como solución se ha estudiado la posibilidad de añadir absorbente fresco continuamente, los cálculos indican que la cantidad necesaria es comparable a la que se necesita para los procesos de desulfuración del carbón y por tanto, aceptable, especialmente teniendo en cuenta el bajo coste de la caliza, su gran disponibilidad geográfica y su nula peligrosidad.

1.4.2.2 Captura de CO_2 anterior a la combustión

Los gases de salida de los procesos de combustión tienen bajas concentraciones de CO_2 , lo que implica tratar grandes volúmenes de gas, equipos de gran tamaño y mayores costes para la captura de CO_2 . Estos costes pueden reducirse realizando la captura del CO_2 antes de la combustión y después de un proceso de gasificación.

En estos procesos se realiza una etapa inicial de producción de gas de síntesis ($\text{CO}+\text{H}_2$) por gasificación o reformado del combustible. Posteriormente se modifica la composición por medio de la reacción "shift" con adición de vapor y finalmente se elimina el

CO₂ de la mezcla CO₂/H₂. Estos procesos permiten producir H₂ o generar energía a través de su combustión sin emisiones de CO₂.

Gasificación/reformado

La gasificación se puede realizar con oxígeno y vapor de agua sobre combustibles como carbón, residuos petrolíferos o biomasa. En la Figura 1.12 se muestra un ejemplo esquemático del proceso de gasificación con carbón, donde este combustible reacciona con oxígeno y vapor de agua para producir gas de síntesis (CO e H₂ principalmente).

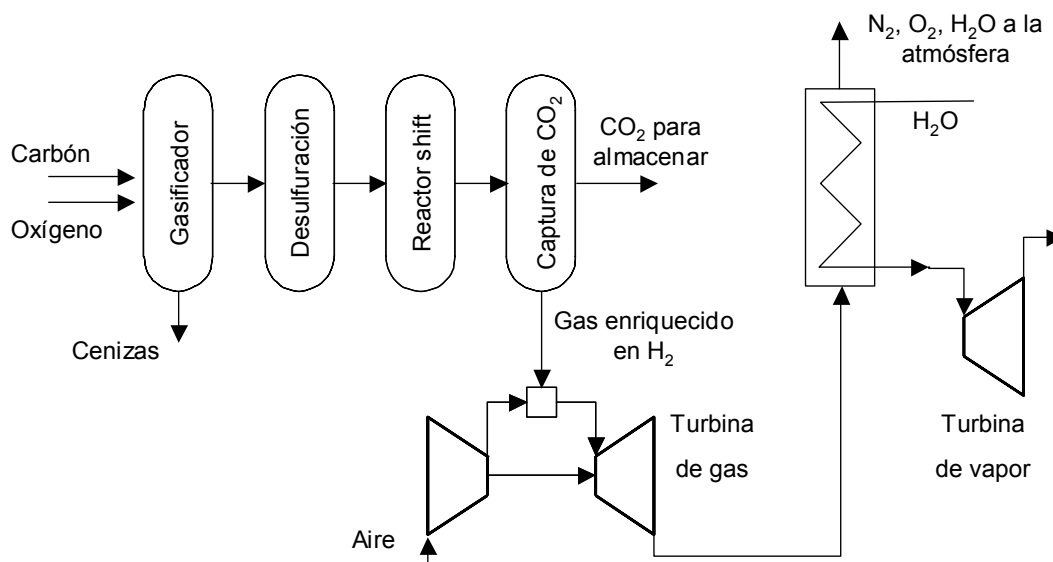


Figura 1.12. Esquema de generación de electricidad a partir de un ciclo combinado con gasificación de carbón integrada y captura de CO₂.

Este gas de síntesis se hace reaccionar en un reactor catalítico para producir CO₂ y más H₂ a partir de la reacción “shift”, Reacción 1.2.



Reacción 1.2

Posteriormente se separan el CO₂ del H₂ y, aunque puede hacerse con cualquiera de los métodos mostrados en la sección anterior “Captura de CO₂ posterior a la combustión”, el método más apropiado es la absorción física con disolventes tipo Selexol¹¹. Los costes de esta separación y el tamaño de los dispositivos son mucho menores que los necesarios para el caso

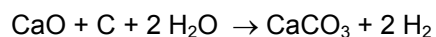
de la separación post-combustión ya que la gasificación se realiza a presión y las concentraciones de CO₂ son mayores (~40%).

Una vez realizada la captura del CO₂, el H₂ queda disponible para ser utilizado en cualquier proceso de generación de energía.

En caso de partir de combustibles como gas natural o hidrocarburos ligeros, se utilizan procesos de reformado para la producción del gas de síntesis. Este reformado puede ser reformado con vapor, oxidación parcial o reformado autotérmico, técnicas todas ellas ampliamente implantadas a nivel industrial.

Gasificación con captura de CO₂ con CaO

Este método fue planteado inicialmente como un proceso de producción de hidrógeno sin emisiones de tipo NO_x, SO_x ni materia particulada y se encuentra en fase de desarrollo. Sin embargo, como se obtiene una corriente de CO₂ muy concentrada puede utilizarse como un método de producción de H₂ con captura de CO₂. La reacción que se pretende conseguir es la siguiente:



Reacción 1.3

Se han desarrollado diferentes procesos bajo este esquema general del proceso. El primero de estos procesos se está desarrollando en el Laboratorio Nacional de Los Alamos bajo el nombre de proceso ZECA. El proceso¹² consiste en la integración de la hidrogasificación (H₂O+H₂) y la separación de CO₂ con CaO. En la Figura 1.13 se describe este proceso que comprende la gasificación de carbón con H₂O+H₂ para obtener CH₄ (ó hidrocarburos, Reacción 1.4).

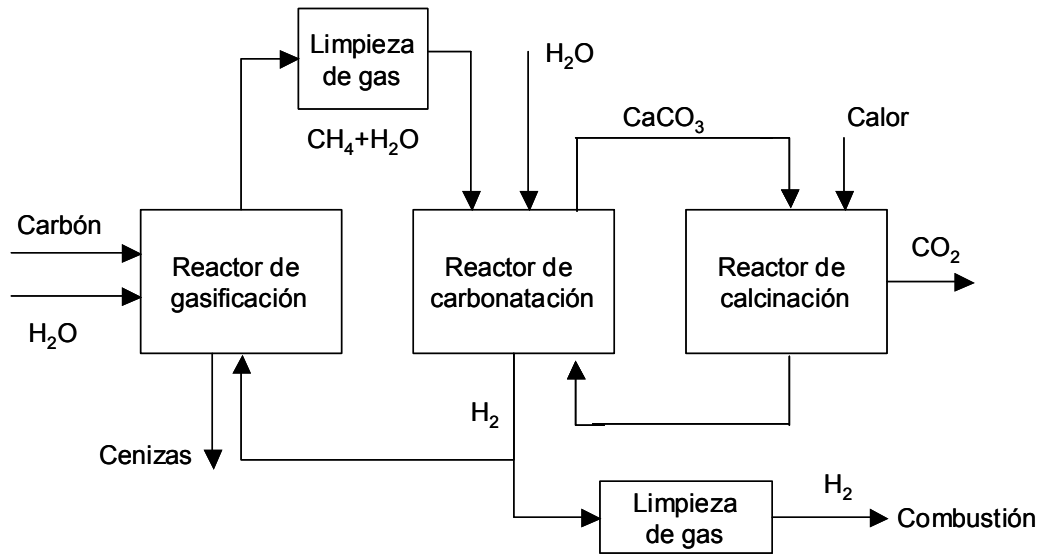


Figura 1.13. Producción de H₂ por gasificación de carbón y captura de CO₂ con CaO.

El metano producido se somete a un proceso de reformado con vapor en presencia de óxido de calcio (Reacción 1.5, 1.6 y 1.7) en un reactor de carbonatación. Posteriormente el carbonato cálcico se calcina a óxido de calcio produciendo una corriente de CO₂ concentrado. Por último, el H₂ producido puede utilizarse para producir energía con pilas de combustible ó turbinas de hidrógeno.

Reactor de gasificación	$C + 2 H_2 \Leftrightarrow CH_4$	Reacción 1.4
Reactor de carbonatación	$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3 H_2$	Reacción 1.5
	$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$	Reacción 1.6
	$CO_2 + CaO \Leftrightarrow CaCO_3$	Reacción 1.7
Reformado + carbonatación	$CaO + CH_4 + 2 H_2O \Leftrightarrow CaCO_3 + 4 H_2$	Reacción 1.8
Reactor de calcinación	$CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_2$	Reacción 1.9

El punto clave del proceso es el uso del óxido de calcio para capturar CO₂. La formación de carbonato cálcico no sólo elimina el CO₂, sino que también libera suficiente energía para la producción directa de hidrógeno a partir de metano y agua. Teóricamente, este

proceso podría utilizar cualquier tipo de carbón, o incluso biomasa aunque todavía quedan por superar varios puntos importantes como son el diseño del hidrogasificador con o sin catalizador, y la manera de llevar a cabo la calcinación de la caliza, ya que el uso de intercambiadores de calor presenta graves problemas de materiales. El desarrollo de este proceso no ha pasado de la escala de laboratorio.

Otro de los procesos bajo el esquema de la Reacción 1.3 es el proceso Hypr-RING¹³ que se está desarrollando en el Center for Coal Utilization of Japan. En este proceso se integran la gasificación, el reformado y la captura de CO₂ in situ en un único reactor que opera a 3 MPa y temperaturas de 600-700 °C.

Otra opción que se encuentra en desarrollo es integrar la captura de CO₂ con CaO con un proceso de gasificación convencional para sustituir la etapa de absorción física por un ciclo de calcinación-carbonatación que presenta como en todos estos ciclos problemas para el suministro de calor a altas temperaturas. Ahora bien, esta calcinación se puede realizar de forma más factible en lecho fluidizado quemando carbón con O₂+CO₂ (oxyfuel) con el consiguiente aumento de costes y disminución en la eficacia global del proceso.

Reformado asistido con sorbentes

El reformado asistido con sorbentes^{14, 15} ("sorbent enhanced reaction") es un proceso en desarrollo que utiliza un lecho fijo que contiene una mezcla de catalizador y un sorbente selectivo para eliminar el CO₂ en la zona de alta temperatura.

El adsorbente se regenera por PSA ó TSA con vapor. Como adsorbentes se están utilizando hidrotalcitas⁹ mezcladas con catalizadores de reformado y para la reacción water gas-shift. El proceso permite obtener H₂ a temperaturas entre 400 y 600°C y se encuentra a nivel de planta piloto.

⁹ Óxido doble de fórmula ideal: Mg₆Al₂(OH)₁₆[CO₃]-4H₂O

Reactores de membrana para la producción de H₂ con captura de CO₂

La utilización de membranas inorgánicas que pueden trabajar hasta 1000 °C, permiten combinar la reacción de reformado y la separación de H₂ en una única etapa a alta temperatura y presión para evitar las limitaciones originadas por el equilibrio químico en un reactor convencional. Este proceso se puede utilizar tanto para el reformado como para la reacción de water gas-shift. El reformado es endotérmico y puede forzarse totalmente a temperaturas (500-600°C) inferiores a las habituales. La reacción water gas-shift, que es exotérmica, puede completarse a mayores temperaturas (500-600 °C).

Un gran número de plantas energéticas utilizan gas natural como combustible, una posibilidad propuesta para la separación del CO₂ es combinar una membrana de separación de H₂ con el reformado de metano. El fundamento del proceso se muestra en la Figura 1.14. La alimentación al reactor está formada por una mezcla de CH₄ y H₂O y se persigue producir el máximo H₂ y CO₂ a través de las reacciones siguientes:

Reformado de CH ₄	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	Reacción 1.10
Reacción water gas-shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Reacción 1.11
Reacción global	$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	Reacción 1.12

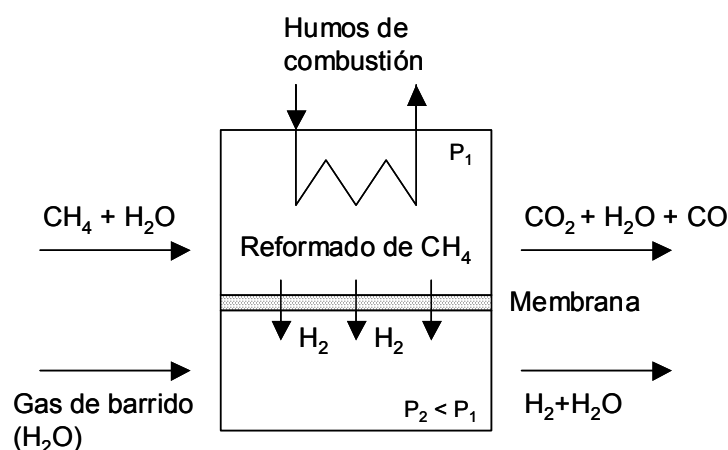


Figura 1.14. Fundamentos del reactor de membrana

En la cámara superior del esquema se produce el reformado del metano y el hidrógeno permea a través de la membrana, produciéndose así la separación del H₂ y el CO₂,

al tiempo que se favorece la producción de más hidrógeno por desplazamiento del equilibrio (Reacción 1.12). Para aumentar la permeación se utiliza un gas de barrido (H_2O) y se reduce la presión al otro lado de la membrana. El calor necesario para llevar a cabo las reacciones anteriores se aporta con los humos de combustión del hidrógeno que puede quemarse en una turbina de gas. Para este proceso se proponen varios tipos de membranas:

- membranas cerámicas microporosas: requieren grosores muy pequeños (20-100nm), sin defectos ni grietas que las hace difíciles de conseguir.
- membranas cerámicas densas basadas en perovskitas y membranas densas de Pd, que tienen elevadas selectividad y permeabilidad al H_2 entre 300 y 600 °C.

Jordal¹⁶ y col. analizaron la eficacia energética teórica de varias configuraciones para la producción de energía incluyendo este método de captura de CO_2 , la eficacia térmica máxima obtenida fue 41.6% (configuración no optimizada). A pesar de ser un valor de partida bueno, para llevar este sistema a la práctica es necesario una importante mejora en la producción de membranas.

1.4.2.3 Combustión sin N_2

Dado que el principal coste de la captura de CO_2 en la combustión está en su separación del N_2 en los humos, una opción sencilla que se plantea para reducir costes consiste en realizar la combustión en una atmósfera que no contenga N_2 . Esto puede realizarse por medio de distintos procesos que se van a mostrar a continuación.

Combustión CO_2/O_2

Una opción consiste en separar el nitrógeno del oxígeno del aire y alimentar a la caldera una mezcla O_2/CO_2 . La recirculación de los humos de combustión es necesaria para controlar la temperatura de combustión. Para conseguir una temperatura adiabática de llama equivalente a la combustión con aire, se requiere una recirculación entre 61-65%. En la Figura 1.15 se muestra un esquema de una instalación de este tipo con recirculación de humos. De

este modo, la concentración de CO_2 en la corriente de salida puede aumentarse teóricamente hasta un 95%vol en base seca.

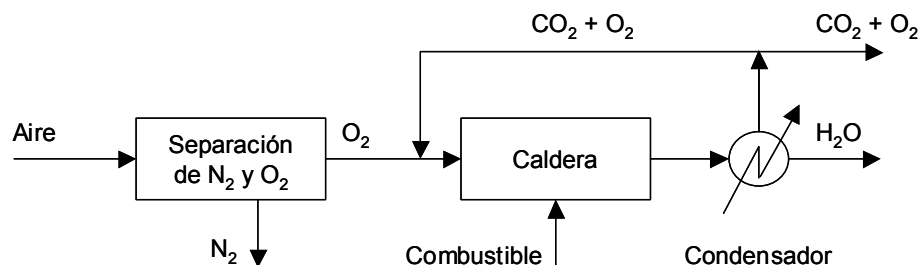


Figura 1.15. Esquema de combustión CO_2/O_2 .

El principal coste y desventaja de este sistema es la separación del oxígeno del aire que reduce notablemente la eficacia, en el caso de generación de electricidad, de un 41% en una caldera nueva a un 28%¹⁷ aproximadamente (se espera que el desarrollo de membranas de separación de oxígeno disminuya estas pérdidas). Además, para una planta de 600 MWe, se necesitarían 12 kt diarias de oxígeno y la planta de mayor producción diaria en el año 1999 sólo llegaba a 3 kt/día.

Una serie de experimentos, dentro del programa EC Joule II¹⁷, con calderas de 2.5-35 MW_t, y su extrapolación a otros de 660 MW_e (Planta Drax, Reino Unido), determinaron como mejor opción, teniendo en cuenta criterios técnicos, medioambientales y económicos, que las mejores condiciones consistían en una alimentación de oxígeno con un 95% de pureza con tratamientos mínimos (eliminación de CO_2 , SO_2 y NO_x), que produjera una corriente de CO_2 licuado con un 86% de pureza y una reducción en la eficacia global de la planta de 8.5% (sin considerar el transporte y almacenamiento de CO_2). Aunque es necesaria una demostración a escala real esta opción de captura posee grandes posibilidades de uso inmediato debido a que no supone modificaciones importantes en las calderas existentes, aunque se modifican aspectos importantes de la parte radiante de la caldera debido a cambios en la emisividad de los humos.

Membranas permeables al O₂

Este método de combustión sin N₂ consiste en separar el O₂ con una membrana permeable al oxígeno (Mixed Conducting Membranes, MCM) en el interior de la cámara de combustión. De esta modo desaparecen los costes de las unidades de separación de aire.

Estas membranas están formadas por óxidos metálicos mixtos no porosos (membranas densas) cuya estructura cristalina incorpora vacantes iónicas de oxígeno (5-15%) del tipo de las perovskitas que permiten el transporte de oxígeno por su interior. El transporte del oxígeno se produce en varias etapas, Figura 1.16. En primer lugar, el oxígeno se adsorbe sobre la superficie de la membrana y después se descompone en iones. Posteriormente estos iones se desplazan ocupando sucesivamente las vacantes iónicas de la membrana. Para ajustar la carga eléctrica se produce una corriente de electrones en sentido contrario. La fuerza impulsora de este transporte es la diferencia de concentraciones del oxígeno a un lado y otro de la membrana, por esta razón, para aumentar el flujo de oxígeno se utiliza un gas de arrastre en el lado de la membrana al que llega el oxígeno.

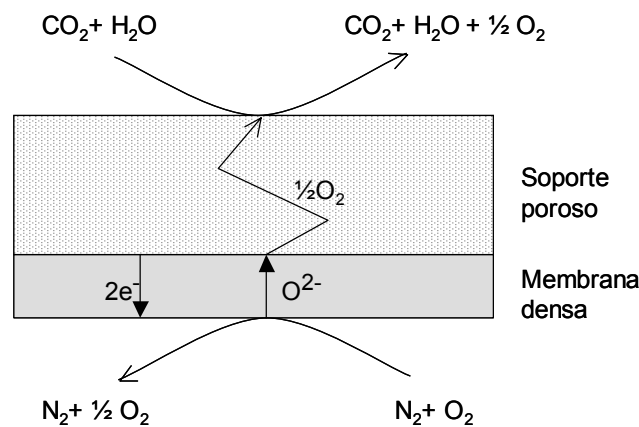


Figura 1.16. Esquema del funcionamiento de una membrana MCM.

Este mecanismo requiere temperaturas superiores a 700°C y debido a que el transporte se basa en la difusión iónica, la selectividad de las membranas es absoluta mientras no existan poros o grietas en ellas. Según Sundkvist¹⁸ y col. la opción con mejor rendimiento energético y menores costes para integrar esta tecnología en un proceso de producción de energía consiste en un ciclo combinado con turbina de gas, Figura 1.17.

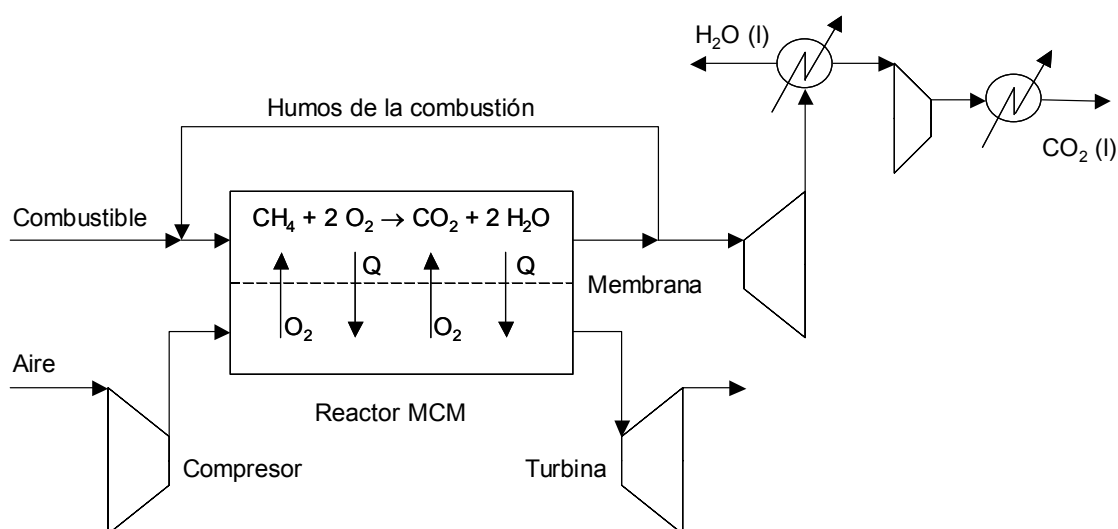


Figura 1.17. Esquema de producción de energía a con turbina de gas y un reactor MCM.

El reactor MCM combina la separación de oxígeno, combustión y transferencia de calor y sustituye a la caldera convencional. El resto de equipos de la planta de ciclo combinado son convencionales, lo que permite simplificar el proceso completo y reducir costes. No obstante, el diseño de este reactor MCM todavía tiene que desarrollarse para que pueda realizar todas las etapas necesarias.

1.4.3 Transporte de CO_2

Salvo en el caso de que la captura de CO_2 se realice directamente sobre un lugar de almacenamiento, el CO_2 debe ser transportado desde el punto de captura hasta el lugar de almacenamiento.

En la actualidad, los gasoductos son el método más común de transporte de CO_2 y funcionan como una tecnología de mercado maduro. Generalmente, el CO_2 gaseoso es comprimido a una presión superior a 8 MPa con el fin de evitar regímenes de flujo de dos fases y aumentar la densidad del CO_2 , facilitando y abaratando de este modo su transporte. El primer gasoducto de CO_2 de larga distancia entró en funcionamiento en los primeros años del decenio de 1970. En los Estados Unidos, más de 2500 km de gasoductos transportan más de 40 Mt de

CO₂ al año para su utilización en la recuperación mejorada de petróleo (EOR), principalmente en Texas.

En ciertas situaciones, especialmente si el CO₂ tiene que ser transportado a largas distancias o ultramar, el transporte de CO₂ por buque puede resultar más atractivo desde el punto de vista económico. El gas natural y los gases licuados de petróleo (GPL, principalmente el propano y el butano) son transportados en buques cisterna a escala comercial. El CO₂ puede transportarse en barco prácticamente del mismo modo (por lo general, a una presión de 0,7 MPa), aunque en la actualidad se lleva a cabo a pequeña escala debido a la escasa demanda. Las propiedades del CO₂ licuado son similares a las de los GPL y la tecnología podría ampliarse para ajustarse a los grandes medios de transporte de CO₂ si se materializara la demanda de esos sistemas.

En la Figura 1.18 se muestran los costes estimados del transporte de CO₂ en función de la distancia y del medio de transporte utilizado según la IEA⁶. Las dificultades para la construcción del gasoducto marítimo hacen de este medio de transporte el método más caro. Para distancias inferiores a ~1500km el gasoducto terrestre resulta más barato que utilizar transporte marítimo. A partir de esta distancia, el buque es la opción más barata.

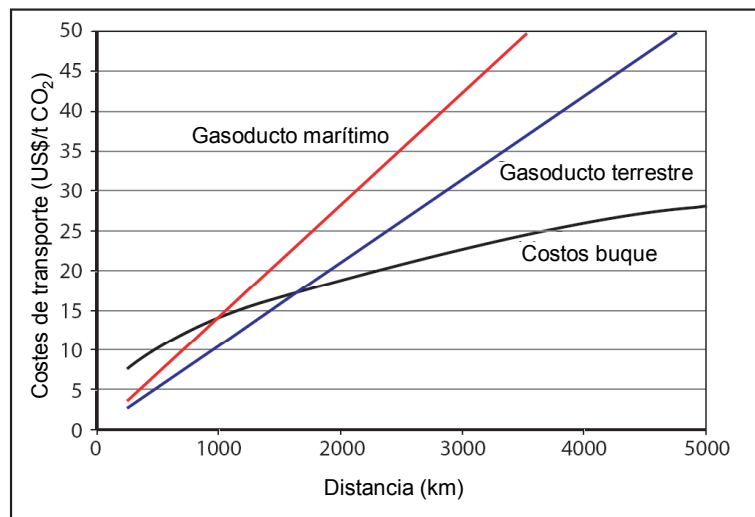


Figura 1.18. Costes^h del transporte de CO₂ frente a la distancia y según el medio.

^h Base de cálculo: 6 Mt CO₂/año. Los costes correspondientes a los buques incluyen las instalaciones de almacenamiento intermedias, derechos portuarios, costes de combustible y actividades de carga y descarga.

Los camiones y los vagones cisterna también son opciones técnicamente viables para el transporte de CO₂. En estos casos se haría a una temperatura de -20°C y a una presión de 2 MPa. Sin embargo, estas opciones son costosas en comparación con los gasoductos y los buques, salvo a una escala muy reducida.

1.4.4 Almacenamiento de CO₂

El último paso en esta línea de actuación para la reducción de emisiones de CO₂ es su almacenamiento. Existen diversas formas de almacenamiento pero en todas se intenta conseguir los siguientes objetivos:

- seguridad del almacenamiento durante largos períodos de tiempo, entre siglos y milenios
- minimizar los costes, incluyendo los de transporte
- minimizar el riesgo de accidentes
- minimizar el impacto ambiental
- cumplir las leyes nacionales e internacionales vigentes.

Las opciones para depositar el CO₂ capturado son las siguientes:

- almacenamiento geológico:
 - yacimientos de gas y petróleo agotados
 - extracción de petróleo facilitada por inyección de CO₂ (EOR)
 - minas de carbón no extraíble (ECBM)
 - formaciones salinas profundas
- almacenamiento oceánico
- almacenamiento en forma mineral
- potenciación de los métodos naturales de eliminación de CO₂ (reforestación, cultivos especiales y biota oceánica. Son al mismo tiempo métodos de captura indirecta de CO₂, fuera del objetivo de este trabajo)
- materia prima para procesos químicos industriales (no considerados en este trabajo por su capacidad limitada).

La capacidad potencial total de almacenamiento de CO₂ es muy elevada. El almacenamiento oceánico es el emplazamiento con mayor capacidad con diferencia (Tabla 1.3) aunque también existe una gran incertidumbre sobre sus efectos ambientales. Los yacimientos agotados de petróleo y gas, así como las formaciones salinas profundas también poseen capacidades de almacenamiento muy elevadas. A continuación se describen brevemente las diferentes opciones de almacenamiento de CO₂.

Tabla 1.3. Capacidades de almacenamiento de CO₂ de los diferentes emplazamientos

Tipo de almacenamiento	Capacidad ⁱ (Gt CO ₂)
Oceánico	18000-7*10 ⁷
Yacimientos de petróleo y gas	675-900
Filones de hulla inexplotables (ECBM)	3-200
Formaciones salinas profundas	3700-37000?
Sistemas biológicos	>370
Materia prima industrial	<0.1 Gt/año (año 1990)

Yacimientos agotados de gas y petróleo

Aunque la idea de un cambio climático es relativamente nueva, hace tiempo que se inyecta CO₂ en yacimientos agotados de gas y petróleo para eliminar el “gas ácido”, una mezcla de CO₂ (>90%vol), H₂S y otros subproductos derivados de la explotación de estos yacimientos. Esta alternativa ha sido ampliamente utilizada frente a otras opciones como la recuperación del azufre, de forma especial en el oeste de Canadá. En el año 2001, cerca de 2000 millones de metros cúbicos de gas ácido se inyectaron en las formaciones de Alberta y British Columbia en más de treinta puntos distintos. En la actualidad, el proyecto más importante de almacenamiento de CO₂ en yacimientos de gas, es el proyecto “In Salah”, en Argelia⁷, en el que se inyectan ~3-4 kt CO₂ diarias y se prevé almacenar 17 Mt CO₂ en total.

Esta opción de almacenamiento de CO₂ es de gran interés debido al conocimiento geológico del entorno, la operabilidad probada y la posibilidad de reutilizar parte de las plantas de producción para transportar e inyectar el CO₂.

ⁱ En el año 2000 se liberaron ~23 Gt CO₂

Extracción mejorada de petróleo (Enhanced Oil Recovery, EOR)

En algunos casos, la extracción de petróleo de un yacimiento se puede aumentar bombeando CO₂ que reduce la viscosidad (Enhanced Oil Recovery, EOR). Primero se inyecta CO₂ líquido y después vapor, esto produce que el CO₂ se expanda al pasar a fase gas y se disuelva en el petróleo, el vapor condensa y la mezcla resultante con CO₂ y agua es menos densa y viscosa que el petróleo original, por lo que asciende más fácilmente. Posteriormente y ya en la superficie, el CO₂ y el agua se separan del petróleo.

En la mayoría de los proyectos EOR, gran parte del CO₂ inyectado en los yacimientos se escapa a la atmósfera posteriormente como consecuencia de las últimas operaciones para apurar al máximo el yacimiento. El único proyecto de extracción mejorada de petróleo en que se ha estudiado y vigilado la retención de CO₂ está situado en Weyburn Field (Canadá), en el que se inyectan 3000-5000 (t CO₂)/día y se prevén almacenar 20 Mt CO₂.

El bajo precio del petróleo en la década pasada no ha incentivado el uso de esta técnica, pero el interés creciente por reducir las emisiones de CO₂ junto con el reciente aumento del precio del petróleo, puede resultar en una producción de petróleo con costes netos muy bajos. A pesar de no estar ampliamente extendida, esta técnica está suficientemente probada. En el año 2000, 84 proyectos comerciales estaban operativos en todo el mundo, y juntos producían 200 000 barriles de petróleo diarios, una pequeña cantidad (0.3%) pero significativa de la producción mundial (~70 millones de barriles diarios).

Minas de carbón no extraíble (ECBM)

Las minas de carbón abandonadas o no viables económicamente por su profundidad o espesor de capa son otros puntos potenciales para almacenar CO₂. El CO₂ inyectado puede difundir a través de la estructura porosa del carbón y adsorberse físicamente quedando atrapado de forma segura e indefinida. Además, la superficie expuesta del carbón tiene una afinidad preferencial por el CO₂ frente al CH₄ en una relación 2:1. En consecuencia, el dióxido de carbono puede utilizarse para facilitar la extracción de metano de lechos de carbón que lo contengan (Enhanced Coal Bed Methane, ECBM).

Hay que tener en cuenta que existen muchos pozos de los que se extrae metano. La producción de metano extraído de este modo ha llegado a convertirse en un importante componente del suministro de gas natural en los Estados Unidos durante la última década. En el año 2000, se produjo aproximadamente un 7% de la producción total de gas natural de esta forma.

En algunos casos, el almacenamiento de CO₂ puede resultar muy barato o incluso libre de costes netos, ya que la extracción adicional de metano puede compensar el coste de las operaciones de almacenamiento. En el año 2004 se inició el proyecto "K12B" en los Países Bajos⁷ en el que se inyectan 100-1000 t CO₂/día y se esperan almacenar un total de ~8 Mt CO₂ basándose en este sistema.

Formaciones salinas profundas

Las formaciones salinas profundas son también un emplazamiento muy interesante para el almacenamiento de CO₂, tanto por la elevada capacidad de almacenamiento como por su disponibilidad en gran parte del mundo. El CO₂ se inyecta en estos acuíferos salinos y no aprovechables para otros fines, a profundidades superiores a 800 m en fase densa (líquido o fluido supercrítico). Debido a que en esas condiciones flota, es necesario que exista alguna roca impermeable encima del acuífero que selle éste físicamente, y con la que pueda reaccionar el CO₂ no disuelto para formar carbonatos.

El primer proyecto de almacenamiento de CO₂ de este tipo, y único hasta la fecha, está operando en el yacimiento de gas de Sleipner West, dirigido por Statoil, en el Mar del Norte, a unos 250 km de la costa de Noruega. El gas natural producido en este yacimiento tiene un 9% de CO₂, pero las especificaciones comerciales no pueden superar un 2.5%, así que una vez separado el CO₂ con absorción con aminas se comprime y se inyecta en la formación de Utsira, un acuífero de 250 metros de espesor situado a una profundidad de 800 m bajo el suelo marino. Desde octubre de 1996 se han depositado un millón de toneladas de CO₂ anuales (3% del total de las emisiones de Noruega) y se espera almacenar hasta un total de 20 Mt de CO₂ durante todo el proyecto. La razón para emprender un proyecto así fue el balance económico positivo provocado por un impuesto que obligaba a pagar 50\$/t de CO₂ emitida en el mar (38\$/t

a partir de enero del 2000). Únicamente con el ahorro de dicho impuesto, la inversión se amortizó en año y medio.

Statoil¹⁹ está evaluando un segundo proyecto de almacenamiento de CO₂ con una capacidad de 0.7 Mt/año en los yacimientos de gas de Snohvit en el mar de Barents al norte de Noruega, para inyectar ~2000 t CO₂/día en una formación profunda bajo el suelo marino. Además existen otros grandes proyectos de almacenamiento en formaciones salinas¹⁹ en Estados Unidos (Frio y Teapot Dome) y Australia (Gorgon, dirigido por ChevronTexaco, y en Otway).

Almacenamiento oceánico

El océano es con diferencia el lugar con mayor potencial de almacenamiento de CO₂. Se estima que ya contiene unas 40000 Gt de carbono, mientras que la atmósfera sólo contiene 750 Gt, y la biosfera terrestre unas 2200 Gt. Se espera que en una escala de mil años, alrededor del 80% de las emisiones antropogénicas actuales se hayan absorbido de forma natural en los océanos, pero es un tiempo demasiado largo y para aprovechar esta capacidad de almacenamiento es necesario introducir directamente el CO₂ en el océano. En función de la profundidad a la que se inyectara el CO₂ se prevén distintos comportamientos (Figura 1.19):

a) a profundidades inferiores a 500 m y a la presión hidrostática correspondiente (~50 atm) el CO₂ sufriría de inmediato una evaporación, y las burbujas ascenderían hasta la superficie.

b) Entre 500 y 3000m, el CO₂ líquido es menos denso que el agua marina, por lo que flotaría. No obstante, modelos hidrodinámicos predicen que si las gotas iniciales tuvieran un diámetro inferior a 1 cm, las gotas se disolverían completamente antes de recorrer 100 metros.

c) A profundidades superiores a 3000 m, el CO₂ líquido es más denso que el agua marina, por lo que se hundiría y formaría una fase inmisible con el agua en el fondo (los efectos en el fondo marino a largo plazo así como la estabilidad de la fase de CO₂ todavía no se conocen bien).

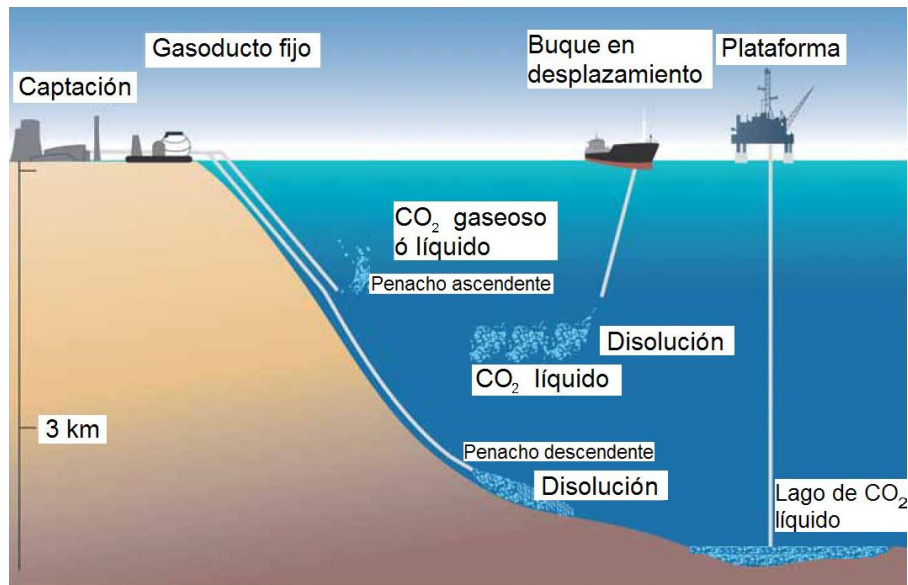


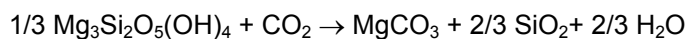
Figura 1.19. Almacenamiento oceánico de CO₂.

En cualquiera de los casos el pH del agua en torno a los puntos de inyección se altera de forma importante con la consiguiente alteración de la vida marina y requiere un mayor estudio para disminuir el impacto medioambiental. La inyección física del CO₂ en el mar podría hacerse de varias formas (Figura 1.19), a través de gasoductos fijos desde tierra, desde buques en movimiento dispersando el CO₂ en diferentes puntos o a partir de una plataforma fija que alcanzara una zona muy profunda donde la presión obligara al CO₂ a permanecer en fase líquida, inmiscible con el agua marina, formando de este modo una especie de lago.

Lamentablemente, a pesar de su gran capacidad de almacenamiento, el almacenamiento de CO₂ en el océano se encuentra todavía en fase de investigación y no hay antecedentes de experiencias similares.

Almacenamiento en forma mineral

A pesar de considerarse el CO₂ como el estado del carbono más bajo energéticamente, puede reaccionar exotérmicamente con distintas especies minerales para formar carbonatos. De hecho, estas reacciones se dan espontáneamente en la naturaleza, por ejemplo:

**Reacción 1.13**

De este modo, se obtienen unos productos totalmente estables, no tóxicos y en fase no gaseosa, sin ningún peligro de fuga o escape de CO_2 y que se pueden devolver a la mina de donde se extrajo el mineral original, sin ningún tipo de problema medioambiental.

Los silicatos conteniendo óxidos de calcio y/o magnesio son los candidatos principales para este tipo de reacción ya que se encuentran en grandes cantidades. Se estima que una planta de carbón de una potencia de 1 GW necesitaría entre 45-55 kt/día de óxido mineral (dunitas, serpentinas, fosteritas...) cifra no excesiva si se compara con las 30 kt diarias que se extraen de una mina convencional de cobre en los Estados Unidos²⁰.

El principal inconveniente de este proceso es que la reacción es muy lenta y no es posible en esas condiciones llevarlo a escala industrial. Se está investigando para acelerar el proceso y para poderlo hacer viable. Así, en Albany Research Center²¹ se investiga sobre esta cuestión y hasta ahora los mejores resultados ha sido la reacción de una disolución de bicarbonato (NaHCO_3), cloruro sódico (NaCl) y mineral reactivo pretratado térmicamente (olivina, MgSiO_4 , o serpentina, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) para producir una conversión del silicato a carbonato de un 78%, a 155°C y 185 atm de presión parcial de CO_2 después de 30 minutos de reacción. No obstante, estas condiciones son todavía muy severas.

1.5 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno

En el apartado 1.4.2 se han enumerado y mostrado las diferentes opciones para la separación del CO₂ del resto de gases que lo acompañan, sin embargo, todas ellas producen una disminución importante en la eficacia energética global del proceso así como un aumento notable de los costes. Este aumento de los costes debidos a la separación es el principal inconveniente para la captura y almacenamiento del CO₂ ya que el transporte y almacenamientos suponen una pequeña fracción de los costes totales (la Agencia Internacional de la Energía, tasó los costes de separación de CO₂ de los humos de las centrales energéticas con las tecnologías actuales entre 40 y 60 \$/(t CO₂), y tan sólo ~8 \$/(t CO₂) el transporte y almacenamiento²²).

En este contexto y dentro de los sistemas de combustión sin nitrógeno, se ha propuesto un proceso de combustión indirecta con transportadores sólido de oxígeno, también llamado “Chemical-Looping Combustion” (CLC) como una alternativa viable para la producción de energía a partir de combustibles fósiles con separación inherente de CO₂.

1.5.1 Concepto CLC

El fundamento de este proceso de combustión se basa en la transferencia del oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico sin ponerlo en contacto con el nitrógeno del aire. Para esto se utilizan dos reactores interconectados tal como se muestra en la Figura 1.20. En el reactor de reducción el óxido metálico (Me_xO_y) se reduce a metal o a una de sus formas reducidas (Me_xO_{y-1}), por reacción con el combustible (C_nH_{2m}) que tiene que estar en fase gas, por ejemplo gas natural (CH₄) o gas de síntesis (CO+H₂) procedente de la gasificación del carbón. Al oxidarse el combustible se produce CO₂ y vapor de agua fácilmente separables por condensación, quedando así una corriente de CO₂ lista para su transporte y almacenamiento. En el reactor de oxidación el transportador de oxígeno reducido se regenera oxidándose con aire, obteniéndose a la salida una corriente de aire concentrada en N₂ en la que no existe CO₂ y que por tanto no se emite éste a la atmósfera.

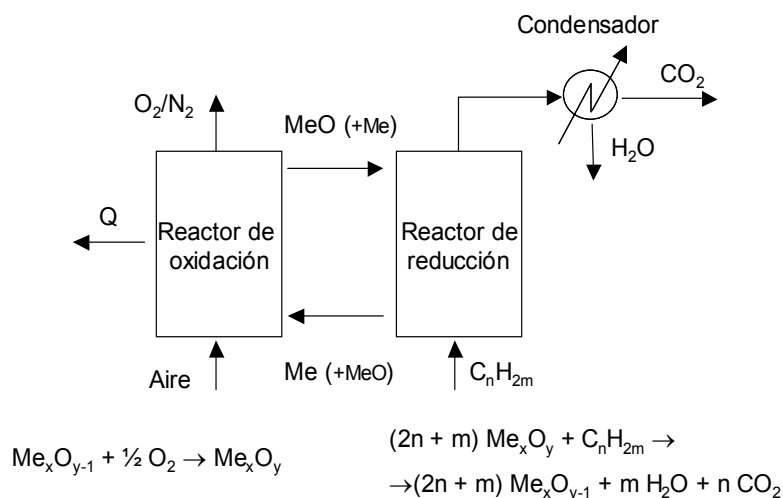


Figura 1.20. Esquema conceptual del sistema CLC

Este sistema no tiene penalización energética debida a la separación del CO₂ de ningún otro gas (a excepción del H₂O) y por tanto la eficacia energética del proceso prácticamente no disminuye. Esta es la principal ventaja del sistema CLC frente a todos los sistemas de separación de CO₂ mostrados anteriormente.

La energía total puesta en juego es equivalente a la de la combustión directa porque la suma de las entalpías de reacción en cada uno de los reactores (Reacción 1.14 y 1.15) es la correspondiente a la combustión directa (Reacción 1.16).

Reactor de oxidación	$(2n+m) \text{Me}_x\text{O}_{y-1} + (2n+m)/2 \text{O}_2 \rightarrow$ $\rightarrow (2n+m) \text{Me}_x\text{O}_y$	<p style="text-align: right;">AH₁ Reacción 1.14</p>
Reactor de reducción	$(2n+m) \text{Me}_x\text{O}_y + \text{C}_n\text{H}_{2m} \rightarrow$ $\rightarrow (2n+m) \text{Me}_x\text{O}_{y-1} + m \text{H}_2\text{O} + n \text{CO}_2$	<p style="text-align: right;">AH₂ Reacción 1.15</p>
Combustión directa	$\text{C}_n\text{H}_{2m} + (2n+m)/2 \text{O}_2 \rightarrow n \text{CO}_2 + m \text{H}_2\text{O}$	<p style="text-align: right;">AH_c = AH₁+AH₂ Reacción 1.16</p>

El sistema de reactores propuesto para este proceso es un sistema circulante de dos lechos fluidizados interconectados similar al existente en una caldera de lecho fluidizado circulante (CFB) porque permite un buen contacto sólido-gas y la circulación del transportador

sólido de oxígeno entre ambos reactores. Recientemente Pavone²³ y col. han propuesto también la utilización de un reactor rotatorio monolítico, con una pérdida de carga reducida que favorece su combinación con turbinas de gas aunque los resultados obtenidos son poco prometedores.

En la Figura 1.21 se muestra el esquema del sistema de lechos fluidizados interconectados, el reactor de la izquierda es un “riser” donde el gas (aire) circula a velocidad elevada arrastrando el sólido. Este reactor impulsa la circulación de sólidos entre los reactores. El tiempo de residencia del sólido en el riser es reducido pero la reacción de oxidación es rápida. A la salida de este reactor un ciclón separa el sólido del gas y regresa al reactor de reducción. El reactor de reducción es un lecho fluidizado con el combustible donde el sólido permanece más tiempo que en el riser ya que la reacción de reducción es más lenta. Para cerrar el ciclo, el sólido abandona de forma continua el reactor de reducción para entrar de nuevo en el reactor de oxidación, riser.

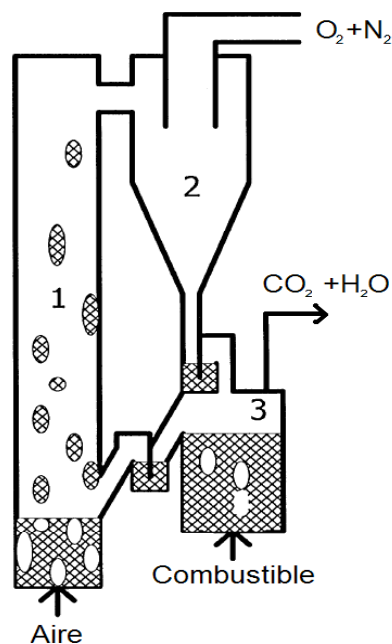


Figura 1.21. Esquema de un sistema fluidizado circulante (CFB) aplicado al CLC. (1) Riser, (2) ciclón, (3) lecho fluidizado.

Para que el sistema funcione correctamente es preciso impedir las fugas de gases entre los reactores. Una fuga de combustible desde el reactor de reducción al de oxidación supondría emitir CO_2 a la atmósfera, disminuyendo de este modo el porcentaje de CO_2 captado. Además de estas fugas, también puede darse el caso inverso en el que el aire del

reactor de oxidación se introduce en el reactor de reducción. Este tipo de fuga provocaría directamente un aumento en los costes de compresión y transporte del CO_2 ya que el nitrógeno no se separaría por condensación. Una gran cantidad de N_2 en la corriente de salida del reactor de reducción también podría ocasionar problemas técnicos en el transporte ya que las características físicas serían muy diferentes a las de una corriente de CO_2 pura. En las secciones 1.5.4 y 4.1 se muestran con mayor detalle los diseños propuestos en la literatura científica y las características de la planta construida en este trabajo para hacer circular el sólido entre los reactores y evitar fugas de gases entre reactores.

1.5.2 Transportadores sólidos de oxígeno

El concepto de combustión con transportadores sólidos de oxígeno es muy sencillo y la tecnología de lechos fluidizados circulantes (CFB) está bastante desarrollada, sin embargo, existe un factor clave: el transportador sólido de oxígeno. El transportador de oxígeno tiene que cumplir unos requisitos sin los cuales el sistema no es operativo. Estas características son principalmente las siguientes:

1. reactividad elevada y mantenida a través de los ciclos, tanto en la reacción de reducción como en la de oxidación, para reducir la cantidad de sólido necesario en los reactores y su tamaño,
2. resistencia a la atrición para evitar la pérdida de sólido por elutriación,
3. combustión completa a CO_2 y H_2O para obtener la máxima cantidad de energía,
4. resistencia a la deposición de carbono,
5. no presentar problemas de defluidización o aglomeración,
6. elevada capacidad de transporte de oxígeno, para reducir la cantidad de sólido circulante.

También es importante que el sólido sea seguro medioambientalmente, fácil de preparar y abundante para reducir su coste. Entre los primeros óxidos metálicos propuestos se encuentran los óxidos de hierro, cobre, cobalto, níquel, cobre y manganeso pero antes de

estudiar si un óxido metálico en concreto posee las características enumeradas anteriormente es preciso comprobar si las reacciones redox son posibles termodinámicamente.

La reacción de oxidación se encuentra favorecida para las especies metálicas, sin embargo, la termodinámica no permite en toda su extensión la reducción de algunos óxidos. En la Figura 1.22 (Mattisson y col.²⁴) se muestra el logaritmo de la constante de equilibrio para la Reacción 1.15 con diferentes parejas de especie oxidada/reducida y temperaturas (600-1200°C). Para estos cálculos se tomó metano como combustible.

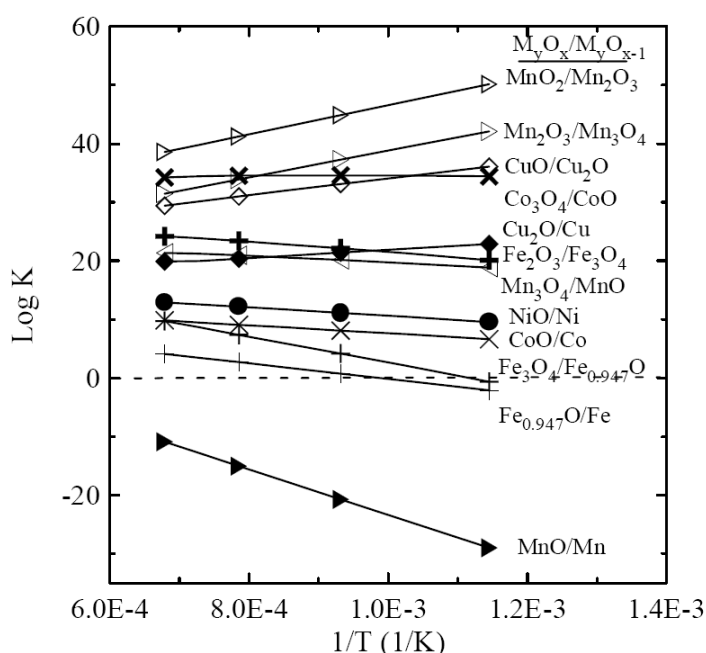


Figura 1.22. Logaritmo de la constante de equilibrio para la Reacción 1.15 y diferentes óxidos.

En esta figura se observa que la mayoría de las parejas poseen unos valores de K muy elevados, es decir, la Reacción 1.15 se encuentra muy desplazada hacia la derecha, a excepción de las parejas MnO/Mn, FeO_{0.947}/Fe y Fe₃O₄/FeO que poseen unos valores insuficientes para el proceso. Por otra parte, las especies MnO₂, Mn₂O₃ y Co₃O₄ no se consideran apropiadas por descomponerse a 460, 820 y 890°C respectivamente.

En la Figura 1.23 (Mattisson y col.²⁴) se muestran estos mismos resultados desde la perspectiva de la conversión de CH₄ a CO₂ definida por la Ecuación 1.1. Se observa que, además de las parejas desechadas anteriormente, el óxido de cobalto (II) tampoco produce

una conversión de CH_4 a CO_2 suficiente. Nótese además que el óxido de níquel, aunque produce conversiones próximas a la unidad, tampoco alcanza a convertir completamente el CH_4 a CO_2 , es decir se encuentra limitado termodinámicamente, disminuyendo la conversión con la temperatura.

$$\text{conversión de } \text{CH}_4 \text{ a } \text{CO}_2 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{(P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}})}$$

Ecuación 1.1

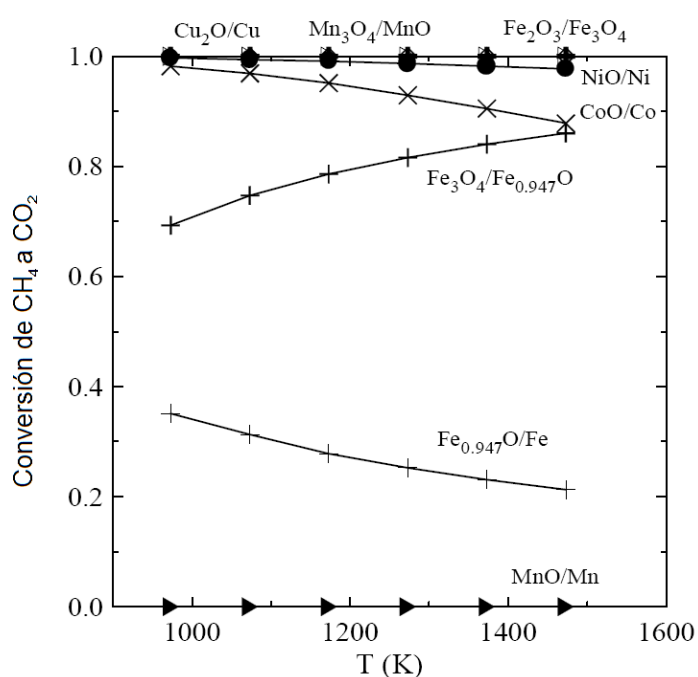


Figura 1.23. Conversión de CH_4 a CO_2 frente a la temperatura para diferentes sistemas de óxidos metálicos

Entonces, quedan como posibles transportadores de oxígeno las siguientes parejas: $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, NiO/Ni y CuO/Cu . No obstante, aun existen más características de los transportadores de oxígeno que deben tenerse en cuenta para el diseño de una planta CLC: la capacidad de transporte de oxígeno del sólido y las entalpías de reacción.

Capacidad de transporte de oxígeno

La capacidad de transporte de oxígeno es un parámetro importante del transportador de oxígeno. Se define la capacidad de transporte de oxígeno, R_o , como la masa de oxígeno que transfiere el transportador por unidad de masa, tal como se muestra en la Ecuación 1.2. En la Tabla 1.4 se muestran las capacidades de transporte de algunos sistemas de óxidos metálicos.

$$R_o = \frac{\text{masa de oxígeno transferible}}{\text{masa de transportador}} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Tabla 1.4 Capacidad de transporte de oxígeno de algunos sistemas redox de óxidos metálicos

Sistema redox	R_o (%)
Mn_3O_4/MnO	7.0
Fe_2O_3/Fe_3O_4	6.7
NiO/Ni	2.1
CuO/Cu	20.1

Como puede observarse, las capacidades de los óxidos de níquel y cobre son ~3 veces superiores a las de Mn_3O_4 y Fe_2O_3 , es decir, teniendo en cuenta únicamente el balance de materia, para transportar la misma cantidad de oxígeno o quemar la misma cantidad de combustible, se necesita un caudal de sólido tres veces menor si se utiliza óxido de níquel o cobre, lo cual supone un ahorro importante en los costes de operación.

No obstante, los óxidos metálicos se aglomeran y sinterizan al ser sometidos a ciclos de oxidación-reducción, perdiendo su reactividad y resultado inservibles como transportadores de oxígeno^{25,38}. Con el fin de evitar esto, los transportadores de oxígeno se preparan a partir de una fase activa (óxido metálico) encargada de transportar el oxígeno, y una fase inerte que opera a modo de soporte, aportando resistencia física y superficie en la que distribuir la fase reactiva. Debido a que la fase inerte no transfiere oxígeno la capacidad de transporte de oxígeno disminuye de forma directamente proporcional a la fracción másica de fase inerte, Ecuación 1.3. En la Tabla 1.5 se muestran los valores de R_o para transportadores de oxígeno formados por varios óxidos metálicos en varias proporciones con un sólido inerte.

$$R_o = \frac{(m_{ox} - m_{red})}{m_{ox}} * (\% \text{ fase inerte})$$

Ecuación 1.3

Tabla 1.5 Capacidad de transporte de oxígeno de diversos sistemas redox con diferentes contenidos en fase inerte

R _o (%)	% fase inerte				
	0	20	40	60	80
Mn ₃ O ₄ /MnO	7	5.6	4.2	2.8	1.4
Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	6.7	5.4	4.0	2.7	1.3
NiO/Ni	21.4	17.1	12.8	8.6	4.3
CuO/Cu	20.1	16.1	12.1	8.0	4.0

Estas capacidades de transporte de oxígeno describen mejor los transportadores de oxígeno en los que se está trabajando en la actualidad.

Entalpías de reacción

Otro de los aspectos en los que el transportador de oxígeno influye de forma decisiva en el proceso es a través de la energía liberada en cada uno de los reactores, es decir, las entalpías de reacción. Como se ha dicho anteriormente, la energía total entre ambos reactores coincide con la combustión directa pero el reparto entre reactores es función del tipo de transportador de oxígeno. En la Tabla 1.6 se muestran las entalpías estándar de reducción y oxidación. Para poder comparar mejor las entalpías se muestran también por mol de metano, para que todos los sistemas intercambien la misma cantidad de oxígeno.

Tabla 1.6. Entalpías estándar de reducción y oxidación

Sistema	ΔH°_{red} (kJ/mol Me _x O _y)	ΔH°_{ox} (kJ/mol Me _x O _{y-1})	ΔH°_{red} (kJ/mol CH ₄)	ΔH°_{rox} (kJ/mol CH ₄)
Mn ₃ O ₄ /MnO	32.2	-77.4	128.6	-928.6
Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	12	-118	144	-944
NiO/Ni	38.8	-238.8	155.2	-955.2
CuO/Cu	-44.8	-155.2	-179.1	-620.9

Se observa que todas las reacciones de oxidación del transportador de oxígeno son exotérmicas, sin embargo, las reacciones de reducción son endotérmicas a excepción de la reducción del CuO. El calor liberado o absorbido en cada uno de los reactores (unidades kJ/mol CH₄) son muy similares entre unos transportadores y otros, obviando el caso del cobre en el que ambas reacciones son exotérmicas. Para el diseño de la planta es necesario tener en cuenta los valores de las entalpías ya que reacciones muy exotérmicas pueden elevar la temperatura del reactor por encima del valor deseado o producir puntos calientes, con el consiguiente peligro para la integridad del sólido y del sistema.

Por otra parte, las reacciones de reducción endotérmicas requieren un aporte continuo de energía ya que si no, disminuiría de inmediato la temperatura y con ella la velocidad de reacción hasta detenerse el proceso. La forma más directa y menos costosa de suministrar calor al reactor de reducción es por medio del calor sensible del sólido proveniente del reactor de oxidación. Al operar de este modo, la temperatura del reactor de oxidación debe ser superior a la del reactor de reducción, estableciendo el balance de calor en el reactor de reducción un caudal mínimo de sólido entre los reactores en función de la temperatura en cada uno de ellos. Este caudal es función de la entalpía de reducción del sólido en concreto, de ahí la influencia de la naturaleza del transportador de oxígeno. Es importante destacar que en el caso del cobre, ya que la reacción es exotérmica y las pérdidas de calor no son tan elevadas, no existe ninguna restricción debida al balance de calor.

El sistema CLC únicamente sustituye la caldera de combustión en un proceso energético y por tanto puede integrarse dentro de cualquier tecnología (ciclos combinados o generación convencional de vapor). Sin embargo, para incorporar el sistema CLC a la producción de energía debe tenerse en cuenta la naturaleza del transportador de oxígeno y las entalpías de reacción, ya que pueden existir algunas restricciones. En primer lugar debe comprobarse si el transportador de oxígeno seleccionado soporta las temperaturas que se exigen a los gases de salida del sistema para ser aprovechados en las unidades posteriores. En segundo lugar debe estudiarse si es posible alcanzar dichas temperaturas en el reactor de oxidación, y esto es función de las entalpías de reacción.

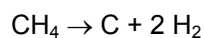
1.5.3 Reacciones laterales

En los apartados anteriores se ha explicado el sistema CLC como la división de la combustión de un gas en dos reacciones: una reducción y una oxidación de un transportador de oxígeno. Sin embargo, y como es frecuente en cualquier proceso químico, son varias las reacciones adicionales que pueden suceder, algunas de ellas negativas para el proceso.

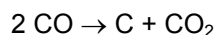
En el reactor de oxidación, donde se regenera el transportador de oxígeno, puede generarse NO_x y CO_2 . Los óxidos de nitrógeno pueden aparecer porque se trata de un proceso a alta temperatura y con aire, aunque las temperaturas en ningún caso son tan elevadas como las presentes en las turbinas de gas. Sin embargo, Ryu³⁷ e Ishida³⁸ no detectaron NO_x en sus estudios y justificaron este hecho a que el proceso de oxidación del transportador de oxígeno es un proceso sin llama. De cualquier modo, el proceso CLC se encuentra todavía en una fase inicial y no se conoce la magnitud de las posibles emisiones.

El dióxido de carbono sólo se forma en el reactor de oxidación si accede algún combustible carbonoso (gas o sólido) a éste. Esto puede suceder bien porque una fracción de combustible del reactor de reducción escape hacia el reactor de oxidación o bien porque el combustible se haya descompuesto formando un sólido carbonoso y haya sido transportado con el sólido hasta el reactor de oxidación. Ambas posibilidades son perniciosas para el proceso. La fuga de combustible gaseoso disminuye la cantidad de CO_2 capturado, además de representar un peligro en función de la cantidad de combustible que fugue, y en el caso del transporte de sólido carbonoso entre reactores, la combustión de éste depositado sobre el transportador de oxígeno, además de emisiones de CO_2 a la atmósfera, puede producir unas temperaturas muy elevadas en el transportador, deteriorando sus propiedades físicas y químicas.

En el reactor de reducción pueden darse un mayor número de reacciones laterales: descomposición del combustible en compuestos más ligeros, reformado del combustible con CO_2 y/o H_2O , reacción de intercambio (water gas-shift) y deposición de carbono (Reacciones 1.17 y 1.18). Afortunadamente no todas estas reacciones son perjudiciales para el proceso, incluso algunas podrían favorecerlo si las nuevas especies formadas reaccionan más rápido con el transportador de oxígeno, no obstante, todas ellas deben considerarse, por ejemplo, para el cálculo del caudal volumétrico y régimen hidrodinámico del lecho, propiedades de los humos o para calcular los caudales de recirculación necesarios.



Reacción 1.17



Reacción 1.18

La reacción más perjudicial y que debe ser evitada es la descomposición del combustible en carbono porque se pierde energía, se emite CO_2 si el carbono llega al reactor de oxidación, y lo peor, puede estropear el transportador de oxígeno o inhibir su actividad. En un principio las reacciones de deposición de carbono (Reacciones 1.17 y 1.18) son lentas pero pueden ser catalizadas en presencia de hierro o níquel²⁶, lo que también es importante para considerar un transportador u otro.

1.5.4 Antecedentes CLC

Inicialmente, el sistema CLC se planteó como un método para mejorar la eficacia de los procesos de combustión^{27, 28}. El fundamento consistía en suministrar calor a baja temperatura al reactor de reducción (reacción endotérmica), aumentando de este modo la cantidad de calor producida el reactor de oxidación (reacción exotérmica) a mayor temperatura. Los cálculos termodinámicos realizados con CH_4 como combustible y óxidos de níquel, cobre y cadmio (este último no recomendado por su toxicidad) como transportadores de oxígeno indicaban que podía aumentarse la eficacia del proceso con este método.

Posteriormente a estos estudios iniciales de análisis de exergía se han realizado algunos otros más con mayor detalle. Anheden y col.²⁹ analizaron mediante simulaciones varios sistemas de turbinas utilizando como combustible y transportadores de oxígeno CH_4/NiO , $(\text{CO}+\text{H}_2)/\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $(\text{CO}+\text{H}_2)/\text{NiO}$. Sus resultados indican que el proceso convencional simulado con turbina de gas y el de combustión con transportadores tienen eficacias energéticas similares, o incluso el sistema CLC algo mayor. No obstante, al considerarse la captura del CO_2 , el CLC resulta el proceso más interesante sin lugar a duda.

También Wolf³⁰ calculó una eficacia térmica de hasta un 52-53% en una planta de CLC de ciclo combinado operando a 1200°C en el reactor de aire y 13 bares, lo cual representa una eficacia energética un 5% más elevada que para un proceso de ciclo combinado convencional con captura de CO_2 . Más tarde, Wolf y col.³¹ ampliaron el análisis de la eficacia energética del

sistema CLC comparando las eficacias energéticas obtenidas con óxido de níquel y óxido de hierro como transportadores de oxígeno en una simulación de combustión de gas natural de ciclo combinado (NGCC) con CLC acoplado.

Además de estas estimaciones, evaluaciones económicas realizadas por Kerr³² y por el IPCC⁷ señalaron a la tecnología CLC entre las mejores opciones para reducir el coste de la captura de CO₂.

Una vez evaluada termodinámicamente la viabilidad y mejora de la eficacia del proceso, se comenzó la búsqueda y desarrollo de transportadores de oxígeno apropiados con los que llevar a la práctica este proceso. Las características principales exigidas a estos transportadores son (1) reactividad elevada y mantenida con los ciclos, tanto para la oxidación como para la reducción, para reducir la cantidad de sólido necesario en cada reactor, (2) resistencia física a la atrición para reducir la cantidad de sólido perdido por elutriación, (3) capacidad para convertir completamente el combustible a CO₂ y H₂O, (4) resistencia a la deposición de carbono, (5) no presentar problemas de fluidización y (6) elevada capacidad de transporte de oxígeno para reducir la cantidad de sólido en circulación

Se han propuesto muchos tipos de transportadores de oxígeno como posibles candidatos para el sistema CLC, pero en general se componen de una fase activa a partir de un óxido metálico encargada de transportar el oxígeno, y una fase inerte que opera a modo de soporte, aportando resistencia física y superficie en la que distribuir la fase reactiva. Como fases activas se han propuesto óxidos de níquel, hierro, manganeso, cobalto y cobre, y como fases inertes ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, sepiolita^j, caolín^k y diversos aluminatos. Las proporciones entre fase activa e inerte, el método de preparación y las condiciones y combustible utilizados para estudiar las propiedades del transportador de oxígeno en concreto, dan lugar a un gran número de combinaciones. En el Capítulo 2 se detallan los principales estudios dedicados al desarrollo de transportadores sólidos de oxígeno que se pueden encontrar en la literatura científica.

El siguiente paso en la evolución del sistema CLC, después de la evaluación teórica y el desarrollo inicial de transportadores sólidos de oxígeno ha sido el diseño de los reactores en los que llevar a cabo el proceso. Lyngfelt y col.³³ fueron los primeros en proponer un diseño

^j Sepiolita: silicato de magnesio hidratado de fórmula ideal: Mg₄ Si₆ O₁₅ (OH)₂ 6H₂O

^k Caolín: Al₂(Si₂O₄)(OH)₄

para el sistema CLC. Este sistema se componía de dos lechos fluidizados interconectados entre sí, ya que son una forma práctica de poner en contacto los reactivos, sólido y gas, además de facilitar el suministro y extracción en continuo del sólido de los reactores. El reactor de aire era un riser con una velocidad del gas elevada, en contraposición al reactor de reducción, un lecho fluidizado burbujeante con una velocidad de paso del gas reducida. Estas diferencias en las velocidades se deben a que la velocidad de reducción del sólido es menor. Las estimaciones del inventario de sólido en cada uno de los reactores y el sólido circulante entre los reactores, calculadas a partir de las reactividades de óxidos de hierro y níquel, se encontraban en unos rangos aceptables para llevar al sistema a la realidad.

E. Johansson y col.³⁴ diseñaron y construyeron un reactor a escala de laboratorio con dos lechos internos fluidizados separados por una pared y unidos por medio de un orificio y una capacidad de 300W en el que se estudió la idoneidad del transportador de oxígeno, NiO/MgAl₂O₄, la circulación de sólidos y la mezcla de gases entre las dos lechos del reactor. El combustible utilizado fue metano y la conversión conseguida fue elevada, aunque siempre quedaba 0.5-3%vol de CO a la salida del reactor, debido a las limitaciones termodinámicas del níquel.

Kronberger y col.^{35, 36} diseñaron y construyeron una planta en frío similar a una de 10kW de potencia térmica en la que estudió la circulación de sólidos, mezcla de gases entre ambos reactores, distribución de tiempos de residencia del sólido y varias configuraciones del sistema para facilitar la circulación de sólidos entre los reactores. Los caudales de circulación de sólidos y los niveles de fugas de gases entre los reactores reafirmaron la viabilidad del proceso CLC.

Ryu³⁷ operó durante 3.5 horas una planta de 50kW_t con metano como combustible y NiO/bentonita. El tipo de reactores y la circulación del sólido entre ellos no se detalla pero obtuvo una elevada conversión de CH₄ y alta selectividad a CO₂ sin deposición de carbono ni producción de H₂, aunque el transportador utilizado presentaba una atrición elevada (4.4%/h) que no permitió operar la planta durante un período de tiempo mayor. Tampoco detectó NO_x ya que se trata de un proceso de combustión sin llama, este resultado coincide con el trabajo de Ishida³⁸.

Lyngfelt y col.^{39, 40} diseñaron, construyeron y experimentaron con un prototipo de planta CLC de 10kW, en la que utilizaron como combustible gas natural y como transportador de

oxígeno NiO/Al₂O₃, con el fin de demostrar la viabilidad del proceso CLC. La combustión se prolongó durante 100h y se consiguieron elevadas conversiones del combustible, aunque siempre quedaba una fracción de CO e H₂ sin consumir debido a las limitaciones termodinámicas del níquel. El transportador de oxígeno presentó muy buena resistencia mecánica y la atrición fue muy baja, además no se observó disminución alguna en la reactividad de las partículas con el transcurso de los ciclos. Tampoco hubo problemas ocasionados por mezclas de gases entre los reactores.

Por último, la empresa Alstom ha elaborado un diseño conceptual⁴¹ para una caldera CLC a gran escala (200MWth, para la refinería Grangemouth) utilizando lechos fluidizados circulantes (CFB) con cambiadores de calor en la parte superior del riser. Según sus estimaciones no existen problemas importantes para llevar su proyecto a la práctica excepto la incertidumbre de la durabilidad del transportador sólido de oxígeno.

1.6 Plan de trabajo y objetivos propuestos

El objetivo global de este trabajo consiste en demostrar la viabilidad del proceso CLC utilizando transportadores sólidos de oxígeno de base cobre y conocer los fundamentos del proceso para su optimización. Como fase activa para el transportador de oxígeno se ha seleccionado óxido de cobre porque presenta varias ventajas:

- la reacción de oxidación del CH₄ con CuO no se encuentra limitada termodinámicamente, a diferencia del caso con NiO, permitiendo la combustión completa a CO₂ y H₂O.
- Su capacidad de transporte de oxígeno es elevada, siendo sólo es superada por la del NiO.
- Es más barato que el NiO y con menores problemas para el medio ambiente y las personas.
- La reacción de oxidación del CH₄ es exotérmica, lo que confiere una mayor flexibilidad operativa y sencillez al sistema ya que no existen restricciones por el balance de calor.
- El óxido de cobre no cataliza reacciones de descomposición del metano en carbono.

Para conseguir los objetivos anteriores, en primer lugar se ha sintetizado un transportador de oxígeno apropiado para el sistema. El capítulo 2 se dedica al desarrollo, selección y caracterización de este transportador. Para seleccionar el transportador más apropiado entre los candidatos preparados se hicieron experimentos multiciclo en termobalanza y en lecho fluidizado discontinuo. Estos experimentos permitieron medir las reactividades, distribuciones de productos, resistencia a la atrición, mantenimiento de la reactividad y capacidad de fluidización de los diferentes transportadores de oxígeno. Las propiedades estudiadas han sido la superficie activa por quimisorción de H_2 , la estructura cristalina mediante análisis XRD, la distribución de poros por porosimetría de mercurio y las especies reactivas mediante reducciones a temperatura programada (TPR).

En el capítulo 3 se estudia la cinética de las reacciones de oxidación y reducción del transportador sólido de oxígeno con oxígeno y metano, el modelo de reacción elegido y los experimentos realizados en termobalanza para el cálculo de los parámetros correspondientes al modelo cinético.

En el capítulo 4 se describe la planta CLC de 10kW diseñada y construida en el Instituto de Carboquímica (CSIC) con la que se ha demostrado el proceso CLC con el transportador de oxígeno seleccionado. También en este capítulo se muestra la influencia de las principales variables de operación (el diámetro de partícula, la velocidad de alimentación del combustible, la temperatura del reactor de reducción y la relación CuO/CH_4) sobre la conversión del metano. La experimentación en esta planta durante ~200 horas ha servido también para evaluar la resistencia a la atrición del transportador de oxígeno en unas condiciones más próximas a las de una planta industrial, demostrándose la validez del proceso y transportador desarrollados

Para finalizar, en el capítulo 5 se presenta un resumen del trabajo realizado y las principales conclusiones obtenidas.

Capítulo 2

Preparación, caracterización y selección de transportadores de oxígeno de base cobre

- 2.1. Introducción
- 2.2. Antecedentes
- 2.3. Preparación
 - 2.3.1. Soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
 - 2.3.2. Vía húmeda
 - 2.3.3. Vía seca
- 2.4. Caracterización
 - 2.4.1. Reactividad por termogravimetría
 - 2.4.1.1. Instalación
 - 2.4.1.2. Procedimiento
 - 2.4.1.3. Tratamiento de datos
 - 2.4.1.4. Análisis de reactividad
 - 2.4.2. Comportamiento en lecho fluidizado discontinuo
 - 2.4.2.1. Instalación de lecho fluidizado discontinuo
 - 2.4.2.2. Distribución de productos en lecho fluidizado discontinuo
 - 2.4.2.3. Aglomeración
 - 2.4.2.4.1. Análisis por difracción de rayos X (XRD)
 - 2.4.2.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)
 - 2.4.2.4.3. Distribución de tamaño de poros
 - 2.4.2.4.4. Reducciones a temperatura programada (TPR)
 - 2.4.2.4. Atrición
 - 2.4.2.5. Variación de la reactividad con el número de ciclos
- 2.5. Selección de transportador de oxígeno para la planta

2.1 Introducción

El transportador de oxígeno es la pieza clave del sistema de combustión indirecta, de tal forma que sin un transportador sólido apropiado el sistema no resulta operativo. En general, los transportadores de oxígeno son combinaciones de óxidos metálicos (de cobre, níquel, manganeso, hierro o cobalto) con alguna especie inerte que actúa como matriz porosa, mejorando la reactividad de la fase activa y la resistencia mecánica del transportador. El transportador debe cumplir una serie de características que deben mantenerse con el transcurso de muchas reacciones de reducción y oxidación. Estas características son:

1. reactividad elevada y mantenida a través de los ciclos, tanto en la reacción de reducción como en la de oxidación, para reducir la cantidad de sólido necesario en los reactores y su tamaño,
2. resistencia a la atrición para evitar la pérdida de sólido por elutriación,
3. combustión completa a CO_2 y H_2O para obtener la máxima cantidad de energía,
4. resistencia a la deposición de carbono,
5. no presentar problemas de fluidización o aglomeración,
6. elevada capacidad de transporte de oxígeno, para reducir la cantidad de sólido circulante.

También es importante que el sólido sea seguro medioambientalmente, fácil de preparar y abundante para reducir su coste.

En este capítulo se estudiará la preparación y caracterización de transportadores sólidos de oxígeno de base cobre con el objetivo de desarrollar un transportador adecuado para demostrar la tecnología de combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion, CLC) en una planta piloto.

2.2 Antecedentes

En los últimos años se ha abordado el desarrollo del proceso de combustión indirecta (CLC) y de transportadores sólidos de oxígeno para el mismo. Mattisson y Lyngfelt²⁴ analizaron la viabilidad termodinámica de los óxidos metálicos de Fe, Ni, Cu, Co y Mn como

transportadores de oxígeno en el sistema CLC. Todos los óxidos metálicos que estudiaron, a excepción del Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ y MnO , tenían una alta afinidad termodinámica por la reacción con el CH_4 . El NiO no permitía la conversión completa a CO_2 y H_2O por razones termodinámicas y dejaba una pequeña cantidad de CO e H_2 sin oxidar. Además, los óxidos MnO_2 , Mn_2O_3 y Co_3O_4 se descomponían a temperaturas inferiores a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y el CuO a $1030\text{ }^\circ\text{C}$ en aire, por lo que fueron desestimados para procesos a elevadas temperaturas. Los óxidos Fe_3O_4 y $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ se excluyeron por su reducida conversión de CH_4 a CO_2 y H_2O , dejando como posibles candidatos las parejas $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, NiO/Ni , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ y CoO/Co para un sistema CLC.

Una vez comprobada la idoneidad termodinámica del Fe_2O_3 como transportador de oxígeno, Mattisson y col.⁴² estudiaron la reactividad de la hematita (Fe_2O_3) en un reactor de lecho fijo de entre 1 y 90 gr. Con estos experimentos pusieron de manifiesto la relación existente entre la velocidad de reacción, la conversión del transportador sólido, la distribución de productos, la cantidad de sólido necesaria en cada reactor, el caudal de sólido circulante y la cantidad de aire añadido, respectivamente. Las conversiones del sólido encontradas variaban entre 2 y 25%, alcanzándose conversiones de CH_4 entre el 10 y 99%. Además encontraron velocidades de reacción entre 1 y 8%/min que consideraron suficientes para una planta de CLC.

Posteriormente, Mattisson y col.⁴³ ampliaron sus estudios de reactividad a óxidos de Cu , Co , Mn , y Ni soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y preparados por impregnación seca. Los experimentos de ciclos red-ox que realizaron en termobalanza entre 750 y $950\text{ }^\circ\text{C}$ indicaron una reactividad elevada de los óxidos de cobre y níquel. En cambio, los transportadores basados en cobalto y manganeso mostraron una conversión limitada, hasta un 30 y 50% respectivamente, debido a la reacción de los óxidos con la alúmina.

Mattisson y col.^{44, 45} también realizaron estudios de reactividad, esta vez en lecho fluidizado con transportadores de oxígeno basados en óxidos de hierro (40-80%wt) con distintos soportes (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 y MgAl_2O_4) preparados mediante granulación por congelación ("freeze granulation"). En estos estudios se encontró que cuanto mayor era la temperatura de sinterización empleada en la preparación del sólido mayor era la resistencia física de las partículas y menor su reactividad y porosidad. Por otra parte, encontraron que la

temperatura de sinterización influía más en la estructura superficial que el contenido de óxido de hierro.

De forma análoga, Mattisson y col.⁴⁶ compararon las reactividades en lecho fluidizado (~10 g de muestra) de otros siete transportadores de oxígeno basados en hierro, níquel, cobre y manganeso, preparados por granulación por congelación y sinterizados a 1300°C. Esta vez, los soportes utilizados fueron alúmina y caolín ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_4)(\text{OH})_4$). Los transportadores de oxígeno basados en níquel y cobre con alúmina mostraron reactividades elevadas, y los de hierro con alúmina también mostraron buenas reactividades aunque presentaron signos de aglomeración. El transportador de cobre (60%wt) con alúmina aglomeraba y el transportador basado en níquel resultó el más prometedor aunque era necesario aumentar su resistencia mecánica para poder utilizarlo.

Con el propósito de mejorar los conocimientos sobre la aglomeración, Cho y col.⁴⁷ investigaron las condiciones de defluidización de distintos transportadores de oxígeno basados en Fe, Ni y Mn, mezclados con Al_2O_3 los dos primeros y con Mg-ZrO₂ el tercero. El transportador basado en hierro aglomeraba únicamente en los ciclos en los que se había formado una fracción importante de wustita ($\text{FeO}_{0.947}$) durante la reducción, relacionando así la aglomeración con los estados de oxidación de las especies activas. De este modo, se ampliaron estudios anteriores⁴⁴ en los que se hacía referencia a la temperatura de calcinación como razón principal para la aglomeración. También recalcaron en este estudio que no se espera llegar a FeO en un sistema CLC, por lo que la probabilidad de aglomeración en estos sistemas no es tan probable como se temía en un principio. Por otra parte, los transportadores de manganeso no se aglomeraron y los de níquel calcinados a 1300-1400 °C tampoco, mientras que los calcinados a 1500 °C presentaron un caso de defluidización en 49 ciclos y los calcinados a 1600 °C se aglomeraron en los primeros ciclos redox.

Ishida y col.⁴⁸ prepararon vía sol-gel varios transportadores de oxígeno basados en NiO sobre ZrO₂ estabilizada con Y₂O₃ (YSZ¹) en los que estudiaron el efecto de la temperatura de reacción, tamaño de partícula y composición del gas reactivo sobre la velocidad de reacción con H₂ en termobalanza. Posteriormente estudiaron la deposición de carbono sobre NiO/YSZ y otros transportadores⁴⁹ (combinaciones de NiO y Fe₂O₃ con YSZ, Al₂O₃ y TiO₂) en función de la temperatura, composición del transportador y del gas reactivo (CO+H₂). Encontraron que la

¹ YSZ = "Ytria Stabilized Zirconia" = ZrO₂ estabilizada con Y₂O₃ (8%wt).

deposición de carbono sobre el transportador NiO/YSZ (60/40) podía impedirse con una relación de $H_2O/CO=1/2$.

Continuando con la mejora de los transportadores de oxígeno frente a la deposición del carbono, Honguang Jin y col.⁵⁰, sintetizaron NiO-CoO/YSZ que inhibía por completo la deposición del carbono a la vez que mantenía una reactividad elevada. Más tarde, sintetizaron un nuevo transportador, NiO/NiAl₂O₄^{51, 52}, con una velocidad de reacción y regenerabilidad superiores al resto de transportadores, además de resistente a la deposición de carbono con una relación $H_2O/CH_4:2/1$. Posteriormente, verificaron la elevada reactividad de NiO/NiAl₂O₄ y CoO-NiO/YSZ⁵³ mediante experimentos en lecho fijo con CH₄ a presión (hasta 9 atm). Por último, observaron que la reactividad con CO+H₂ era todavía más elevada que con CH₄⁵⁴.

Copeland y col.⁵⁵ desarrollaron transportadores de oxígeno combinando óxidos de cobre, hierro y níquel con varias especies inertes en diversas proporciones. Debido a que tuvieron algunos problemas de aglomeración con los transportadores basados en cobre, y no con los basados en hierro y níquel, descartaron al primero como posible candidato para su sistema.

Adánz y col.⁵⁶ prepararon 240 transportadores sólidos de oxígeno diferentes utilizando como fase activa óxidos de cobre, hierro, manganeso ó níquel y como fase inerte Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ ó sepiolita^m en distintas proporciones (MeO/inerte= 40/60, 60/40 y 80/20). El método de preparación utilizado fue una mezcla físico-mecánica de los componentes en estado pulverulento (tamaño de partícula < 10 μm) con 10% de grafito (para producir porosidad a temperatura elevada) y agua para formar una pasta que permitiese su posterior extrusión con una jeringuilla para formar pequeños extruidos. A continuación se secaron en estufa y se calcinaron a la temperatura deseada (950, 1100, 1200 ó 1300 °C). Estudiaron el efecto de la naturaleza química, composición del transportador y temperatura de sinterización sobre la reactividad en termobalanza y la resistencia mecánica de los transportadores. Los mejores resultados los obtuvieron con los transportadores basados en cobre con TiO₂ y SiO₂ calcinados a 950°C, los basados en hierro con Al₂O₃ y ZrO₂, los basados en manganeso con ZrO₂ y los basados en níquel combinados con TiO₂.

^m Sepiolita: silicato de magnesio hidratado de fórmula ideal: Mg₄ Si₆ O₁₅ (OH)₂ 6H₂O

De Diego²⁵ y col. continuaron investigando sobre los transportadores de cobre anteriores preparados mediante mezcla mecánica, y nuevos transportadores basados en Cu preparados por coprecipitación e impregnación sobre SiO₂ y TiO₂. Analizaron la variación de la reactividad y resistencia mecánica en multiciclos de oxidación-reducción en termobalanza con CH₄ y CO+H₂. Observaron que todos los métodos de preparación producían transportadores con reactividades elevadas, las cuales permanecían invariables con el número de ciclos. Sin embargo, también encontraron que la resistencia mecánica de los transportadores preparados por mezcla mecánica o coprecipitación disminuía rápidamente mientras que en los transportadores preparados por impregnación la resistencia mecánica se mantenía constante con el número de ciclos reducción-oxidación.

A modo de ejemplo, en la Figura 2.1 se muestran fotografías de unos pellets del transportador de oxígeno Cu₄₀Si-M, preparado mediante mezcla mecánica, antes y después de 100 ciclos de reacción en termobalanza. Como puede verse las partículas se han deteriorado físicamente y han perdido resistencia mecánica.



Figura 2.1 Partículas de transportador Cu₄₀Si-M antes y después de ciclos redox.
Cu₄₀Si-M: 40%wtCuO con 60%wt SiO₂ preparado por mezcla mecánica.

Asimismo, en la Figura 2.2 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido en las que se aprecia el debilitamiento de la estructura de este mismo transportador con la aparición de grandes grietas. Este mismo fenómeno se observa en la Figura 2.3, correspondiente a un transportador de oxígeno, Cu₄₀Si-C, con un 40% en peso de CuO preparado mediante coprecipitación con SiO₂.

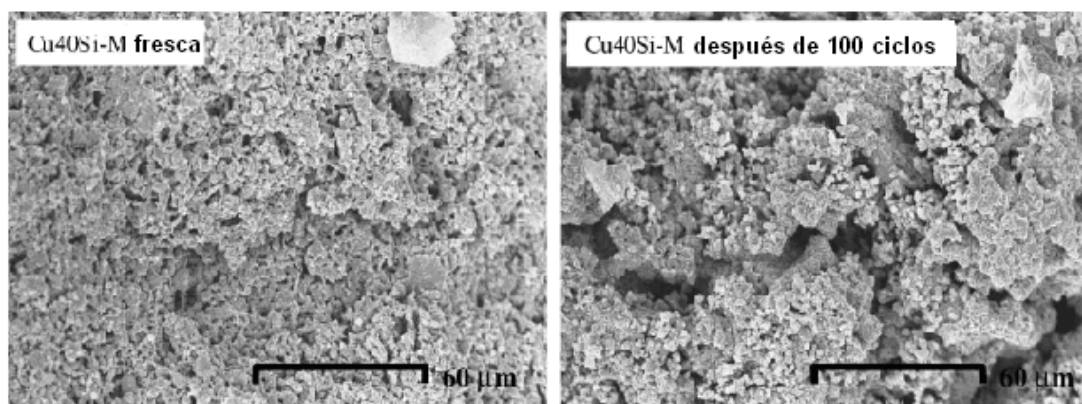


Figura 2.2 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de Cu₄₀Si-M antes y después de 100 ciclos red-ox.

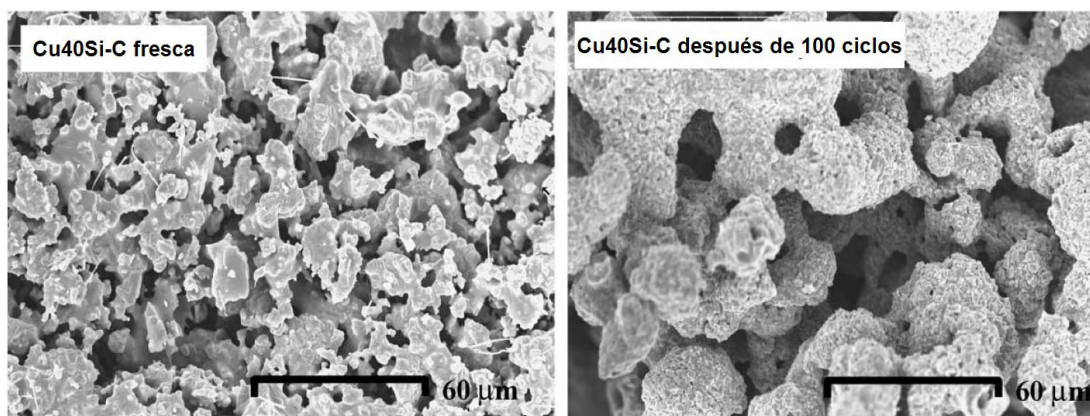


Figura 2.3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de Cu₄₀Si-C antes y después de 100 ciclos redox.

Por el contrario, como se ha comentado anteriormente, en los transportadores preparados por impregnación la resistencia mecánica se mantenía constante con el número de ciclos reducción-oxidación. En las Figura 2.4 y 2.5 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido en las que se aprecia cómo la estructura de estos transportadores apenas se modificaba con los ciclos. Además, tanto en la reducción como en la oxidación se obtuvieron conversiones completas y reactividades elevadas en los experimentos realizados en termobalanza.

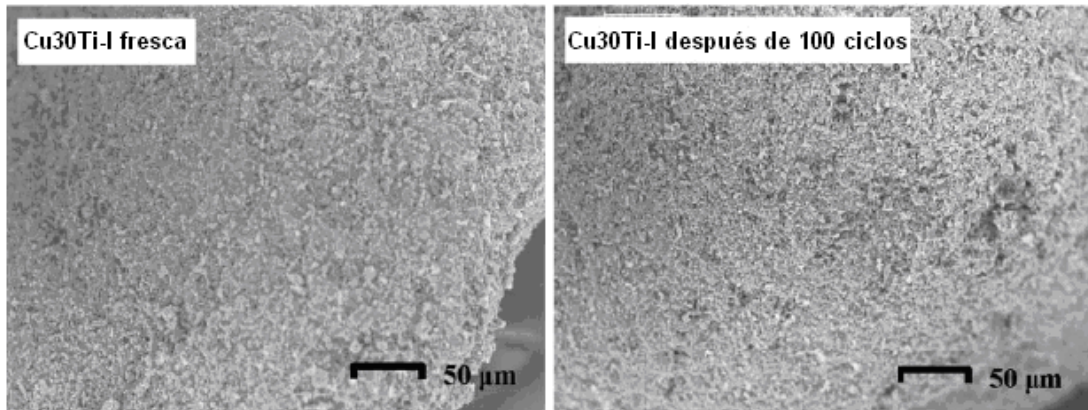


Figura 2.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de Cu30Ti-I antes y después de 100 ciclos red-ox. Cu30Ti-I: óxido de cobre en un 30%wt sobre TiO₂, preparado por impregnación húmeda.

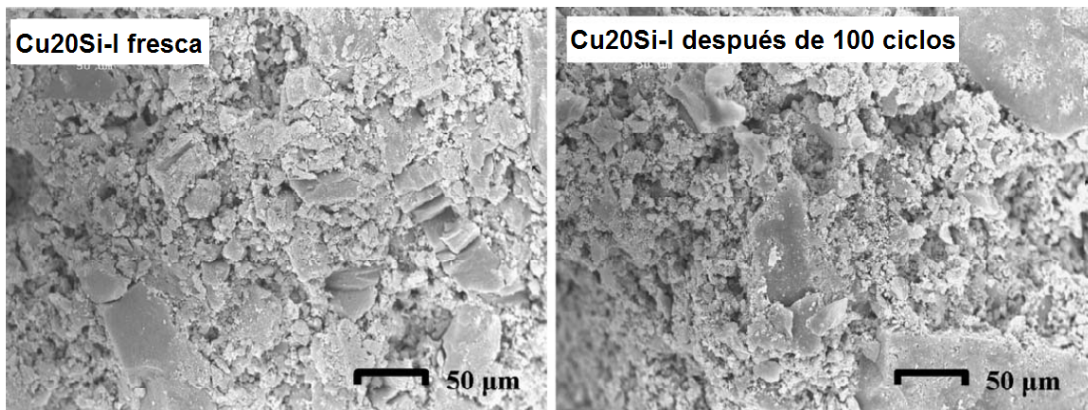


Figura 2.5. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de Cu20Si-I antes y después de 100 ciclos red-ox. Cu20Si-I: óxido de cobre en un 20%wt con TiO₂, preparado por impregnación húmeda.

Después de analizar las investigaciones enumeradas y teniendo en cuenta los buenos resultados encontrados con los transportadores basados en Cu y preparados por impregnación se decidió continuar el estudio de estos transportadores sólidos de oxígeno basados en Cu para tratar de desarrollar un transportador muy reactivo, con baja atrición, alta resistencia mecánica y que no aglomerase en su uso en lechos fluidizados, ya que éste último fenómeno ha sido expuesto por algunos investigadores como la principal causa para el rechazo de los transportadores de oxígeno basados en cobre. Además, la selección del CuO como fase activa tiene otras ventajas adicionales, como son el permitir la combustión completa de CH₄ a CO₂ y H₂O, el bajo coste frente a otros metales, la reducida toxicidad y la elevada capacidad de transporte de oxígeno. En las siguientes secciones se detalla el proceso de mejora seguido y la caracterización de los transportadores desarrollados.

2.3 Preparación

Como se ha comentado, los transportadores sólidos de oxígeno son combinaciones de óxidos metálicos que actúan como fase activa y un inerte que actúa como soporte o matriz porosa, mejorando la reactividad de la fase activa y la resistencia mecánica del transportador. Sin embargo, antes de estudiar los transportadores sólidos como mezclas de dos componentes, se analizó la reactividad del óxido de cobre puro. Con este fin se prepararon extruidos de CuO, de 1-2 mm de diámetro y 4-6 mm de longitud, por mezcla mecánica de CuO y grafito en forma de polvo, en proporción 9/1, con un poco de H₂O para formar una pasta fácilmente extruible con una jeringuilla y consistente al mismo tiempo. Los extruidos se secaron en una estufa a 80°C durante 12 horas y posteriormente se calcinaron a 950°C durante seis horas.

En la Figura 2.6 se muestra la evolución de la conversión con el tiempo para estas partículas de óxido de cobre puro en termobalanza durante siete ciclos redox consecutivos a 800°C. Durante la reducción la composición del gas era 70%CH₄/30%H₂O y aire en la oxidación. La primera reducción tarda ~50 min en producirse completamente y la oxidación se vuelve extremadamente lenta después al alcanzar ~70%. Después de ~100 min en aire la conversión durante la primera oxidación es sólo un ~80%. La segunda reducción es un poco más rápida que la primera, por el contrario, la segunda oxidación es todavía más lenta que la primera, comenzando a disminuir la velocidad antes incluso que en el caso anterior. En los siguientes ciclos, 3-7, se observa que la velocidad de reducción no varía de forma apreciable, pero la oxidación es tan lenta que en ningún caso se supera un ~15% de conversión en ~25 min. Estas reactividades tan bajas, especialmente la de oxidación, impiden utilizar el óxido de cobre puro como transportador de oxígeno y obligan a combinarlo con algún soporte para aumentar la reactividad. Ishida y Jin³⁸ observaron un comportamiento similar en el óxido de níquel puro.

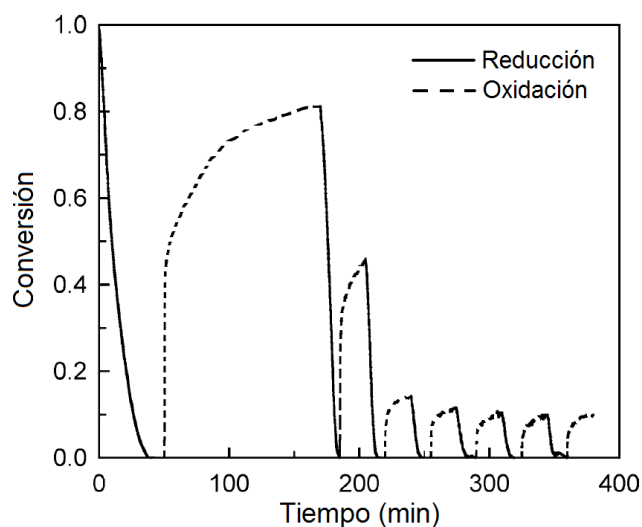


Figura 2.6 Ciclos oxidación-reducción de óxido de cobre puro. Reducción: 70%CH₄. Oxidación: 100%aire. T=800°C.

2.3.1 Soporte γ -Al₂O₃

Con objeto de reducir las dificultades para la preparación de un transportador en las cantidades necesarias en una planta piloto, se consideró como prioritario encontrar un soporte que fuese comercial, con alta resistencia mecánica, y al mismo tiempo que fuera poroso, para conseguir una carga de óxido aceptable y elevada reactividad.

Como soporte se ha utilizado γ -Al₂O₃ Puralox NWA-155 de la empresa Sasol Germany GmbH que posee elevada resistencia a la atrición y un tamaño de partícula adecuado para ser fluidizada y usada en un proceso CLC con dos lechos fluidizados interconectados. Además posee elevada porosidad y superficie específica que la hacen adecuada para ser utilizada como soporte catalítico. Desde el punto de vista de la preparación de transportadores de oxígeno, también resulta muy apropiada ya que permite conseguir contenidos elevados de óxido metálico con pocas impregnaciones, lo cual reduce de forma notable el tiempo de preparación. En la Tabla 2.1 se muestran algunas de las características físicas de esta alúmina y en la Figura 2.7 su XRD que muestra la presencia única de γ -Al₂O₃.

Tabla 2.1. Propiedades físicas del soporte γ -Al₂O₃ (según Sasol)

S _{BET} (3h a 550°C)	145-165 m ² /g
Volumen poro	0.42 cm ³ /g
Porosidad	~56 %
Densidad de partícula	1.3 g/cm ³
Densidad bulk suelta	700-900 g/l
Densidad bulk empaquetada	800-1000 g/l
Granulometría	
+0.4-0.5 mm	7.7 %
+0.32-0.4 mm	37.4 %
+0.2-0.32 mm	40.7 %
+0.1-0.2 mm	9.8 %
d _p <0.1 mm	4.3 %

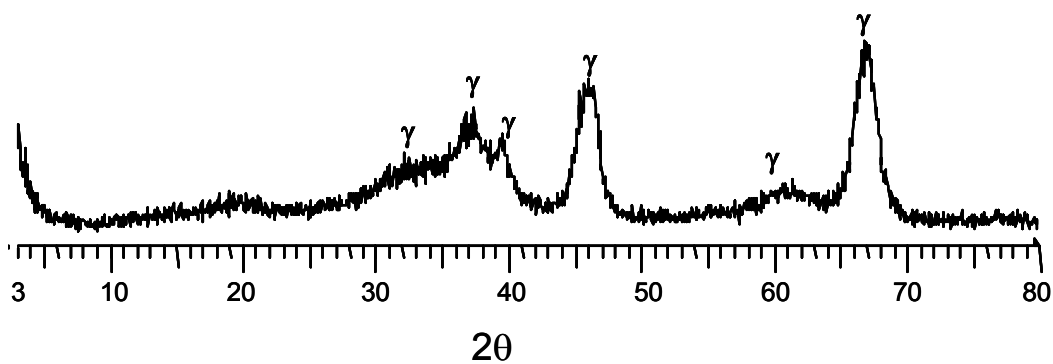


Figura 2.7. XRD de γ -Al₂O₃

2.3.2 Impregnación por vía húmeda

Se prepararon transportadores de base cobre por impregnación seca y húmeda para estudiar su comportamiento y seleccionar el transportador óptimo para ser usado en planta piloto.

En el método de preparación por impregnación por vía húmeda, la impregnación del soporte se realiza con exceso de disolución. En nuestro caso, para preparar el transportador se añadió a las partículas de alúmina una disolución 1.6 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^n$ y se mantuvo en agitación durante 12 horas. Después las partículas se separan de la disolución mediante filtración y se secan a 60°C durante 24h en una estufa, finalmente se calcinan en atmósfera de aire durante 30 minutos a 550°C para descomponer el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en CuO . Repitiendo el proceso una, dos y tres veces, se prepararon tres transportadores de oxígeno con 10%, 17% y 21% en CuO (el contenido de CuO dependía también de las condiciones de la filtración). Al final del proceso, se calcinaban cada una de las muestras a temperaturas entre 550 y 950°C en atmósfera de aire durante una hora.

También se preparó un transportador de oxígeno por impregnación húmeda con una disolución 5.4M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, obteniéndose un contenido máxico de un 23% de CuO .

2.3.3 Impregnación por vía seca

El fundamento de este método de impregnación es añadir un volumen de disolución de nitrato de cobre equivalente al volumen de poros de la alúmina, $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$. La disolución se añade lentamente a las partículas mientras se mezclan a temperatura ambiente hasta conseguir un aspecto del sólido homogéneo y suelto, no necesitándose ninguna filtración ni secado posterior. A continuación, las muestras se calcinan en atmósfera de aire a 550°C durante 30 minutos para descomponer el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en CuO , y por último, las partículas se someten a una segunda calcinación a 550°C , 850°C ó 950°C durante una hora.

Siguiendo este método se prepararon tres tipos de muestras con distintos contenidos máxicos en $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 10/90 impregnando con una disolución 3.4M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 14/86 con una disolución 5.4 M y 26/74 con la misma disolución y dos impregnaciones.

ⁿ pureza $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > 99.5\%$. Merck

En la Tabla 2.2 se muestran los transportadores preparados por impregnación, tanto por vía húmeda como por vía seca, indicando el número de impregnaciones y la concentración de la disolución utilizada. La nomenclatura de las muestras indica la fase activa (Cu) y el soporte (Al) para el óxido de cobre y alúmina respectivamente, el contenido de fase activa, el tipo de impregnación utilizada, “WI” para impregnación húmeda y “DI” para impregnación seca y la temperatura de calcinación. Así por ejemplo Cu10Al-WI-950 es un transportador con un 10%wt de CuO (el resto es alúmina) preparado por impregnación por vía húmeda sobre Al₂O₃ y calcinado a 950°C.

Tabla 2.2. Transportadores de oxígeno preparados por impregnación, número de impregnaciones y concentración de la disolución utilizada para cada uno.

Transportador	Número de impregnaciones	Concentración disolución (M)
Cu10Al-WI-550	1	1.6
Cu10Al-WI-950	1	1.6
Cu17Al-WI-550	2	1.6
Cu17Al-WI-950	2	1.6
Cu21Al-WI-550	3	1.6
Cu21Al-WI-950	3	1.6
Cu23Al-WI-550	1	5.4
Cu10Al-DI-550	1	3.4
Cu10Al-DI-950	1	3.4
Cu14Al-DI-550	1	5.4
Cu14Al-DI-850	1	5.4
Cu14Al-DI-950	1	5.4
Cu26Al-DI-550	2	5.4
Cu13Al-C ^o	-	-

^o catalizador comercial soportado sobre alúmina (Aldrich Chemical Company, Inc. Cat. N° 417971) con un 13%wt de CuO, utilizado con fines comparativos

2.4 Caracterización

Para seleccionar el transportador de oxígeno más apropiado para una planta piloto de CLC se han caracterizado las muestras preparadas (Tabla 2.2) con experimentos en termobalanza, para el análisis de la reactividad de las partículas, y experimentos en lecho fluidizado, para el estudio de la distribución de productos, velocidades de atrición y análisis de la posible aglomeración del transportador.

2.4.1 Reactividad por termogravimetría

La termogravimetría es una técnica que estudia el transcurso de reacciones sólido/gas mediante la variación de peso que ocurre en el sólido durante su reacción en unas condiciones de temperatura y concentración de gas controladas.

2.4.1.1 Instalación

Los estudios de reactividad, cinética y contenido en óxido de cobre de los transportadores se llevaron a cabo en una instalación experimental cuyo esquema se muestra en la Figura 2.8. La instalación consta principalmente de un sistema de preparación y alimentación de gases, una termobalanza CI Electronics y un sistema de recogida de datos.

El sistema de alimentación de gases consta de varias válvulas y controladores de flujo másico que permiten fijar la composición y caudal de los gases que se introducen en la termobalanza. Para introducir vapor de agua en la corriente de gases alimentada a la termobalanza, los gases atraviesan un borboteador con agua destilada cuya temperatura se establece mediante una resistencia. Al atravesar los gases el borboteador se saturan con la cantidad de agua correspondiente a su presión de vapor a esa temperatura (Tabla 2.3). Previamente se comprobó por gravimetría con silica-gel que los valores experimentales del contenido en H₂O de los gases a la salida del borboteador coincidían con los teóricos. Los conductos desde el borboteador hasta la termobalanza se encuentran rodeados de resistencias eléctricas de acompañamiento para evitar la condensación del vapor de agua.

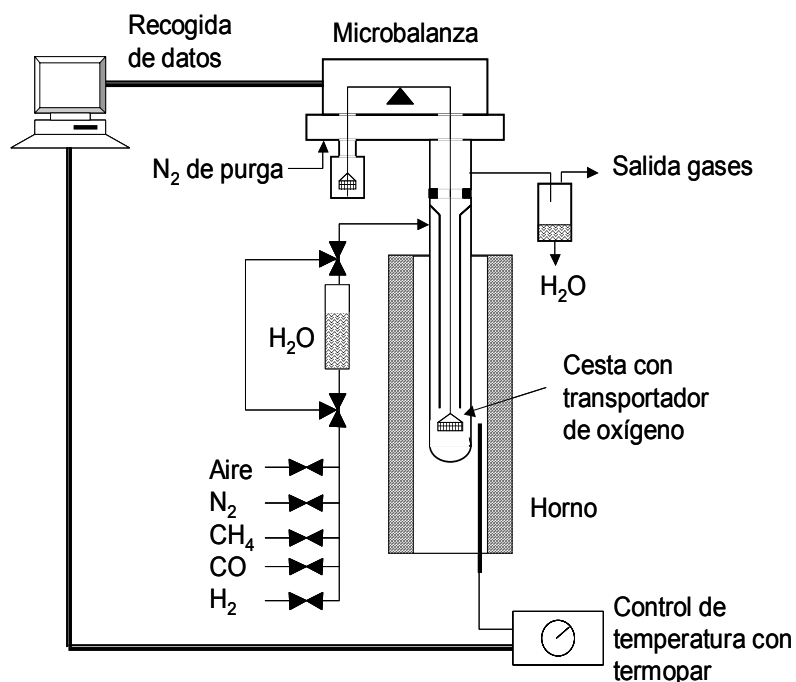


Figura 2.8 Esquema de la termobalanza.

Tabla 2.3. Relación de temperatura en el borbotador con porcentajes de vapor en los gases de salida.

T (°C)	33	46	61	70
% H ₂ O	5	10	20	30

La termobalanza consta fundamentalmente de una microbalanza situada en la parte superior o cabeza, un reactor de cuarzo, un horno eléctrico donde está situado el reactor, y un sistema de medición y control de la temperatura en el interior del horno.

El horno puede operar a temperaturas hasta 1000° C y se calienta por medio de resistencias eléctricas. En su interior se aloja el tubo de cuarzo o reactor, cuyo diámetro interno es de 24 mm. Posee un termopar que está conectado a un módulo de control de temperatura, que permite medir y controlar la velocidad de calentamiento del mismo, y por tanto, de la muestra. La termobalanza está conectada a un ordenador que registra continuamente la temperatura, el peso de la muestra y su variación con el tiempo.

La muestra sólida se coloca en una cestilla suspendida de un brazo de la termobalanza y se sitúa en la parte inferior del tubo de reacción. La cestilla utilizada tiene 8 mm de altura, 14 mm de diámetro y está construida con una malla de platino para prevenir su corrosión y para reducir la resistencia a la transferencia de materia en torno al sólido.

El reactor de cuarzo está formado por dos tubos concéntricos de 10 y 24 mm de diámetro interno. El gas entra por la parte superior y desciende por la sección anular entre estos tubos hasta llegar a la cestilla con la muestra. En este recorrido el gas se calienta hasta alcanzar la temperatura del horno. Una vez el gas llega a la cestilla que contiene el transportador de oxígeno, reacciona y abandona la zona de reacción por el interior del tubo de diámetro más pequeño.

Para evitar que el mecanismo interno de la termobalanza quede expuesto a los gases de reacción y prevenir la corrosión en las partes electrónicas se introduce en la cabeza de la termobalanza una corriente de nitrógeno (9 l_N/h) constantemente para evitar que los gases provenientes de la zona de reacción lleguen a la cabeza. Ambos gases salen juntos hacia el condensador.

2.4.1.2 Procedimiento

En primer lugar se coloca la muestra a analizar en la cestilla, se pesa y se calienta el sistema con ayuda del horno en corriente de aire hasta la temperatura de reacción. Una vez que la temperatura y el peso se estabilizan se inicia el experimento en las condiciones correspondientes.

Los gases de reacción, con el caudal y composición ajustados por medio de los controladores de flujo másico, pasan a través del borboteador o por una desviación según se necesite vapor de agua o no. Una vez dentro de los tubos de cuarzo, los gases recorren un trayecto descendente en el espacio anular entre ambos tubos en el que alcanzan la temperatura de reacción. Al llegar a la cestilla tiene lugar la reacción y los gases salen de la termobalanza ascendiendo por el interior del tubo central de cuarzo. Antes de salir de la estructura de la termobalanza, los gases utilizados en la reacción se mezclan con el nitrógeno proveniente de la cabeza de la termobalanza y finalmente salen hacia el condensador. En el

condensador se retiene parcialmente el agua que arrastran los gases con el fin de que no se obstruyan posteriormente las líneas de salida. Para impedir la mezcla del combustible utilizado en la reacción de reducción con el aire usado en la reacción de oxidación, se inyecta una corriente de nitrógeno durante dos minutos después de cada período de reducción y oxidación para purgar el sistema. Normalmente se realizan varios ciclos reducción-purga-oxidación-purga consecutivos.

La cantidad de muestra utilizada es una solución de compromiso entre varias necesidades. La masa de la muestra debe ser suficientemente grande para que la termobalanza sea capaz de detectar la variación de peso durante las reacciones (sensibilidad significativa ~ 0.05 mg). Por otra parte, en los experimentos para obtener la cinética de reacción, la masa de la muestra tiene que ser lo más pequeña posible para disminuir la resistencia del gas a la difusión interparticular y para asegurar que el sistema se asimila a un reactor diferencial (conversiones del gas $< 10\%$). Además, el caudal total de gas reaccionante introducido al tubo de reacción está limitado con objeto de evitar las oscilaciones que se producen en la pesada al usar caudales grandes, y para que los empujes debidos a los cambios de gases no oculten las variaciones de peso ocasionadas por las reacciones químicas. Para el estudio de la reactividad se han utilizado entre 40 y 100 mg de muestra.

Debido a las características del reactor no se puede conocer con exactitud la velocidad del gas sobre la muestra, pero dicha velocidad será un valor intermedio entre la calculada con la sección anular y la sección del tubo interno del reactor. Teniendo en cuenta los radios de cada una de las secciones (10 y 24 mm de diámetros internos), el caudal total ($25\text{ l}_N/\text{h}$) y la temperatura (800°C como referencia), la velocidad de paso del gas se encuentra entre 6 y 35 cm/s.

2.4.1.3 Tratamiento de datos

Los resultados obtenidos de la termobalanza son los registros de peso de la muestra y temperatura del sistema tomados a intervalos de tiempo (intervalo mínimo: 1 segundo). Estos registros muestran la variación del peso con el tiempo a lo largo de la reacción en estudio, reducción u oxidación de los transportadores sólidos de oxígeno. En la Figura 2.9 se muestra un ejemplo de un termograma tipo.

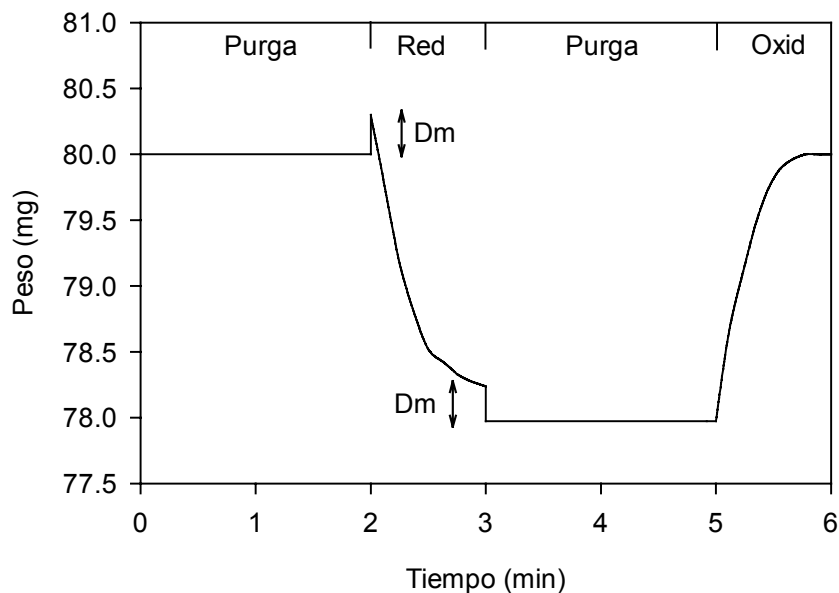


Figura 2.9. Termograma tipo

Suponiendo que las únicas reacciones que se producen durante la reducción son:



y durante la oxidación:



es posible relacionar la conversión del sólido y evolución de la reacción con la variación de peso experimentada a través de las Ecuaciones 2.1 y 2.2.

$$x_{\text{ox}} = (m - m_{\text{red}}) / (m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}) \quad \text{Ecuación 2.1}$$

$$x_{\text{red}} = (m_{\text{ox}} - m) / (m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}) \quad \text{Ecuación 2.2}$$

donde:

- $x_{\text{ox}}, x_{\text{red}}$ = conversión a oxidación y reducción respectivamente
- m_{ox} = masa de muestra totalmente oxidada
- m_{red} = masa de muestra totalmente reducida
- m = masa de muestra en un instante de la reacción

A pesar de la sencillez de estas ecuaciones hay que tener en cuenta algunas cuestiones adicionales a la hora de procesar los datos:

- el empuje que soporta la cestilla es diferente para cada gas debido a la diferencia de densidades y viscosidades, por lo que el peso registrado varía en función del gas en el que se encuentre sumergida la cesta. Esto es especialmente notorio al pasar de reducción a purga y viceversa, ya que las características del aire y del nitrógeno son muy similares. En la Figura 2.10 puede observarse esta diferencia de peso, D_m , al pasar de purga a reducción en un experimento sin muestra (“blanco”).
- El cambio de un gas a otro produce una interrupción momentánea en el flujo de gas que produce una variación brusca en el peso, Figura 2.10.
- Los gases alimentados a la termobalanza no llegan inmediatamente a la muestra ni la concentración de gases en torno a ésta se modifica de forma instantánea sino gradual, lo que produce un retardo en la variación del peso y que la velocidad de reacción inicial sea menor a la esperada.

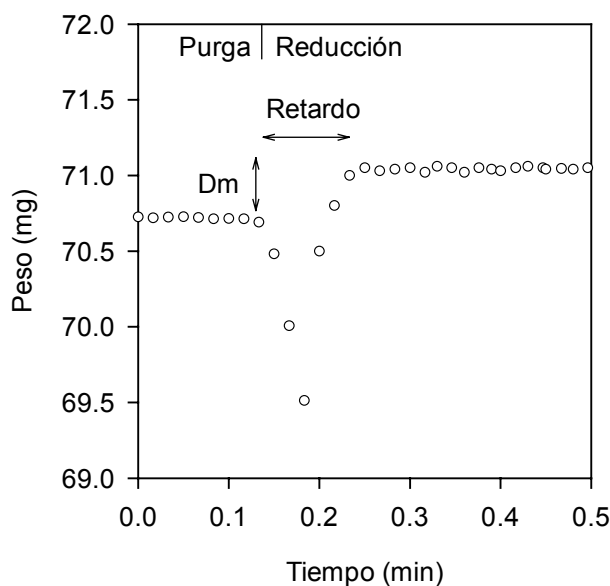


Figura 2.10. Blanco de termobalanza, pasando de purga a reducción

Estos factores obligan a hacer algunas pequeñas correcciones sobre las medidas de peso obtenidas en los primeros instantes de las reacciones (aproximadamente en los primeros 3-4 segundos de reacción), especialmente en aquellos casos en los que las velocidades de reacción son muy rápidas. Estas modificaciones se hacen extrapolando a partir de los puntos

en los que la concentración de gas en torno a la muestra ha alcanzado el valor deseado (~tiempo de retardo) y a partir de la diferencia de empujes, D_m , de tal modo que la variación de peso durante la reducción se corresponda con la variación en el peso durante la oxidación. Nótese que la diferencia de pesada en aire y nitrógeno es nula por lo que la variación de peso obtenida durante la oxidación es muy fiable. Esto también simplifica y reduce la magnitud de las correcciones en la oxidación, ya que únicamente hay que corregir los efectos de una velocidad de reacción menor causada por una concentración de oxígeno inferior a la deseada.

En la Figura 2.11 se muestra un ejemplo del peso registrado al cambiar la alimentación de gas de 100%N₂ a 70%CH₄/30%H₂O a 800°C y las correcciones realizadas.

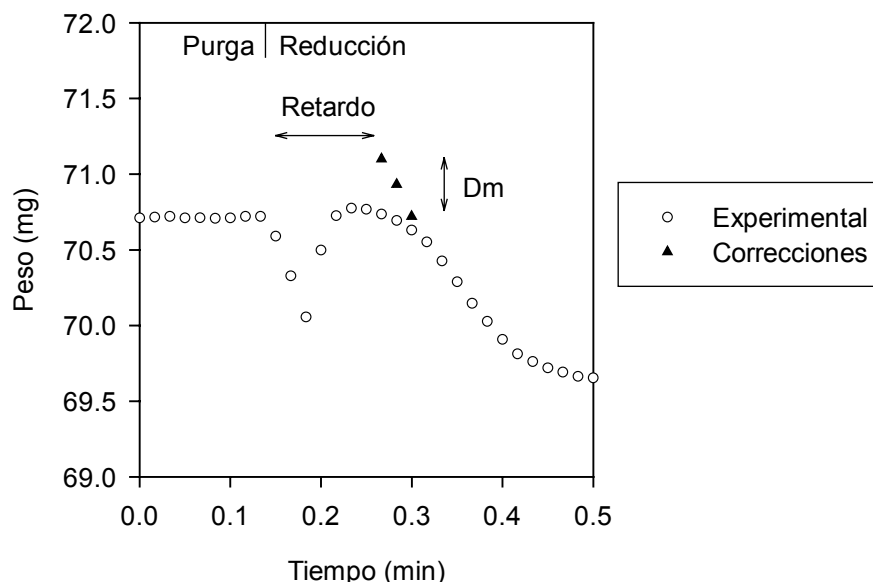


Figura 2.11. Termograma original y correcciones.

Por último, algunas muestras con CuO se descomponen a Cu₂O durante la purga en N₂ a temperaturas superiores a 800°C, por lo que también es necesario tener en cuenta esta pérdida de peso para establecer la conversión de partida. De cualquier modo, una vez conocidos estos detalles, y con las correcciones oportunas los resultados de los experimentos son reproducibles y pueden utilizarse perfectamente para la determinación de cinéticas, estudio de las reactividades y cálculo de los contenidos en óxido de cobre.

2.4.1.4 Análisis de reactividad

Con el fin de reducir la cantidad total de transportador sólido de oxígeno en los reactores de reducción y oxidación, así como el tamaño de los reactores se requiere que el transportador posea una reactividad elevada, tanto en la reducción como en la oxidación. Por ello inicialmente se comprobó la reactividad en termobalanza durante ciclos redox de todas las muestras preparadas.

En la mayoría de las reducciones se utilizó hidrógeno como combustible (40% H_2) para evitar la deposición de carbono aunque también se estudiaron las reactividades con CH_4 , CO y (CO+ H_2). En los experimentos con CH_4 y (CO+ H_2) se añadió H_2O (30%vol) para impedir la deposición de carbono y N_2 para cerrar los balances. En las oxidaciones se utilizó aire. Los caudales totales de gas fueron 25 l_N/h en la reducción y en la oxidación. La concentración de H_2O deseada se obtuvo pasando los gases a través del borboteador con H_2O a la temperatura correspondiente al porcentaje de saturación que se quería alcanzar en la corriente de salida. En estos experimentos cada muestra de transportador fue sometida a 5 ciclos reducción-oxidación, utilizándose los resultados del ciclo 5 para la comparación de resultados. Cabe resaltar que, en general, no se observaron cambios de reactividad entre los ciclos 2 al 5, sin embargo, en algunas muestras la reactividad del primer ciclo fue inferior al resto de los ciclos, es decir, los transportadores se estabilizaron después del primer ciclo.

En las Figuras 2.12 y 2.13 se muestra la reactividad de varios transportadores con hidrógeno y metano respectivamente, preparados mediante una (10%wt CuO), dos (17%wt CuO) y tres (21%wt CuO) impregnaciones húmedas respectivamente y calcinadas a 950°C. En las Figuras 2.14 y 2.15 se muestra la reactividad de estos mismos transportadores durante la oxidación. Todas las muestras, tanto para la reducción como para la oxidación poseen reactividades elevadas, alcanzándose conversiones completas en tiempos inferiores al medio minuto. Además, puede observarse como el efecto del contenido en óxido de cobre o el número de impregnaciones sobre las reactividad es prácticamente despreciable. Las oxidaciones también son muy rápidas para todas las muestras y agentes reductores utilizados.

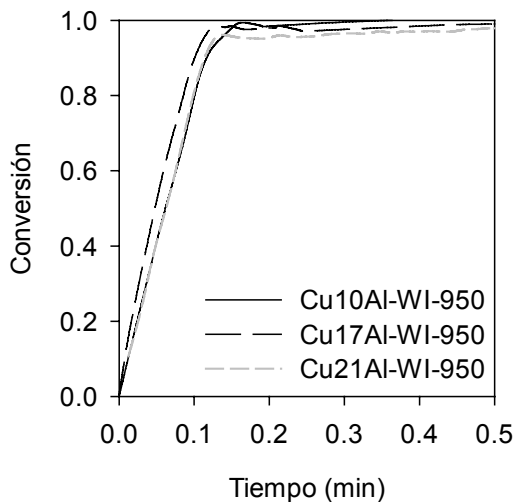


Figura 2.12. Reactividad con H_2 en termobalanza de transportadores con diferente contenido en CuO . $40\%H_2$, $800^\circ C$.

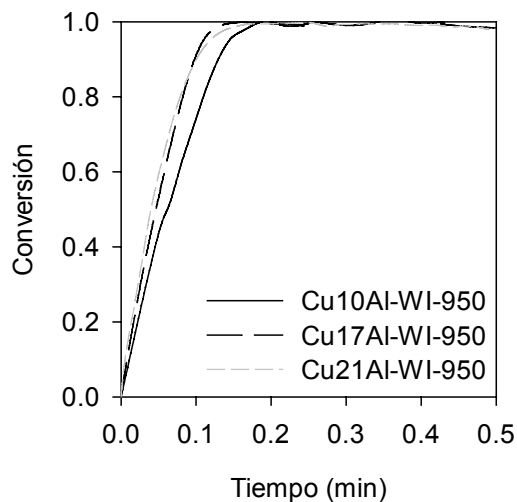


Figura 2.13. Reactividad con CH_4 en termobalanza de transportadores con diferente contenido en CuO . $70\%CH_4$, $800^\circ C$.

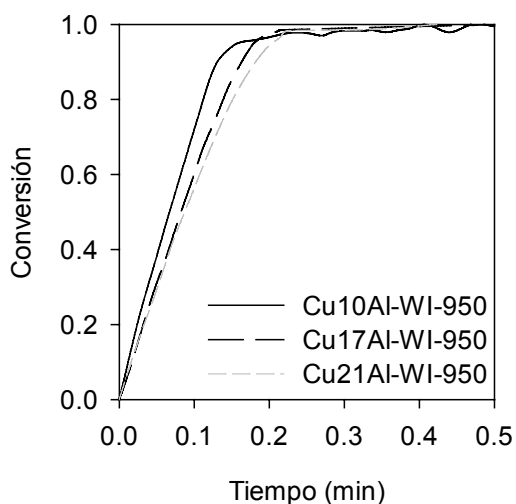


Figura 2.14. Reactividad con aire en termobalanza de transportadores con diferente contenido en CuO , reducidos con H_2 . $800^\circ C$

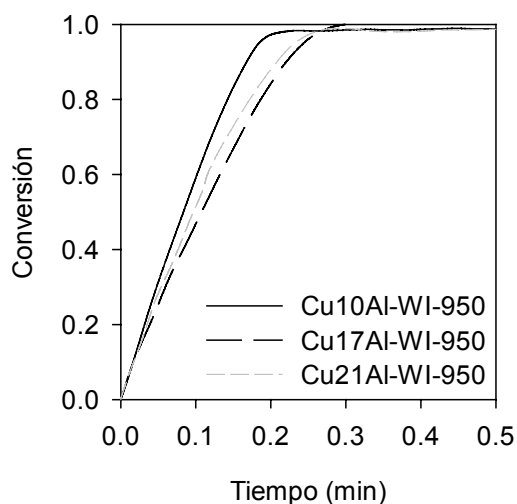


Figura 2.15. Reactividad con aire en termobalanza de transportadores con diferente contenido en CuO , reducidos con CH_4 . $800^\circ C$

En la Figura 2.16 se muestran las reactividades con hidrógeno de los transportadores $Cu_{10}Al-DI-550$ y $Cu_{10}Al-WI-550$ que sólo se diferencian en el tipo de impregnación. Como puede observarse el método de impregnación seca o húmeda no afecta a la reactividad

durante la reducción. Resultados similares se obtienen al comparar las reactividad durante la oxidación de estas muestras en aire a 800°C, como puede verse en la Figura 2.17.

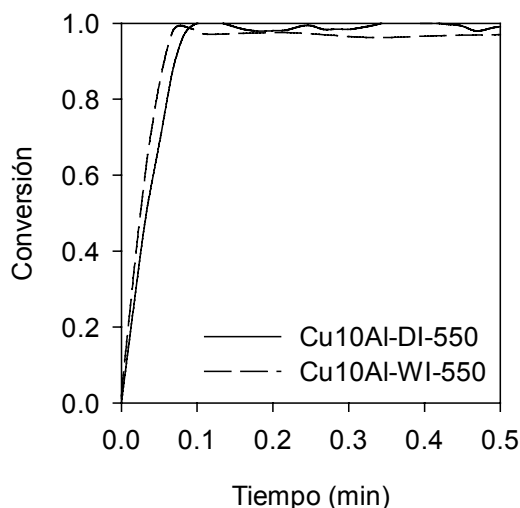


Figura 2.16. Reactividades de las muestras Cu10Al-DI-550 y CU10Al-WI-550 en termobalanza. 40% H_2 . 800 °C

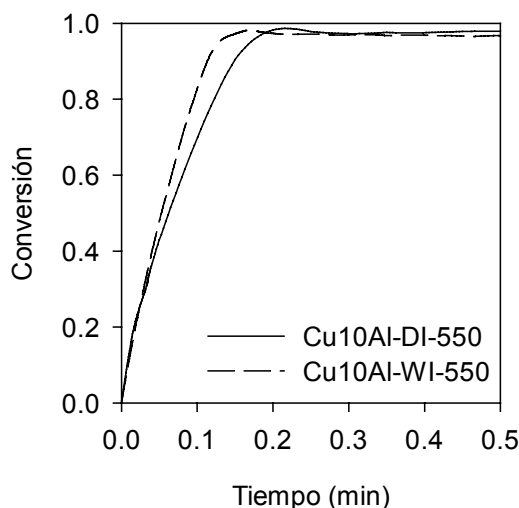


Figura 2.17. Reactividad de las muestras CU10Al-DI-550 y CU10Al-WI-550 en termobalanza. 100% aire. 800 °C

Para estudiar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la reactividad de los transportadores se realizaron experimentos con muestras calcinadas a distintas temperaturas entre 550 y 950 °C. En la Figura 2.18 se muestra la conversión frente al tiempo de las muestras Cu14Al-DI calcinadas a 550, 850 y 950 °C, durante la reducción con 40% H_2 , y en la Figura 2.19 la oxidación con aire. Según se observa en estas figuras, se alcanzan conversiones completas del transportador en tiempos inferiores al medio minuto para todos los casos, tanto en la reducción como en la oxidación, independientemente de la temperatura de calcinación utilizada en la preparación del transportador.

Finalmente se estudió el efecto del combustible utilizado en la reacción de reducción, para ello se hicieron experimentos con CH_4 , H_2 y CO . En la Figura 2.20 se comparan las reactividades de la muestra Cu14Al-DI-850 con distintos combustibles, 40% CH_4 , 40% CO /60% CO_2 , 20% H_2 /20% CO^p , 40% H_2 . Con todos ellos las reactividades son elevadas ya que se consiguen conversiones completan en tiempos inferiores a medio minuto.

^p Composición alimentada: 20% H_2 /20% CO /30% CO_2 /30% H_2O . Composición en el equilibrio a 800°C según el equilibrio water gas-shift: 20.4% H_2 /19.6% CO /30.4% CO_2 /29.6% H_2O .

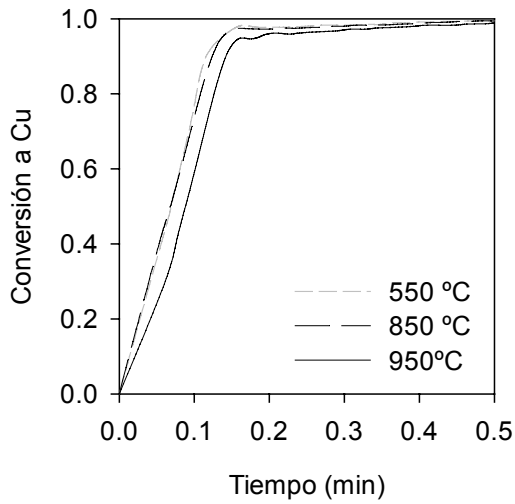


Figura 2.18. Efecto de la temperatura de calcinación sobre la reactividad de reducción. Cu14Al-DI. 40% H_2 , 800°C

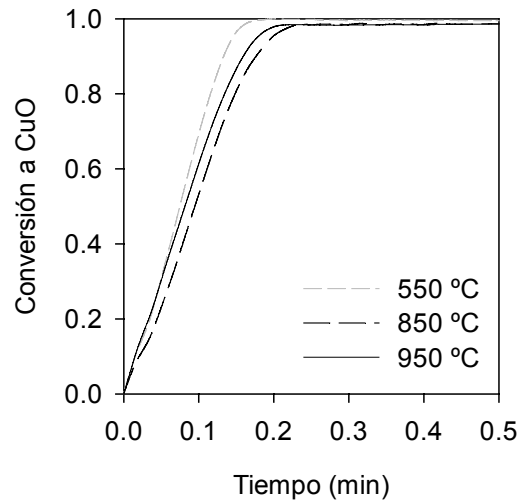


Figura 2.19. Efecto de la temperatura de calcinación sobre la reactividad de oxidación. Cu14Al-DI. Aire, 800°C.

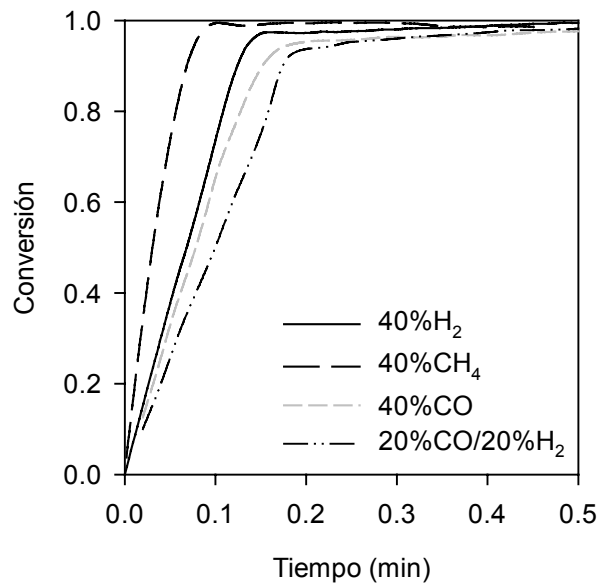


Figura 2.20. Reactividad de Cu14Al-DI-850 con distintos combustibles.

Como se ha expuesto, todos los transportadores sólidos de oxígeno mostraban velocidades de reacción iniciales muy elevadas, tanto para la reducción como para la oxidación, independientemente del contenido en óxido de cobre, método de preparación, temperatura de calcinación en la preparación o combustible utilizado. En consecuencia, ninguno de ellos podía descartarse por una reactividad insuficiente y todos resultaban buenos candidatos para el sistema CLC.

2.4.2 Comportamiento de los transportadores en lecho fluidizado discontinuo

Para estudiar el comportamiento de los transportadores sólidos de oxígeno respecto a la distribución de productos, resistencia química a los ciclos, atrición y aglomeración se ha utilizado una instalación de lecho fluidizado discontinuo (descrita en la sección 2.4.2.1). Los experimentos en lecho fluidizado permiten analizar los gases de salida al poder utilizar cantidades mayores de muestra y gas reactivo, y conocer así la distribución de productos y selectividad de la combustión a CO_2 y H_2O , es decir, la eficacia de la combustión (sección 2.4.2.2). En la sección 2.4.2.3 se muestran los resultados del estudio de la aglomeración y en la sección 2.4.2.4 se analizan las propiedades estructurales de los transportadores de oxígeno con el fin de entender mejor el comportamiento con respecto a la aglomeración. En la sección 2.4.2.5 se muestran los resultados de la atrición en esta instalación de lecho fluidizado discontinuo y por último, en la sección 2.4.2.6, se analiza el mantenimiento de la reactividad de los transportadores sólidos de oxígeno con el tiempo o número de ciclos reducción-oxidación.

2.4.2.1 Instalación de lecho fluidizado discontinuo

En las Figuras 2.21, 2.22 y 2.23 se muestran un esquema y unas fotos de la instalación de lecho fluidizado en la que se ha estudiado el comportamiento de los transportadores de oxígeno respecto a la distribución de productos, resistencia química a los ciclos, atrición y aglomeración.

Esta 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 para impedir la alimentación simultánea de combustible y aire.

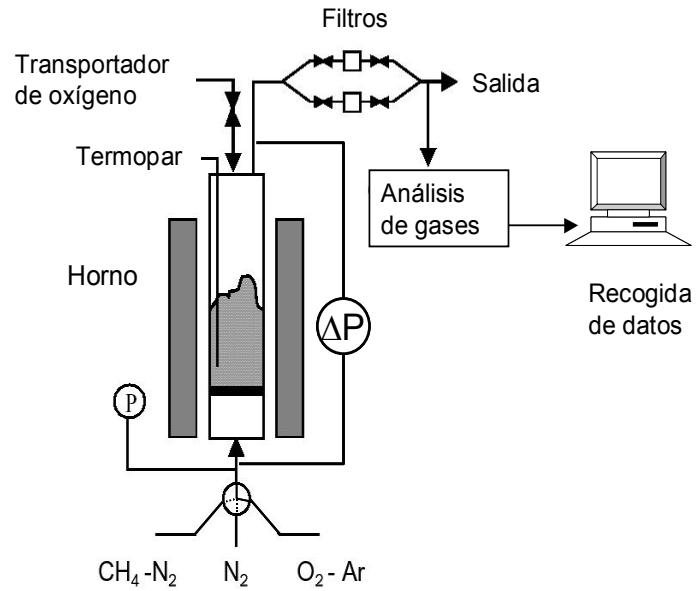


Figura 2.21. Esquema de la instalación de lecho fluidizado discontinuo.

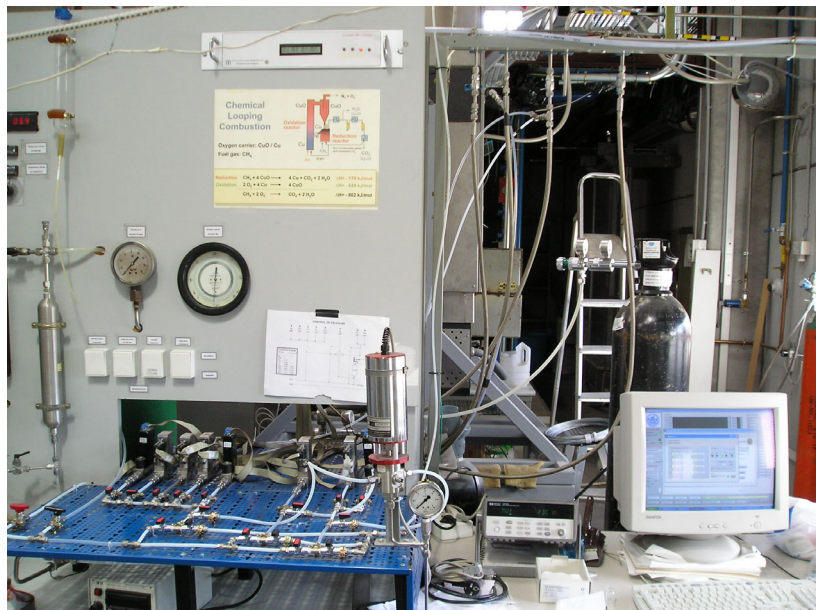


Figura 2.22. Sección de control de gases de la planta de lecho fluidizado.



Figura 2.23. Reactor de lecho fluidizado discontinuo.

El lecho fluidizado se encuentra en un reactor cilíndrico de paredes de Kanthal, cuyas medidas son 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 con 13 campanas distribuidoras para fluidizar el sólido. Estas campanas son de ~1 cm de alto, ~4mm de diámetro con 4 agujeros de salida de gas en cada uno de ellas (Figura 2.24).



Figura 2.24. Base de campanas del lecho fluidizado.

La temperatura del lecho se mide con un termopar de tipo K. El reactor está rodeado de un horno eléctrico con control de temperatura que puede alcanzar hasta 1100 °C. La pérdida de carga en el lecho se mide con un manómetro de agua y permite determinar si el lecho fluidiza correctamente o no. Un medidor de presión del gas a la entrada del reactor marca la presión de entrada y señala cualquier tipo de obstrucción en el lecho o en las líneas de gases.

En la línea de salida de los gases se encuentran dos filtros con manta cerámica y lana de vidrio para recoger los sólidos elutriados. Estos filtros se utilizan de forma alternante para poder cambiarlos y recoger los finos retenidos sin detener el proceso. La masa de finos recogida se mide por diferencia de pesada. Para evitar que condense agua en los filtros y se introduzca un error en la medida de la atrición, estos filtros se encuentran calefactados con resistencias eléctricas de acompañamiento. Los conductos de salida de gases del reactor desde éste hasta los analizadores de gases también se encuentran calefactados para evitar la condensación de agua y los problemas derivados de posibles taponamientos de las tuberías así como errores en el análisis de la composición del gas.

Para el análisis de los gases de reacción se han utilizado los siguientes analizadores en continuo, con los siguientes rangos de medida:

- Gasmeter CX-4000 (FTIR): CH₄ (0-100%), H₂O (0-50%) y CO₂ (0-100%).
- Maihak S710 con un detector de conductividad térmica (TCD): H₂ (0-30%)
- Maihak S710 con detector NDIR: CH₄(0-30%), CO₂ (0-100%) y CO (0-30%).
- Siemens Ultramat 22P (NDIR): CO (0-1%) y CO₂ (0-20%).
- Siemens Oxymat 5E con detector paramagnético: O₂ (0-25%).

2.4.2.2 Distribución de productos en lecho fluidizado discontinuo

Los experimentos se realizaron con cargas de 250-300 gramos de transportador de oxígeno con un tamaño de partícula de +0.1-0.3 mm y una velocidad superficial del gas alimentado de 0.1 m/s que aseguraba una buena fluidización ($u_{mf} \approx 1-2$ cm/s, $u_o/u_{mf} \approx 5-7$) y sin arrastre de partículas. La temperatura de reacción se mantuvo en 800°C, ya que a temperaturas superiores el CuO se descompone en Cu₂O durante la purga, con la consiguiente pérdida de capacidad de transporte de oxígeno.

El gas alimentado durante la reducción era una mezcla 25%CH₄/75%N₂. No se utilizó CH₄ puro para evitar el arrastre de las partículas más finas al aumentar la velocidad del gas debido a la expansión durante la oxidación del metano. Hay que tener en cuenta que cuando la conversión del CH₄ es completa se generan 3 moles de gas (2 moles de H₂O + 1 mol de CO₂) por cada mol de CH₄. En los períodos de oxidación no se utilizó aire puro sino que se utilizó una mezcla 8%O₂/92%N₂ para evitar un aumento excesivo de temperatura en el reactor por la exotermicidad de la reacción y por la imposibilidad de instalar un sistema de refrigeración en el reactor.

Los períodos de reducción variaban entre 60 y 300s, y los de oxidación entre 900 y 1800s. Con el fin de impedir la mezcla de CH₄ y O₂ en el reactor, éste se purgaba con una corriente de N₂ durante 2 minutos entre los períodos de oxidación y reducción. Se realizaron 100 ciclos de reducción-oxidación en los casos en los que no hubo problemas de aglomeración, lo que representa una duración total de 34-65 horas de experimentación para cada transportador.

El registro de las concentraciones de los gases a la salida del reactor, medidas en continuo, describía la distribución de gases y, mediante las Ecuaciones 2.3 y 2.4, deducidas a partir de balances de materia, se calcula la conversión del sólido en función del tiempo. Las concentraciones de gases se corregían en función del tiempo de retraso de los gases en llegar a cada analizador.

$$x_{red} = \int_{t_0}^{t_{red}} \frac{Q_{salida}}{n_0 P_{tot}} (2P_{CO_2,salida} + P_{CO,salida} + P_{H_2O,salida}) dt \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$x_{oxi} = \int_{t_0}^{t_{oxi}} \frac{2Q_{salida}}{n_0 P_{tot}} \left(\frac{Q_{entrada}}{Q_{salida}} P_{O_2,entrada} - P_{O_2,salida} - 1/2P_{CO,salida} - P_{CO_2,salida} \right) dt \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Los términos referentes a CO y CO₂ en el cálculo de la conversión del sólido durante la oxidación de éste se incluyen para tener en cuenta la combustión del carbono proveniente de la descomposición parcial del CH₄ durante el período de reducción.

En las Figuras 2.25 y 2.26 se muestran las concentraciones de gases a la salida del reactor para la reducción y oxidación, respectivamente, así como la conversión del sólido en función del tiempo durante un ciclo redox típico del transportador Cu14Al-DI-850. El resto de transportadores presentaron resultados similares.

En la Figura 2.25 se observa cómo inmediatamente después de introducir CH_4 al reactor (tiempo cero) aparece CO_2 y H_2O y nada de CH_4 , CO ó H_2 durante la primera parte de la reducción del transportador de oxígeno (hasta ~85s, conversión del sólido ~75%) indicando que la conversión del CH_4 era completa. Las concentraciones de CH_4 , CO e H_2 aumentaban únicamente cuando la mayor parte del transportador de oxígeno se había reducido (conversión del sólido ~80%), al tiempo que disminuían las concentraciones de CO_2 y H_2O .

En el caso representado en la Figura 2.25, la reducción duraba 140 segundos, y después se iniciaba la purga del reactor con N_2 , por eso las concentraciones de todos los gases disminuyen hasta desaparecer a partir de ese tiempo y la conversión del sólido permanece constante. El cambio de tiempo de purga a reducción se realizaba antes de alcanzarse conversión completa del sólido (a pesar de no existir ninguna restricción termodinámica que impida alcanzar conversión completa) para evitar una excesiva deposición de carbono que podría perjudicar al transportador durante su regeneración. Esta deposición de carbono se producía cuando la concentración de CuO en el lecho era ya baja, en este caso inferior al ~20% del inicial (conversión del sólido ~80%), no obstante, esto no se produciría en un sistema de dos lechos circulantes en continuo ya que el suministro de CuO es constante.

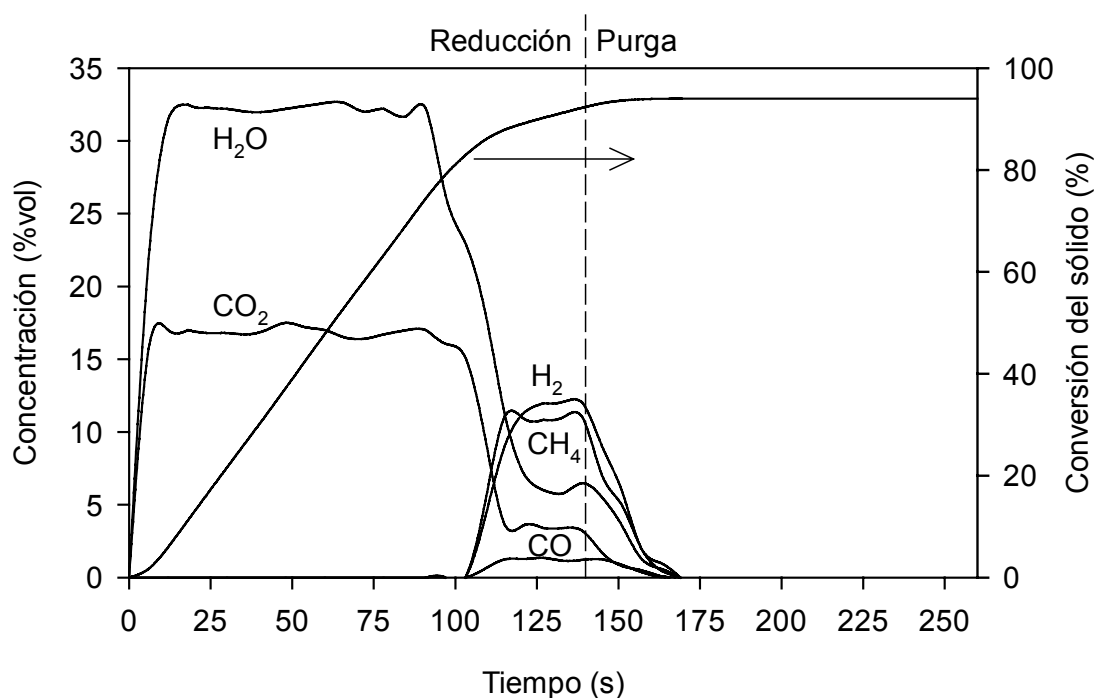


Figura 2.25. Distribución típica de gases de salida del lecho fluidizado durante la reducción y purga posterior. Transportador de oxígeno: Cu14Al-DI-850. T=800°C, reducción: 0-140 s, 25%CH₄. Purga 140-260s, 100%N₂.

Es importante resaltar que estos transportadores basados en cobre permiten alcanzar la conversión completa de CH₄ a CO₂ y H₂O sin emisiones de CO ó H₂, a diferencia de lo que sucede con otros transportadores basados en níquel o hierro (excepto en la transformación de Fe₂O₃ a Fe₃O₄), los cuales padecen restricciones termodinámicas que obligan a que siempre exista una pequeña concentración de CO e H₂ en el gas de salida, reduciendo así el rendimiento energético e imponiendo algunas modificaciones al proceso para reducir la cantidad de especies no condensables en las etapas de compresión de CO₂ y condensación.

El transportador reducido se regeneraba por oxidación con oxígeno (8%vol). Durante la mayor parte del período de oxidación (hasta ~750s en la Figura 2.26) la concentración de oxígeno a la salida era nula porque el oxígeno se consumía completamente en la oxidación del cobre del transportador y la velocidad de reacción estaba limitada por la alimentación de oxígeno al reactor.

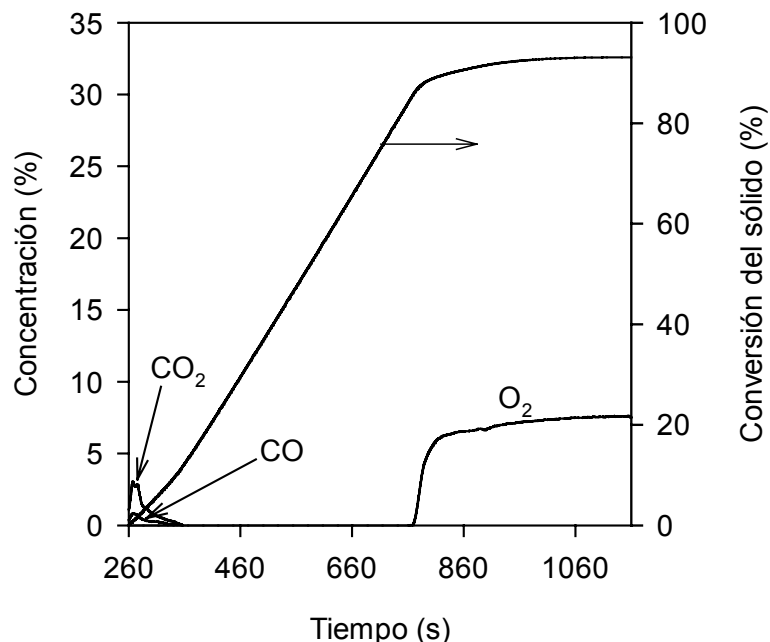


Figura 2.26. Distribución típica de gases de salida del lecho fluidizado durante la oxidación del transportador (Cu14Al-DI-850). 8%O₂, T=800°C.

Al final del período de oxidación, la concentración de oxígeno ascendía rápidamente hasta la concentración de entrada, 8%vol, lo cual pone de manifiesto la elevada velocidad de reacción de oxidación del transportador de oxígeno. La aparición de CO y CO₂ al inicio del período de oxidación se atribuye a la oxidación del carbono depositado durante la reducción previa. Hay que señalar que el carbono sólo aparecía al final del período de reducción cuando la relación CuO/CH₄ era baja y supone únicamente ~1% del carbono alimentado para este caso. La temperatura del lecho aumentaba sólo 10-20 °C durante las oxidaciones de los transportadores debido a la dilución y limitación del oxígeno suministrado.

2.4.2.3 Aglomeración

Como se ha comentado anteriormente, los transportadores de oxígeno basados en cobre han sido rechazados^{46,55} como candidatos al sistema CLC por presentar problemas de aglomeración. A pesar de estos antecedentes, en este trabajo se han buscado las condiciones de preparación apropiadas para estos transportadores para evitar la aglomeración y poder

aprovechar de este modo sus ventajas principales: combustión completa a CO_2 y H_2O sin producir CO ni H_2 , inexistencia de limitaciones termodinámicas a la combustión completa, elevada capacidad de transporte de oxígeno y generación de calor tanto en la oxidación como en la reducción, baja toxicidad y precio relativamente económico.

Para detectar la aglomeración en el reactor de lecho fluidizado discontinuo, se medía la pérdida de carga en el lecho. Al producirse la aglomeración, el gas pasaba a través de caminos preferenciales y la pérdida de carga del lecho disminuía drásticamente. Asimismo, la aglomeración también era especialmente patente durante el período de oxidación por el cambio de patrón en la evolución de la concentración de O_2 . A modo de ejemplo, en la Figura 2.27, se muestra la concentración de O_2 a la salida del reactor de lecho fluidizado frente al tiempo durante cinco ciclos redox consecutivos con el transportador Cu14Al-DI-950. Puede observarse el cambio de la evolución de la concentración de O_2 durante la oxidación del quinto ciclo en el que se produjo la aglomeración.

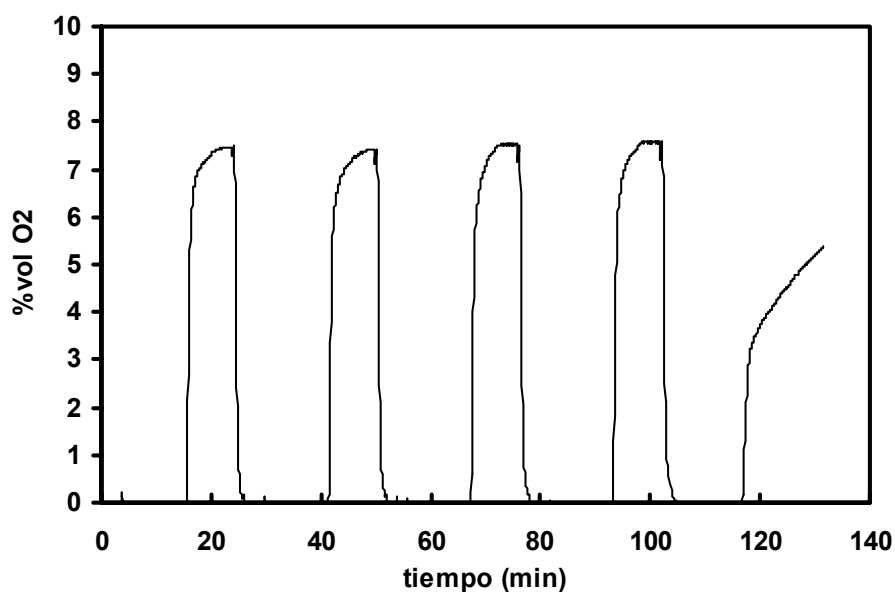


Figura 2.27. Evolución temporal de la concentración de O_2 a la salida del lecho fluidizado con el transportador Cu14Al-DI-950.

Al defluidizar el lecho se formaban canales preferenciales por los que salía el oxígeno sin reaccionar, de este modo se adelantaba su aparición en el tiempo en los gases de salida (~2.3min en Figura 2.27). El aumento de la concentración de oxígeno era más lento que en los

ciclos sin aglomeración y se debía al consumo parcial de oxígeno por parte del transportador limitado por la difusión del gas en los aglomerados.

Al aparecer la aglomeración el experimento no podía continuar y se detenía el proceso para vaciar el reactor. En su interior se encontraban normalmente algunos aglomerados o terrones de transportador de 1-2 cm de tamaño y muy baja consistencia. Las Figuras 2.28 y 2.29 muestran dos ejemplos de los sólidos del lecho al sacarlos del reactor después de producirse la aglomeración. En estas figuras se observa gran parte del sólido en forma de partículas homogéneas y sueltas y una pequeña parte formando aglomerados. En la Figura 2.28 se puede apreciar incluso la estratificación en el cúmulo debido al estado de oxidación diferente de las partículas del interior. También puede verse en los aglomerados los caminos preferenciales originados por el gas de fluidización.



Figura 2.28. Lecho de Cu₂₁Al-WI-950 sacado del reactor después de aglomerarse.



Figura 2.29. Lecho de Cu₁₇Al-WI-950 sacado del reactor después de aglomerarse

En general se vio que en los casos en que se producía la aglomeración, ésta ocurría al principio de la oxidación y los agregados de sólido formados se deshacían fácilmente con una pequeña presión de los dedos. Este comportamiento era distinto al encontrado por Cho y col.⁴⁷ con sus transportadores de oxígeno basados en níquel y hierro, con los que la aglomeración se producía al final de la reducción. Además, los transportadores de base hierro producían cúmulos muy duros, mientras que los de níquel se deshacían fácilmente con la mano.

La Tabla 2.4 resume el comportamiento de los diferentes transportadores sólidos de oxígeno frente al proceso de aglomeración en lecho fluidizado trabajando a 800°C y una composición 25%CH₄/75%N₂ del gas alimentado durante la reducción.

Tabla 2.4. Comportamiento de los transportadores sólidos de oxígeno en lecho fluidizado discontinuo frente al proceso de aglomeración.

Transportador	Aglomeración	Transportador	Aglomeración
Cu10Al-WI-550	No	Cu10Al-DI-550	No
Cu10Al-WI-950	No	Cu10Al-DI-950	No
Cu17Al-WI-550	No	Cu14Al-DI-550	No
Cu17Al-WI-950	Sí	Cu14Al-DI-850	No
Cu21Al-WI-550	Sí	Cu14Al-DI-950	Sí
Cu21Al-WI-950	Sí	Cu26Al-DI-550	Sí
Cu23Al-WI-550	Sí	Cu13Al-C ^q	No

Del conjunto de experimentos en lecho fluidizado se extrajeron varias observaciones acerca de la aglomeración. En primer lugar se encontró que todos los transportadores con un contenido en CuO superior al 20%wt (Cu21Al-WI-550, Cu21Al-WI-950, Cu23Al-WI-550 y Cu26Al-DI-550) se aglomeraron independientemente del método utilizado en la preparación, el número de impregnaciones realizadas, o la temperatura de calcinación utilizada en la preparación.

En segundo lugar, los transportadores de oxígeno preparados con un contenido en CuO de 10% (Cu10Al-WI-550, Cu10Al-WI-950, Cu10Al-DI-550, Cu10Al-DI-950) no aglomeraron en ningún caso, independientemente del método de preparación o la temperatura de calcinación utilizada. El transportador de oxígeno comercial (Cu13Al-C) con contenido másico 13% de CuO, tampoco se aglomeró.

Por último, con los transportadores de oxígeno con un contenido másico en CuO de 14-17%, la aglomeración dependía de la temperatura de calcinación. Los transportadores calcinados a 950°C (Cu17Al-WI-950, Cu14Al-DI-950) se aglomeraron independientemente del método de preparación, mientras que los calcinados a 550 y 850°C (Cu17Al-WI-550, Cu14Al-DI-550, Cu14Al-DI-850) no se aglomeraron.

^q Catalizador comercial soportado sobre alúmina (Aldrich Chemical Company, Inc. Cat. N° 417971) con un 13%wt de CuO

Con el fin de tratar de comprender los fundamentos de este comportamiento y de los efectos del contenido en cobre y la temperatura de calcinación sobre el proceso de aglomeración se analizaron detalladamente los ciclos de los experimentos realizados y cuando fue necesario se realizaron otros experimentos nuevos.

En primer lugar se observó que si la reducción se detenía con conversiones del sólido inferiores al 50%, el transportador de oxígeno no sufría aglomeración⁵⁷. Una relación similar entre la aglomeración y la extensión de la reacción fue observada también por Cho y col.⁴⁷ con transportadores de oxígeno basados en hierro. Estas observaciones fueron de gran interés porque en un sistema CLC no es necesario alcanzar conversiones elevadas del transportador, siendo posible de este modo el uso de estos transportadores.

Debido a que la deposición de carbono en estos transportadores se produce al final de la reducción, se pensó que la combustión del carbono al comienzo de la oxidación podría ser responsable de la aglomeración, ya que un aumento puntual de la temperatura en el transportador podría conducir a la fusión del cobre reducido (1085°C). Para comprobar esta hipótesis se hicieron algunos ciclos utilizando hidrógeno como combustible para evitar la deposición de carbono. De igual forma, el transportador de oxígeno se aglomeraba cuando se utilizaba hidrógeno como gas combustible en la reducción, por lo que la deposición de carbono no podía ser la causa, o única causa, de la aglomeración del transportador de oxígeno.

En segundo lugar, ya que el aumento de la temperatura dentro de las partículas en una reacción fuertemente exotérmica es función de la velocidad de reacción, y por tanto de la concentración de oxígeno, se desarrollaron algunos experimentos utilizando durante el período de oxidación del transportador concentraciones de oxígeno comprendidas entre 2 y 15%vol, para comprobar si la aglomeración se debía a este fenómeno. De nuevo, la aglomeración de los transportadores se produjo independientemente de la concentración de oxígeno utilizada. Adicionalmente, se analizó el posible efecto de la resistencia a la transferencia de calor en las partículas, si podía producirse un gran aumento en la temperatura y que el cobre metálico se sinterizara durante la oxidación. Esto sería coherente con la aglomeración de los transportadores de mayor contenido en óxido, sin embargo, esta hipótesis también se descartó ya que García-Labiano y col.⁵⁸ modelaron las reacciones de oxidación y reducción en las partículas y calcularon incrementos de temperatura inferiores a 10 °C durante la oxidación de estos transportadores.

Una vez descartadas la formación de carbono, la concentración de oxígeno durante la oxidación y el incremento de la temperatura en el interior de la partícula, no es posible señalar a estas condiciones de operación como responsables de la aglomeración.

2.4.2.4 Propiedades estructurales

Con el fin de encontrar algún indicio relacionado con la aglomeración se ha analizado la variación de algunas propiedades estructurales de los transportadores antes y después de reaccionar. Las propiedades estructurales estudiadas han sido: la estructura cristalina analizada por difracción de rayos X (XRD), la distribución de tamaño de poro mediante porosimetría de mercurio, la dispersión del cobre en el soporte por análisis dispersivo de rayos X (EDX) y las especies reactivas a partir de reducciones a temperatura programada (TPR).

2.4.2.4.1 Análisis por difracción de rayos X (XRD)

El análisis por difracción de rayos X permite conocer las diferentes estructuras cristalinas presentes si éstas se encuentran en una concentración superior al ~5%. De esta forma, se han analizado los diferentes transportadores antes y después de reaccionar en el lecho con el fin de comparar las estructuras y compuestos químicos. El difractómetro de rayos X utilizado fue un “Bruker AXS D8 Advance” equipado con un monocromador de haz difractado de grafito, radiación “Cu K α ” y rango del ángulo 2θ de los patrones para la identificación entre 10 y 70°.

En la Figura 2.30 se muestra el efecto de la temperatura de calcinación sobre la estructura cristalina de un mismo transportador, Cu14Al-DI, calcinado a diferentes temperaturas entre 550 y 1050°C. La muestra Cu14Al-DI-550 sólo presenta CuO y γ -Al₂O₃, al igual que el resto de muestras calcinadas a 550°C (no mostradas), independientemente de la carga original de óxido de cobre y del método utilizado en la preparación del transportador. También se observa que al aumentar la temperatura de calcinación hasta 850°C, la señal propia del CuO se atenúa y aparece la señal correspondiente al CuAl₂O₄. A temperaturas superiores a 950°C, el óxido de cobre no se detecta por XRD y sólo aparece la espinela de cobre y aluminio. La formación de compuestos de tipo espinela de cobre y aluminio (CuAl₂O₄)

al aumentar la temperatura de calcinación ha sido señalada previamente por otros autores^{43,47,59-60-61}. Es importante destacar que la espinela CuAl_2O_4 es altamente reactiva, como puede observarse en las Figuras 2.12 a 2.15 y 2.18 y 2.19 (pág. 75-77), a diferencia del NiAl_2O_4 que es estable⁵⁰.

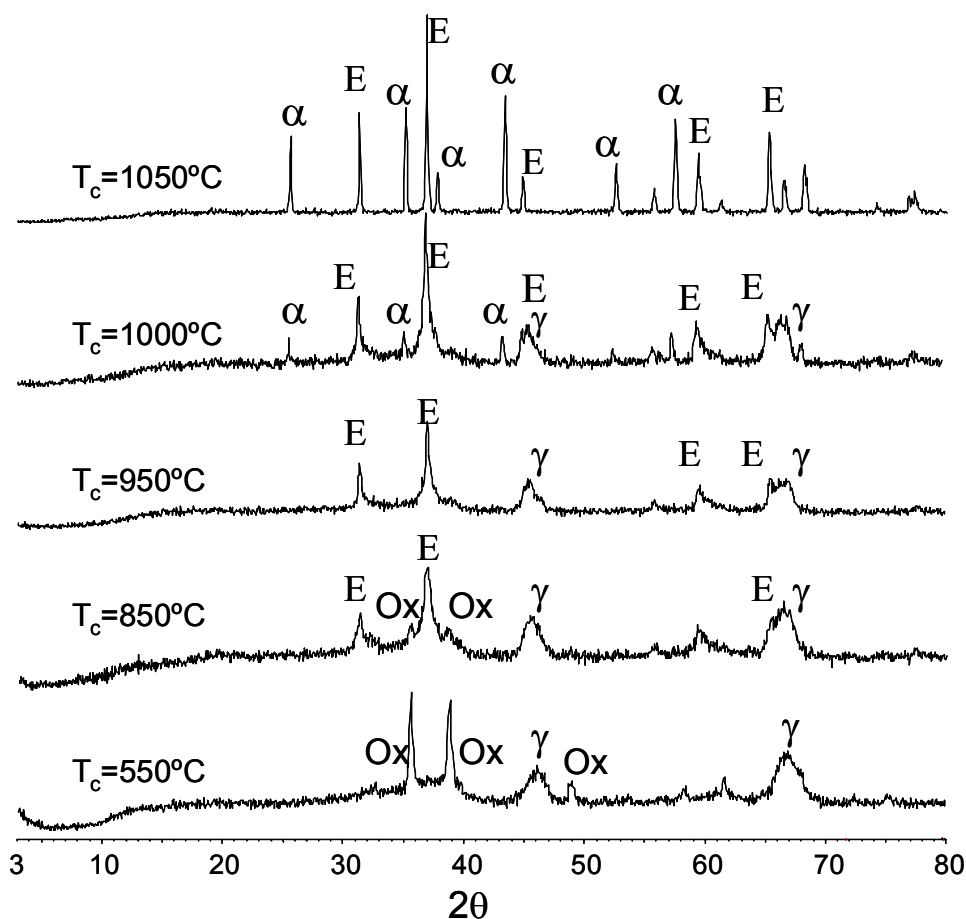


Figura 2.30. Difractómetros de rayos X de Cu14Al-DI fresco, preparado por impregnación seca con temperaturas de calcinación entre 550 y 1050°C.
 $\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma = \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ox = CuO, E = CuAl_2O_4

En la Tabla 2.5 se muestra un resumen de las fases cristalinas detectadas en el análisis por XRD del soporte ($550 \leq T_c \leq 1200^\circ\text{C}$), de los transportadores frescos ($550 \leq T_c \leq 1100^\circ\text{C}$) y después de haber soportado 100 ciclos redox a 800°C en el lecho fluidizado discontinuo ($550 \leq T_c \leq 950^\circ\text{C}$). Los resultados se han clasificado en función de la temperatura de calcinación de las partículas porque no se encontraron diferencias en función del método de preparación ni del contenido en cobre.

Tabla 2.5. Fases cristalinas del soporte y de los transportadores sólidos de oxígeno calcinados a diferentes temperaturas.

T _c (°C)	Soporte	Transportador de oxígeno	
		Fresco	Después de ciclos a 800°C en lecho fluidizado
550	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	CuO, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	CuO, CuAl_2O_4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
850	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	CuO, CuAl_2O_4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	CuO, CuAl_2O_4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
950	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	CuAl_2O_4 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	CuO, CuAl_2O_4 , CuAlO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
1000	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	CuAl_2O_4 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	No se hicieron ciclos en lecho fluidizado
1050	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	CuAl_2O_4 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
1100	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	CuAl_2O_4 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
1150	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	No se prepararon partículas con estas temperaturas de calcinación	
1200	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		

En cuanto a las otras fases presentes en los transportadores frescos (sin reaccionar), se observa que en los calcinados a 1000°C la especie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se transforma parcialmente en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y a 1050°C la transformación es completa. Sin embargo, en el soporte puro la formación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se retrasa hasta temperaturas de calcinación superiores a 1150 °C, y en el intervalo 950-1100°C coexisten las fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. En consecuencia, la transformación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se produce a temperaturas más bajas en presencia de óxido de cobre en los transportadores de oxígeno.

En las partículas sometidas a cien ciclos redox en lecho discontinuo a 800°C se observa que las calcinadas a 550 y 850°C muestran las mismas fases cristalinas de cobre después de dichos ciclos, independientemente de la temperatura de calcinación. Además, en las muestras calcinadas a 950°C apareció CuAlO_2 en su estructura, que no se encontró a ninguna otra temperatura de calcinación.

2.4.2.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

La microestructura y la distribución del CuO en el interior de las partículas se analizó por microscopía de barrido (SEM) en un microscopio Zeiss DSM 942, equipado con un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX) Oxford Link-Isis. Para realizar este análisis se embeben las partículas en una resina, se dejan secar, se cortan en rodajas con un microtorno y se pulen.

En las Figuras 2.31 a 2.33 se muestran unas microfotografías de partículas del transportador Cu14Al-DI calcinado a diferentes temperaturas. Puede observarse como un aumento de la temperatura de calcinación produce partículas con una superficie más heterogénea y una mayor interacción entre el CuO y el soporte, lo cual es debido a la formación de aluminatos (CuAl_2O_4), como anteriormente se ha visto por análisis XRD.

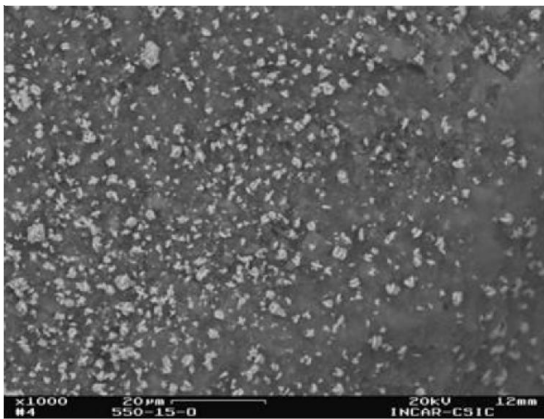


Figura 2.31. Imagen SEM de Cu14Al-DI calcinado a 550°C.

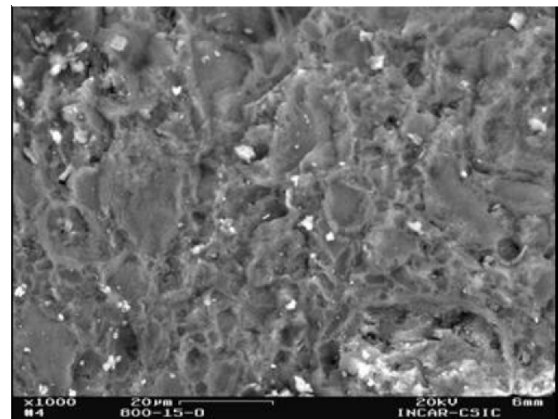


Figura 2.32. Imagen SEM de Cu14Al-DI calcinado a 850°C.

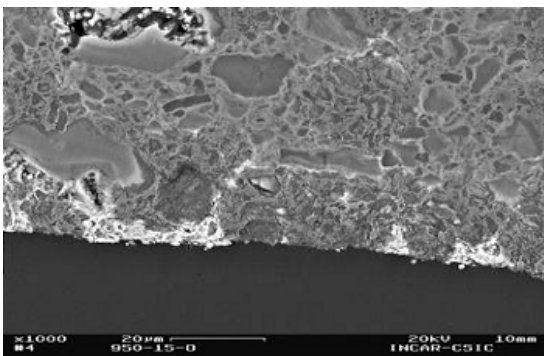


Figura 2.33. Imagen SEM de Cu14Al-DI calcinado a 950°C.

En la Figura 2.34 se muestra un ejemplo de la distribución del contenido en cobre a lo largo del ecuador de la sección transversal de una partícula de la muestra Cu14Al-DI-850.

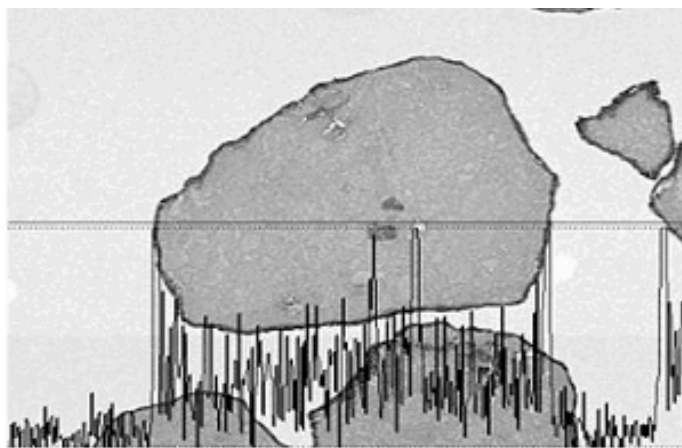


Figura 2.34. Imagen SEM-EDX de una partícula de transportador Cu14Al-DI-850,.

La doble línea horizontal que corta a la partícula en dos partes similares indica la zona que se ha analizado de la partícula y la línea negra inferior quebrada representa el “line profile”. La señal a lo largo del perfil en la partícula, aunque quebrada, no presenta ninguna zona considerable con señal débil, por tanto, el cobre presente en la muestra puede considerarse uniformemente repartido. No obstante, el borde intenso de la partícula indica una mayor concentración de CuO en la superficie de ésta.

2.4.2.4.3 Distribución de tamaños de poros

Debido a que las reacciones de oxidación y reducción se dan en un sólido poroso en el que los productos tienen diferentes volúmenes molares, el sistema poroso puede verse afectado en el transcurso de estas reacciones, por esto se estudió la variación de la porosidad y de la distribución de tamaño de poro con las condiciones de calcinación del transportador de oxígeno y con el transcurso de los ciclos redox. Para ello se realizaron porosimetrías de mercurio en un equipo Quantachrome Poremaster 33.

En la Tabla 2.6 se muestran las porosidades de las muestras Cu14Al-DI frescas, de tamaño de partícula +0.1-0.3 mm y +0.2-0.5 mm, calcinadas a diferentes temperaturas. Se

observa que al aumentar la temperatura de calcinación disminuye la porosidad de la partícula (nótese también la similitud entre las porosidades de las muestras frescas, 54.8% y 53.7%, con diferentes tamaños de partícula).

Tabla 2.6. Porosidades de Cu₁₄Al-DI frescas en función de la temperatura de calcinación y tamaño de partícula.

Muestras frescas	+0.1-0.3 mm				+0.2-0.5 mm
	T _c (°C)	550	850	950	1000
Porosidad (%)	55.0	54.8	51.7	47.8	53.7

En la Figura 2.35 se muestran las distribuciones de tamaño de poro del transportador de oxígeno Cu₁₄Al-DI fresco y calcinado a temperaturas entre 550 y 1000 °C y la del soporte puro. En ella se observa cómo el diámetro medio de poro aumenta paulatinamente, desde 10 hasta 20 nm, al incrementar la temperatura de calcinación de 550°C a 1000°C. La muestra calcinada a la menor temperatura, 550°C, muestra una distribución muy similar a la del soporte puro mientras que la muestra calcinada a 1000°C presenta una distribución de tamaño de poro más amplia y en mayores tamaños.

Asimismo se analizó la variación de la distribución de tamaño de poro entre las muestra fresca y después de ciclos redox en el reactor fluidizado discontinuo. En la Figura 2.36 se representan las distribuciones de tamaño de poro del transportador sólido de oxígeno Cu₁₄Al-DI-850 con partículas +0.1-0.3 mm fresca y después de 100 ciclos redox en el lecho fluidizado discontinuo (LFD, ~42h de experimentación). Se observa cómo al reaccionar el transportador de oxígeno la distribución de tamaño de poro se amplía, pasando de un rango de 10-20nm hasta 20-40nm, aumentando el diámetro medio de poro desde ~15nm hasta ~30nm.

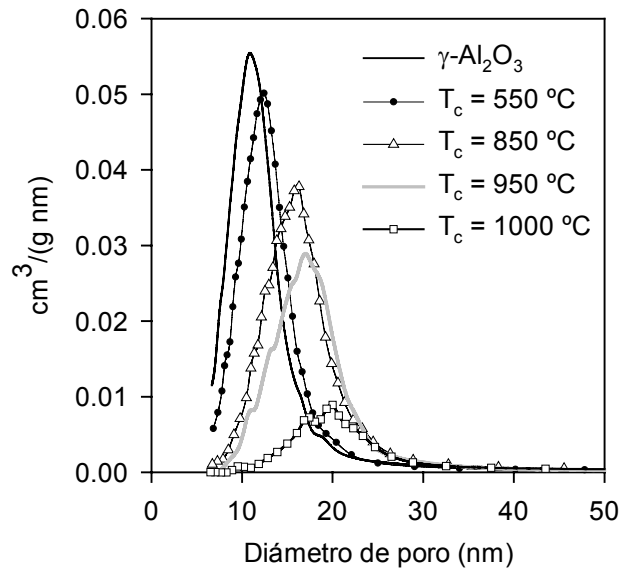


Figura 2.35. Distribución de tamaños de poro de transportadores Cu14Al-DI preparados por impregnación seca calcinados a diferentes temperaturas y del soporte puro. +0.1- 0.3 mm.

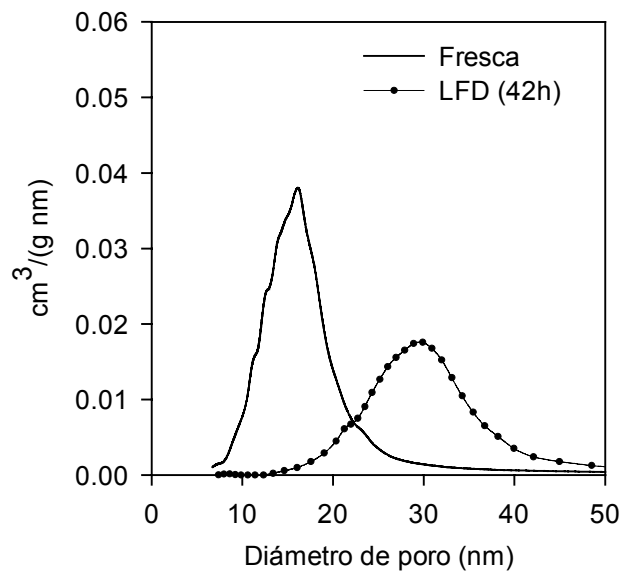


Figura 2.36. Distribuciones de tamaño de poro del transportador Cu14Al-DI-850 con partículas +0.1-0.3mm, fresco y después de 100 ciclos redox en lecho fluidizado discontinuo (LFD, ~42h).

En la Tabla 2.7 se muestran las densidades de los transportadores de oxígeno calcinados a diferentes temperaturas antes y después de los 100 ciclos redox. Puede verse como un aumento de la temperatura de calcinación produce mayores densidades en el transportador fresco. Este aumento de densidad de las partículas con la temperatura de calcinación es debido a la disminución de la porosidad de las partículas, lo cual se asocia al aumento de la densidad y a las transiciones de fase de la alúmina .

Tabla 2.7. Densidades aparentes de los transportadores antes y después de 100 ciclos en lecho fluidizado a 800°C.

Transportador	Densidad aparente (g/cm ³)	
	Fresca	Después de 100 ciclos
Cu10Al-WI-550	1.38	1.71
Cu10Al-WI-950	1.79	2.02
Cu17Al-WI-550	1.43	1.68
Cu17Al-WI-950	1.80	Aglomeraba
Cu21Al-WI-550	1.41	Aglomeraba
Cu21Al-WI-950	1.79	Aglomeraba
Cu23Al-WI-550	1.53	Aglomeraba
Cu10Al-DI-550	1.51	1.71
Cu10Al-DI-950	1.80	2.03
Cu14Al-DI-550	1.39	1.69
Cu14Al-DI-850	1.50	1.70
Cu14Al-DI-950	1.81	Aglomeraba
Cu26Al-DI-550	1.47	Aglomeraba
Cu13Al-C ^r	1.50	1.61

En la Tabla 2.8 se muestra la densidad del soporte puro calcinado a diferentes temperaturas, donde se observa un aumento de densidad con la temperatura de calcinación, especialmente cerca de la temperatura de transición de γ -Al₂O₃ a α -Al₂O₃, 1050-1100°C.

Tabla 2.8. Densidades del soporte calcinado a diferentes temperaturas.

T _c (°C)	550	850	950	1000	1050	1100	1150	1200
Densidad del soporte (g/cm ³)	1.30	1.32	1.35	1.42	1.44	1.96	1.97	2.01

^r catalizador comercial soportado sobre alúmina (Aldrich Chemical Company, Inc. Cat. N° 417971) con un 13%wt de CuO.

2.4.2.4.4 Reducciones a temperatura programada (TPR)

Debido a las limitaciones del análisis XRD (se necesitan concentraciones de especie superiores al 5% en fase cristalina para poder ser detectadas) y con el fin de conocer las especies participantes en la reacción, tanto cristalinas como amorfas, se realizaron reducciones a temperatura programada. El equipo utilizado para estas reducciones fue un Micromeritics Pulse Chemisorb 2700. El gas reactivo utilizado fue una mezcla 30% H_2 /70% N_2 con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Antes de iniciarse la reducción se dejaban las muestras a 110 °C durante 30 min en corriente de nitrógeno para eliminar la posible humedad. En la Figura 2.37 se muestran los resultados de los análisis realizados sobre una muestra de CuO puro y el transportador Cu14Al-DI calcinado a distintas temperaturas.

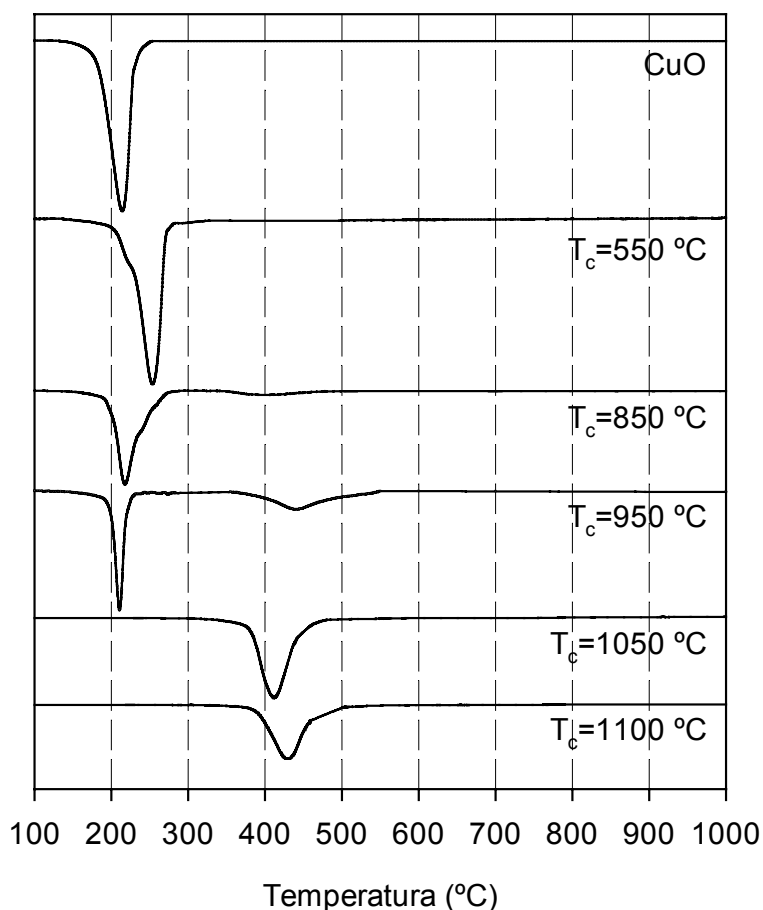


Figura 2.37. Reducciones a temperatura programada de CuO y CuO/Al₂O₃ impregnado por vía seca y calcinado a distintas temperaturas. Partículas +0.1-0.3mm.

Se observa que al aumentar la temperatura de calcinación de los transportadores disminuye progresivamente la cantidad de H_2 reaccionado a temperaturas bajas (170-250 °C) y crece la cantidad de H_2 reaccionado a temperaturas superiores (370-450°C). Debido a que la muestra de óxido de cobre puro reaccionaba a temperaturas bajas, los picos en esa zona se relacionan con esta especie y los picos a temperaturas más elevadas con las espinelas de cobre. Las variaciones de posición de los picos se atribuye a distintos grados de interacción con el soporte. De este modo, la muestra calcinada a 550°C mantiene el cobre únicamente en forma de óxido, aunque se observa una clara interacción con el soporte al aparecer el pico a una temperatura algo mayor. La muestra calcinada a 850°C contiene una pequeña fracción de cobre en forma de espinela, ~10% (Figura 2.38), fracción que aumenta hasta un ~35% en la muestra calcinada a 950°C mientras que en las calcinadas a temperaturas superiores no queda óxido de cobre en la muestra.

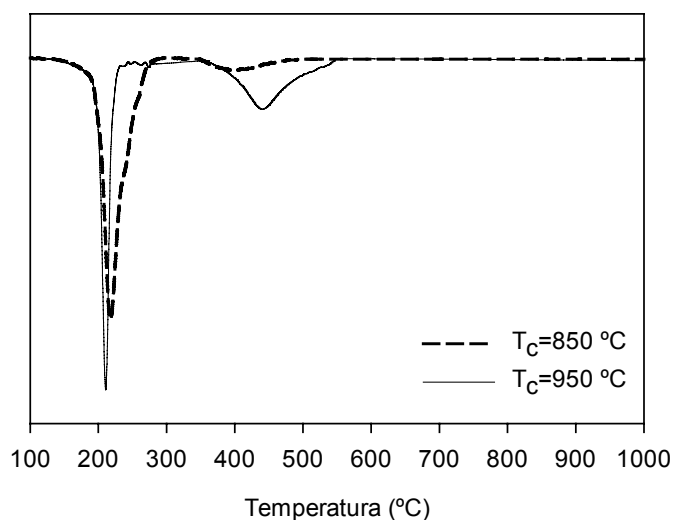


Figura 2.38. Detalle y comparación de las TPRs de Cu14Al-DI calcinado a 850 y 950°C. +0.1-0.3 mm

Estas observaciones concuerdan parcialmente con los resultados obtenidos por análisis XRD (apartado 2.4.2.4.1, Tabla 2.5) según los cuales hasta una temperatura de calcinación de 850°C no empezaba a formarse $CuAl_2O_4$ y a temperaturas de calcinación superiores a 1000°C no quedaba cobre en forma de CuO en las muestras frescas. Sin embargo, existe una discrepancia entre ambas técnicas con los resultados obtenidos a 950°C, ya que según los análisis XRD la gran mayoría del cobre cristalino se encuentra en forma de $CuAl_2O_4$ y sin embargo según la curva TPR se encuentra como CuO . Sin embargo, hay que

tener en cuenta que la técnica XRD determina fases cristalinas y el TPR detecta reactividades de compuestos tanto cristalinos como amorfos.

En la Figura 2.39 se muestra una fotografía de las partículas calcinadas a diferentes temperaturas. En ella se puede observar como las partículas calcinadas a 550 y 800°C son de color negro, característico del CuO, y las muestras calcinadas a 950°C y temperaturas superiores son de color marrón, característico del CuAl₂O₄ (descrito en la literatura como marrón chocolate [59]). La muestra calcinada a 850°C tiene un color marrón con ciertas tonalidades oscuras, es decir, muestra un comportamiento intermedio entre las muestras anteriores. Los colores observados en estas muestras estarían de acuerdo con los análisis por XRD que indicaban que a T_c=550°C el cobre se encuentra como CuO, a T_c ≥ 950°C el cobre esta como CuAl₂O₄ y a T_c=850°C el cobre esta como una mezcla de CuO y CuAl₂O₄.

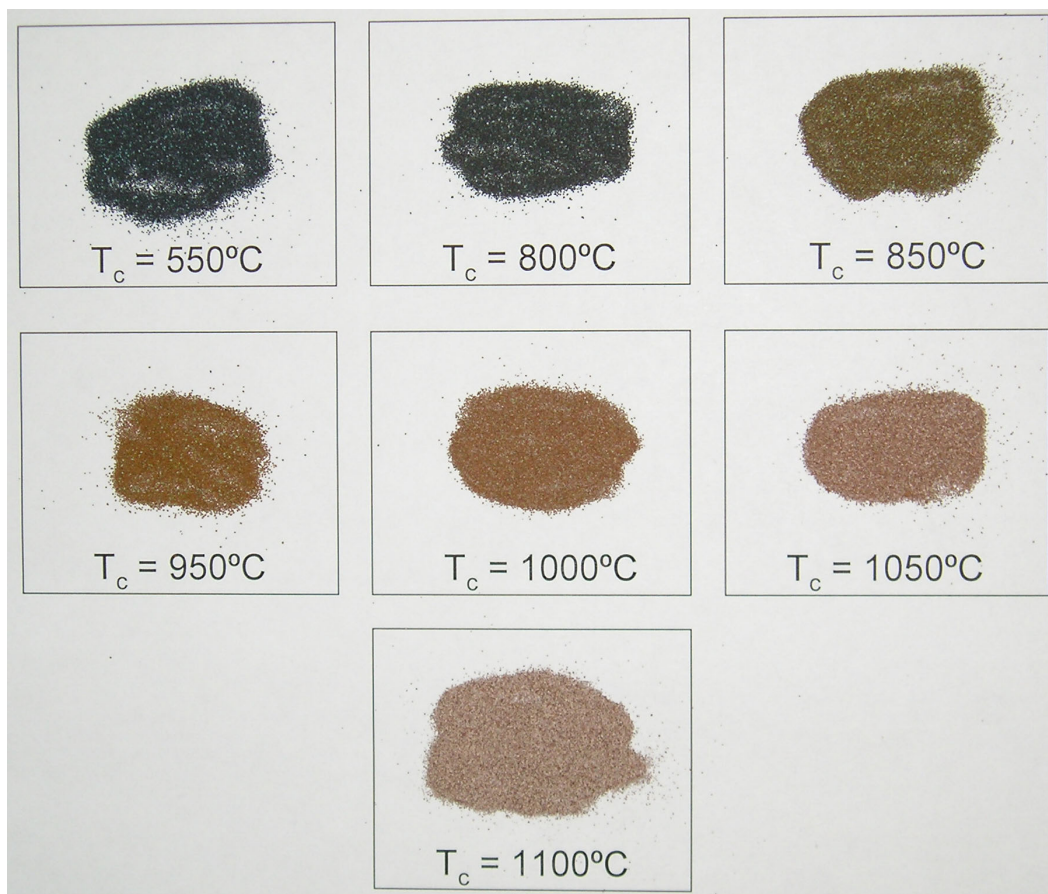


Figura 2.39. Fotografía de CuAl-DI impregnado a diferentes temperaturas

Analizando con detalle los análisis XRD también observamos, como se ha comentado anteriormente, que a 1000°C la especie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se transforma parcialmente en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que a 1050°C esta transformación es completa. Puesto que el cambio en las curvas de TPR también se producen en el mismo sentido, cabría pensar que es este cambio de estructura cristalina en el transportador el que hace que se produzca un desplazamiento en la temperatura de reacción de las curvas TPR. No obstante, este aspecto habría que estudiarlo con mayor detalle para poder confirmarlo.

Como se ha indicado anteriormente, hay que señalar que la formación de espinelas de cobre no representa una disminución en la reactividad de reducción ni de oxidación del transportador. En las Figuras 2.40 y 2.41 se muestran las curvas conversión frente al tiempo obtenidas en termobalanza de las muestras calcinadas a 1050 y 1100°C, utilizando una para la reducción 10%CH₄ y para la oxidación aire.

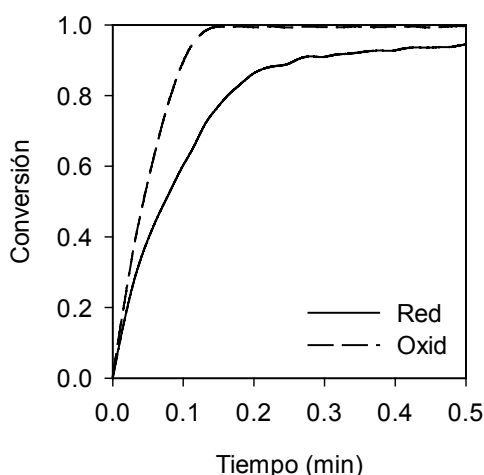


Figura 2.40. Conversión de oxidación y reducción frente al tiempo para CuO/Al₂O₃ calcinado a 1050°C.

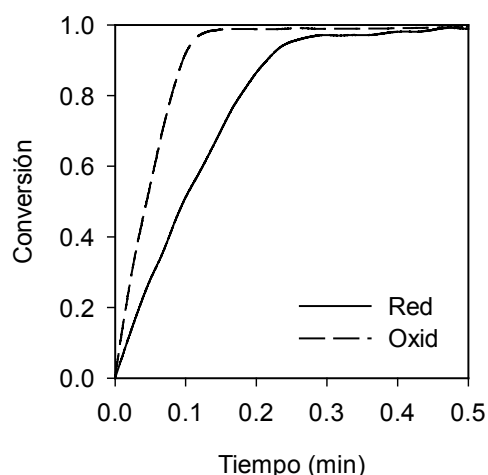


Figura 2.41. Conversión de oxidación y reducción frente al tiempo para CuO/Al₂O₃ calcinado a 1100°C.

Como puede observarse, se consiguen conversiones del transportador próximas a la unidad en tiempos inferiores al medio minuto, tanto para la reducción como para la oxidación, de forma similar a las obtenidas con muestras calcinadas a temperaturas inferiores.

Las muestras con ciclos redox en lecho fluidizado discontinuo también se analizaron por TPR para conocer si su composición química se modificaba con los ciclos redox. En la

Figura 2.42 se representan los resultados de los TPRs para la muestra Cu14Al-DI-850 antes y después de cien ciclos en lecho fluidizado discontinuo.

En la muestra reaccionada se observa una disminución en la intensidad del primer pico y un aumento del rango de temperatura abarcado, sin embargo, el número de picos y la proporción entre ellos no se ha modificado sustancialmente, por lo que las cantidades relativas de cada especie no parecen haberse modificado de forma considerable.

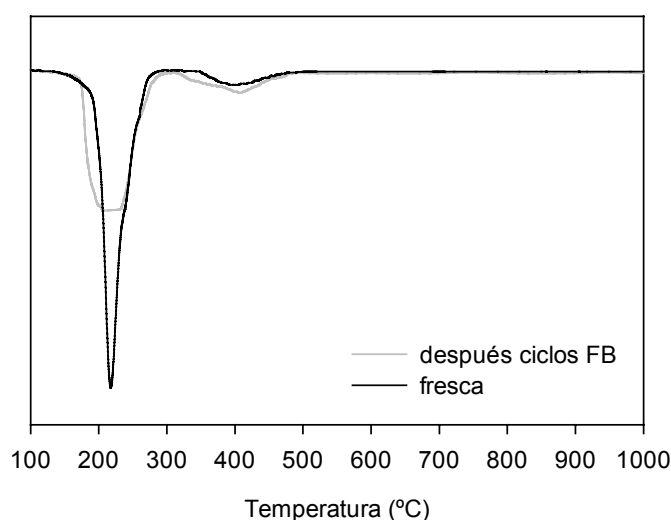


Figura 2.42. TPR de muestra Cu14Al-DI-850 antes y después de 100 ciclos redox en el lecho fluidizado discontinuo a 800°C. +0.1-0.3 mm.

2.4.2.5 Atrición

Otra característica importante de los transportadores de oxígeno para utilizarlos en un sistema CLC con dos lechos fluidizados interconectados es que tengan una elevada resistencia a la atrición con objeto de reducir las pérdidas de sólidos, principal coste añadido del proceso.

Para cuantificar la velocidad de atrición de estos transportadores se realizaron experimentos multiciclo, durante al menos 100 ciclos de reducción-oxidación, en el lecho fluidizado discontinuo (descrito en la sección 2.4.2.1). Para determinar la velocidad de atrición se recogieron en filtros los sólidos arrastrados fuera del reactor. Periódicamente, los filtros se cambiaban, pesaban y limpiaban para calcular la cantidad de sólidos elutriada fuera del lecho

fluidizado. Un análisis del tamaño de partícula de los sólidos recogidos en los filtros indicó que todo el sólido recogido en estos filtros tenía un tamaño de partícula inferior a $30\ \mu\text{m}$, lo que indicaba que estos sólidos elutriados provenían del proceso de atrición y no de posibles partículas originales arrastradas. La velocidad de atrición se ha calculado como porcentaje de peso de lecho perdido por ciclo.

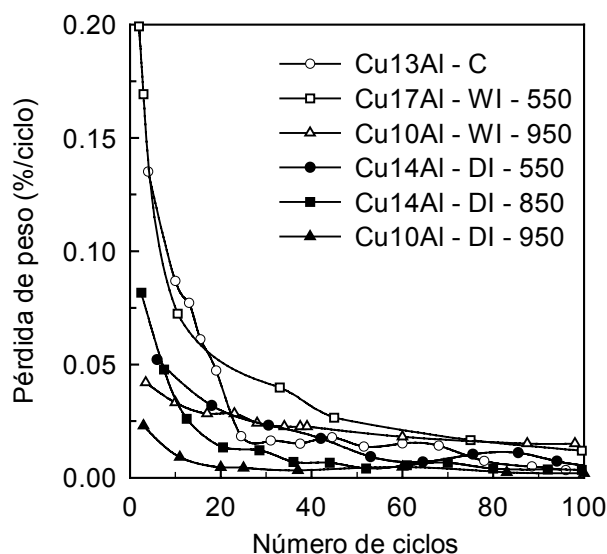


Figura 2.43. Velocidades de atrición de transportadores de oxígeno en lecho fluidizado

En la Figura 2.43 se muestran las velocidades de atrición obtenidas con los transportadores de oxígeno preparados a diferentes temperaturas de calcinación y métodos de preparación frente al número de ciclos. Puede observarse en la figura cómo, para la mayoría de los transportadores, en los ciclos iniciales de reacción la velocidad de atrición es más elevada debido al desgaste de las irregularidades de las partículas y al desprendimiento de polvo que se puede haber quedado pegado en las partículas en el proceso de preparación de los transportadores. En los ciclos posteriores la velocidad de atrición desciende gradualmente hasta alcanzar valores de atrición bajos. Al comparar los diferentes transportadores se observa que los preparados a mayor temperatura de calcinación presentan menor velocidad de atrición, especialmente en los primeros ciclos de reacción. Asimismo se observa que, excepto en los primeros ciclos de reacción, el método de preparación de los transportadores no tiene una gran influencia en la velocidad de atrición, siendo esta ligeramente mayor en los preparados por impregnación por vía húmeda.

Es importante destacar que las velocidades de atrición no cambian apreciablemente desde el ciclo 40-50 al 100, con una atrición media de 0.01%/ciclo (<0.02%/hora en estos experimentos) o incluso menor para algunos transportadores como Cu10Al-DI-950, Cu14Al-DI-850. Tomando un valor de atrición media de 0.02%/hora y 8000h anuales de funcionamiento en una planta de CLC, el inventario de sólido de los reactores debería reponerse completamente ~1.6 veces al año^s. Esto supone un coste⁶² asociado a la renovación de transportador de oxígeno inferior a 1 €/t CO₂ capturada), lo que hace a esta nueva tecnología muy competitiva frente a otras tecnologías de captura de CO₂.

2.4.2.6 Variación de la reactividad con el número de ciclos

En cada ciclo reducción-oxidación los transportadores de oxígeno soportan importantes cambios químicos y estructurales a temperatura elevada. Como se mostró anteriormente, estos cambios produjeron en las partículas del transportador cambios en la estructura cristalina, detectados por el análisis por XRD, y cambios en la estructura porosa, que se reflejó en un aumento de la densidad y un desplazamiento de la distribución de tamaños de poro hacia poros de mayor diámetro. Debido a estos cambios estructurales se puede pensar que la reactividad de los transportadores también puede verse afectada por el número de ciclos reducción-oxidación. Por ello, en esta sección se ha analizado el efecto de los ciclos sobre la variación de la reactividad de los transportadores. Esta posible variación de reactividad se ha estudiado analizando la distribución de productos en el lecho fluidizado en diferentes ciclos y en termobalanza con muestras frescas y después de pasar por el lecho.

En la Figura 2.44 se muestra la concentración de CO₂ en base seca a la salida del reactor de lecho fluidizado discontinuo durante los ciclos 10, 50 y 100, a 800°C, utilizando una alimentación de nitrógeno con 25%CH₄ y el transportador de oxígeno Cu14Al-850. La similitud en las curvas de concentración en los diferentes ciclos indica un mantenimiento de la reactividad del transportador con los ciclos de reacción.

En las Figuras 2.45 y 2.46 se comparan las reactividades de reducción y oxidación frente al tiempo de las muestra Cu14Al-DI fresca y después de 100 ciclos de reacción en el lecho fluidizado discontinuo. Para la reducción se utilizó una alimentación 40% H₂ y para la

^s Velocidad de atrición = 0.02%/h → en 5000 h se ha deshecho todo el transportador.
(8000 h funcionamiento/año) / (5000 h/renovación) = 1.6 renovaciones/año

oxidación aire. Puede verse como las reactividades son elevadas tanto en la reducción como en la oxidación y como no han sido afectadas por los ciclos reducción-oxidación en el lecho fluidizado, corroborando de este modo los resultados de distribución de productos obtenidos en el lecho fluidizado discontinuo.

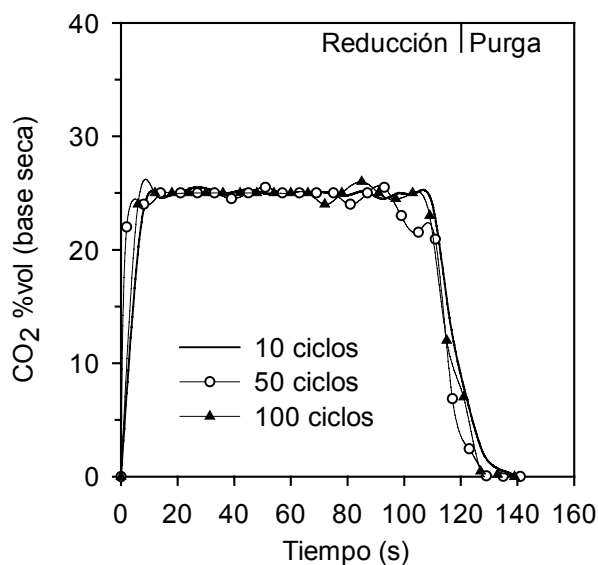


Figura 2.44. Efecto del número de ciclos redox en la concentración de CO_2 a la salida del reactor en diferentes ciclos (10-50-100). $\text{Cu}_{14}\text{Al-DI-850}$, 25% CH_4 , 800°C.

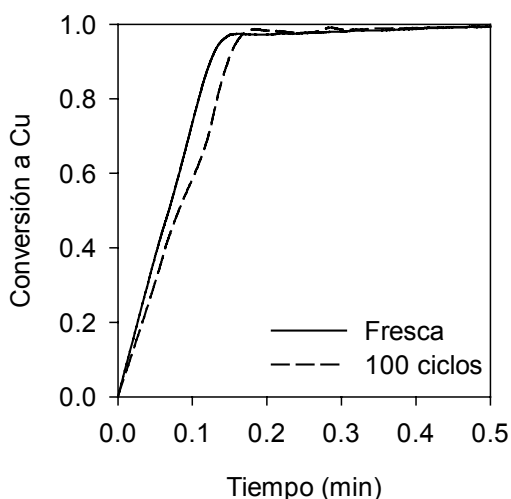


Figura 2.45. Comparación de la reactividad del transportador $\text{Cu}_{14}\text{Al-DI-850}$ antes y después de 100 ciclos. 40% H_2 , 800°C.

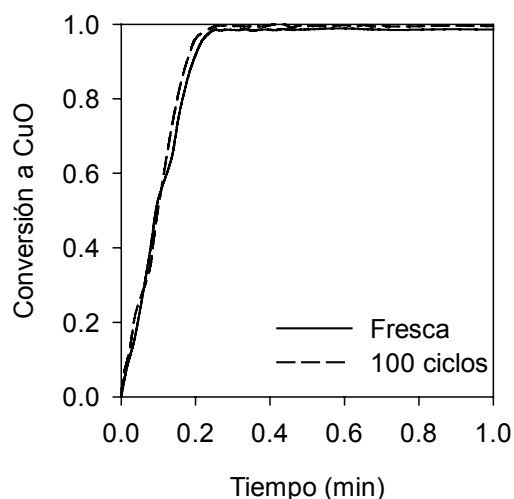


Figura 2.46. Comparación de la reactividad del transportador $\text{Cu}_{14}\text{Al-DI-850}$ antes y después de 100 ciclos. Aire, 800°C.

2.5 Selección de transportador de oxígeno para la planta

Para seleccionar un transportador de oxígeno adecuado para el proceso, se han preparado varios transportadores sólidos de oxígeno de CuO sobre alúmina ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) preparados tanto por impregnación seca como húmeda, con un contenido másico en CuO entre 10 y 26%. Estas muestras se han sometido a ciclos de oxidación-reducción en un reactor de lecho fluidizado discontinuo para el estudio de la distribución de productos gaseosos, velocidades de atrición y especialmente, de la aglomeración.

Se ha encontrado que los transportadores de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un contenido en CuO inferior al 10%wt no se aglomeran, por el contrario, los transportadores con un contenido superior al 20%wt sí se aglomeran, ambos casos independientemente del método de preparación y temperatura de calcinación. La aglomeración de los transportadores con un contenido de CuO intermedio (14-17%wt) depende de la temperatura de calcinación utilizada en la preparación. Los transportadores de oxígeno calcinados a 950°C se aglomeran y los calcinados a temperaturas inferiores a 850°C no.

La atrición en lecho fluidizado, debida a los cambios internos producidos en las partículas por los ciclos sucesivos de oxidación-reducción, es baja para la mayoría de los transportadores $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Además, la atrición disminuye cuanto mayor es la temperatura de calcinación.

La reactividad de los transportadores es alta tanto en la reacción de oxidación como en la de reducción y no disminuye con los ciclos en el lecho fluidizado. Además se obtiene conversión completa a CO_2 y H_2O durante la mayor parte de los períodos de reducción.

Ante la imposibilidad de estudiar en la planta piloto todos los transportadores de oxígeno preparados, es necesario elegir uno solo. Teniendo en cuenta que la vía seca es un método de preparación mucho más rápido, fácil y reproducible que el de vía húmeda, el interés por conseguir la máxima capacidad de transporte de oxígeno y la menor atrición, se seleccionó el transportador Cu14-Al-DI-850 como el idóneo para analizar su comportamiento en la planta piloto.

Capítulo 3

Determinación de la cinética de las reacciones de reducción y oxidación del transportador de oxígeno

- 3.1 Introducción
- 3.2 Procedimiento experimental
- 3.3 Modelo de reacción
 - 3.3.1 Modelo de grano sin reaccionar
 - 3.3.2 Determinación de condiciones para control cinético
 - 3.3.3 Efecto del tamaño de partícula del transportador
 - 3.3.4 Efecto de las concentraciones de CO_2 y H_2O en la velocidad de reducción
- 3.4 Obtención de los parámetros cinéticos
 - 3.4.1 Cálculo del radio de grano
 - 3.4.2 Orden de reacción
 - 3.4.2.1 Reacción de reducción
 - 3.4.2.2 Reacción de oxidación
 - 3.4.3 Energía de activación y factor preexponencial
 - 3.4.3.1 Reacción de reducción
 - 3.4.3.2 Reacción de oxidación
 - 3.4.4 Comparación de las predicciones del modelo con resultados experimentales

3.1 Introducción

La cantidad de transportador sólido de oxígeno en cada uno de los reactores de una planta de CLC y el caudal de sólido circulante entre ellos necesario para conseguir conversiones elevadas del combustible dependen de las velocidades de reacción, reducción y oxidación, del transportador de oxígeno. Por lo tanto, para diseñar apropiadamente una planta de CLC, es preciso conocer la cinética de ambas reacciones.

En este capítulo se muestra el modelo cinético que se ha utilizado para las reacciones, los experimentos realizados en termobalanza para determinar los parámetros asociados al modelo y los valores de estos parámetros cinéticos para el transportador Cu₁₄Al-DI-850 seleccionado para la planta. Por último, se comparan los resultados experimentales con las predicciones.

Debido a que los transportadores sólidos de oxígeno se encuentran todavía en una fase inicial de selección y desarrollo, son pocos los trabajos que aparecen en la literatura relacionados con la determinación de su cinética de reacción. Ishida⁴⁸ y col. y Ryu⁶³ y col. utilizaron un modelo de núcleo decreciente aplicado a toda la partícula para interpretar sus resultados experimentales en la oxidación y reducción de transportadores sólidos de oxígeno basados en níquel. Tomando ese modelo como referencia determinaron que la reacción de reducción estaba controlada por la reacción química y la reacción de oxidación se encontraba controlada por la difusión a través de la capa de producto⁶³ o en un régimen intermedio entre el control de la reacción química y la difusión en la capa de producto⁴⁸. Ishida⁴⁸ y col. observaron una variación compleja de la velocidad de la reacción de reducción con la temperatura y determinaron una energía de activación de 82 kJ/mol para temperaturas mayores de 800 °C, observando que a menores temperaturas había un máximo de velocidad de reacción en torno a 600 °C. En la oxidación de las partículas encontraron una energía de activación variable con la conversión, y determinaron unos valores 17 y 56 kJ/mol para conversiones del transportador del 50% y 87.5% respectivamente. Ryu⁶³ y col. obtuvieron unas energías de activación de 37 y 131 kJ/mol para las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente.

García-Labiano y col.⁶⁴ determinaron la cinética de reacción con CH₄, CO, H₂ y O₂ de un transportador de oxígeno basado en cobre preparado por impregnación sobre alúmina. El modelo cinético utilizado fue el modelo grano sobre placas planas. Los órdenes de reacción

asignados al CH₄, CO, H₂ y O₂ fueron 0.4, 0.6, 0.8 y 1 respectivamente. No detectaron influencia de la concentración de los productos de la reacción, CO₂ y H₂O, en la velocidad de reacción y las energías de activación para la reducción y la oxidación estaban entre 14 y 60 kJ/mol.

Posteriormente, García-Labiano y col.⁶⁵ extendieron el estudio cinético a otros transportadores basados en níquel y hierro preparados por granulación por congelación (“freeze granulation”) con alúmina. Tanto para el transportador de oxígeno basado en níquel como para el basado en hierro se utilizó el modelo de grano de tamaño variable. Encontraron que la dependencia de las constantes cinéticas con la temperatura era baja, con energías de activación entre 14 y 33 kJ/mol para la reducción y de 7 a 15 kJ/mol para la oxidación. El orden de la reacción dependía del combustible y del transportador de oxígeno y variaba entre 0.25 y 1. Además, estudiaron la reactividad de los transportadores sólidos de oxígeno en una termobalanza a presión, hasta 30 atm y 800°C, observaron que un aumento de la presión total disminuía la velocidad de reacción de forma importante con respecto a la calculada con los parámetros cinéticos obtenidos a presión atmosférica, aunque no determinaron las razones de este fenómeno.

3.2 Procedimiento experimental

La cinética de las reacciones de reducción y oxidación del transportador de oxígeno Cu14Al-DI-850 se ha obtenido a partir de experimentos realizados en una termobalanza CI Electronics descrita en la sección 2.4.1.1 (pág. 53).

El procedimiento experimental consistía en colocar en la cestilla ~70 mg de transportador de oxígeno y calentar el sistema con ayuda de un horno en atmósfera de aire hasta la temperatura deseada. Después de estabilizarse la pesada comenzaban los experimentos exponiendo la muestra de forma alternante a las condiciones reductoras y oxidantes que se quisieran estudiar. Cada condición experimental se repetía al menos durante tres ciclos para comprobar que los resultados eran repetitivos y evitar errores experimentales. Para impedir mezclas explosivas de oxígeno y combustible se alimentaba durante 2 minutos una corriente de N₂ después de cada período de oxidación ó reducción.

Con el fin de partir siempre del transportador en el mismo estado, en el caso del estudio de la velocidad de reacción durante la reducción, las oxidaciones se realizaban siempre con aire a 800°C. Del mismo modo, para el estudio de la oxidación, las reducciones se hacían siempre con una mezcla con 40% H_2 /60% N_2 a 800°C. Además, cada vez que se utilizaba una muestra nueva esta se estabilizaba previamente con tres ciclos redox a 800°C, utilizándose para la reducción 40% H_2 /60% N_2 y aire para la oxidación. Al acabar los experimentos se pesaba de nuevo la muestra para comprobar que no se hubiera perdido nada durante la manipulación o experimentación.

La utilización de porcentajes de metano superiores al 70% no fue posible ya que la deposición de carbono por la descomposición del metano perturbaba de forma importante el peso de la muestra. Para evitar esta deposición de carbono con altos porcentajes de metano era necesario introducir vapor de agua. No fue posible utilizar porcentajes de agua superiores al 30% debido a problemas de condensación del agua en la salida y en la parte superior de las varillas de la termobalanza. Para la oxidación, el porcentaje de oxígeno se ha modificado entre 5 y 21%. Las composiciones de los gases inyectados se conseguían con ayuda de los controladores de flujo másico. El agua se introducía haciendo pasar el resto de gases alimentados a través de un borboteador con agua, el cual se encontraba a la temperatura correspondiente a la presión de vapor deseada.

Los experimentos se realizaron a temperaturas comprendidas entre 600 y 800°C. No se estudiaron temperaturas superiores a 800°C para evitar problemas de aglomeración encontrados en las muestras calcinadas a 950°C (sección 2.4.2.3).

En las Tablas 3.1 y 3.2 se muestran los experimentos realizados para la determinación de las cinéticas de oxidación y reducción con las condiciones de operación utilizadas.

Tabla 3.1. Condiciones experimentales utilizadas para estudiar la reacción de reducción

d_p (mm)	T(°C)	C_{CH_4} (%)	C_{H_2O} (%)	C_{CO_2} (%)	Caudal de gas (l _N /h)
+0.1-0.3	800	40	30	0	8.3
					17.7
					25
					33.3
					41.7
					50
+0.1-0.3	600	10	30	0	25
	650				
	700				
	750				
	800				
+0.2-0.5	600	10	30	0	25
	650				
	700				
	750				
	800				
+0.1-0.3	800	10	0	0	25
			10		
			20		
			30		
+0.1-0.3	800	10	0	0	25
			10		
			30		
			50		
+0.1-0.3	700	5	30	0	25
		10			
		40			
		70			
+0.1-0.3	800	5	30	0	25
		10			
		40			
+0.1-0.3	600	10	30	0	25
	650				
	700				
	750				
	800				

Tabla 3.2. Condiciones experimentales utilizadas para estudiar la reacción de oxidación.

d_p (mm)	T(°C)	C_{O_2} (%)	Caudal de gas (l _N /h)
0.1-0.3	800	21	8.3
			17.7
			25
			33.3
			41.7
			50
0.1-0.3	800	21	25
0.2-0.5	800		
0.1-0.3	800	5	25
		10	
		15	
		21	
0.1-0.3	600	5	25
	650		
	700		
	750		
	800		

3.3 Modelo de reacción

3.3.1 Modelo de grano

Un modelo de reacción es una representación conceptual del desarrollo de una reacción química. De esta representación se deducen unas expresiones matemáticas, ecuaciones cinéticas, que permiten calcular la evolución de la conversión con el tiempo en función de las condiciones del sistema (temperatura y concentración de las especies químicas generalmente). Cada modelo se encuentra relacionado con unas ecuaciones con parámetros cinéticos característicos. Cuanto más cercana se encuentre la descripción del modelo de la realidad, más acordes serán los resultados de las ecuaciones cinéticas con los resultados experimentales. Por otra parte, es necesario que los modelos de reacción sean lo más sencillos posibles para que las expresiones matemáticas también lo sean, facilitando de este modo su aplicación.

En general, en las reacciones químicas entre sólidos porosos y gases se consideran que se producen principalmente las siguientes etapas en el proceso de reacción:

- Difusión externa de los gases reactivos. Los reactantes gaseosos difunden desde el seno del gas hasta la superficie exterior del sólido poroso.
- Difusión interna de los gases reactivos a través del sólido poroso. Los reactantes alcanzan puntos del interior del sólido.
- Difusión de los gases reactivos a través de la capa de producto que se va formando.
- Adsorción de los reactivos sobre la superficie sólida.
- Reacción química del gas en la superficie del sólido.
- Desorción de los gases producto desde la superficie del sólido.
- Difusión de los gases producto a través de la capa de producto que se va formando.
- Difusión de los gases producto a través del sólido poroso hasta la superficie exterior de la partícula.
- Difusión externa de los gases producto desde la superficie de la partícula hasta el seno del gas.

Cada una de estas etapas supone una resistencia al transcurso de la reacción, formándose un perfil de concentración en la partícula. Sin embargo, de entre todas estas etapas habrá alguna o algunas que sean mucho más lentas que las demás y serán las que controlen la velocidad de reacción global. Estas etapas serán las que se deberán tener presentes en los modelos teóricos.

Cuando reacciona un sólido poroso con un gas, dependiendo de la temperatura de reacción y de la reactividad intrínseca del sólido aparecen tres situaciones bien diferenciadas⁶⁶⁻⁶⁷, véase Figura 3.1.

A temperaturas bajas o con sólidos con baja reactividad intrínseca, la velocidad de reacción del sólido es baja, y una molécula gaseosa que se introduzca en la partícula puede difundir profundamente en su interior antes de reaccionar con la superficie del sólido. En estas condiciones la concentración de gas en el sólido es uniforme e igual a la concentración de éste en la corriente de gas. La velocidad de reacción estará controlada por la reacción química superficial, siendo la energía de activación aparente (E_{ap}) igual a la verdadera (E_a). Cuando existen estas condiciones el sistema está en el régimen I.

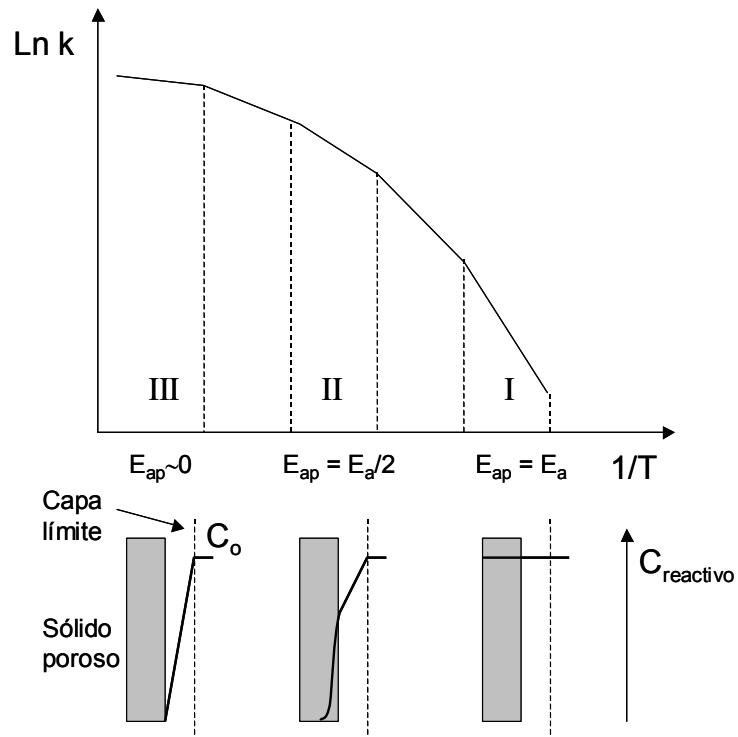


Figura 3.1. Regímenes de reacción para un sólido poroso.

A mayores temperaturas o con sólidos con mayor reactividad intrínseca se entra en el régimen II, donde la penetración del gas reaccionante se reduce a una estrecha franja de sólido cercana a la superficie externa. En condiciones en las que la resistencia difusional es alta, la reacción de un sólido poroso puede describirse con el modelo de núcleo sin reaccionar y la energía de activación observada es la mitad de la energía de activación verdadera.

Por último, a temperaturas todavía más elevadas o con sólidos muy reactivos, la velocidad de reacción se hace tan alta, que el proceso global se encuentra controlado únicamente por la difusión del gas reactivo a través de la película, por tanto la energía de activación aparente es muy baja, régimen III.

En este trabajo se ha aplicado el modelo de grano, propuesto por Szekely⁶⁷ y col., con control cinético tanto en la reducción como en la oxidación del transportador de oxígeno. Este modelo considera que las partículas porosas están compuestas por granos no porosos de tamaño uniforme, los cuales reaccionan según el modelo de núcleo decreciente, manteniéndose constante el tamaño de la partícula con el transcurso de la reacción. En la

Figura 3.2 se muestra gráficamente la aplicación de este modelo al transportador sólido de oxígeno utilizado en este trabajo. La especie sólida reactiva, CuO ó Cu, se encuentra en forma de granos no porosos de muy pequeño tamaño sobre la superficie del soporte, Al₂O₃. El soporte es un aglomerado de granos de Al₂O₃, no porosos, pero entre unos y otros granos existen huecos o poros, de tal modo que la partícula de transportador de oxígeno sí es porosa. El gas reactivo, CH₄ u O₂, reacciona con la fase activa sólida en un frente definido por el radio del grano "r". A medida que la reacción se produce, el núcleo sin reaccionar disminuye su tamaño progresivamente hasta desaparecer mientras se va formando el producto. Las ecuaciones cinéticas del modelo de grano con control cinético son equivalentes a las del modelo de núcleo decreciente^{66, 68} con control cinético, sustituyendo el radio de la partícula por el radio de grano de la especie reactiva, Ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3.

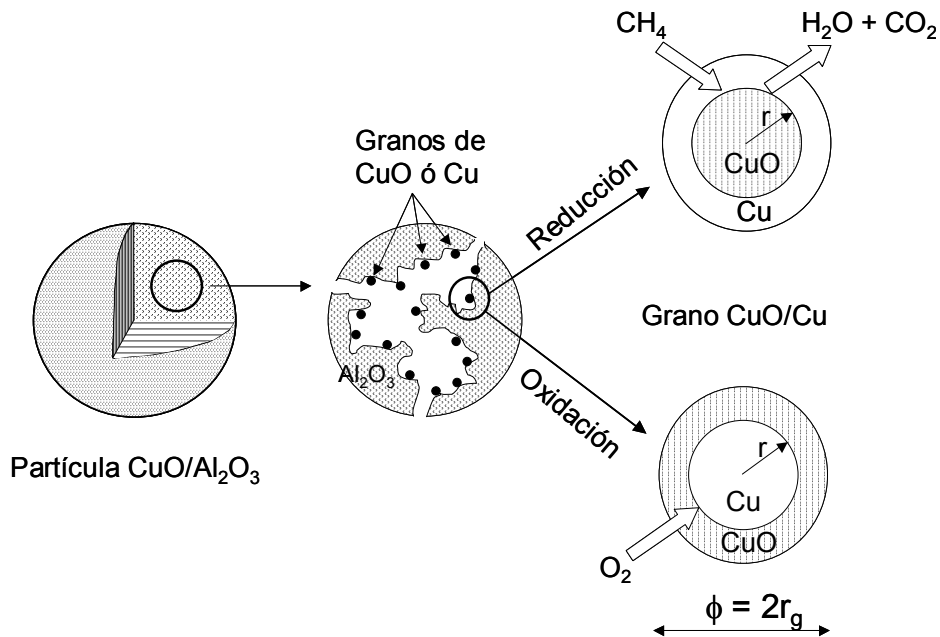


Figura 3.2. Esquema del modelo de reacción.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x)^{1/3}$$

Ecuación 3.1

$$\tau = \frac{\rho_B r_g}{bk_s C_i^n}$$

Ecuación 3.2

$$k_s = k_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Ecuación 3.3

Se utilizó el modelo de grano esférico con control cinético por su fácil aplicación, sencillez y buen ajuste de los resultados experimentales, como se mostrará en el apartado 3.4.4. El método de preparación del transportador de oxígeno (impregnación con disolución de nitrato de cobre seguida de descomposición térmica y posterior calcinación) también consolida la selección de este modelo de reacción, ya que favorece la penetración del cobre en el soporte y una buena dispersión.

Sin embargo, para aplicar el modelo de grano con control cinético en la reacción química superficial correctamente es necesario que el sistema se encuentre en el régimen I, es decir, que no controle la transferencia de materia en la capa externa, ni la difusión en los poros, ni tampoco la difusión de los gases a través de la capa de producto.

3.3.2 Determinación de condiciones para control cinético

Para poder determinar la cinética en las reacciones sólido-gas en una termobalanza, ésta debe comportarse como un reactor diferencial respecto al gas, es decir, la conversión del gas debe ser baja (<10%). Además, deben evitarse los problemas difusionales, tanto de transferencia de materia hacia la masa de partículas como de difusión interparticular. Estos problemas difusionales pueden evitarse aumentando la velocidad del gas en el reactor y/o disminuyendo la masa de muestra expuesta a la reacción. Ahora bien, el caudal total de gas reaccionante introducido al tubo de reacción de la termobalanza debe ser pequeño con objeto de evitar las oscilaciones que se producen en la pesada al usar caudales grandes, limitando por lo tanto la cantidad de muestra que puede utilizarse. La cantidad de muestra puede reducirse para evitar problemas difusionales y conseguir condiciones diferenciales, pero existe un valor mínimo de muestra que debe usarse para que el sistema de recogida de datos de la termobalanza sea capaz de detectar las variaciones de peso durante la reacción con bajo error experimental.

Debido a estos factores, en primer lugar se realizó un estudio variando el caudal de gas y el peso de muestra para fijar la velocidad del gas y el peso de muestra idóneos para la

reacción que se desea analizar. En la Figura 3.3 se muestran las conversiones de reducción frente al tiempo de reacción del transportador Cu14Al-DI-850 con 40%CH₄/30%H₂O/30%N₂, 800°C y partículas de diámetro +0.1-0.3 mm trabajando con distintos caudales de circulación de gas.

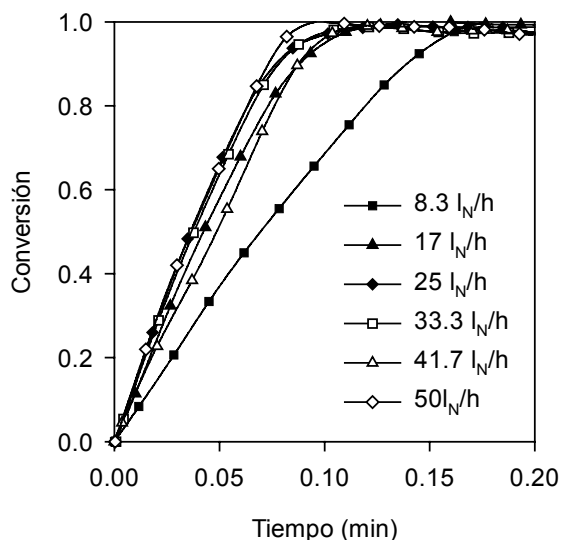


Figura 3.3. Efecto de la velocidad lineal del gas durante la reducción del transportador. 40%CH₄/30%H₂O/30%N₂. T= 800 °C

Según la figura anterior, el caudal de 8.3 l_N/h produce una velocidad de reacción inferior al resto de casos, mientras que con caudales superiores entre 17 y 50 l_N/h, la velocidad de reacción es superior y similar entre ellos, atribuyéndose las diferencias a errores de medida debido a los tiempos de reacción tan cortos en los que se convierte el sólido. En consecuencia, se considera que la resistencia a la difusión en la capa externa no controla el proceso con caudales superiores a 17 l_N/h.

Para estudiar la influencia de la difusión del gas en la película externa sobre la velocidad de oxidación, del mismo modo que se hizo con la reducción, se realizaron varios experimentos con diferentes caudales. En la Figura 3.4 se muestran las conversiones de oxidación frente al tiempo de reacción del transportador a 800°C en aire, con caudales entre 8.3 y 50 l_N/h.

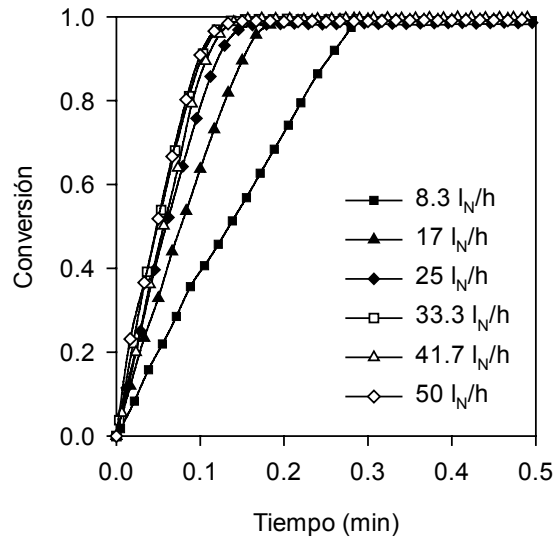


Figura 3.4. Efecto de la velocidad lineal del gas durante la oxidación del transportador. 21%O₂/79%N₂. T=800 °C.

De nuevo se observa que los caudales menores, 8.3 y 17 I_N/h , producen velocidades de reacción de oxidación menores que el resto de casos. Sin embargo, entre los experimentos con caudales superiores a 17 I_N/h no aparecen diferencias mayores que las propias de la imprecisión experimental, debido a la escala tan reducida de los tiempos de oxidación.

Por otra parte, y como se ha explicado anteriormente, las partículas de transportador de oxígeno se colocan en una cestilla de malla de platino para que el gas pueda difundir fácilmente a través de ésta y facilitar el contacto sólido-gas, sin embargo, es necesario comprobar si existe resistencia a la difusión del gas entre las partículas. Con este fin se realizaron experimentos de reducción y oxidación con 40, 70 y 100 mg de muestra. Como puede observarse en las Figuras 3.5 y 3.6, no se encontraron diferencias significativas debidas a la masa de muestra utilizada, ni en la reducción ni en la oxidación, por lo que la difusión del gas entre las partículas no influye en la velocidad de reacción con estas cantidades. Por esta razón se utilizó 70 mg de muestra en los experimentos para la determinación de la cinética, masa que permite además una sensibilidad apropiada en la detección de la variación de peso de la muestra.

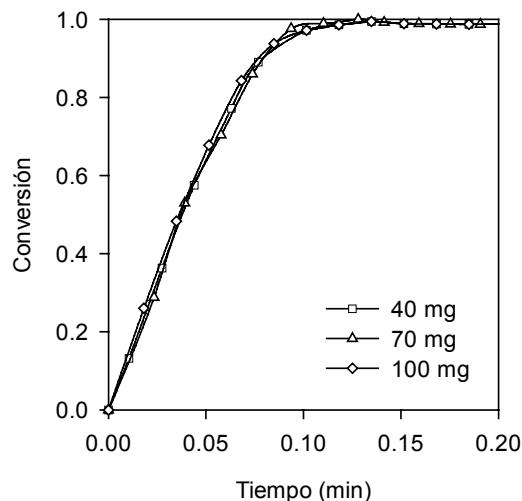


Figura 3.5. Efecto de la masa de muestra sobre la velocidad de reducción. 40%CH₄/30%H₂O/30%N₂. T= 800 °C.

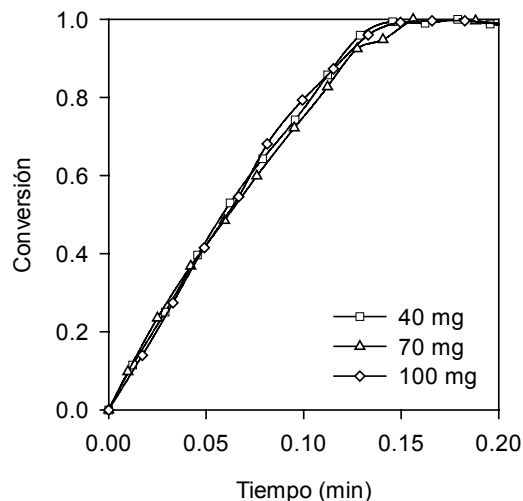


Figura 3.6. Efecto de la masa de muestra sobre la velocidad de oxidación. 21%O₂/79%N₂. T=800°C.

El estudio para analizar el efecto de la difusión interparticular y en la película externa en la reducción y oxidación se realizó con el tamaño de partícula más pequeño del transportador sólido de oxígeno y a la temperatura de trabajo más alta, 800°C, ya que son estas condiciones las más favorables para que estas etapas de difusión controlen la cinética global. Por tanto, al seleccionar 25 l_N/h^t como el caudal con el que se han realizado todos los experimentos para la obtención de los parámetros cinéticos, se evita la influencia de la resistencia a la difusión en la capa externa en dichos experimentos y se asegura la validez de los datos en el estudio cinético. Asimismo, la selección de ~70 mg de muestra asegura que no afecta la difusión interparticular a la cinética global y permite una buena detección en la variación del peso de la muestra.

^t Velocidad lineal en el interior de la termobalanza: ~0.35m/s, considerando la sección del tubo interno de la termobalanza, diámetro = 1 cm. T=800°C

3.3.3 Efecto del tamaño de partícula del transportador

Debido a la elevada porosidad (~54%) que tienen las partículas del transportador estudiado es razonable la posibilidad de que la difusión de los gases reaccionantes y productos a través del sólido poroso sea rápida y no presente ninguna resistencia a la velocidad de reacción global. Para comprobar esto, es decir, que la difusión interna no controla la reacción, se han realizado experimentos de reducción y oxidación en termobalanza con dos tamaños de partícula del mismo transportador, 0.1-0.3 y 0.2-0.5 mm. En la Figura 3.7 se muestran las velocidades de reducción de las partículas para los dos tamaños a diferentes temperaturas y 10%CH₄/30%H₂O. Como se observa, las velocidades de reacción son muy similares para los dos tamaños de partícula, indicando que la difusión interna no controla la velocidad total de reacción, ya que en el caso contrario la velocidad de reacción de las partículas de menor tamaño debería haber sido más alta que la del tamaño mayor.

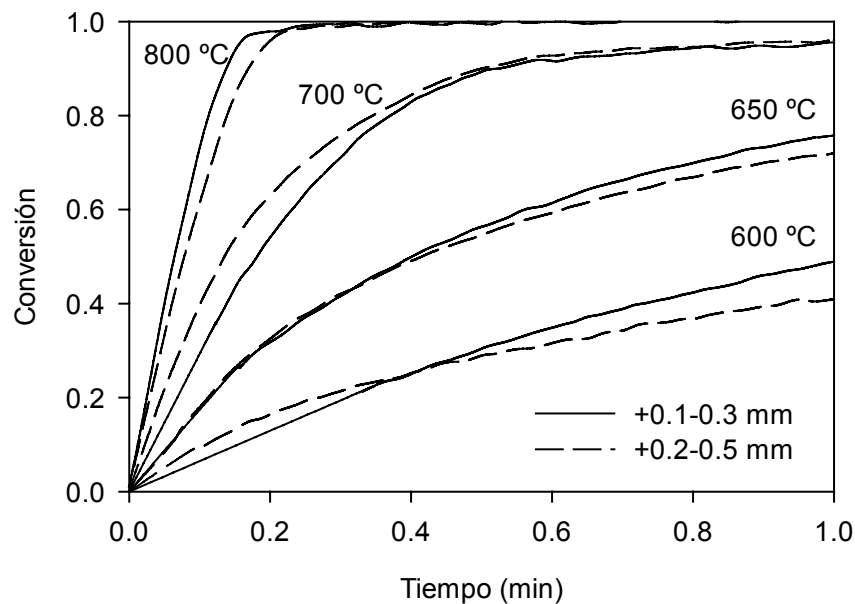


Figura 3.7. Efecto del tamaño de partícula en la reducción del transportador. 10%CH₄/30%H₂O.

En la Figura 3.8 se compara la velocidad de oxidación de dos tamaños de partícula en aire a 800°C. Se observa que la velocidad con ambos tamaños de partícula es muy similar, y por tanto se considera que la difusión interna tampoco controla la velocidad de reacción durante la oxidación.

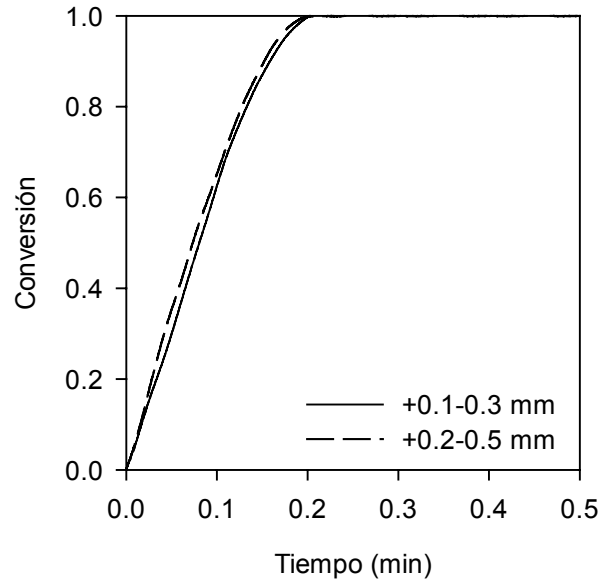


Figura 3.8. Efecto del tamaño de partícula durante la oxidación del transportador. 100% aire. T=800°C

Todos estos resultados indican que la resistencia a la difusión interna del gas en la partícula no influye en las velocidades de reacción de reducción ni de oxidación y por tanto los parámetros cinéticos que se obtengan para las reacciones de reducción y oxidación corresponden a la reacción superficial.

3.3.4 Efecto de las concentraciones de CO_2 y H_2O en la velocidad de reducción

Para comprobar si la concentración de gases producto de la reducción, CO_2 y H_2O , influyen en la velocidad de reducción se han realizado varios experimentos con diferentes concentraciones de H_2O y CO_2 . En la Figura 3.9 se muestra la conversión frente al tiempo a 800°C , $10\%\text{CH}_4$ y concentraciones de H_2O entre 0 y $30\%\text{vol}$. Según se observa, la concentración de H_2O no influye en la velocidad de reducción del transportador de oxígeno.

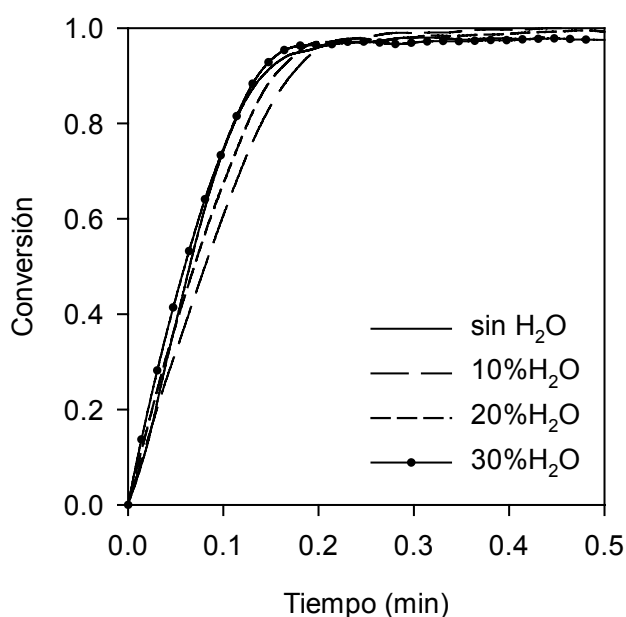


Figura 3.9. Efecto de la concentración de H_2O sobre la velocidad de reducción del transportador. $10\%\text{CH}_4$, 800°C

En la Figura 3.10 se muestra la conversión de reducción frente al tiempo a 800°C , $10\%\text{CH}_4/20\%\text{H}_2\text{O}$ y concentraciones de CO_2 entre 0 y $50\%\text{vol}$. En este caso tampoco se observa ninguna influencia de la concentración de CO_2 sobre la velocidad de reacción del transportador de oxígeno. En consecuencia, para la determinación de la cinética de reducción del transportador de oxígeno no se va a tener en cuenta la concentración de los productos de la reacción CO_2 y H_2O . Para el caso de la oxidación, debido a la inexistencia de productos gaseosos, no se estudió la influencia de la concentración de otro gas que no fuera oxígeno.

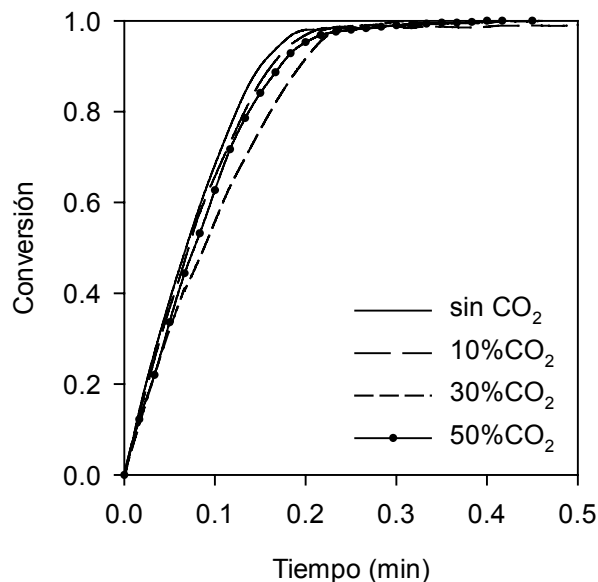


Figura 3.10. Efecto de la concentración de CO₂ sobre la velocidad de reducción del transportador. 10%CH₄, T=800°C.

3.4 Obtención de los parámetros cinéticos

3.4.1 Cálculo del radio de grano

El transportador sólido de oxígeno se describe como un conglomerado poroso de fase inerte, Al₂O₃, y una fase activa que se supone en forma de granos esféricos de radio “r_g”. La determinación del radio de grano se hizo mediante quimisorción con H₂ sobre el transportador de oxígeno reducido. El aparato utilizado fue un Quantachrome Autosorb-1. A partir de la superficie de Cu medida, 0.4 m²/g, se determinó el radio del grano por medio de la siguiente ecuación:

$$r_g = \frac{3 * (\%wt Cu)}{S_g * PM_{Cu} * \rho_{Cu}} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Con los datos anteriores se obtiene un radio de grano de 10⁻⁷ m, un valor muy pequeño que indica la elevada dispersión de la fase activa sobre el soporte. El radio de grano calculado

de este modo corresponde con la partícula totalmente reducida, sin embargo, la densidad molar del cobre metálico, $\sim 140 \text{ kmol/m}^3$, y del óxido de cobre, $\sim 80 \text{ kmol/m}^3$, no son iguales, por lo que los radios de los granos de Cu y CuO de las partículas reducidas y oxidadas tampoco. A partir de los volúmenes molares se determinó el radio de grano del CuO en la partícula, $1.2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.

3.4.2 Orden de reacción

3.4.2.1 Reacción de reducción

Para calcular el orden de reacción se linealiza la Ecuación 3.2 en forma logarítmica, Ecuación 3.5. El orden de reacción se calcula a partir de la pendiente de la representación de $\text{Ln } \tau$ vs. $\text{Ln } C_{\text{CH}_4}$.

$$\text{Ln } \tau = \text{Ln} \left(\frac{\rho_B * r_g}{b * k_s} \right) - n * \text{Ln } C_{\text{CH}_4} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Por tanto para conocer el orden de reacción (n) es necesario conocer los tiempos de conversión completa del transportador (τ) con distintas concentraciones de gas reactivo (C_{CH_4}).

Para determinar los tiempos de conversión completa (τ) se representan los resultados experimentales de conversión del transportador, como $1-(1-x)^{1/3}$, obtenidos con distintas concentraciones de metano, frente al tiempo y se ajustan los datos a una recta. Según la Ecuación 3.1 para granos esféricos, si la reacción sigue el modelo de grano con control cinético, la recta debe tener una pendiente $1/\tau$. En las Figuras 3.11 y 3.12 se muestran estas representaciones para los experimentos a 700 y 800°C. Los resultados correspondientes al 70%CH₄ y 800°C no se muestran porque la deposición de carbono en esas condiciones era importante y no pudieron extraerse datos válidos.

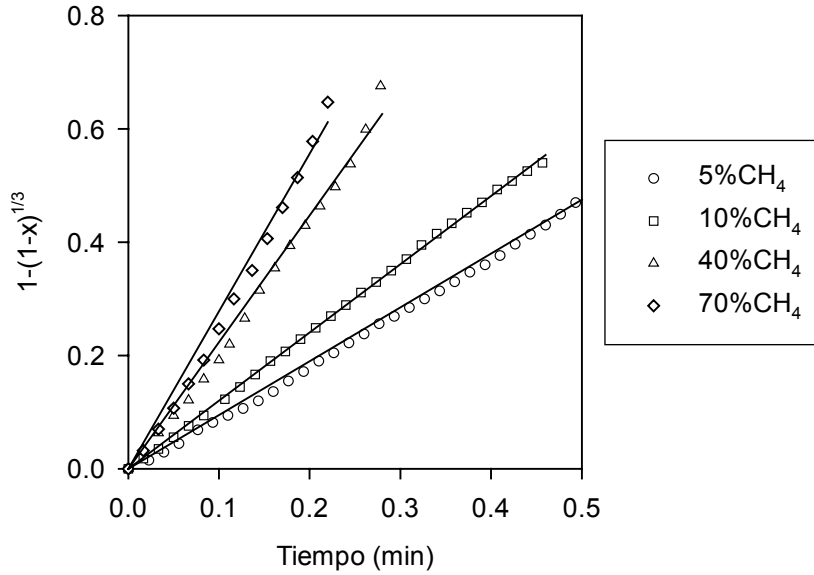


Figura 3.11. Determinación de los tiempos de conversión completa con distintas concentraciones de CH₄. T=700°C

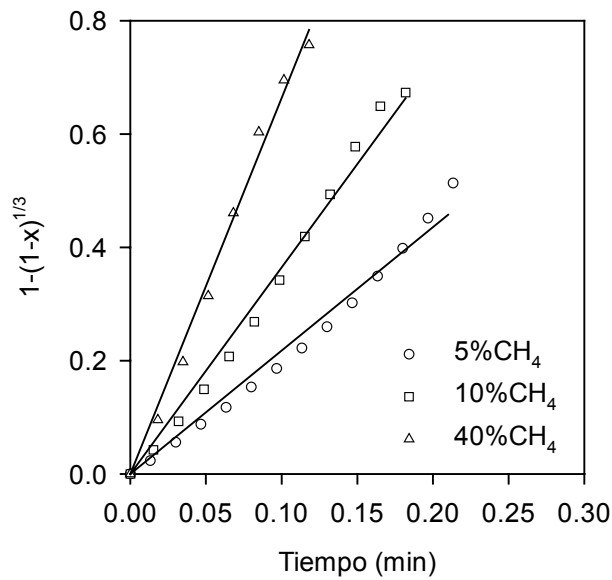


Figura 3.12. Determinación de los tiempos de conversión completa con distintas concentraciones de CH₄. T=800°C.

En la Tabla 3.3 se muestran los valores de tiempo de conversión completa (τ) obtenidos en la reacción con CH_4 y que se han utilizado para calcular el orden de la reacción de reducción.

Tabla 3.3. Valores de τ utilizados para el cálculo del orden de la reacción de reducción.

T(°C)	C _{CH₄} (%)	τ (min)
700	5	1.05
	10	0.83
	40	0.45
	70	0.36
800	5	0.47
	10	0.28
	40	0.15

En la Figura 3.13 se representa $\text{Ln } \tau$ frente a $\text{Ln } C_{\text{CH}_4}$ (mol/m³) con los valores de la Tabla 3.3, a 700 y 800°C. Las rectas se ajustaron por mínimos cuadrados. A partir de la pendiente de las rectas se obtiene $n \approx 0.42$ para la serie a 700°C, y $n \approx 0.54$ para la serie a 800°C. Teniendo en cuenta la desviación propia de la experimentación y que el orden de reacción sólo puede ser un valor único, se toma $n=0.5$ como el orden de la reacción de reducción con CH_4 .

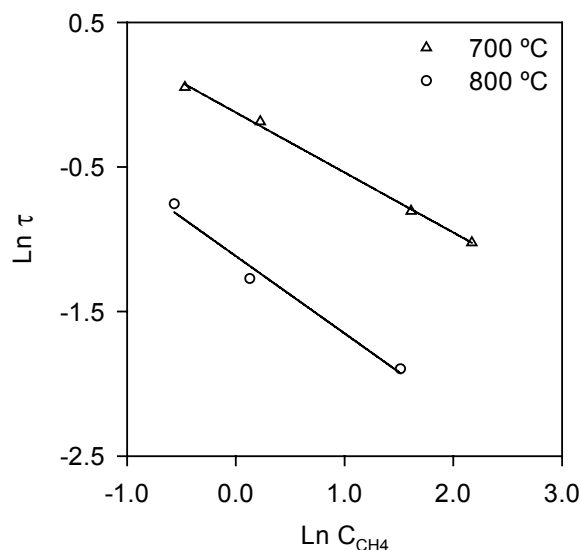


Figura 3.13. Representación para obtener el orden de reacción de la reducción.

3.4.2.2 Reacción de oxidación

El método utilizado para el cálculo del orden de la reacción de oxidación es el mismo que el empleado para la reacción de reducción ya que ambas reacciones comparten modelo, y por tanto también el tipo de ecuaciones. La única diferencia respecto a la reducción es el gas reactivo, oxígeno, y su concentración en los experimentos. Dado que en un sistema CLC la regeneración del transportador sólido de oxígeno se lleva a cabo con aire, la concentración de oxígeno puede variar entre 0 y 21%vol. Por esta razón, los experimentos se realizaron a 5, 10, 15 y 21%O₂, siendo el resto N₂. Para obtener los valores de τ correspondientes a estos experimentos se ha representado de nuevo $1-(1-x)^{1/3}$ frente al tiempo con las diferentes concentraciones de oxígeno. En la Figura 3.14 se muestran los resultados obtenidos a 800°C con concentraciones de oxígeno 5, 10, 15 y 21%.

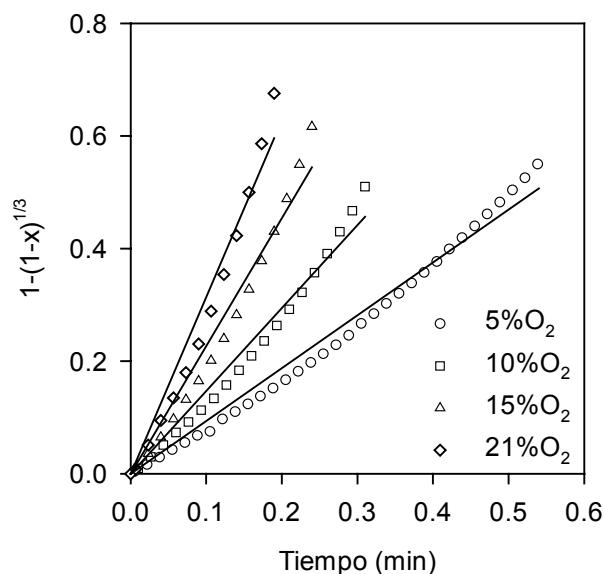


Figura 3.14. Determinación de los tiempos de conversión completa con distintas concentraciones de oxígeno. T= 800°C.

Los valores de τ se determinaron tras el ajuste por mínimos cuadrados de los resultados a rectas de pendiente $1/\tau$. Estos valores se han utilizado para representar $\ln \tau$ frente a $\ln C_{O_2}$ (mol/m³), tal como se muestra en la Figura 3.15. De nuevo, los resultados obtenidos se han ajustado a una recta mediante mínimos cuadrados. La pendiente de la recta representada es 0.92 y se ha tomado como orden de reacción la unidad.

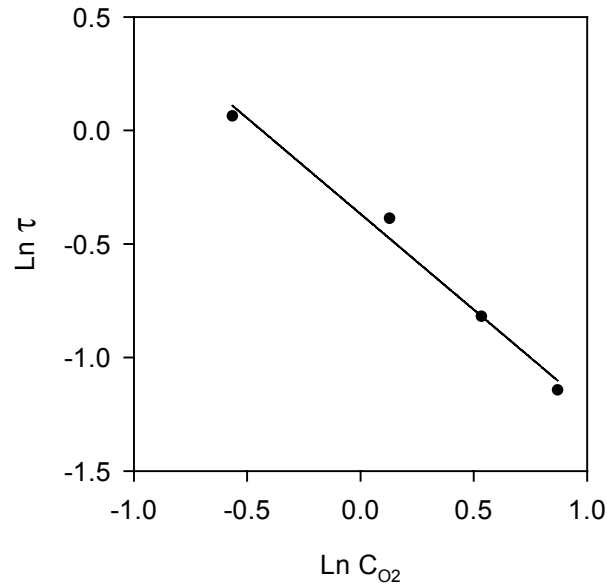


Figura 3.15. Representación para obtener el orden de reacción de la oxidación. T=800°C

3.4.3 Energía de activación y factor preexponencial

3.4.3.1 Reacción de reducción

Para la determinación de las constantes cinéticas primero se determinaron los tiempos de combustión completa (τ) a diferentes temperaturas, del mismo modo que se hizo para el caso de la determinación del orden de reacción, es decir, representando $1-(1-x)^{1/3}$ frente al tiempo a diferentes temperaturas. En la Figura 3.16 se muestra la obtención de los tiempos de combustión completa para el transportador estudiado a 10%CH₄/30%H₂O/60%N₂, y en la Tabla 3.4 se recogen los valores de τ determinados. A partir de estos valores y la Ecuación 3.3 se obtuvieron las constantes cinéticas, k_s , utilizados en la Figura 3.17 para obtener E_a y k_0 .

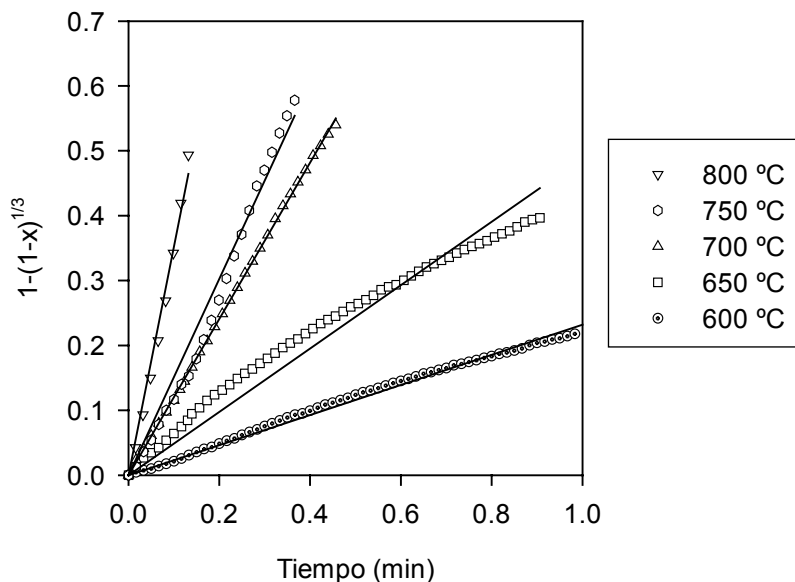


Figura 3.16. Representación para obtener valores de τ a diferentes temperaturas. 10%CH₄/30%H₂O.

Tabla 3.4. Valores de τ a diferentes temperaturas y 10%CH₄/30%H₂O/60%N₂, utilizados para el cálculo de E_a y k_s de la reacción de reducción.

T(°C)	τ (min)	k _s *10 ⁴ (m/s(mol/m ³) ^{0.5})
600	4.31	66
650	2.06	28
700	0.83	22
750	0.66	8.5
800	0.28	3.9

En la Figura 3.17 se muestra la representación de Arrhenius $\ln k_s$ vs $1/T$. A partir de ella y por ajuste por mínimos cuadrados se obtuvieron el factor preexponencial y la energía de activación para la reacción de reducción: $k_0=15 \text{ m/s (mol/m}^3)^{0.5}$ y $E_a=106 \pm 7 \text{ kJ/mol}^{(u)}$.

^u La incertidumbre en la energía de activación se estimó después de obtener todos los parámetros, comparando en conjunto las predicciones del modelo con todos los datos experimentales.

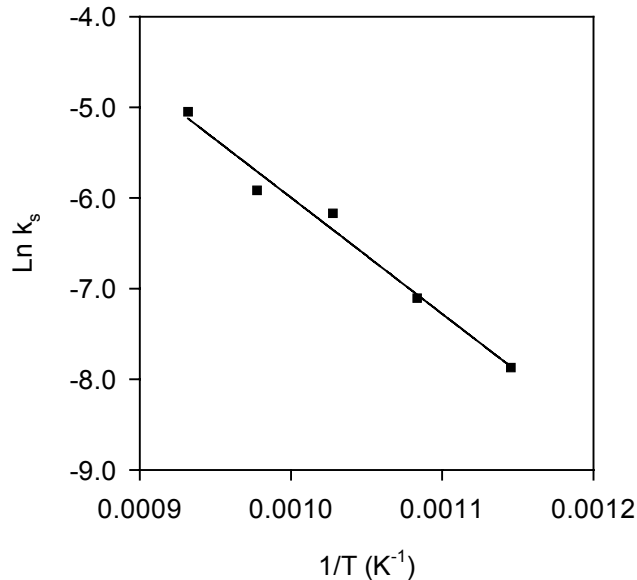


Figura 3.17. Representación de Arrhenius para obtener k_0 de la reacción de reducción.

3.4.3.2 Reacción de oxidación

La obtención de la energía de activación y la constante cinética para la reacción de oxidación se realizó de forma análoga al caso de la reacción de reducción. Para obtener las parejas de puntos (T , k_s) se hicieron una serie de oxidaciones a diferentes temperaturas comprendidas entre 600 y 800°C con 5%O₂ en el gas de reacción. En la Tabla 3.5 se muestran los valores de τ y k_s obtenidos.

Tabla 3.5. Tiempos de conversión completa a diferentes temperaturas y 5%O₂.

T(°C)	τ (min)	$k_s \cdot 10^3$ (m/s)
800	1.07	10.3
750	1.14	9.3
700	1.17	8.6
650	1.20	8.0
600	1.28	7.2

De nuevo, ajustando los puntos anteriores por mínimos cuadrados a la ecuación de Arrhenius se obtienen el factor preexponencial y la energía de activación, que son: $k_0=9 \cdot 10^{-4}$ m/s(mol/m³) y $E_a=17 \pm 2$ kJ/mol (^v).

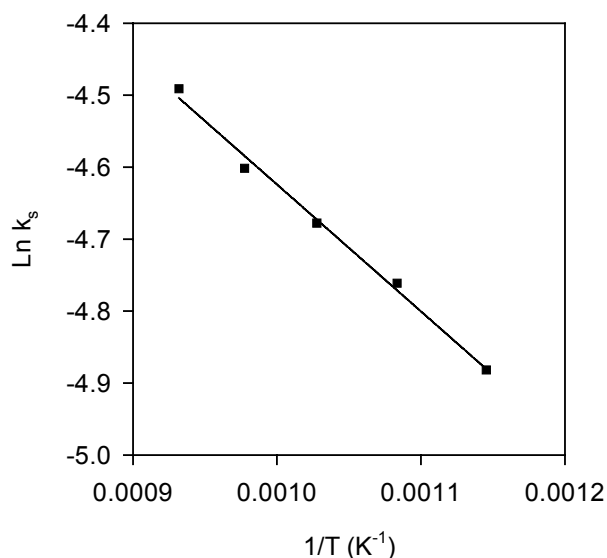


Figura 3.18. Representación de Arrhenius para la oxidación.

La energía de activación obtenida para la reacción de oxidación es una energía de activación muy baja, un valor que hace pensar en que la velocidad de reacción se encuentra controlada por la difusión externa. Sin embargo, y según se ha mostrado en la sección 3.3.2, los experimentos se han realizado con caudales de gas que evitaban el control difusional en la capa gaseosa externa, y se ha comprobado con experimentos con dos tamaños de partícula que la difusión interna tampoco es la etapa limitante. En consecuencia, puede decirse que a pesar de la baja energía de activación, los parámetros cinéticos obtenidos, E_a y k_0 , corresponden a una reacción con control cinético.

Además también se han encontrado valores similares en la literatura científica. Así, García-Labiano⁶⁴ y col. encontraron una energía de activación de 15 kJ/mol a la reacción de oxidación de un transportador sólido de oxígeno de base cobre. Estos mismos autores⁶⁵

^v La incertidumbre en la energía de activación se estimó después de obtener todos los parámetros, comparando en conjunto las predicciones del modelo con todos los datos experimentales.

encontraron resultados similares con otros transportadores de oxígeno basados en hierro, 14 kJ/mol, y en níquel, 7 kJ/mol.

3.4.4. Comparación de las predicciones del modelo con resultados experimentales

En este apartado se comparan algunos resultados experimentales con las predicciones del modelo de grano con los parámetros cinéticos obtenidos en las secciones anteriores y recopilados en la Tabla 3.6. En todas las gráficas siguientes los puntos representan datos experimentales y las líneas continuas las predicciones del modelo.

Tabla 3.6. Parámetros cinéticos para las reacciones de reducción y oxidación.

Reducción	r_g (m)	10^{-7}
	n (-)	0.5
	k_o (m/s (mol/m ³) ^{0.5})	15
	E_a (kJ/mol)	106 ± 7
Oxidación	r_g (m)	$1.2 \cdot 10^{-7}$
	n (-)	1
	k_o (m/s)	$9 \cdot 10^{-4}$
	E_a (kJ/mol)	17 ± 2

En la Figura 3.19 se representan las curvas conversión-tiempo para la reducción del transportador de oxígeno a 700°C y concentraciones de CH₄ entre 5 y 70%. Como puede verse la calidad del ajuste disminuye a bajas concentraciones de metano.

En la Figura 3.20 se muestran las curvas conversión-tiempo obtenidas durante las reducciones a 800°C. En este caso se ajustan bien los resultados experimentales incluso a concentraciones bajas de metano.

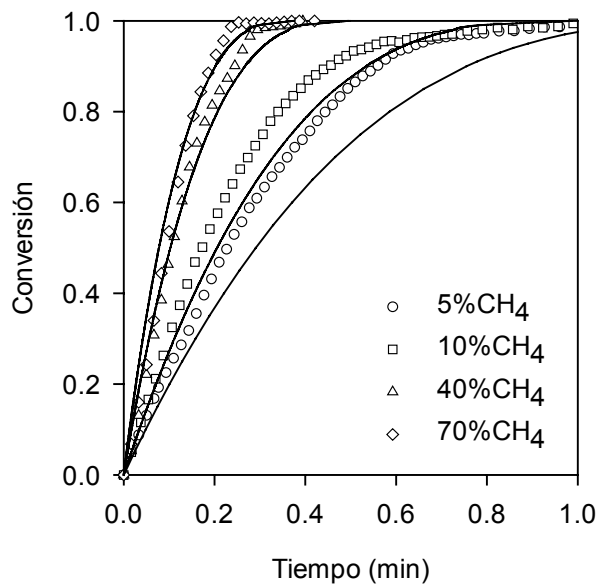


Figura 3.19. Comparación de curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales. Reacción de reducción con metano a diferentes concentraciones. T=700°C.

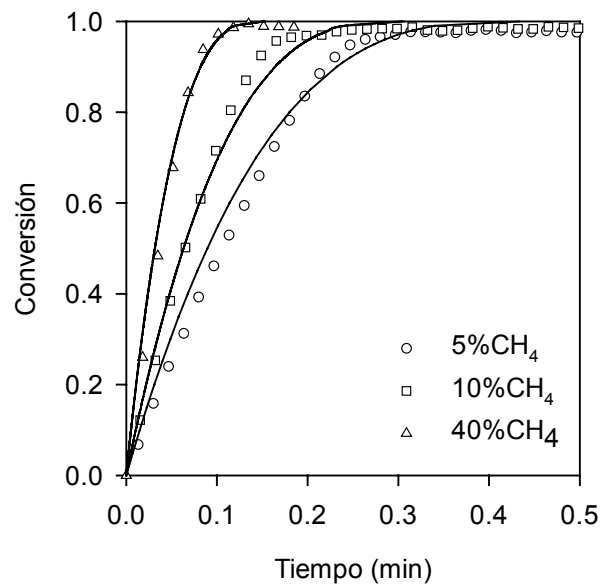


Figura 3.20. Comparación de curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales. Reacción de reducción con metano a diferentes concentraciones. T=800°C

En la Figura 3.21 se muestra el efecto de la temperatura en la reducción del transportador de oxígeno a 10%CH₄/30%H₂O. Según se observa en todas estas figuras, las predicciones del modelo y los resultados experimentales concuerdan bastante bien a temperaturas altas, siendo algo peor a las temperaturas más bajas.

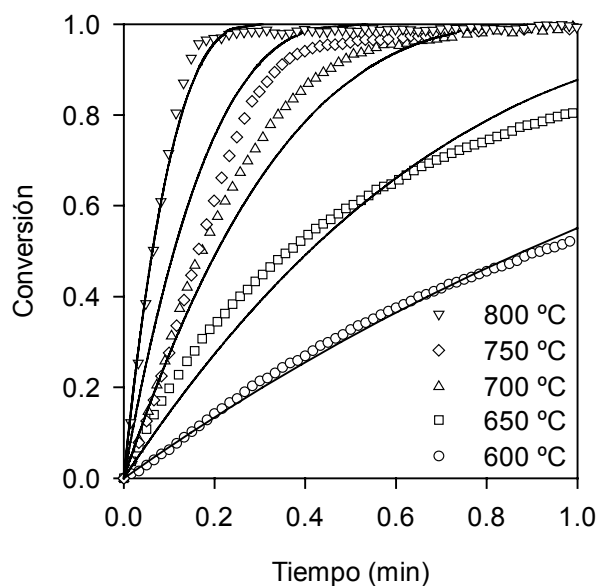


Figura 3.21. Comparación de curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales. Reacción de reducción con 10%CH₄/30%H₂O. T=600-650-700-750-800°C.

A continuación se comparan las predicciones del modelo para la oxidación con algunos resultados experimentales. En la Figura 3.22 se comparan los resultados experimentales de las oxidaciones con 5%O₂ y diferentes temperaturas con las predicciones del modelo.

De nuevo, se observa un ajuste aceptable entre los resultados experimentales y el modelo cinético. Asimismo se observa la baja influencia que tiene la temperatura en la velocidad de oxidación, como se había comentado anteriormente y que venía reflejado en la baja energía de activación obtenida.

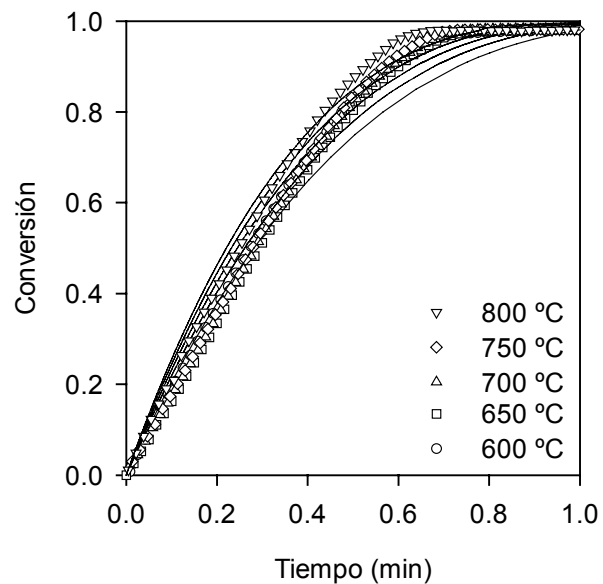


Figura 3.22. Comparación de curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales. Reacción de oxidación con 5%O₂ y temperaturas ente 600 y 800°C.

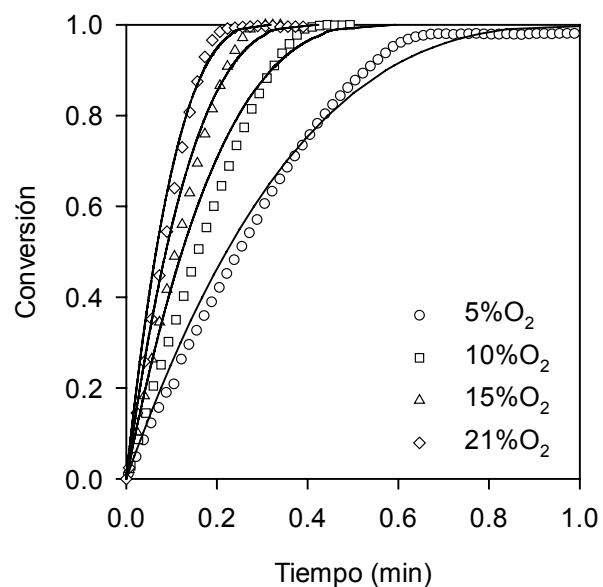


Figura 3.23. Comparación de curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales. Reacción de oxidación con 5-10-15 y 25%O₂. T=800°C.

En la Figura 3.23 se comparan los resultados experimentales de las oxidaciones del transportador de oxígeno a 800°C y concentraciones de oxígeno entre 5 y 21% con las predicciones del modelo. Se comprueba que correlación entre uno y otro es buena.

Con todas estas comparaciones se ha demostrado que el modelo de grano esférico y control por la reacción química representa de forma satisfactoria las reacciones de reducción y de oxidación del transportador de oxígeno. En conclusión, el modelo de grano con control por la reacción química junto con los parámetros cinéticos calculados en este trabajo se consideran apropiados para la representación de estas reacciones.

Capítulo 4

Experimentación en planta CLC

- 4.1. Introducción
- 4.2. Descripción de la planta CLC
 - 4.2.1. Reactor de reducción
 - 4.2.2. Lechos de cierre
 - 4.2.3. Reactor de oxidación
 - 4.2.4. Riser, depósito y válvula de sólidos
 - 4.2.5. Análisis de gases y toma de muestras
- 4.3. Operación de la planta piloto
 - 4.3.1. Experimentación realizada
 - 4.3.2. Encendido y apagado de la planta
- 4.4. Efecto de las condiciones de operación sobre la conversión de CH_4
 - 4.4.1. Experimentación realizada
 - 4.4.2. Efecto de la relación molar CuO/CH_4
 - 4.4.3. Efecto de la velocidad lineal del combustible
 - 4.4.4. Efecto del tamaño de partícula
 - 4.4.5. Efecto de la temperatura del reactor de reducción
- 4.5. Comportamiento del transportador sólido de oxígeno
 - 4.5.1. Atrición
 - 4.5.2. Reactividad y pérdida de CuO
 - 4.5.3. Aglomeración
 - 4.5.4. Caracterización del transportador después de operación en planta piloto
 - 4.5.4.1. Porosimetría de Hg y fisisorción de N_2
 - 4.5.4.2. Reducciones a temperatura programada (TPR)
 - 4.5.4.3. Análisis XRD
 - 4.5.4.4. Análisis SEM-EDX

4.1 Introducción

En el Capítulo 2 se ha mostrado la preparación, caracterización y selección de un transportador sólido de oxígeno basado en cobre apropiado para un sistema CLC. No obstante, la selección se realizó en función de unas características (alta reactividad, capacidad para oxidar el combustible completamente, baja atrición y no aglomeración) estudiadas en una termobalanza y en un lecho fluidizado discontinuo de 300 g, sistemas ambos en los que las condiciones de operación difieren de las que se darán en una planta CLC a escala industrial. Téngase en cuenta por ejemplo, que el régimen de fluidización puede ser diferente, que existe una distribución de tiempos de residencia que afecta a la reactividad de las partículas y que la circulación del sólido entre los reactores puede producir mayor atrición.

Ante estas diferencias en las condiciones de operación es importante comprobar la idoneidad o validez del transportador sólido de oxígeno en un sistema cuyo funcionamiento sea más parecido a una planta a escala industrial, antes de probarlo en una de éstas. Por esta razón, en el Instituto de Carboquímica (CSIC) se ha diseñado y construido una planta de CLC de 10 kW_t de potencia compuesta principalmente por dos lechos fluidizados interconectados. En este capítulo se describe dicha planta piloto, los experimentos realizados en ella con el transportador de oxígeno Cu₁₄Al-DI-850 y los resultados obtenidos en diferentes condiciones de operación. Además, la experimentación realizada en la planta piloto servirá para analizar la viabilidad de este sistema de combustión con transportadores sólidos de oxígeno con captura inherente de CO₂.

Existen bastantes trabajos en la literatura científica relacionados con el desarrollo de transportadores sólidos de oxígeno para un sistema de CLC, con el estudio de su reactividad, su caracterización, el análisis de la deposición de carbono y otras reacciones laterales, así como con su comportamiento en lecho fluidizado discontinuo. Sin embargo, hay muy pocos trabajos publicados sobre plantas piloto operando en continuo que demuestren la viabilidad de esta tecnología, que analicen el comportamiento de los transportadores sólidos de oxígeno tras un periodo largo de operación y que analicen el efecto de las condiciones de operación en el proceso global de combustión. A continuación se enumeran los estudios de sistemas CLC con circulación de sólidos entre los reactores que aparecen en la literatura científica.

La primera planta de este tipo fue construida por Ishida y col.⁶⁹. El combustible utilizado en esta ocasión fue H₂/Ar (2/1) y como transportador de oxígeno se emplearon partículas de NiO/NiAl₂O₄ de 100 μm de diámetro aproximadamente, preparadas por secado por atomización (“spray drying”). La experimentación se realizó a temperaturas de hasta 1200 °C y no observaron cambios importantes en la estructura de las partículas del transportador tras el proceso de operación. Sin embargo, la información aportada por estos autores es escasa ya que no describen el sistema experimental de circulación de sólidos entre los reactores, ni se indican las dimensiones del sistema, ni la cantidad de transportador de oxígeno utilizado en el sistema. Además, el período de experimentación fue reducido y debido a que los gases de salida de cada uno de los reactores se mezclaban entre sí antes de ser analizados no es posible conocer si existían fugas de gases entre los reactores.

El siguiente trabajo de experimentación de una planta piloto en continuo con circulación de sólidos entre los reactores de un sistema CLC pertenece al proyecto GRACE. La construcción de una planta de 10 kW_t se realizó en la Universidad de Chalmers por Lyngfelt³⁹ y col. El diseño se realizó con ayuda de las aportaciones de Kronberger³⁶ y col., que desarrollaron modelos fluidodinámicos y el escalado para el sistema CLC a partir de resultados experimentales en dos plantas en frío de diferentes tamaños (5 kW y 0.5 MW) en la Universidad de Viena.

El combustible utilizado por Lyngfelt^{39,70} fue gas natural y el transportador de oxígeno estaba basado en níquel (NiO/NiAl₂O₄). El sólido se mantuvo en circulación en caliente durante 300h, de las cuales 100 fueron con reacción. Las temperaturas del sistema variaron entre 750 y 900 °C. Debido a la elevada reactividad del transportador de oxígeno la conversión de CH₄ a CO₂ y H₂O fue muy elevada, de hasta un 99.5%, pero no alcanzaron la conversión completa (0.5% CO, 1% H₂ y 0.1% CH₄ en la corriente de salida) debido al equilibrio termodinámico del CO e H₂ con el sistema NiO/Ni. En esta planta no se encontraron fugas de gases entre los reactores y la atrición de las partículas fue muy satisfactoria, 0.0023%/h. No obstante, en esta planta el caudal de sólidos en circulación no se podía medir de forma directa.

Ryu³⁷ y col. construyeron una planta CLC de 50 kW_t en la que realizaron experimentos con partículas de NiO/bentonita (3/2) de 160 μm de diámetro medio y CH₄ como combustible. El reactor de oxidación era un riser de 5 m de altura y 0.102 m de diámetro en la parte baja y 0.078m en la parte superior. El reactor de reducción tenía de 2.5 m de alto y 0.143 m de

diámetro interno y estaba comunicado con el reactor de oxidación a través de un lecho de cierre y un conducto de transporte neumático. La temperatura de trabajo fue 750°C. Durante la experimentación consiguieron conversiones de CH₄ elevadas, de hasta un 99.7%, con concentraciones en la corriente de salida del reactor de reducción de 2%CO, 0.03%CH₄ y 98%CO₂. No detectaron emisiones de NO_x ni reacciones secundarias (descomposición de metano en carbono ó generación de hidrógeno). Sin embargo, a pesar del reducido período de experimentación, 3.5 horas, la atrición del sólido era muy elevada, 4.4%/h, un valor que inutiliza el uso del transportador desarrollado a escala industrial.

Por otra parte, Alstom Power Boilers⁴¹ ha desarrollado un diseño preliminar para una caldera CLC de 200 MW_t en la refinería de Grangemouth utilizando lechos fluidizados circulantes (CFB). Además han realizado estudios de viabilidad económica que señalan que el proceso CLC es uno de los de menor coste para la producción de energía con captura de CO₂.

El estudio del comportamiento de los transportadores de oxígeno en plantas de mayor tamaño es importante porque las condiciones son más parecidas a las que se dan en un sistema a escala industrial, no obstante, los costes tanto económicos como de tiempo en este tipo de plantas han hecho que se construyan también plantas de tamaño más reducido en las que poder estudiar más fácilmente un mayor número de transportadores de oxígeno. En esta línea Abad y col.⁷¹ estudiaron el comportamiento de un transportador de oxígeno Mn₃O₄/Mg-ZrO₂ en una planta de 300 W_t con dos lechos fluidizados interconectados, durante 130 h con circulación en caliente, de las cuales, 70 h fueron con reacción. El rango de temperatura de la experimentación fue 800-950°C y la altura del lecho 120 mm. No encontraron signos de aglomeración ni desactivación en el transportador de oxígeno y registraron una atrición de 0.038%/h. Los combustibles utilizados fueron gas natural y gas de síntesis, para el primero se alcanzaron conversiones entre 88 y 99%, y del 100% para el gas de síntesis.

En esa misma planta, Johansson³⁴ y col. estudiaron el comportamiento de un transportador basado en NiO/MgAl₂O₄ (60/40) con un tamaño de partícula comprendido entre 90 y 212 μm. El combustible utilizado fue gas natural y la experimentación se prolongó durante 30 horas con reacción y 150 h en circulación en caliente. La cantidad de transportador de oxígeno en el sistema era 350 g. La conversión del combustible no era completa debido a las concentraciones de equilibrio de CO e H₂ con el sistema NiO/Ni. La concentración de CO a la salida del reactor de reducción se encontraba entre 0.5 y 3%vol.

Son y Kim⁷² diseñaron y construyeron una planta de dos lechos anulares concéntricos de 23 y 55 mm de diámetro, con el reactor de oxidación en el interior para facilitar el aporte de calor al reactor de reducción. Los transportadores de oxígeno estudiados fueron mezclas de NiO/Fe₂O₃ en varias proporciones con bentonita. La relación NiO/Fe₂O₃ óptima fue 75:25 y la temperatura con la que se obtenían mayores conversiones era 850 °C. A pesar de la reactividad superior del níquel con el metano, el mejor transportador de oxígeno incluía óxido de hierro ya que el que era solamente de níquel tenía baja resistencia mecánica. El sistema contenía ~0.8 kg de transportador sólido de oxígeno y las concentraciones de CO₂ a la salida del reactor de reducción eran superiores al 90%, pero tampoco alcanzaron conversiones completas de CH₄.

Para demostrar el proceso CLC con transportadores de base cobre y estudiar el efecto de las condiciones de operación sobre la combustión de metano se ha diseñado y construido una planta CLC con dos reactores interconectados para realizar dicha investigación.

4.2 Descripción de la planta CLC

En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestran un diagrama esquemático y una fotografía de la planta piloto diseñada y construida en el Instituto de Carboquímica (CSIC). La planta piloto consta básicamente de dos reactores de lecho fluidizado burbujeante interconectados entre sí (1 y 2), un sistema de transporte neumático o “riser” (4) para transportar el sólido desde el reactor de oxidación (2) al reactor de reducción (1), una válvula de sólidos (7) que controla el caudal de sólidos en circulación y dos lechos de cierre ó “loop seals” (3a y 3b).

Las características más novedosas frente a otras plantas piloto son la posibilidad de modificar fácilmente el caudal de sólidos en circulación manteniendo constante el resto de condiciones de operación, como el caudal de combustible o la cantidad de aire suministrado, y la posibilidad de medir dicho caudal de circulación de sólidos directamente por pesada y no mediante métodos indirectos.

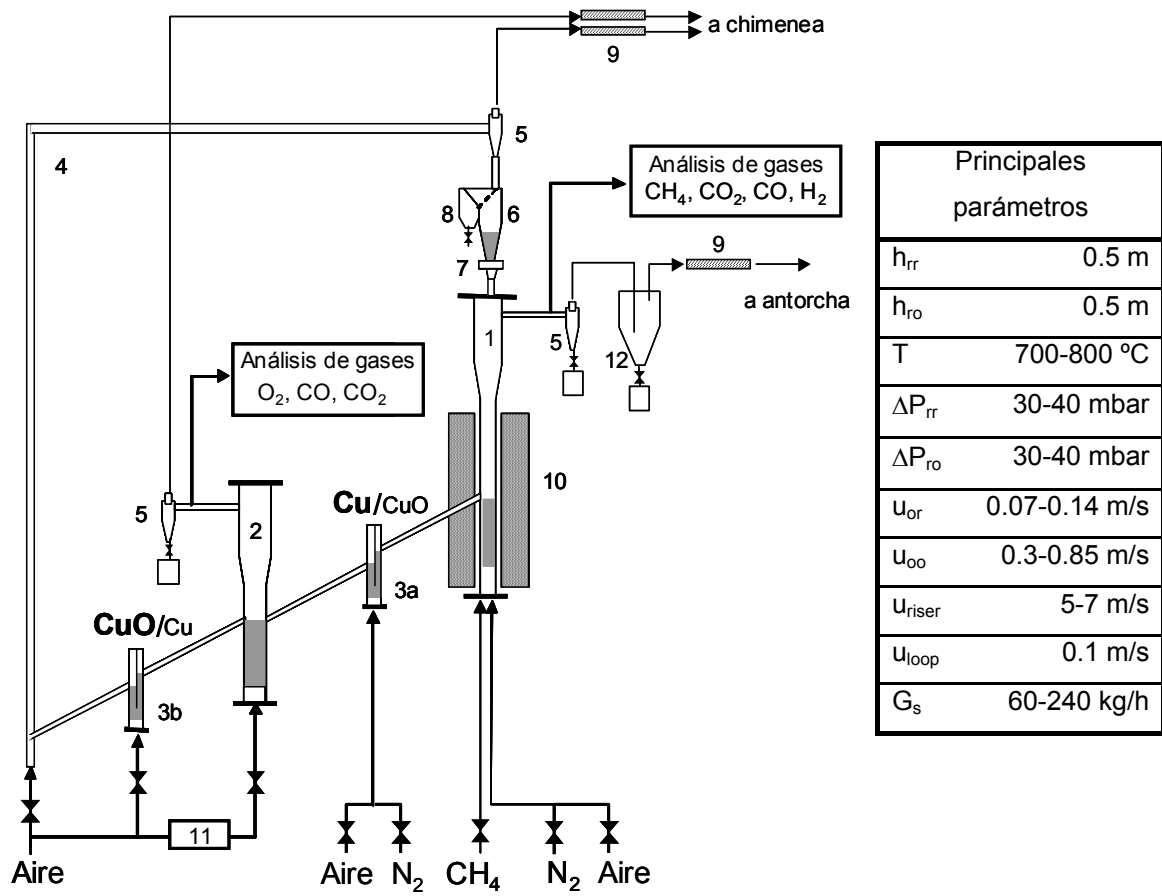


Figura 4.1. Diagrama esquemático de la planta CLC y principales características. (1) Reactor de reducción, (2) reactor de oxidación, (3) lechos de cierre, (4) riser, (5) ciclón con depósito, (6) depósito de sólidos, (7) válvula de sólidos, (8) selector, (9) filtro de partículas, (10) horno, (11) precalentador, (12) condensador.

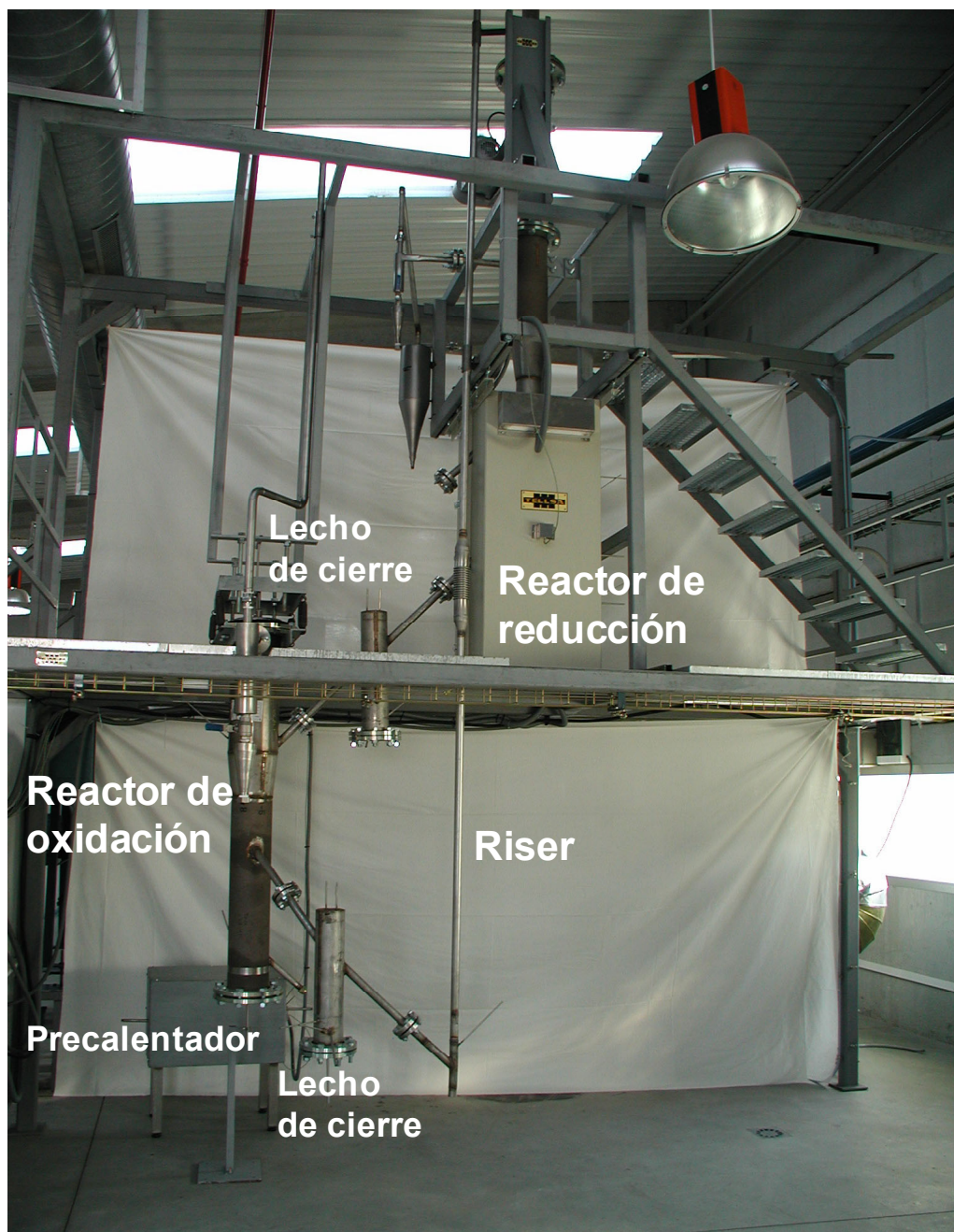


Figura 4.2. Planta de CLC de 10 kW_t en el Instituto de Carboquímica (CSIC).

A continuación se describen con más detalles cada una de las unidades empezando por el reactor de reducción y siguiendo el recorrido del transportador de oxígeno.

4.2.1 Reactor de reducción

El reactor de reducción, Figura 4.3, es un lecho fluidizado de 0.108 m de diámetro interno con una zona de precalentamiento para el combustible de 0.22 m, una altura de fase densa de 0.5 m y 1.43 m para el freeboard. La parte superior del freeboard, 0.53 m, tiene un diámetro de 0.15 m para rebajar la velocidad del gas y facilitar la separación de las partículas del gas. El paso de una sección a otra se hace por medio de una sección tronco-cónica de 0.2 m de longitud. La altura de la fase densa del lecho, 0.5 m, queda determinada por la altura a la que se entronca la salida del sólido, por medio de un rebosadero.

Todos los lechos fluidizados de esta planta piloto utilizan placas distribuidoras con campanas. Las campanas tienen 1 cm de diámetro, 15 mm de altura y poseen 4 agujeros de ~1 mm de diámetro cada una. La placa distribuidora del reactor de reducción tiene 17 campanas.

El transportador sólido de oxígeno entra al reactor de reducción a través de una tubería vertical concéntrica al reactor que descarga a 5 cm de la superficie del lecho. Debido a los altos caudales de circulación de sólido, para evitar que el sólido alimentado salga de inmediato del reactor de reducción, es decir, para asegurar una buena mezcla del sólido en el reactor, se ha instalado un deflector metálico vertical que da al lecho cierta forma de "U" y obliga al transportador de oxígeno a realizar un recorrido con esa forma antes de salir del lecho. Este deflector se introduce 25 cm en el lecho. En la Figura 4.3 se muestra el alzado y planta del reactor de reducción.

El peso de transportador sólido de oxígeno en el reactor de reducción es de 3-4 kg aproximadamente en condiciones de operación medias, con unas pérdidas de carga asociadas entre 30 y 40 mbar. La reacción química principal que tiene lugar en el reactor de reducción es la siguiente:



Reacción 4.1

Los gases producto y el combustible sin reaccionar abandonan el reactor de reducción por la parte superior del freeboard y pasan por un ciclón (5) que recoge los sólidos arrastrados, un condensador donde condensa la mayor parte del agua producida por la reacción y un filtro de partículas (12 y 9 en la Figura 4.1) donde se recogen los posibles finos arrastrados y no

retenidos por el ciclón. Por último, estos gases se liberan a la atmósfera pasando a través de una antorcha para eliminar los posibles restos de combustible inquemado.

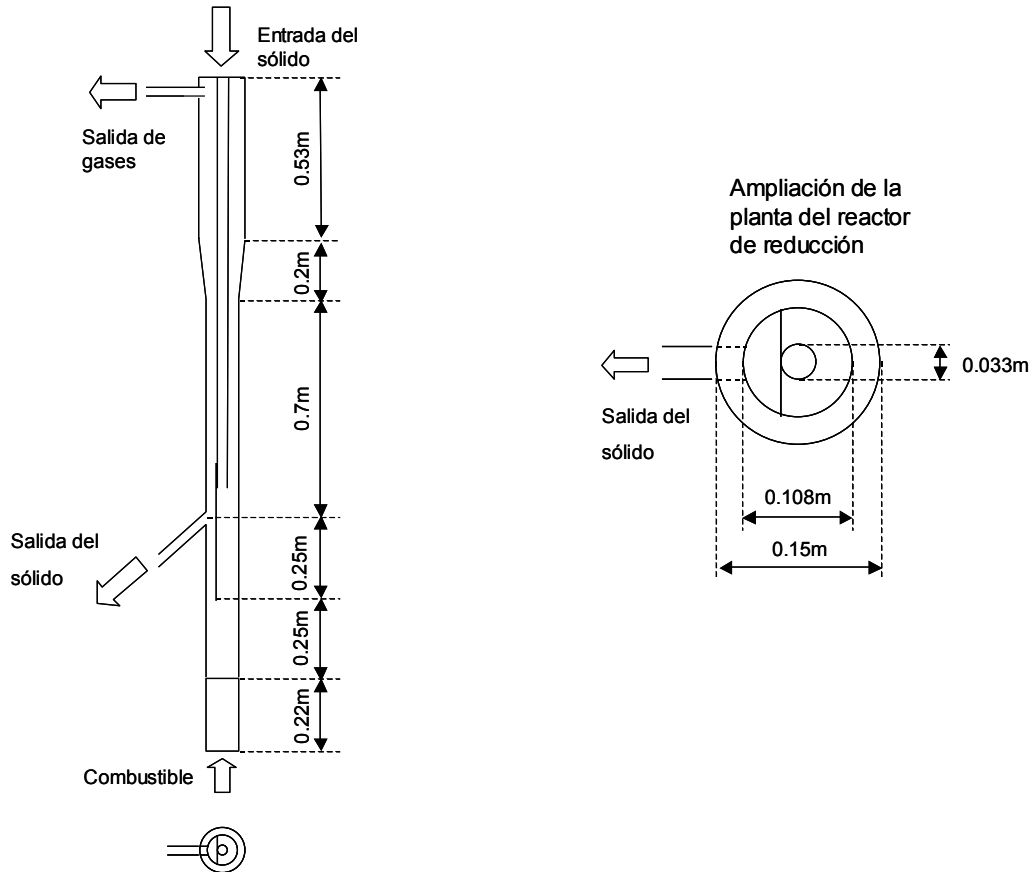


Figura 4.3. Alzado y planta del reactor de reducción.

Alrededor del reactor de reducción se ha instalado un horno (10 en la Figura 4.1) que permite la puesta en marcha de la planta y el control de la temperatura en el reactor de reducción. La utilización del horno elimina la restricción de un caudal mínimo de sólido para mantener la temperatura de reacción, lo que facilita el estudio en diferentes condiciones de operación.

4.2.2 Lechos de cierre

Para transportar el sólido del reactor de reducción al reactor de oxidación, y del reactor de oxidación al riser existen dos lechos de cierre (3a y 3b en la Figura 4.1) con forma de "U" cuyo esquema se muestra en la Figura 4.4. Estos lechos de cierre son idénticos entre sí, tienen

un diámetro de 0.108 m y una altura total de 0.5 m. La velocidad lineal del gas en estos lechos era de 8-10 cm/s, contenían ~2 kg de sólido cada uno y durante la operación se encontraban a temperaturas entre 650 y 800 °C. El sólido abandona los lechos de cierre por rebose.

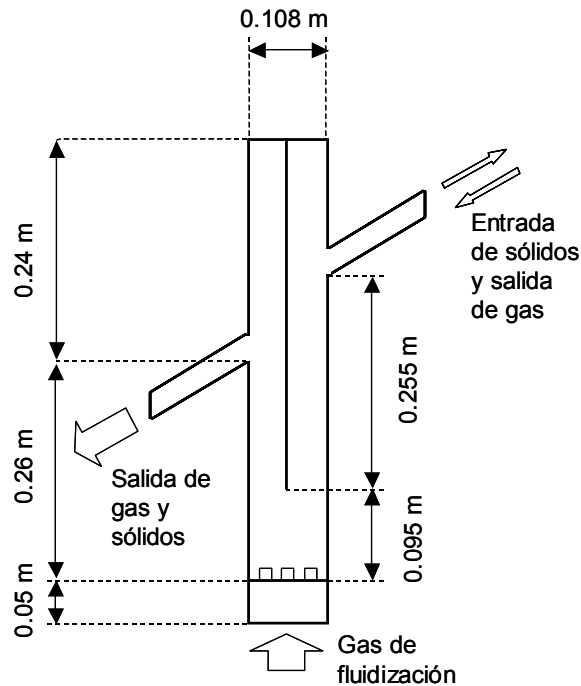


Figura 4.4. Esquema de los lechos de cierre.

La función del lecho de cierre situado entre el reactor de reducción y el reactor de oxidación es evitar la mezcla de combustible del reactor de reducción y O_2 del reactor de oxidación. Con este fin, dicho lecho se fluidizó con N_2 que salía a partes iguales hacia cada uno de los reactores, tal como se determinó experimentalmente. Nótese que en una planta real se utilizaría vapor de agua a baja presión, en lugar de N_2 , para no mezclarlo con el combustible, fundamento éste del proceso CLC.

La función del lecho de cierre situado entre el reactor de oxidación y el riser es impedir que el aire inyectado en el riser y el sólido retrocedan hacia el reactor de oxidación, favoreciendo de este modo la circulación correcta del sólido. Este lecho de cierre se fluidiza con aire.

4.2.3 Reactor de oxidación

El reactor de oxidación, cuyo esquema se muestra en la Figura 4.5, es un lecho fluidizado con aire, de 0.16 m de diámetro interno y una altura de fase densa de 0.5 m. La sección del reactor de oxidación es mayor que la del reactor de reducción porque la dilución del oxígeno en el aire, 21%vol, y la estequiometría de la reacción de combustión, 2 moles de O_2 por mol de CH_4 , obliga a utilizar un caudal de aire muy superior (~10 veces) al caudal alimentado en el reactor de reducción. El freeboard tiene 1 m de alto, y el último tramo, de 0.5 m de longitud posee una sección de 0.2 m de diámetro para disminuir la velocidad del gas y facilitar la separación de las partículas arrastradas. El paso de una sección a otra se realiza mediante una sección tronco-cónica de 0.2 m de longitud. Al igual que en el reactor de reducción la altura de la fase densa del lecho queda determinada por la altura a la que se tronca la salida del sólido, ya que éste sale por rebose hacia el reactor de cierre. El reactor de oxidación contiene 6-8 kg de sólido en su interior y genera unas pérdidas de carga de 30-40 mbar.

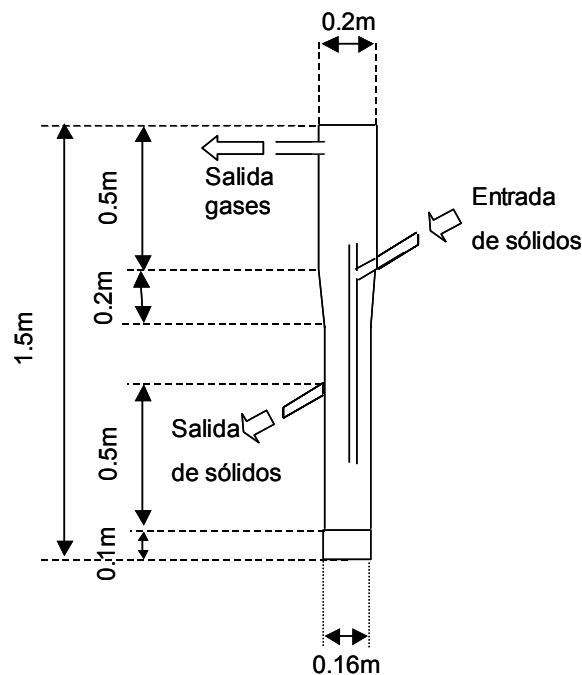
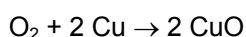


Figura 4.5. Esquema del reactor de oxidación

El sólido se introduce en el lecho por medio de una tubería vertical de 3 cm de diámetro abierta por sus dos extremos. La finalidad de esta tubería es impedir la salida directa del lecho

del sólido alimentado, es decir, aumentar la mezcla de sólidos. Al estar abierta la tubería por la parte superior, el aire fluidiza el sólido dentro de la tubería y facilita su salida por su parte inferior. El sólido no puede salir por la parte superior de la tubería porque se encuentra a una altura mayor que la superficie del lecho.

El aire utilizado en este reactor se calienta a 700°C con un precalentador eléctrico antes de ser inyectado. En el reactor de oxidación se produce la regeneración del transportador:



Reacción 4.2

El oxígeno sin reaccionar y el nitrógeno salen del reactor de oxidación hacia un ciclón donde se separan los posibles finos arrastrados. A continuación de este ciclón el gas pasa por un filtro para retener los sólidos de menor tamaño no recogidos por el ciclón antes de ser liberados los gases a la atmósfera.

4.2.4 Riser, depósito y válvula de sólidos

El sistema de transporte neumático o “riser” (elemento 4 en la Figura 4.1) está formado por una tubería de 3 cm de diámetro interno y ~4 m de altura que conduce el transportador de oxígeno regenerado de vuelta al reactor de reducción. El sólido es transportado con aire. El riser desemboca en un ciclón donde se separa el aire del sólido. Antes de ser liberado a la atmósfera, el aire utilizado en el riser pasa a través de un filtro (elemento 9 en la Figura 4.1) para retener los finos que pudiera arrastrar.

Los sólidos recogidos por el ciclón caen a un depósito situado sobre el reactor de reducción que hace de reservorio o pulmón, ya que permite tener un exceso de inventario de sólidos sobre el estrictamente necesario, permitiendo que las posibles pérdidas de sólido no afecten al sistema. Asimismo, permite que continúe la circulación de sólidos incluso cuando parte de estos son extraídos para la medida del caudal de circulación de sólidos.

Para medir el caudal de circulación de sólidos, se instaló a la salida del ciclón una válvula que desviaba los sólidos a un depósito auxiliar (8) temporalmente. El caudal de

circulación de sólidos se determina gravimétricamente y posteriormente se devuelven los sólidos extraídos de nuevo al sistema.

La válvula de sólidos (7) regula el caudal de éstos que caen por gravedad al reactor de reducción, y por tanto, el caudal de sólidos en circulación en el sistema, ya que el sólido circula entre los reactores por rebose. La válvula de sólidos consiste en una ranura de 5 mm de grosor y una longitud regulable de hasta 7 cm.

4.2.5 Análisis de gases y toma de muestras

En los conductos de salida de gas de los reactores de reducción y oxidación se encuentran unas tomas de muestra de gases para analizar su composición en continuo. A la salida del reactor de reducción se mide en continuo la concentración de CH₄, CO₂, CO e H₂ y a la salida del reactor de oxidación la concentración de O₂, CO₂ y CO. Los equipos utilizados para el análisis de las concentraciones de los gases se recogen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Aparatos utilizados para el análisis de gases.

	Aparato	Gases analizados	Rango de medición (%vol)	Técnica
Reactor de reducción	Ultramat 23P	CH ₄ CO	0-100 0-100	NDIR
	Sick/Maihak S710-UNOR	CH ₄ CO ₂ CO	0-30 0-100 0-30	NDIR
	Sick/Maihak S710-Thermor	H ₂	0-30	Conductividad térmica
Reactor de oxidación	Siemens Oxymat 5E	O ₂	0-21	Analizador paramagnético
	Siemens Ultramat 22P	CO ₂ CO	0-20 0-1	NDIR

El gas de muestra de la salida del reactor de reducción, antes de llegar a los analizadores, pasa por un refrigerador donde se condensa el agua, por lo que los datos

obtenidos son en base seca y debe tenerse en cuenta en el tratamiento de los resultados. La corriente de salida de los analizadores de gas del reactor de reducción desemboca en una antorcha donde se consume cualquier resto de combustible y se libera a la atmósfera.

Los analizadores de CO y CO₂ utilizados para analizar estos gases en el reactor de oxidación, especialmente el de CO para concentraciones muy bajas, permiten detectar la deposición de carbono en el reactor de reducción y su posterior transporte sobre el sólido hasta el reactor de oxidación donde se quema. Como se mostrará en la sección 4.4.2, esto sólo sucedía con caudales de circulación de sólidos inferiores al estequiométrico.

Todos los analizadores se encontraban conectados a un ordenador que registraba las concentraciones de cada uno de los gases medidos en cada equipo, para analizar posteriormente los resultados. A partir de las concentraciones a la salida del reactor de reducción, y corrigiendo de forma apropiada los valores obtenidos debido a la dilución del nitrógeno proveniente del lecho de cierre contiguo y a la condensación de H₂O en el refrigerador, se calcula la conversión del CH₄. También las concentraciones obtenidas a la salida del reactor de oxidación se corrigieron teniendo en cuenta el caudal de gas proveniente de los lechos de cierre contiguos.

La validez de los resultados obtenidos se comprobó mediante balances de materia aplicados al oxígeno transferido en cada uno de los reactores. El error experimental en estos balances, es decir, la diferencia entre el oxígeno transferido en uno y otro reactor se encontraba entre un 5-10%.

Además de analizar la concentración de los gases a la salida de los reactores también se tomaron muestras de sólido de forma regular durante la experimentación. Las muestras se obtenían a partir del sólido extraído de la planta cuando se medía el caudal de sólido en circulación. Estas muestras de sólidos permitieron determinar la evolución del contenido de CuO en el transportador de oxígeno y caracterizar el transportador a diferentes condiciones y tiempos de reacción.

4.3 Operación de la planta piloto

4.3.1 Experimentos preliminares

Después de la construcción de la planta piloto se realizaron algunos experimentos previos para estudiar la circulación del sólido y el comportamiento del sistema en su conjunto. Estas primeras pruebas se hicieron a temperatura ambiente utilizando aire para el transporte y fluidización del sólido de los reactores.

Una vez comprobado que el sólido circulaba correctamente en la planta piloto de CLC, se realizaron unos experimentos utilizando aire para fluidizar y CO₂ como trazador en los lechos para analizar posibles caminos indeseados del gas, así como para determinar el modo en que se distribuía el caudal de gas inyectado en los lechos de cierre entre las dos salidas de gas de estos lechos. Los resultados indicaron que en ningún caso existían mezclas entre los gases alimentados a los reactores de reducción y oxidación y que el caudal de gas introducido en los lechos de cierre se distribuía al ~50% en cada una de las ramas.

Estas comprobaciones fueron importantes para garantizar la seguridad del sistema al evitarse mezclas de gases combustibles, y para corregir las concentraciones de los gases a la salida de los reactores, ya que los reactores de oxidación y reducción contienen gases provenientes de los lechos de cierre, y por tanto producen una dilución en éstos.

4.3.2 Encendido y apagado de la planta

Las reacciones de reducción y, especialmente, la de oxidación del transportador de oxígeno, no transcurren suficientemente rápido a temperaturas inferiores a 500°C para que el sistema sea autosostenible térmicamente. Por esta razón es necesario calentar el sistema hasta esa temperatura con ayuda del horno y el precalentador.

La Figura 4.6 muestra un ejemplo de la evolución de la temperatura en los reactores y el riser durante un encendido de la planta partiendo desde temperatura ambiente. Durante la primera hora, aproximadamente, los lechos se fluidizan con aire y no hay circulación de sólidos entre ellos, por esto el riser se encuentra a temperatura ambiente. El reactor de oxidación se

calienta con el aire utilizado para su fluidización, que proviene de un precalentador eléctrico a 700°C. Debido a la baja capacidad calorífica del aire, la temperatura asciende despacio y sólo hasta ~200 °C. Por el contrario, el reactor de reducción, fluidizado también con aire, y calentado exteriormente con el horno, aumenta su temperatura de forma rápida y constante hasta 800°C. Al llegar a esta temperatura se inicia la circulación de sólidos entre los reactores para calentar progresivamente toda la planta, lo cual produce una compensación inmediata en la temperatura de los reactores (disminuye la temperatura en el reactor de reducción y aumenta en el de oxidación) y un aumento brusco en la temperatura del riser. Después, la temperatura de cada uno de los elementos asciende lentamente.

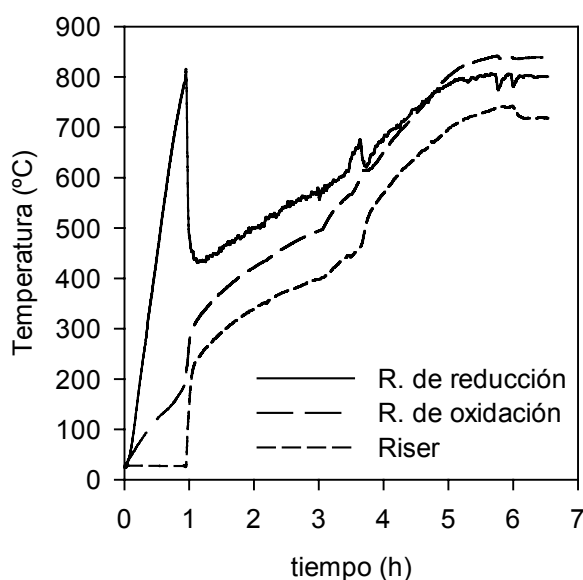


Figura 4.6. Temperaturas en el reactor de oxidación, de reducción y riser durante el encendido de la planta.

Cuando la temperatura del reactor de oxidación alcanza los 500°C se purga el reactor de reducción con N_2 . Posteriormente, comienza a alimentarse una corriente con un 25% de metano al reactor de reducción con el fin de que el calor liberado por las reacciones químicas en ambos reactores caliente más rápidamente el sistema. A medida que la temperatura sube y la combustión de CH_4 aumenta (disminuye la concentración de CH_4 en el gas de salida), se enriquece sucesivamente la alimentación en combustible hasta llegar al 100%. El aumento progresivo de la fracción de combustible evita deposiciones de carbono importantes sobre el transportador de oxígeno que podrían generar puntos calientes durante la oxidación y degradar las propiedades del transportador de oxígeno.

Por otra parte, durante el calentamiento se ajustaron de forma continua los caudales de gas a las temperaturas de los reactores para adecuar la velocidad de paso del gas a la velocidad de trabajo (0.1 m/s en la mayoría de los experimentos). Este proceso de encendido consumía 5-6 horas, sin embargo este tiempo se reducía normalmente a 2-3 horas si el día anterior se había realizado experimento, ya que el sólido de la planta partía de una temperatura mucho más elevada, ~300 °C, a diferencia del ejemplo mostrado en la Figura 4.6.

Debido a las importantes pérdidas de calor en la planta, el horno y en ocasiones el precalentador eran necesarios durante el funcionamiento del sistema. Además, el horno permitía regular la temperatura del reactor de reducción con facilidad. La temperatura del reactor de oxidación se mantuvo 10-30 °C por encima de la temperatura del reactor de reducción.

Para el apagado de la planta simplemente se desconectaba el horno y se cambiaba la alimentación del reactor de reducción por nitrógeno. Cuando los analizadores dejaban de registrar combustible en el reactor se pasaba a alimentar aire en todos los lechos. Por último, cuando la temperatura del horno había bajado lo suficiente, se detenía la circulación de sólidos y se cerraban todos los flujos de gases. El apagado de la planta se realizaba en menos de una hora.

4.4 Efecto de las condiciones de operación sobre la combustión del CH₄

En la planta piloto descrita anteriormente se estudió el comportamiento del transportador sólido de oxígeno Cu₁₄Al-DI-850 en la combustión de CH₄, determinándose la influencia de las principales variables de operación sobre la conversión del metano. Las variables de operación estudiadas fueron: la relación molar CuO/CH₄, la velocidad lineal de la alimentación del combustible, el tamaño de partícula del transportador y la temperatura del reactor de reducción.

La relación molar CuO/CH₄ se modificó entre ~2.8 y ~12.8 ^(w), la temperatura del reactor de reducción entre 700 y 800°C, el caudal de circulación entre 60 y 240 kg/h y la velocidad de alimentación del gas al reactor de reducción entre 7 y 14 cm/s. En todos los casos

^w Equivalente a $0.7 < \phi < 3.2$, según Ecuación 4.1, pág. 157

se utilizó aire en exceso en el reactor de oxidación con respecto al metano alimentado para conseguir la oxidación completa del transportador antes de alimentarlo al reactor de reducción. Los excesos de aire variaron entre 10 y 20% dependiendo de las condiciones de operación para evitar el arrastre de sólidos del reactor de oxidación. La composición del combustible alimentado al reactor de reducción se mantuvo constante al 100% de CH₄. Además, se utilizó un transportador con dos tamaños de partícula diferentes, +0.1-0.3 mm y +0.2-0.5 mm.

Para el estudio de la influencia de las condiciones de operación la planta piloto de CLC estuvo funcionando durante 200h en caliente, de las cuales, 120 h fueron quemando metano. En cada condición experimental estudiada el sistema se mantuvo estable (estado estacionario) durante al menos 45 minutos antes de tomar las muestras. Las temperaturas de los reactores se mantuvieron en general muy estables así como la circulación del sólido.

4.4.1 Experimentación realizada

En las Tablas 4.2 y 4.3 se muestra un listado de los experimentos realizados con las condiciones experimentales utilizadas (temperatura, velocidad lineal de alimentación del gas al lecho, relación molar CuO/CH₄ y caudal de sólido) y la conversión de CH₄ alcanzada en cada uno de ellos. El análisis de los resultados se desarrolla en las siguientes secciones.

La relación molar CuO/CH₄ se expresa con el parámetro ϕ definido en la Ecuación 4.1, donde $\phi = 1$ se corresponde con el caudal molar estequiométrico de óxido de cobre necesario para oxidar completamente el combustible a CO₂ y H₂O. Valores de ϕ superiores a la unidad indican caudales de transportador de oxígeno superior al estequiométrico. Del mismo modo, valores de caudales de transportador de oxígeno inferiores a la unidad indican caudales inferiores al estequiométrico.

$$\phi = \frac{F_{\text{CuO}}}{4 * F_{\text{CH}_4}}$$

Ecuación 4.1

Tabla 4.2. Experimentos con partículas de transportador de diámetro +0.1-0.3 mm.

T(°C)	u_o (cm/s)	ϕ	G_s (kg/h) ^x	Conversión de CH ₄ (%)
700	9.1	0.88	111	69.5
		1.04	132	77.7
		1.35	172	84.4
		1.44	184	86.5
750	9.5	0.83	106	72.3
		0.96	122	84.7
		1.12	140	93.0
		1.40	178	91.6
		1.48	180	94.7
		1.53	192	95.4
800	10	0.69	65	71.4
		0.88	83	84.2
		0.95	111	77.2
		0.97	92	85.6
		1.17	137	87.6
		1.28	117	91.4
		1.31	121	95.8
		1.34	155	96.9
		1.37	124	96.1
		1.52	178	96.8
		1.55	156	94.4
		1.58	140	99.3
		1.58	185	97.2
		1.63	155	100
		1.71	200	98.2
1.93	171	99.0		
1.95	196	97.8		

^x La relación G_s/ϕ no es constante porque durante la experimentación el transportador perdió algo de CuO.

Tabla 4.3. Experimentos con partículas de transportador de diámetro +0.2-0.5 mm.

T(°C)	u_o (cm/s)	ϕ	G_s (kg/h) ^x	Conversión de CH ₄ (%)
700	9.1	0.73	79	65.5
		1.05	113	79.6
		1.21	130	83.9
		1.33	135	82.3
		1.65	167	90.2
		1.66	180	91.1
		1.66	180	89.3
		1.85	200	92.5
		1.89	190	93.8
		1.97	198	94.1
		1.98	199	94.6
750	9.5	0.71	81	71.2
		0.95	108	86.3
		1.13	112	86.4
		1.18	117	88.0
		1.25	142	91.7
		1.41	160	93.3
		1.45	164	94.3
		1.47	145	97.1
		1.47	167	98.5
		1.47	146	96.9
		1.51	150	97.9
		1.73	196	96.4
		1.74	180	99.0
		1.81	180	98.7
2.03	210	99.0		

Tabla 4.3. Experimentos con partículas de transportador de diámetro +0.2-0.5 mm. (Continuación)

T(°C)	u_o (cm/s)	ϕ	G_s (kg/h) ^x	Conversión de CH ₄ (%)
800	7	0.96	64	88.8
		1.12	95	96.2
		1.30	96	98.9
		1.47	125	100
		1.96	167	99.5
		2.30	170	100
		3.24	240	100
	10	0.71	62	75.9
		0.88	95	76.9
		0.91	98	84.7
		1.09	117	95.0
		1.13	99	94.1
		1.23	133	95.9
		1.28	138	97.6
		1.30	114	98.7
		1.33	134	99.1
		1.40	151	99.8
		1.42	154	97.7
		1.61	174	98.7
		1.79	150	99.8
	2.14	180	100.0	
	14	0.65	80	62.6
		0.72	122	70.2
		0.83	141	78.2
		1.04	177	88.5
		1.36	180	91.6
		1.44	190	94.3
		1.50	204	99.0
		1.64	243	98.0

En la Tabla 4.4 se recogen las principales características fluidodinámicas del transportador sólido de oxígeno.

Tabla 4.4. Principales características fluidodinámicas del transportador de oxígeno

d_p (mm)	+0.1-0.3	+0.2-0.5
$d_{p,m}^y$ (mm)	0.225	0.350
Densidad (g/cm^3)	1.50	1.56
u_{mf} (cm/s)	1.3	3.4
u_t (cm/s)	68	139

4.4.2 Efecto de la relación molar CuO/CH_4

En los casos en los que la reacción de reducción es endotérmica, como por ejemplo con algunos transportadores de oxígeno basados en hierro o níquel, los caudales de sólidos en circulación deben ser elevados para mantener la temperatura en el reactor de reducción. Sin embargo, las reacciones de reducción y oxidación de los transportadores de oxígeno basados en cobre son exotérmicas, por lo que sólo hay dos restricciones para el caudal de circulación de sólido en este sistema. La primera es la cantidad de oxígeno que hay que transportar, y la segunda son las limitaciones físicas debido al tamaño de la planta. Esta última restricción no es demasiado importante ya que los caudales alcanzados cubren un rango suficientemente amplio para el estudio. El caudal de transportador sólido de oxígeno utilizado se expresa en este trabajo a través del parámetro ϕ (Ecuación 4.1).

En la Figura 4.7 se muestra el efecto de ϕ sobre la conversión del CH_4 a 800°C y 10 cm/s de velocidad de alimentación del combustible con partículas de diámetro $+0.2-0.5 \text{ mm}$. Como puede observarse, con valores de $\phi=1$ sólo se consiguen conversiones próximas al 90% y es necesario elevar esta relación hasta ~ 1.6 para conseguir la conversión completa del metano. Es decir, como en todas las reacciones es necesario cierto exceso de oxidante con objeto de conseguir la máxima conversión del combustible.

^y Distribución de tamaños de partícula en pág. 173

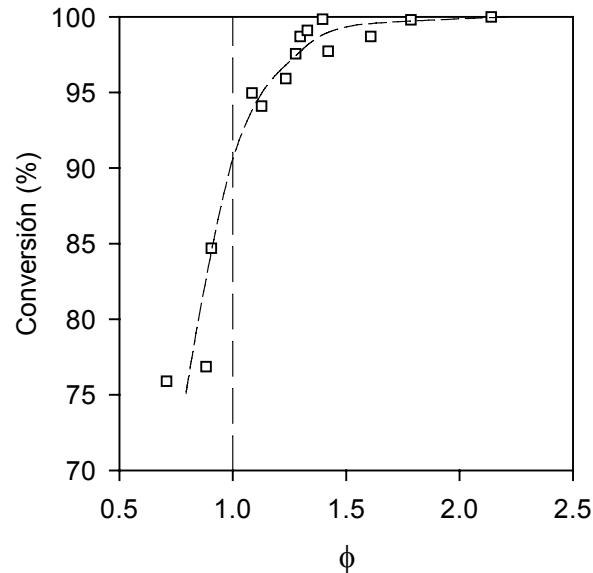


Figura 4.7. Efecto de ϕ sobre la conversión del CH_4 .
 800 °C, $u_0=10$ cm/s. +0.2-0.5 mm.

En la Figura 4.8 se muestran las concentraciones de CH_4 , CO e H_2 a la salida del reactor de reducción en base seca y sin el nitrógeno procedente del lecho de cierre contiguo al reactor de reducción en función de ϕ . Se observa que con caudales de sólido inferiores al estequiométrico ($\phi < 1$), además de CH_4 sin reaccionar, aparece H_2 y CO en el gas de salida. Esto es debido a la oxidación parcial y descomposición del combustible con bajos excesos de material oxidante. También en estas condiciones se observaron bajas concentraciones de CO y CO_2 (<2%vol) a la salida del reactor de oxidación. La presencia de estos gases en el reactor de oxidación indica la deposición de carbono sobre el transportador en el reactor de reducción por descomposición de CH_4 y su transporte con ayuda del sólido hasta el reactor de oxidación donde se quema. Por el contrario, hay que señalar que no apareció CO ni H_2 en ningún experimento de ningún tipo con valores de ϕ superiores a la unidad.

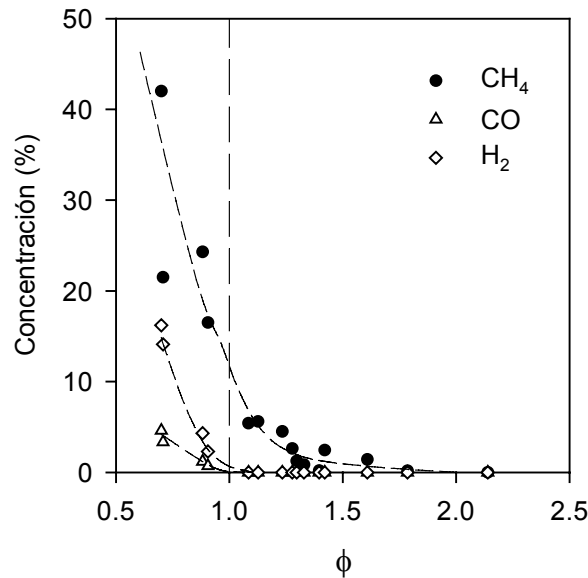


Figura 4.8. Efecto de ϕ sobre las concentraciones de CH₄, CO e H₂.

Se ha utilizado esta variable ϕ en lugar del caudal de circulación de sólidos porque el contenido de CuO en el transportador de oxígeno varió a lo largo de la experimentación pasando del 14% alimentado al 10%wt al final de la experimentación (en la sección 4.5.2 se comentará con más detalle este aspecto). En el cálculo de los valores de ϕ se ha tenido en cuenta el contenido de CuO en el transportador en cada condición experimental. Para ello tras la medida de caudal de circulación de sólidos, se tomaba una muestra que posteriormente se analizaba para determinar el contenido de CuO en el transportador en ese momento. Como ejemplo con un contenido en CuO de 12%wt, $\phi=1$, $u_o=10$ cm/s y $T=800^\circ\text{C}$, el caudal de circulación de sólido correspondiente era 99.4 kg/h.

4.4.3 Efecto de la velocidad lineal del combustible

La carga de combustible alimentada a un reactor se encuentra directamente relacionada con la velocidad del gas (u_o) para un área de reactor constante. En la Figura 4.9 se muestra el efecto de ϕ sobre la conversión del metano a diferentes velocidades de alimentación del gas, 7, 10 y 14 cm/s con el transportador de tamaño de partícula de 0.2-0.5 mm. Se observa que cuanto mayor es la velocidad de alimentación del combustible menor es la conversión de CH_4 alcanzada. De este modo, valores de $\phi \sim 1.5$ son suficientes para alcanzar conversiones completas de CH_4 a CO_2 y H_2O con velocidades de 7 y 10 cm/s. Sin embargo, las conversiones con velocidades de 14 cm/s se encuentran $\sim 3-4$ puntos por debajo. Esto se debe a varios factores, en primer lugar los tiempos medios de residencia para el gas y para el sólido se reducen. En segundo lugar, la fracción de gas que se encuentra en la fase burbuja aumenta, y por tanto, el contacto sólido-gas empeora, disminuyendo de este modo la conversión final.

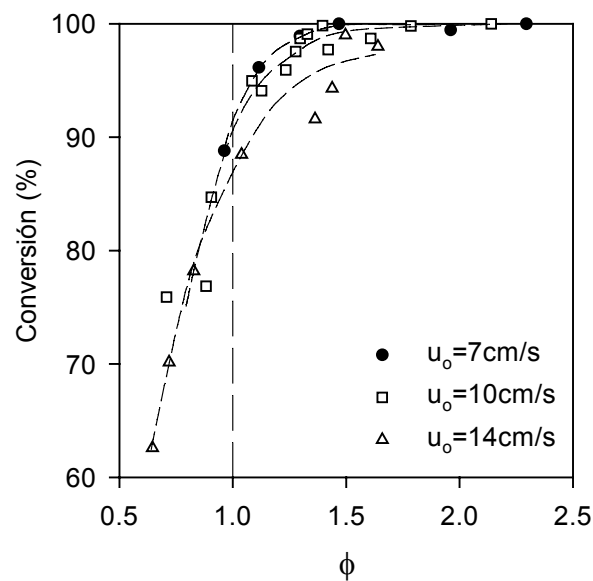


Figura 4.9. Efecto de ϕ sobre la conversión del CH_4 a diferentes velocidades. 800 °C, +0.2-0.5 mm

No fue posible utilizar valores de $\phi > 1.6$ y $u_o = 14$ cm/s porque a estas condiciones correspondían caudales de circulación de sólido muy elevados, superiores a 240 kg/h, y las restricciones físicas de la planta en cuanto a circulación de sólidos impedían trabajar con estos caudales.

El efecto de la velocidad lineal del combustible sobre la conversión del CH_4 no se estudió con las partículas de tamaño +0.1-0.3 mm debido a que para valores de $u_0 > 10 \text{ cm/s}$ se requerían caudales de aire en el reactor de oxidación con los que se arrastraban muchos sólidos fuera del reactor, dificultando alcanzar el estado estacionario.

4.4.4 Efecto del tamaño de partícula

Para el estudio del efecto del tamaño de partícula sobre la conversión del metano se realizaron experimentos con dos tamaños de partícula, +0.1-0.3 mm y +0.2-0.5 mm. En la Figura 4.10 se compara el efecto de ϕ sobre la conversión del metano con los dos tamaños de partícula a 800°C y $u_0 = 10 \text{ cm/s}$. Se observa que con las partículas de mayor tamaño se alcanzan conversiones algo superiores para los mismos valores de ϕ . Esta diferencia no se puede atribuir a variaciones de la reactividad del transportador sólido de oxígeno con el tamaño de la partícula, ya que según se ha demostrado en la sección 3.3.3, el tamaño de partícula no influye en la velocidad de reacción de este transportador de oxígeno en este rango de tamaños.

En consecuencia, la diferencia en las conversiones obtenidas sólo puede deberse a la diferencia en la calidad del contacto sólido-gas. Las partículas de mayor diámetro poseen una velocidad de mínima fluidización superior a las partículas de menor tamaño (3.4 y 1.3 cm/s respectivamente), por lo tanto, la fracción de gas que pasa a través de la fase emulsión con las partículas de mayor diámetro es mayor, así como la cantidad de sólido en el reactor de reducción, favoreciéndose de este modo el contacto sólido-gas y la reacción.

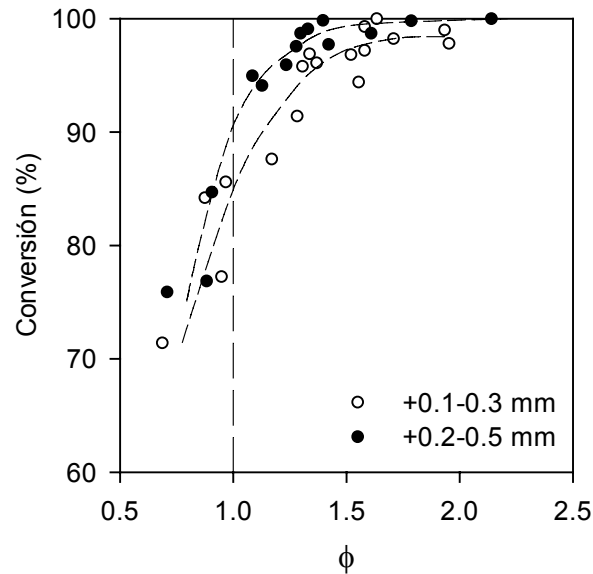


Figura 4.10. Efecto de ϕ sobre la conversión del CH_4 con partículas de distintos tamaños. 800 °C, $u_0=10$ cm/s.

4.4.5 Efecto de la temperatura del reactor de reducción

El efecto de la temperatura del reactor de reducción se estudió en el rango de 700 a 800°C, manteniéndose constante el caudal másico de metano alimentado al reactor. En la Figura 4.11 se muestra el efecto de ϕ sobre la conversión del metano a diferentes temperaturas de reacción con partículas de +0.1-0.3 mm y en la Figura 4.12 con partículas de +0.2-0.5 mm. En estas figuras se observa que para ambos tamaños de partícula, al aumentar la temperatura del reactor de reducción la conversión aumenta para un mismo valor de ϕ . Es decir, al aumentar la temperatura se necesita un menor caudal de sólido en circulación para conseguir la conversión completa de CH_4 . El mayor cambio se observa al pasar de 700 a 750°C. Este aumento en la conversión del metano se debe al aumento en la velocidad de reacción del transportador de oxígeno con el combustible al aumentar la temperatura de reacción.

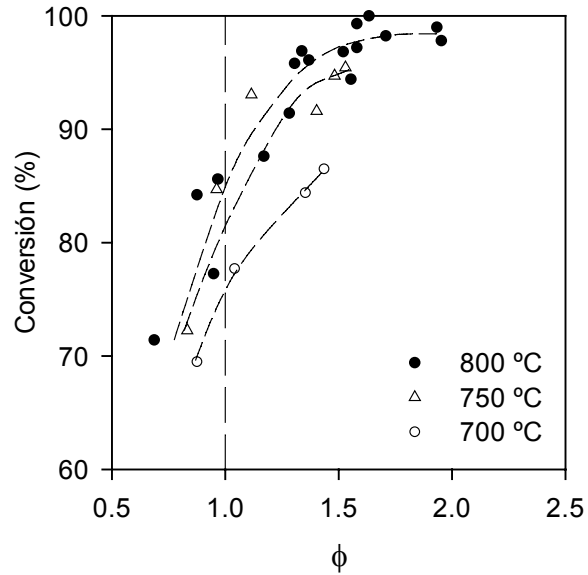


Figura 4.11. Efecto de ϕ sobre la conversión del CH₄ a diferentes temperaturas. $u_0=10$ cm/s, +0.1+0.3 mm.

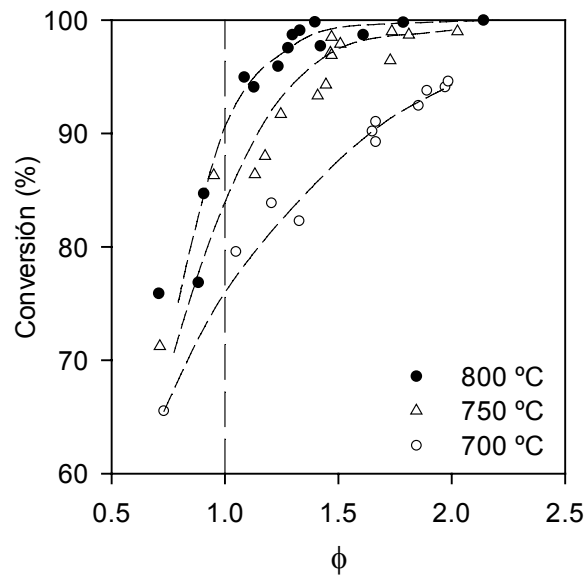


Figura 4.12. Efecto de ϕ sobre la conversión del CH₄ a diferentes temperaturas. $u_0=10$ cm/s, +0.2-0.5 mm.

4.5 Comportamiento del transportador sólido de oxígeno

La experimentación realizada, además de para analizar el efecto o influencia de las condiciones de operación sobre la combustión de metano con el transportador sólido de oxígeno, sirvió para estudiar el comportamiento del transportador y su evolución en función del tiempo de operación. Así, durante todo el transcurso de la operación, incluyendo los periodos en estado no estacionario y los periodos de encendido y apagado, se analizó la aglomeración del transportador, su atrición, la pérdida de CuO y la variación de su reactividad.

4.5.1 Atrición

Idealmente el número de ciclos reducción-oxidación (o números de horas de operación) que debería soportar un transportador sólido de oxígeno es infinito. Sin embargo, como en cualquier otro proceso en continuo, existen pérdidas de material que hacen necesario aportar de forma periódica o continua una cantidad de sólido equivalente a lo que se pierde para mantener las conversiones del proceso. En términos económicos esta reposición de material afecta negativamente (encarece) al proceso, por lo que debe minimizarse.

La atrición es una de las razones por las que es necesario probar los transportadores sólidos de oxígeno en plantas piloto con circulación de sólidos en continuo entre reactores y en condiciones más próximas a las de una planta industrial. La atrición/fragmentación del sólido genera partículas muy pequeñas que pueden ser elutriadas o arrastradas fuera del sistema, por lo que es este fenómeno una de las principales causas de pérdidas de transportador sólido de oxígeno en los sistemas CLC.

En este trabajo, para estudiar la atrición en el transportador de oxígeno utilizado se extrajeron y pesaron de forma periódica los sólidos arrastrados y recogidos por los ciclones y los retenidos por los filtros instalados en la planta. Además, se tomaron muestras de estos sólidos para su posterior análisis.

Durante la experimentación, además de los sólidos finos arrastrados fuera del sistema, también se extrajeron de forma periódica pequeñas cantidades de los sólidos en circulación (50

g cada día) para analizar la evolución del transportador con el tiempo de operación. Con el fin de contrarrestar las extracciones y las pérdidas de transportador se añadió sólido fresco al sistema sucesivamente. Además, hay que indicar que esta reposición del material era necesaria para asegurar el cierre en la válvula de sólidos sobre el reactor de reducción. En la Tabla 4.5 se muestra el balance global de materia con todas las entradas y salidas de sólido de la planta piloto, bien por toma de muestras o como pérdidas por finos, durante las 100 horas de experimentación con el transportador con tamaño de partícula de +0.2-0.5 mm.

En la primera columna aparecen los días de funcionamiento de la planta piloto, con las horas acumuladas de funcionamiento indicadas en la segunda columna. De estas horas, y en la columna tercera se muestra las que fueron quemando metano. En la cuarta columna se indican las entradas (alimentación) de transportador sólido de oxígeno a la planta piloto. Como puede verse, inicialmente la planta piloto contenía 21 kg de transportador sólido de oxígeno. Este transportador se mantuvo circulando durante 4 horas a 500 °C para eliminar los sólidos finos producidos durante la preparación (que se encuentran pegados a las partículas de mayor diámetro) y posiblemente también parte de los generados por el redondeo de las partículas. Después de este periodo inicial de operación, el inventario de sólidos se incrementó en 2 kg, especialmente para llenar el depósito de sólidos colocado encima de la válvula de control de sólidos. Además, al iniciar la operación los días 5 (34 h de operación) y 6 (41 h de operación) también se añadió 1 kg de transportador sólido de oxígeno cada día. Es decir, en total durante todo el proceso de experimentación con el transportador de tamaño de partícula 0.2-0.5 mm se introdujeron a la planta piloto 25 kg de transportador sólido de oxígeno.

En las columnas siguientes aparecen los datos de salida de sólido de la planta piloto, bien por muestreo ó por pérdidas de finos, tanto en el reactor de reducción como en el de oxidación y en el riser. Puede observarse como la práctica totalidad de finos elutriados son recogidos por el ciclón y el filtro situados a la salida del reactor de oxidación y el riser. Por el contrario, las pérdidas en el reactor de reducción son prácticamente despreciables. Finalmente, hay que indicar que finalizada la experimentación se vació la planta piloto, recuperándose 21.4 kg del transportador. Esto supone un error respecto al balance global de materia de un ~5%, pero considerando la dificultad en la recuperación completa del sólido de la planta el resultado se considera satisfactorio.

Tabla 4.5. Balance global de materia. Registro de entrada y salida de transportador de oxígeno de la planta piloto. Partículas +0.2-0.5 mm

Días	Horas acumuladas de funcionamiento	Horas acumuladas de combustión	Balance al transportador de oxígeno (g)			
			Entra	Sale		
				Muestreo	Reactor de reducción	Reactor de oxidación y riser
	0	0	21000	0	0	
1	4	0		50	15	219
2	15	8	2000	50	20	466
3	24	13		50	10	310
4	34	21		50	9	226
5	41	25	1000	50	10	98
6	50	30	1000	50	6	78
7	60	37		50	9	94
8	70	44		50	8	75
9	79	51		50	6	89
10	88	57		50	12	105
11	100	65		50	9	115
TOTAL			25000	550	114	1875
Recuperado			21380			

En las Figuras 4.13 y 4.14 se muestra la distribución de tamaños de partícula del sólido recogido en los ciclones y filtros. Con el transportador de tamaño inicial +0.2-0.5 mm se observa que la mayor parte de los finos recogidos poseen un diámetro inferior a 40 μm . Sin embargo, la distribución de tamaños de los finos recogidos utilizando partículas iniciales del transportador entre +0.1-0.3 mm presenta un mayor porcentaje de partículas entre 40 y 100 μm , lo cual es debido a que las partículas con diámetros inicialmente próximos a 100 μm , al desgastarse un poco y ser arrastradas, pasan a formar parte de esos cortes. Esto no sucede con las partículas de tamaño inicial +0.2-0.5 mm porque el desgaste debe ser mucho mayor hasta que alcanzan esos tamaños de partícula.

Hay que indicar que debido al arrastre de estas partículas de tamaño relativamente grande (entre 40 y 100 μm) cuando se trabajó con partículas del transportador entre +0.1-0.3 mm, fue muy difícil distinguir entre partículas finas generadas por atrición y partículas madre generadas por desgaste o encogimiento (como se comentará posteriormente) y por tanto, con este tamaño de partícula 0.1-0.3 mm los resultados de la velocidad de atrición son función del

tamaño partícula límite elegido en los sólidos elutriados, en este caso, 0.04mm. Se ha elegido este tamaño de partícula, para diferenciar entre partículas generadas por atrición y partículas madre, a partir de los resultados encontrados con el tamaño de partícula 0.2-0.5 mm. Trabajando con este tamaño de partícula se observó que todas las partículas generadas por atrición tenían un tamaño inferior a 40 μm .

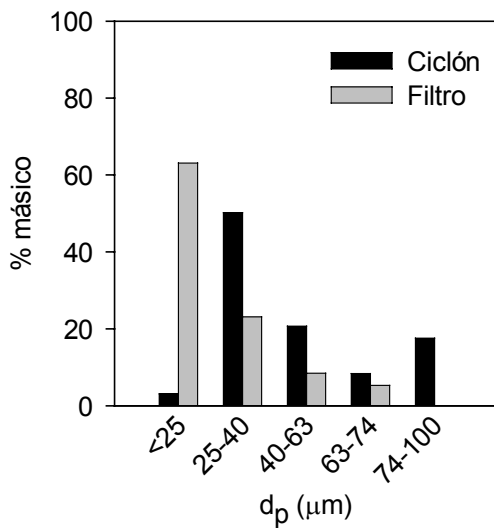


Figura 4.13. Distribución de tamaño de partícula del sólido recogido en ciclón y filtro. +0.1-0.3 mm

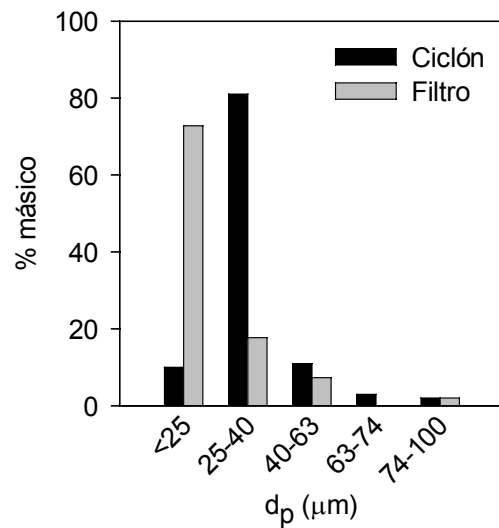


Figura 4.14. Distribución de tamaño de partícula del sólido recogido en ciclón y filtro. +0.2-0.5 mm

En la Figura 4.15 se muestra la evolución de la velocidad de atrición durante la experimentación realizada con los dos tamaños de partícula. Debido al efecto comentado anteriormente, se ha considerado como atrición el sólido recogido en los ciclones y filtros de la planta piloto con un tamaño de partícula inferior a 40 μm . Puede observarse que las pérdidas de sólidos por atrición son importantes especialmente al comienzo de la experimentación, alcanzándose valores aproximadamente estables en $\sim 0.04\%/h$ después de 50 horas y manteniéndose hasta las 100 horas. Tomando este valor como representativo del estado estacionario de las partículas para tiempos superiores a 100 horas, sería necesario renovar completamente el transportador de oxígeno ~ 3.2 veces al año^z. Nótese que este valor podría mejorarse en una planta industrial donde los sólidos retenidos en los ciclones se devolvieran de nuevo al sistema.

^z Velocidad de atrición = $0.04\%/h \Rightarrow$ en 2500 h se ha deshecho el transportador. Considerando 8000 h de funcionamiento anuales: $(8000 \text{ h/año}) / (2500 \text{ h/renovación}) = 3.2$ renovaciones/año.

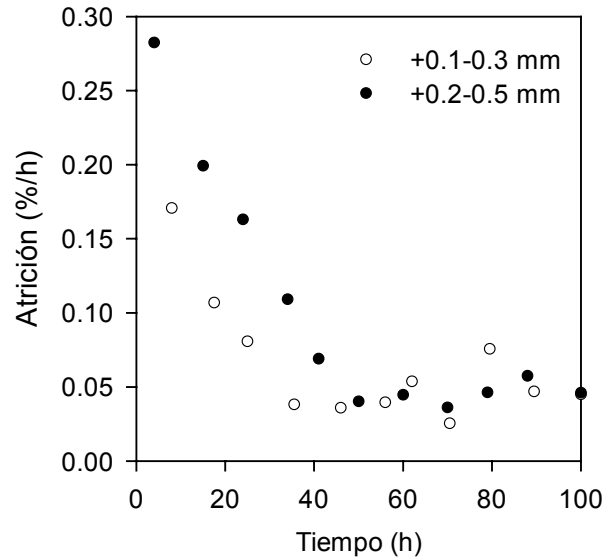


Figura 4.15. Evolución de la velocidad de atrición del sólido con el tiempo de experimentación.

Además del análisis del tamaño y la pérdida de sólidos por la atrición y elutriación de finos, también se determinó por tamizado la distribución de tamaños de partícula del transportador que quedó en la planta piloto después de las 100 horas de operación. Se observó una disminución en el diámetro medio de partícula. El diámetro medio de las partículas frescas +0.1-0.3 mm se redujo de 0.225 mm a 0.21 mm, después de 100h en planta, mientras que para las partículas +0.2-0.5 mm el diámetro medio se redujo de 0.35 a 0.32 mm. En las Figuras 4.16 y 4.17 se muestran las distribuciones de diámetro de partícula antes y después de 100 horas de experimentación para ambos tamaños de partícula.

Como puede observarse, existe una variación apreciable en las frecuencias de distribución de las partículas que no puede deberse únicamente a efectos de redondeo debido a la atrición durante la fluidización. Por otra parte, el análisis XRD de las partículas recogidas después de 100 horas de operación en la planta (como posteriormente se mostrará en la sección 4.5.4) muestra un aumento de fase α - Al_2O_3 en el soporte del transportador. Dado que la fase α es más densa que la fase γ , este cambio en la fase de la alúmina también se considera en parte responsable del encogimiento o disminución del tamaño de las partículas del transportador.

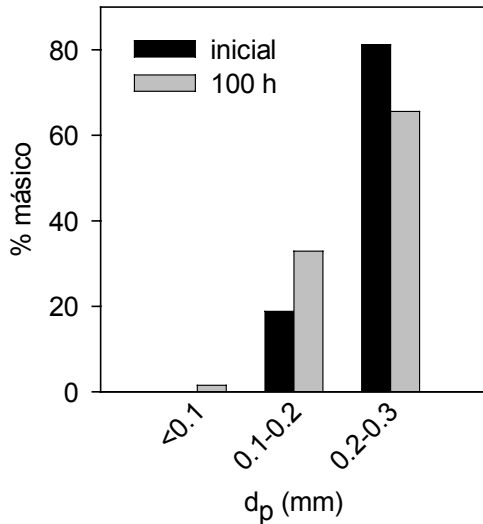


Figura 4.16. Distribución de diámetros de partícula antes y después de 100 h en planta. +0.1-0.3 mm.

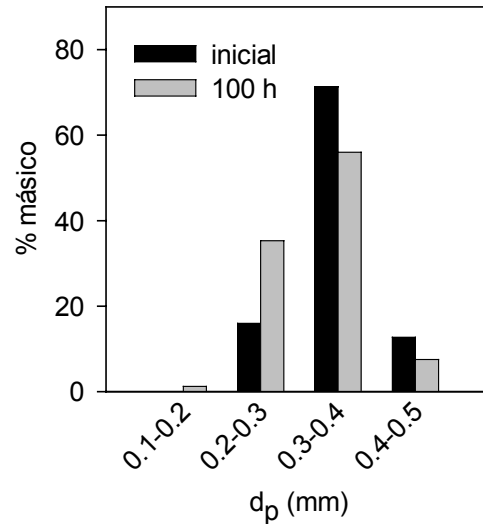


Figura 4.17. Distribución de diámetros de partícula antes y después de 100 h en planta. +0.2-0.5 mm.

4.5.2 Reactividad y pérdida de CuO

En cada ciclo redox el transportador de oxígeno soporta importantes cambios químicos y estructurales a temperatura elevada, en consecuencia, pueden ocasionarse cambios importantes en la reactividad del transportador con el número de horas en experimentación. Por esta razón se comparó la reactividad de los transportadores de oxígeno antes de su uso en la planta piloto y después de diferentes tiempos de operación en la planta. La reactividad de las muestras se determinó por análisis termogravimétrico a 800°C utilizando 15%CH₄/20%H₂O para la reducción y 100% aire para la oxidación. En las Figuras 4.18 y 4.19 se muestran los resultados obtenidos para las partículas de tamaño +0.2-0.5 mm, expresados como capacidad de oxígeno transportado por masa de muestra del transportador.

En estas figuras se aprecia un descenso en la capacidad de transporte de oxígeno del sólido al aumentar el tiempo de experimentación en planta hasta alcanzar las 50 horas, manteniéndose posteriormente casi constante durante las 100 horas de experimentación. También puede observarse en estas figuras que todas las partículas alcanzan la conversión máxima en ~0.2 minutos, de lo que se deduce que la reactividad de los transportadores de oxígeno se mantiene prácticamente constante con el tiempo de operación en la planta.

Resultados análogos se muestran en las Figuras 4.20 y 4.21 para la reducción y oxidación con partículas de diámetro +0.1-0.3 mm.

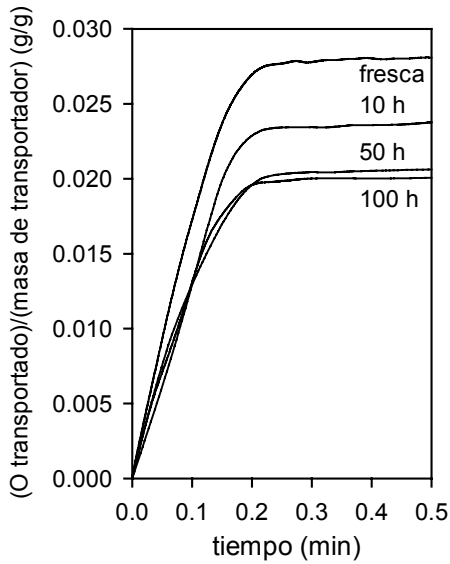


Figura 4.18. Reactividad del transportador con distintos tiempos de permanencia en planta. 15%CH₄/20%H₂O. T=800°C, +0.2-0.5 mm

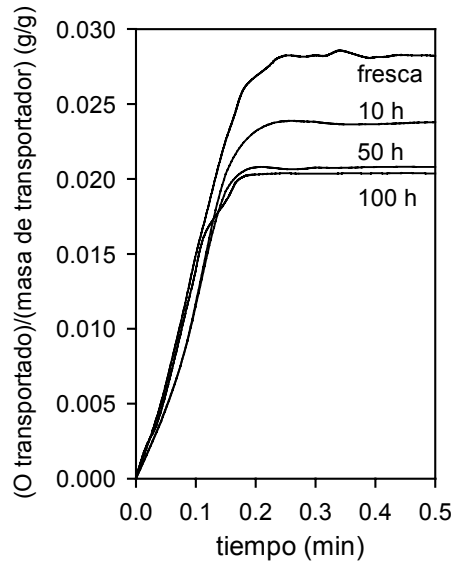


Figura 4.19. Reactividad del transportador con distintos tiempos de permanencia en planta. Aire, T=800°C, +0.2-0.5 mm

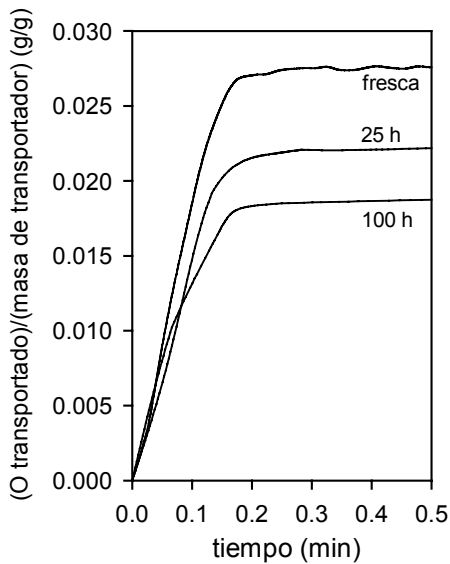


Figura 4.20. Reactividad del transportador con distintos tiempos de permanencia en planta. 15%CH₄/20%H₂O. T=800°C, +0.1-0.3 mm

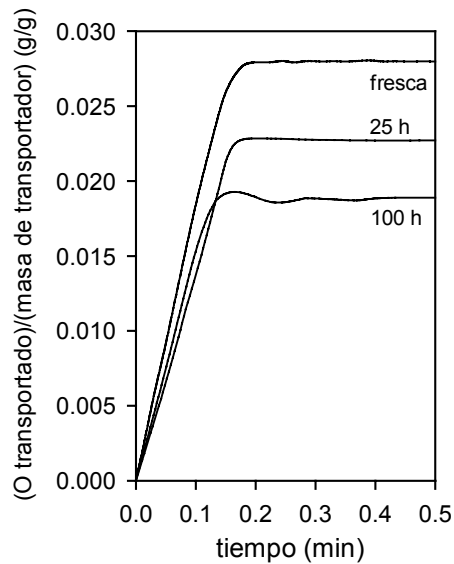


Figura 4.21. Reactividad del transportador con distintos tiempos de permanencia en planta. Aire, T=800°C, +0.1-0.3 mm.

La disminución de la capacidad de transportar oxígeno con el tiempo de reacción mostrada en las figuras anteriores llevó a estudiar la evolución en el tiempo del contenido de CuO en el transportador presente en la planta y en los finos retenidos en los ciclones y filtros. La determinación del contenido en CuO se realizó con la termobalanza descrita en la sección 2.4.1.1, reduciendo las muestras a 800°C con H₂.

En este estudio se encontró que las partículas recogidas en los filtros y ciclones de los reactores tenían un contenido en CuO mucho mayor que las partículas originales (de 2 a 3.5 veces el contenido original), mientras que el contenido en CuO en el sólido de la planta se había reducido hasta un ~10%wt al cabo de 100 horas de experimentación.

En la Figura 4.22 se muestra la evolución del contenido en CuO del transportador con el tiempo de reacción en planta para los dos tamaños de partícula. Al principio de la experimentación, y para las partículas de mayor tamaño, el contenido en CuO disminuye rápidamente pero después de ~40 horas la pérdida de CuO disminuye más despacio a una velocidad en torno a 0.2%wt/h. Después de 100 horas de operación la pérdida de CuO del transportador es únicamente del 0.04%wt/h. Las partículas de menor tamaño presentan una tendencia muy similar aunque el contenido en CuO al cabo de 100 horas de experimentación es ligeramente inferior, ~9.6%.

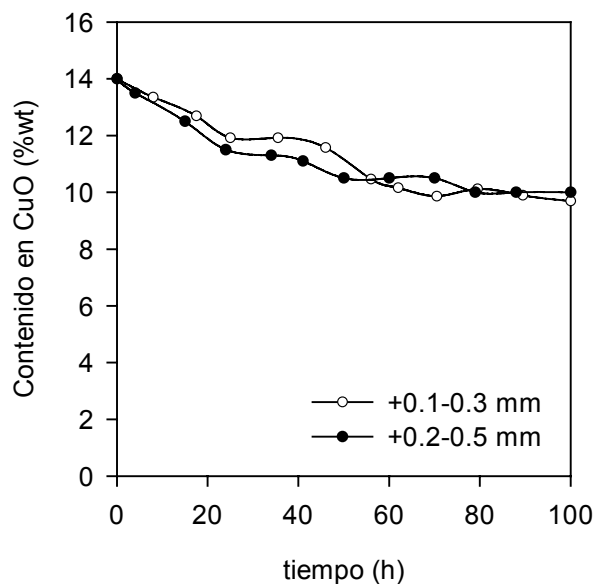


Figura 4.22. Variación del contenido en CuO del transportador con el tiempo.

En la Tabla 4.6 se muestra el balance global de CuO durante las 100 horas de operación con las partículas de tamaño +0.2-0.5 mm, basado en todas las entradas y salidas de sólido de la planta piloto mostradas en la Tabla 4.5 (pág. 170) y teniendo en cuenta los contenidos en CuO medidos en todas las muestras. En la última columna se da el contenido en CuO que debería tener el transportador durante las 100 horas de operación calculando este contenido a partir del balance de materia. Los valores de esta columna resultan algo superiores a los medidos en la termobalanza pero la concordancia es buena.

Tabla 4.6. Balance global de CuO durante la experimentación con partículas de transportador de oxígeno +0.2-0.5 mm.

Días	Horas acumuladas de funcionamiento	Horas acumuladas de combustión	Balance al CuO (g CuO)			
			Entra	Sale (toma de muestras y pérdidas)	%CuO en el sistema ^{aa}	%CuO en el sistema ^{bb}
	0	0	2940		14.0	14.0
1	4	0		166	13.5	13.4
2	15	8	280	321	12.5	12.3
3	24	13		189	11.5	11.7
4	34	21		109	11.3	11.3
5	41	25	140	53	11.1	11.3
6	50	30	140	36	10.5	11.3
7	60	37		45	10.5	11.2
8	70	44		35	10.5	11.1
9	79	51		29	10.0	11.0
10	88	57		23	10.0	11.0
11	100	65		23	10.0	11.0

^{aa} Medido en termobalanza.

^{bb} Calculado a partir del balance de materia.

4.5.3 Aglomeración

La principal razón por la que se han descartado los transportadores de oxígeno basados en cobre en la literatura científica ha sido porque se aglomeraban^{46,55} durante las reacciones de oxidación y reducción. A pesar de que el transportador de oxígeno seleccionado ya demostró su resistencia a la aglomeración durante 100 h en un lecho fluidizado discontinuo de 300 g, sección 2.4.2.3, se corroboró su comportamiento en una planta CLC a mayor escala.

Los resultados respecto a la aglomeración de este transportador han sido muy positivos ya que no se ha detectado ningún caso de aglomeración ni problemas de circulación durante las 200h de experimentación con ninguno de los tamaños de partícula.

La fluidización de los lechos se evaluó a partir de sus pérdidas de carga, tanto en valor como en comportamiento, y a partir de la estabilidad de las concentraciones de los gases de salida. Tampoco se observaron cúmulos de sólido al sacar el transportador de la planta.

4.5.4 Caracterización del transportador después de operación en planta piloto

Las técnicas utilizadas fueron: porosimetría de mercurio, fisisorción de nitrógeno, reducción a temperatura programada (TPR), análisis XRD y SEM-EDX.

4.5.4.1 Porosimetría de Hg y fisisorción de N₂

En la Tabla 4.7 se muestran las principales características del transportador de oxígeno antes y después de las 100 horas de operación en la planta piloto para ambos tamaños de partícula utilizados. La superficie específica BET disminuyó desde ~80 m²/g en los transportadores frescos hasta ~33 m²/g después de la experimentación en planta. La porosidad de los transportadores de oxígeno también disminuyó desde ~54% hasta ~52% y la densidad aparente aumentó de ~1530 kg/m³ a ~1635 kg/m³. Estos resultados sugieren una posible sinterización del sólido a lo largo de la experimentación aunque ésta no es lo suficientemente importante como para afectar la reactividad del transportador de oxígeno según se ha visto en la sección 4.5.2.

Tabla 4.7. Propiedades del transportador de oxígeno

	γ -Al ₂ O ₃	Cu14Al-850			
		+0.1-0.3 mm		+0.2-0.5 mm	
		Fresca	100 h	Fresca	100 h
% CuO		14	9.6	14	10
Capacidad del transportador de oxígeno, R _o (%)		2.7	1.7	2.7	1.8
Porosidad	55.4	54.8	52.1	53.7	52.0
Densidad aparente (kg/m ³)	1300	1500	1620	1560	1650
Área de superficie específica BET (m ² /g)	155	80.5	34.9	77.3	31.7

En la Tabla 4.8 se muestra la porosidad de las partículas del transportador sólido de oxígeno Cu14Al-DI-850 en función del número de horas de operación en la planta piloto de CLC. Como puede observarse, la porosidad disminuye con el tiempo de operación para ambos tamaños de partícula. La porosidad original para ambos tamaños de partícula es próxima al 54% y al cabo de 100 horas de experimentación se ha reducido a ~52%.

Tabla 4.8. Porosidades de muestras Cu14Al-DI-850 antes y después de ciclos redox.

d _p	+0.1-0.3 mm				+0.2-0.5 mm			
	0	25	45	100	0	15	88	100
Tiempo de operación (h)								
Porosidad (%)	54.8	53.8	52.7	52.1	53.7	53.1	51.9	52.0

En la Figura 4.23 se representan las distribuciones de tamaño de poro del transportador sólido de oxígeno Cu14Al-DI-850 con partículas +0.1-0.3 mm en varias condiciones: fresca, después de 100 ciclos redox en el lecho fluidizado discontinuo (LFD, ~42h de experimentación) y después de experimentación en la planta de dos lechos fluidizados, CLC04, CLC12 y “planta”, con ~25, ~45 y 100h, respectivamente de tiempo de experimentación. Se observa cómo al reaccionar el transportador de oxígeno la distribución de tamaño de poro se amplía de forma progresiva, pasando de un rango de 10-20 nm hasta 20-40 nm, aumentando el diámetro medio de poro desde ~15nm hasta ~30nm. Además, las distribuciones del tamaño de poro de la muestra LFD (~42h), CLC12 (~45h) y “planta” (~100h)

son muy similares, por lo que puede considerarse que a partir de ~45h de experimentación la distribución de tamaño de poro se estabiliza.

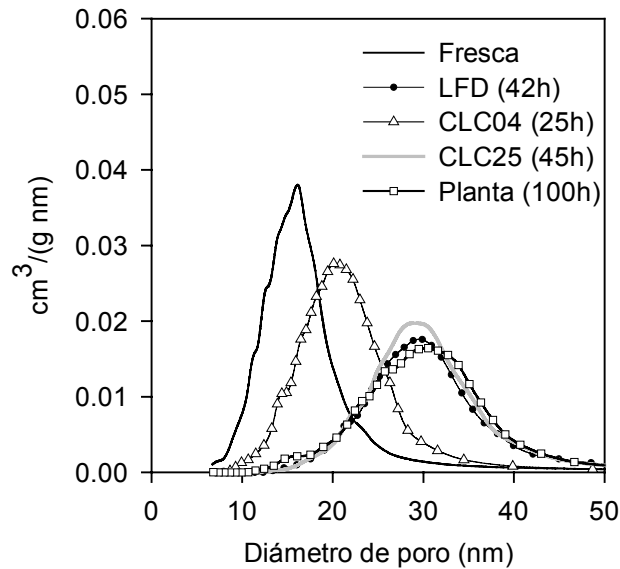


Figura 4.23. Distribuciones de tamaño de poro del transportador Cu14Al-DI-850 con partículas +0.1-0.3mm en distintas condiciones: fresco, después de 100 ciclos redox en lecho fluidizado discontinuo (LFD, ~42h) y experimentación en planta de dos lechos fluidizados interconectados (CLC04, CLC12 y “planta”).

En la Figura 4.24 se muestran las distribuciones de tamaño de poro de la muestra Cu14Al-DI-850 con partículas +0.2-0.5 mm en diferentes condiciones. Las muestras denominadas “CLC28”, “CLC79” y “planta” de la Figura 4.24 han soportado ~15h, ~88h y ~100h de operación, respectivamente, en la planta piloto de lechos fluidizados interconectados. Al comparar la Figura 4.24 con la Figura 4.23 se observa que las distribuciones de tamaño de poro inicial y final coinciden para ambos tamaños de partícula, así como su evolución, manteniéndose la independencia del tamaño de las partículas sobre su comportamiento físico-químico.

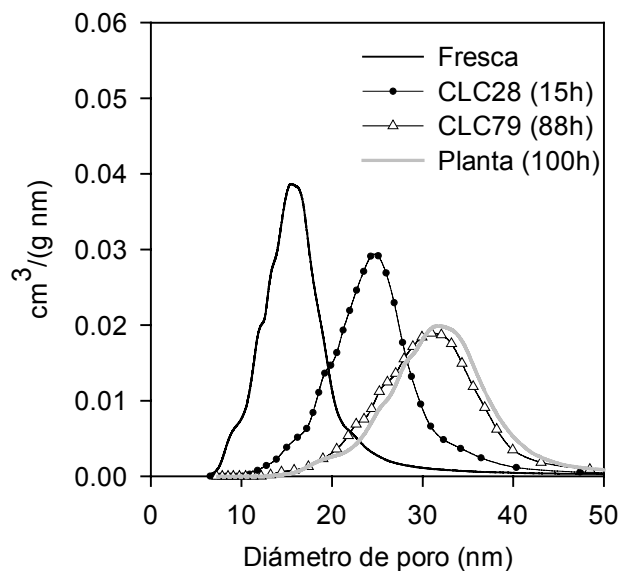


Figura 4.24. Distribuciones de tamaño de poro del transportador Cu14Al-DI-850 con partículas +0.2-0.5 mm, fresco y después de ciclos redox en planta piloto de CLC.

4.5.4.2 Reducciones a temperatura programada (TPR)

El análisis por TPR también se aplicó al transportador de oxígeno después de pasar por la planta piloto para averiguar si la composición química del transportador se alteraba con el tiempo de operación, es decir, con los ciclos reducción-oxidación. En la Figura 4.25 se compara el análisis por TPR practicado a una muestra sacada de la planta después de 88 h de funcionamiento (no se encontraron diferencias notables con muestras sacadas a otros tiempos) con el del transportador fresco.

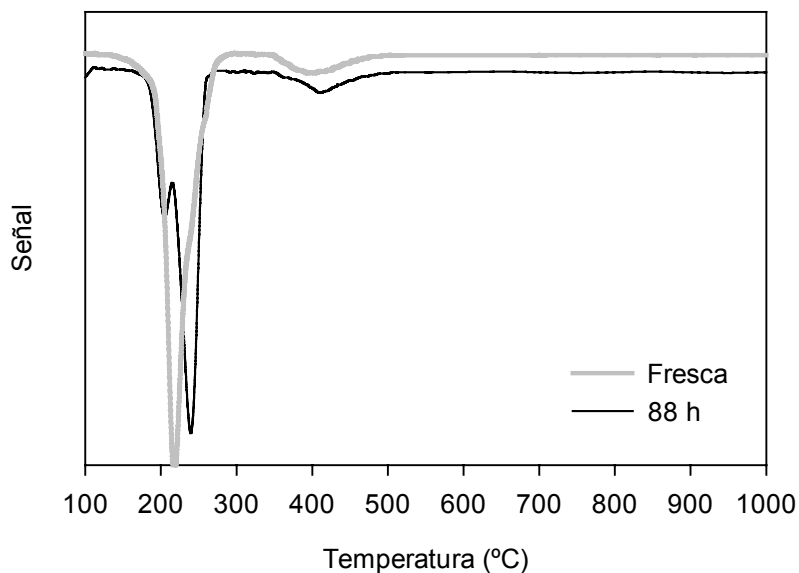


Figura 4.25. TPRs del transportador de oxígeno Cu14Al-DI-850 fresco y después de 88 horas en planta, +0.2-0.5 mm.

Se observa que, a diferencia de lo que ocurría con los transportadores de oxígeno calcinados a diferentes temperaturas (sección 2.4.2.4.4) en los que se modificaba de forma importante la temperatura a la que aparecían los picos, los perfiles obtenidos para la muestra fresca y después de 88 h en planta piloto son similares. Ambos perfiles muestran los picos asociados a CuO y CuAl_2O_4 por lo que el transportador de oxígeno no ha sufrido cambios importantes. No obstante, el primer pico de la muestra utilizada en la planta contiene un pequeño hombro. Para comprobar si el desdoblamiento del primer pico podía corresponderse con la presencia de Cu_2O se hizo una TPR a una mezcla^{cc} de Cu_2O y Cu14Al-DI-550, transportador de oxígeno del que se conoce que contiene únicamente Cu en forma de CuO . En la Figura 4.26 se compara la TPR de esta mezcla con la de la muestra $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinada a 550°C .

^{cc} 80mg de Cu_2O obtenido por descomposición de CuO puro en termobalanza y 280 mg de Cu14Al-DI-550 que no contiene espinelas.

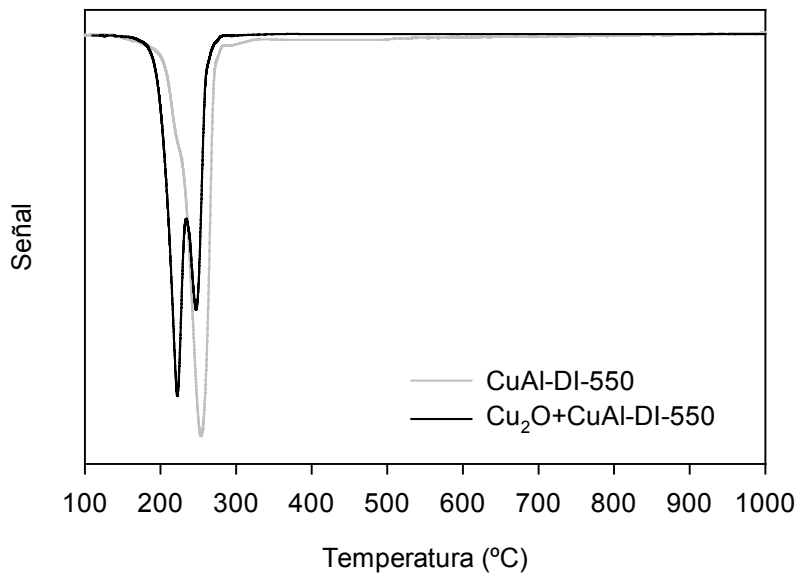


Figura 4.26. Comparación de TPRs entre CuAl-DI-550 y la misma muestra mezclada con Cu_2O .

El perfil descrito por la muestra CuAl-DI-550 contiene un único pico y coincidente con el segundo pico de la muestra con Cu_2O , por tanto, es razonable asociar el primer pico, que aparece a una temperatura más baja, con la especie Cu_2O . Para corroborar esta posible transformación del CuO a Cu_2O se tomaron cantidades apreciables de transportador de oxígeno (~500 g) a la entrada al reactor de reducción y se oxidaron completamente en mufla a 800°C durante 2 horas. En estas medidas no se encontró un cambio apreciable de peso como debería corresponder a la presencia de Cu_2O que se oxidaría a CuO . Por ello este hombro no puede atribuirse a la presencia de Cu_2O . En consecuencia, el cambio en la señal de la TPR tiene que deberse a cambios estructurales en el soporte que modifiquen las interacciones en el sistema $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3\text{-CuAl}_2\text{O}_4$.

4.5.4.3 Análisis XRD

Continuando con el análisis de las características del transportador de oxígeno con el tiempo de operación en la planta piloto se realizaron análisis XRD sobre muestras con

diferentes tiempos de operación en planta piloto, 10, 50 y 100h. En la Figura 4.27 se comparan los resultados de estas muestras con las de la muestra fresca.

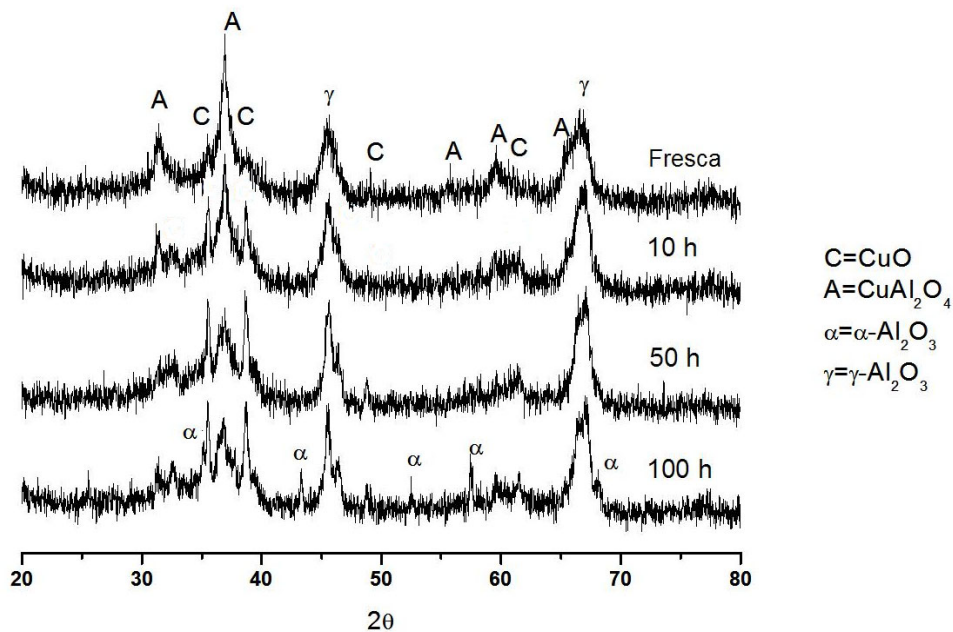


Figura 4.27. XRDs del transportador de oxígeno a diferentes tiempos de operación en planta.

El análisis XRD realizado al transportador de oxígeno fresco, señala como principales fases cristalinas CuAl_2O_4 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. También se detecta, aunque en menor medida, CuO . Debido a que el análisis XRD sólo detecta especies químicas en forma cristalina, no es posible determinar con precisión en qué relación se encuentra el cobre repartido entre estas dos especies, sin embargo, la formación de CuAl_2O_4 en forma cristalina hace patente la interacción del CuO con el soporte durante la calcinación en el proceso de preparación del transportador de oxígeno.

Los análisis XRD realizados a las muestras de transportador de oxígeno con diferentes tiempos de experimentación en planta revelan tres aspectos destacables. En primer lugar, CuO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y CuAl_2O_4 aparecen en todas las muestras. En segundo lugar, la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se transforma progresivamente en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que es la fase estable a altas temperaturas. Esta transformación podría estar relacionada con la disminución de la densidad y porosidad comentadas en la sección 4.5.4.1. Por último, se observa que la cantidad de CuO detectado en la muestra fresca es significativamente menor que en el resto de muestras y no varía de forma

notable con el tiempo de experimentación. Ahora bien, y según se ha explicado anteriormente, tanto la especie CuAl_2O_4 como la CuO son altamente reactivas para la reacción con metano.

4.5.4.4 Análisis SEM-EDX

Las partículas de transportador de oxígeno también se analizaron mediante SEM y EDX. La microscopía electrónica de barrido (SEM) puede tomar imágenes de dos tipos, “SE” y “BSE”, “secondary electrons” y “back-scattering electrons” respectivamente. El primer tipo de imágenes, SE, aportan información sobre la morfología de las partículas, y las imágenes BSE sobre la composición fundamental o distribución de los elementos químicos en la superficie de la muestra. En ningún caso deben compararse imágenes de diferentes tipos pues aportan información de diferente carácter y llevarían a conclusiones equivocadas.

En las Figuras 4.28 y 4.29 se muestran las imágenes SEM (tipo SE) de partículas frescas y después de la experimentación. Según se observa, en ambos casos poseen formas irregulares y las muestras después de la experimentación presentan la superficie menos rugosa y los bordes algo más redondeados debido a la atrición.

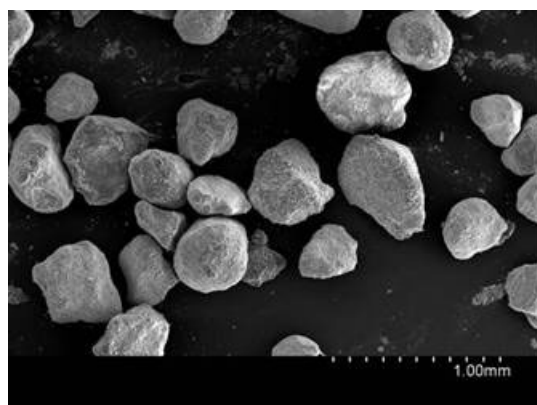


Figura 4.28. Imagen SEM (SE) de partículas frescas de transportador de oxígeno.

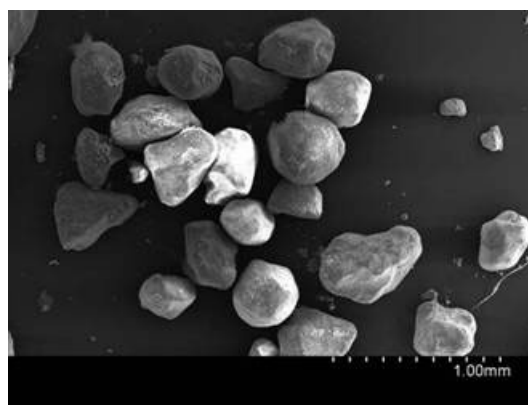


Figura 4.29. Imagen SEM (SE) de partículas después de 100h de experimentación en planta.

En la Figura 4.30 se muestra una imagen SEM (BSE) de una partícula de transportador de oxígeno fresco en la que se aprecia una gran cantidad de pequeños granos de CuO sobre su superficie. Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de experimentación (Figuras 4.31 y 4.32 con 15 y 34h respectivamente), la atrición de las partículas en el interior de la planta

elimina progresivamente estos granos, quedando pocos después de 35 horas de experimentación. La Figura 4.33 muestra una imagen SEM (BSE) de una partícula de transportador de oxígeno después de 100 horas de experimento (similar a la obtenida tras 34 h) en la que apenas quedan granos de CuO en su superficie.

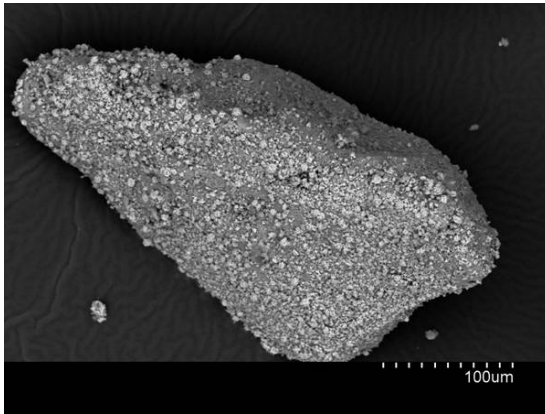


Figura 4.30. Imagen SEM (BSE) de una partícula de transportador de oxígeno fresco.

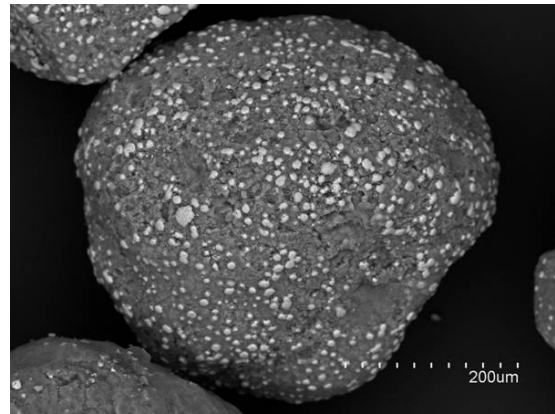


Figura 4.31. Imagen SEM (BSE) de una partícula de transportador de oxígeno después de 15h en planta.

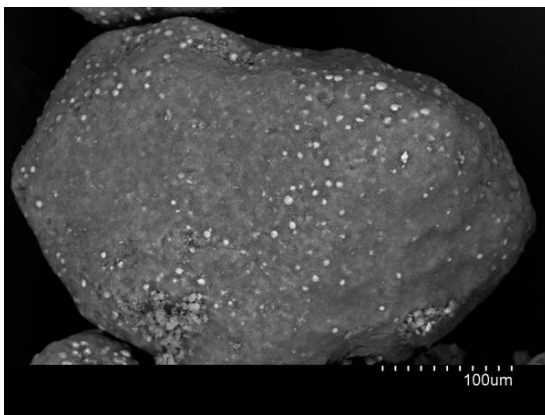


Figura 4.32. Imagen SEM (BSE) de una partícula de transportador de oxígeno después de 34h en planta.

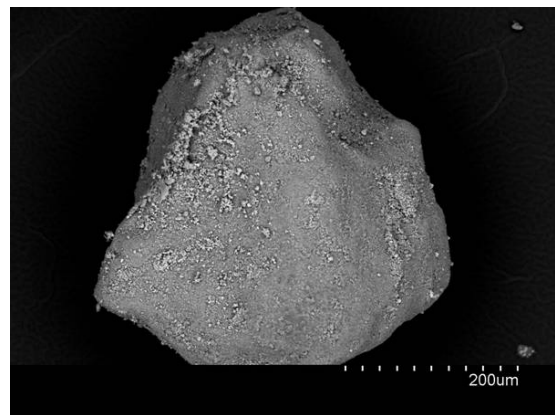


Figura 4.33. Imagen SEM (BSE) de una partícula de transportador de oxígeno después de 100h en planta.

Estas observaciones concuerdan cualitativamente con las pérdidas de CuO en el transportador de oxígeno y el enriquecimiento simultáneo de CuO en los finos recogidos en los filtros y ciclones durante las primeras horas de la experimentación. Como se mostraba en la Tabla 4.6, el contenido en CuO de las partículas disminuía desde un 14% en las partículas frescas hasta el 11.3% tras 34 horas de operación. Sin embargo, es difícil saber si la pérdida de los granos de CuO sobre la superficie externa del transportador de oxígeno se corresponde

con la pérdida de CuO observada, o si por el contrario, también se pierde CuO que inicialmente se encontraba en el interior de las partículas.

Para resolver esta cuestión y conocer la distribución de CuO en las partículas se analizó el interior de las partículas de transportador de oxígeno mediante análisis EDX.

La preparación de las muestras para el análisis EDX consistió en embeber las partículas en una resina “epoxi”, cortarlas en capas muy finas y pulir las láminas obtenidas para observar secciones transversales de las partículas. En la Figura 4.34 se muestra una imagen SEM de la sección transversal de una partícula fresca de transportador de oxígeno con la trayectoria sobre la que se ha realizado el análisis EDX. En esta figura se observa que la partícula tiene el contorno enriquecido en CuO, lo que concuerda con la observación de un gran número de granos de CuO en la superficie externa (Figura 4.30). Los resultados del análisis EDX de la partícula de transportador de oxígeno fresca, se corresponden también con las observaciones de las imágenes SEM, ya que aparecen dos picos asociados a una mayor concentración de CuO, en los puntos correspondientes a la superficie de la partícula.

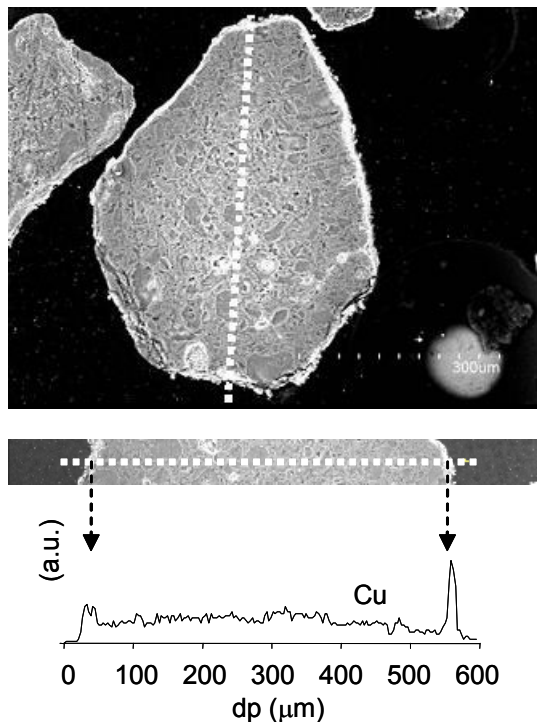


Figura 4.34. Imagen SEM (BSE) y perfil EDX de una partícula fresca de transportador de oxígeno.

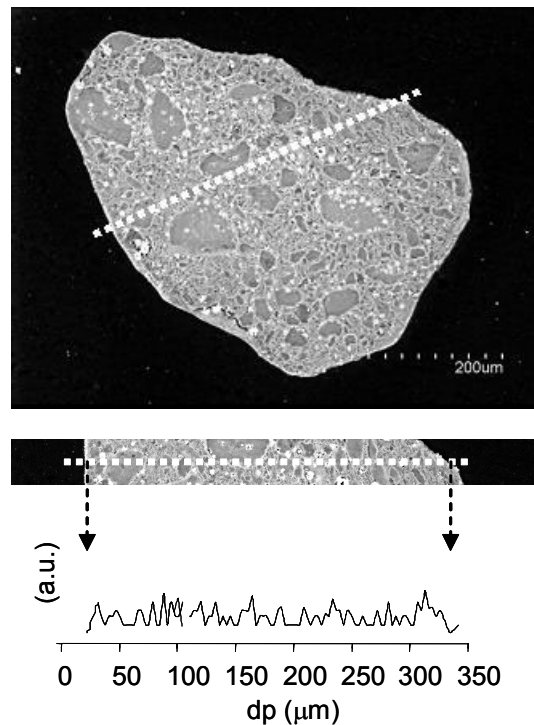


Figura 4.35. Imagen SEM (BSE) y perfil EDX de una partícula de transportador de oxígeno después de 100h de operación.

En la Figura 4.35 se muestra una imagen SEM de la sección transversal de una partícula de transportador de oxígeno después de 100 horas de operación en planta con la trayectoria sobre la que se ha realizado el análisis EDX. Al comparar esta imagen con la resultante del sólido fresco se observa que el contorno de la partícula no es una línea blanca y gruesa, es decir, la superficie de la partícula contiene menor cantidad de CuO que en el caso del sólido fresco. Esta observación se corresponde también con los resultados del análisis EDX, en los que no se aprecian picos en las zonas correspondientes a la superficie de la partícula, y con las imágenes SEM previas (Figura 4.33).

Por último, decir que el análisis EDX ha revelado una distribución homogénea de CuO en el interior de las partículas, tanto para las muestras frescas como después de la experimentación. Sin embargo, estos análisis no sirven para cuantificar la cantidad de CuO que se haya podido perder en el interior de las partículas de transportador de oxígeno a lo largo de la experimentación.

Tras este análisis puede concluirse que el transportador sólido de oxígeno basado en CuO preparado ha mostrado un buen comportamiento en la planta piloto durante 100 horas de operación, manteniendo una alta reactividad y una baja atrición y además sin aglomerar. El único problema observado ha sido una pérdida de CuO, especialmente durante las primeras horas de experimentación, la cual parece ser debida principalmente a la pérdida por atrición del CuO depositado en la superficie externa de las partículas. Esto induce a pensar que es posible disminuir esta pérdida de CuO mejorando el método de preparación de tal forma que se disminuya la cantidad de CuO depositado en la superficie de las partículas.

Capítulo 5

Resumen y conclusiones

5.1. Resumen

5.2. Conclusiones

5.1 RESUMEN

Introducción

Las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) de origen humano a la atmósfera han elevado su concentración desde ~270 ppm, antes de la revolución industrial (~1850), hasta ~370 ppm en la actualidad. El dióxido de carbono es uno de los principales responsables del efecto invernadero ya que se encuentra en concentraciones muy superiores a las de otros compuestos (CH₄, NO_x, CFCs y SF₆) también perjudiciales para la estabilidad térmica de la atmósfera. El efecto invernadero y la elevación de la temperatura se encuentran asociados al cambio climático actual que padecemos y para contrarrestar este proceso se deben disminuir las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

Las emisiones de CO₂ antropogénicas provienen aproximadamente a partes iguales del transporte, producción de energía y fuentes diversas. Las líneas de actuación tradicionales para disminuir las emisiones de CO₂ asociadas a la producción de energía son la mejora de la eficacia de los procesos y la utilización de fuentes de energía con menor contenido en carbono (gas natural en lugar de carbón, energías renovables, energía nuclear, etc.). No obstante, y teniendo en cuenta la alta dependencia de las fuentes de energía fósiles, sus reservas y la capacidad de actuación limitada de las líneas de actuación tradicionales, es preciso adoptar nuevas medidas adicionales para reducir las emisiones de CO₂. En este contexto se presenta la captura y almacenamiento de CO₂ como una nueva vía complementaria a las medidas ya adoptadas.

La captura y almacenamiento de CO₂ consiste en la separación de éste del resto de gases que lo acompañan en los procesos de producción de energía a partir de combustibles fósiles, su transporte y almacenamiento seguro definitivo. Sin embargo, para llevar a cabo la captura del CO₂ es necesario separarlo de otros gases, siendo ésta la etapa de mayor consumo energético y económico que impide la puesta en marcha de esta ruta con las tecnologías actuales. En esta situación surge el proceso de combustión indirecta o “chemical looping combustión” (CLC) como una de las tecnologías más apropiadas para la producción de energía a partir de combustibles en fase gas sin costes debidos a la separación del CO₂ para su posterior almacenamiento.

El proceso CLC consiste en separar la combustión convencional de un gas en dos etapas con la ayuda de un transportador sólido de oxígeno, **Figura 5.1**. En una primera etapa, en el reactor de reducción, el combustible gaseoso se oxida a CO₂ y H₂O según la Reacción 5.1. En un segundo reactor, reactor de oxidación, el transportador de oxígeno se regenera con aire según la Reacción 5.2, quedando disponible para iniciarse un nuevo ciclo. De este modo, al no ponerse en contacto el combustible con el nitrógeno del aire, la mezcla de gases a la salida del reactor de reducción es solamente CO₂ y H₂O. Esta mezcla es fácilmente separable por condensación del agua, quedando así el CO₂ listo para su acondicionamiento para el transporte y almacenamiento definitivos.

Por otra parte, la energía total puesta en juego es equivalente a la de la combustión directa porque la suma de las energías en cada uno de los reactores (Reacción 5.1 y 5.2) es la correspondiente a la combustión directa (Reacción 5.3).

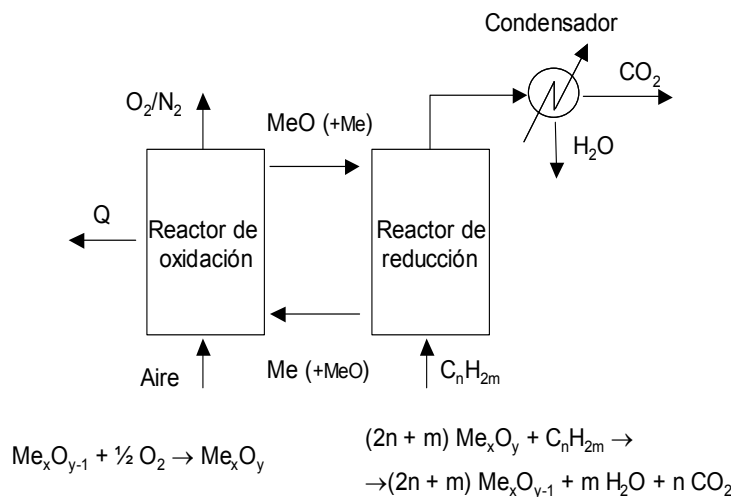


Figura 5.1. Esquema conceptual del sistema CLC

Reactor de reducción	$\text{C}_n\text{H}_{2m} + (2n+m) \text{Me}_x\text{O}_y \rightarrow$ $\rightarrow (2n+m) \text{Me}_x\text{O}_{y-1} + m \text{H}_2\text{O} + n \text{CO}_2$	<p style="text-align: right;">AH₁</p> <p style="text-align: right;">Reacción 5.1</p>
Reactor de oxidación	$(2n+m) \text{Me}_x\text{O}_{y-1} + (2n+m)/2 \text{O}_2 \rightarrow$ $\rightarrow (2n+m) \text{Me}_x\text{O}_y$	<p style="text-align: right;">AH₂</p> <p style="text-align: right;">Reacción 5.2</p>
Combustión directa	$\text{C}_n\text{H}_{2m} + (2n+m)/2 \text{O}_2 \rightarrow n \text{CO}_2 + m \text{H}_2\text{O}$	<p style="text-align: right;">AH_c = AH₁+AH₂</p> <p style="text-align: right;">Reacción 5.3</p>

Objetivo

El objetivo de esta tesis es demostrar la viabilidad del proceso CLC utilizando transportadores sólidos de oxígeno de base cobre y metano como combustible, y conocer la influencia de las principales variables de operación en una planta piloto para una futura optimización del proceso.

Preparación y desarrollo de transportadores sólidos de oxígeno

La primera etapa en este trabajo ha sido el desarrollo de un transportador sólido de oxígeno con las características apropiadas para el proceso CLC, es decir:

- reactividad elevada y mantenida a través de los ciclos, tanto en la reacción de reducción como en la de oxidación, para reducir la cantidad de sólido necesario en los reactores y su tamaño,
- resistencia a la atrición para evitar la pérdida de sólido por elutriación,
- combustión completa a CO_2 y H_2O para obtener la máxima cantidad de energía,
- resistencia a la deposición de carbono,
- no presentar problemas de fluidización o aglomeración,
- elevada capacidad de transporte de oxígeno, para reducir la cantidad de sólido circulante
- seguro medioambientalmente, fácil de preparar y abundante para reducir su coste.

Dado que no existe ningún compuesto químico que cumpla con todas estas características, los transportadores de oxígeno se prepararon a partir de un soporte inerte que aporta resistencia física y un óxido metálico que les confiere la capacidad para transportar el oxígeno.

Para el desarrollo de un sólido apropiado se prepararon 13 transportadores de oxígeno de CuO sobre alúmina ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) preparados mediante dos métodos diferentes, impregnación seca y húmeda, con un contenido másico en CuO entre 10 y 26% y calcinados a diferentes temperaturas.

La primera característica estudiada en estos transportadores sólidos de oxígeno fue su reactividad, tanto para la reacción de reducción como para la reacción de oxidación. La reactividad de los transportadores de oxígeno se estudió en una termobalanza sometiendo a las muestras a varios ciclos redox con metano o hidrógeno y aire de forma alternante. En esta misma termobalanza también se observó si los transportadores de oxígeno favorecían o no la descomposición del metano en carbono y si podía evitarse mediante la adición de vapor de agua.

El siguiente paso en la evaluación de los transportadores sólidos de oxígeno preparados fue estudiar su resistencia a la atrición, la conversión de metano a CO_2 y H_2O que podían producir, si aglomeraban o no y el mantenimiento de su reactividad. Estas cuatro características se estudiaron en un reactor de lecho fluidizado discontinuo formado por 300 g de transportador de oxígeno, donde cada uno de los transportadores fue sometido a 100 ciclos redox. Las reducciones se realizaron con $25\%\text{CH}_4/75\%\text{N}_2$ y aire para la oxidación.

La atrición de los transportadores sólidos de oxígeno se registró mediante pesadas sucesivas de los finos recogidos en los filtros situados a la salida de los gases del reactor. La conversión del combustible se calculó a partir del análisis de la composición del gas de salida del reactor. Para esto se utilizaron analizadores en continuo de CH_4 , CO_2 , H_2O , CO , H_2 y O_2 .

La aglomeración de los transportadores basados en CuO encontrada en algunos trabajos de la bibliografía hizo que se desecharan como transportadores de oxígeno. Sin embargo, en este trabajo se encontraron las condiciones para evitar la aglomeración de estos transportadores de oxígeno durante la operación de CLC. Se encontró que los transportadores $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un contenido en CuO inferior al 10%wt no se aglomeran, por el contrario, los transportadores con un contenido superior al 20%wt sí se aglomeran, ambos casos independientemente del método de preparación y temperatura de calcinación. La aglomeración de los transportadores con un contenido de CuO intermedio (14-17%wt) depende de la temperatura de calcinación utilizada en la preparación, de este modo, los transportadores de oxígeno calcinados a 950°C se aglomeran y los calcinados a temperaturas inferiores no. La aglomeración de los transportadores en el lecho fluidizado, en aquellos casos en los que se produjo, se detectaba por la disminución en la pérdida de carga a través del lecho y también por un cambio en el patrón de las concentraciones de los gases de salida del reactor. Debido a la importancia del fenómeno de la aglomeración, se realizaron algunos experimentos complementarios para estudiar si la aglomeración estaba relacionada con la temperatura

alcanzada en el transportador de oxígeno durante la oxidación, con la concentración de oxígeno o con la deposición de carbono durante la etapa de reducción del transportador.

Siguiendo en la línea de estudio para determinar las causas de la aglomeración en algunos de los transportadores de oxígeno, éstos se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

- difracción de rayos X (XRD) para la identificación de las estructuras cristalinas presentes,
- microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) para el estudio de la distribución del óxido de cobre en el interior de los transportadores sólidos de oxígeno
- porosimetría de mercurio para el estudio de la distribución de tamaños de poro,
- y reducciones a temperatura programada (TPR) para analizar la naturaleza de los compuestos reactivos.

Por último, para verificar el mantenimiento de la reactividad de los transportadores con el transcurso de los ciclos redox, se compararon los perfiles de las concentraciones de gases a la salida del reactor en diferentes ciclos a lo largo de los 100 ciclos redox a los que fueron sometidos los transportadores sólidos de oxígeno que dieron resultados satisfactorios en el reactor de lecho fluidizado. El mantenimiento de la reactividad con el número de ciclos redox también se comprobó de forma más precisa en termobalanza con los transportadores que no aglomeraron.

Analizando todos los resultados se vio que eran varios los transportadores de oxígeno que podían resultar apropiados para su utilización en un proceso CLC. No obstante, la viabilidad del proceso CLC y la idoneidad de un transportador sólido de oxígeno deben demostrarse a una escala mayor que la de un reactor de lecho fluidizado discontinuo de 300 g, ya que las condiciones físico-químicas y especialmente las fluidodinámicas pueden ser muy diferentes en una planta industrial a las de un lecho fluidizado discontinuo a escala laboratorio. Por esta razón se diseñó y construyó una planta de CLC de 10 kW en la que estudiar el proceso, las variables de operación, su influencia sobre la conversión del combustible y el comportamiento del transportador de oxígeno.

Ante la imposibilidad de estudiar la viabilidad del proceso en la planta piloto con varios de los transportadores de oxígeno que habían resultado aptos en los ensayos a escala laboratorio, fue necesario elegir un único transportador. Teniendo en cuenta que la vía seca es

un método de preparación mucho más rápido, fácil y reproducible que el de vía húmeda, el interés por conseguir la máxima capacidad de transporte de oxígeno y la menor atrición, se seleccionó para analizar su comportamiento en la planta piloto al transportador Cu14Al-DI-850, preparado por impregnación seca, con un 14%wt en CuO, 86%wt de Al₂O₃ y calcinado a 850°C. De este transportador se prepararon 25 kg con un tamaño de partícula +0.1-0.3 mm y otros 25 kg con un tamaño de partícula +0.2-0.5 mm para utilizarse en la planta piloto.

Determinación de las cinéticas de reducción y oxidación del transportador Cu14Al-DI-850

La cantidad de transportador sólido de oxígeno en cada uno de los reactores de una planta de CLC y el caudal de sólido circulante entre ellos necesario para conseguir conversiones elevadas del combustible dependen de las velocidades de reacción, reducción y oxidación, del transportador de oxígeno. Con el fin de ampliar la caracterización y conocimiento del transportador de oxígeno seleccionado para el estudio del proceso CLC en la planta piloto se determinó su cinética intrínseca de reducción con metano y oxidación con oxígeno con la ayuda de una termobalanza.

El modelo cinético utilizado para la descripción de las reacciones entre el transportador sólido de oxígeno y los gases de reacción fue el modelo de grano esférico con control en la reacción química. Este modelo considera que las partículas porosas están compuestas por granos no porosos de tamaño uniforme, los cuales reaccionan según el modelo de núcleo decreciente, manteniéndose constante el tamaño de la partícula con el transcurso de la reacción. Los parámetros cinéticos determinados fueron el orden de reacción, el factor preexponencial, la energía de activación y el radio de grano.

La determinación de la cinética intrínseca de las reacciones sólido-gas de reducción y oxidación del transportador sólido de oxígeno en la termobalanza se realizó en unas condiciones tales que la difusión del gas interpartícula, intrapartícula o en la capa externa no controlaran la velocidad de reacción.

Para comprobar que la difusión en la capa externa de las partículas no influía en la velocidad de reducción ni oxidación se realizaron varios experimentos con diferentes

velocidades del gas en el interior de la termobalanza a las mayores temperaturas. Con los resultados obtenidos se estableció la velocidad mínima de paso del gas para que la difusión externa no afectara a la velocidad de reacción.

La influencia de la difusión interparticular del gas sobre la velocidad de reacción se eliminó utilizando cantidades apropiadas de muestra que minimizaran este efecto.

Para comprobar que la difusión en el interior de las partículas no afectaba a las velocidades de reacción se hicieron experimentos con dos tamaños de partícula en las condiciones de temperatura y concentración de los gases reactivos que se correspondían con las velocidades de reacción máximas. Dado que en estas condiciones no se observaron diferencias importantes entre las velocidades de reacción de las partículas con diferentes tamaños, se demostró que la difusión de los gases en el interior de las partículas no influía apreciablemente en la velocidad de reacción en el rango estudiado.

Finalmente, se comprobó la independencia de la velocidad de reducción del transportador con la concentración de sus productos, CO₂ y H₂O, aunque la presencia de un 30%vol H₂O en el gas reactivo fue necesaria para evitar la deposición de carbono durante la experimentación.

Definidas las condiciones experimentales de operación en termobalanza, mediante la realización de experimentos a diferentes temperaturas de reacción y concentraciones de gases reactivos, se determinaron los parámetros cinéticos intrínsecos de las reacciones de reducción y oxidación. Los valores de estos parámetros cinéticos se recogen en la siguiente tabla:

	n (-)	k_{so} (m/s (mol/m ³) ¹⁻ⁿ)	E_a (kJ/mol)
Reducción	0.5	15	106 ± 7
Oxidación	1	9*10 ⁻⁴	17 ± 2

Una vez obtenidos los parámetros cinéticos del modelo se compararon los resultados experimentales con las predicciones del modelo cinético, obteniéndose una buena concordancia.

Experimentación en planta piloto

Por último, y para la etapa más importante de esta investigación que era demostrar la viabilidad del proceso de combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno, utilizando el transportador de oxígeno de base cobre desarrollado en las etapas previas de este trabajo, se diseñó y construyó una planta CLC de 10 kW con dos lechos fluidizados interconectados entre sí que operaban en continuo.

El corazón de esta planta piloto está formado por dos reactores de lecho fluidizado. En el reactor de reducción se oxida el combustible y en el reactor de oxidación se regenera el transportador sólido de oxígeno. La altura de la fase densa del reactor de reducción fue 0.5 m, su diámetro 0.108 m y contenía ~3-4 kg de transportador de oxígeno. La fase densa del reactor de oxidación fue también 0.5 m, su diámetro 0.16 m y contenía ~6-8 kg de transportador de oxígeno.

La regulación del caudal de sólidos circulante entre los reactores se realizó mediante una válvula de sólidos, de tal forma que era posible modificar el caudal de sólidos en circulación independientemente del caudal de gases inyectado en cada uno de los reactores. Esta característica aportaba una gran versatilidad a la planta y permitió estudiar el comportamiento del sistema en un mayor número de condiciones. Además el caudal de circulación de sólidos se medía directamente por pesada, aportando una mayor precisión al caudal registrado frente a otros sistemas de medida de caudal.

En esta planta piloto se estudió la influencia de las principales variables de operación del proceso sobre la conversión del combustible (CH_4), el comportamiento del transportador sólido de oxígeno respecto a la atrición, reactividad, pérdida de CuO y aglomeración. Finalmente, se caracterizó y analizó el al transportador después de su utilización.

Las variables de operación estudiadas fueron la velocidad de alimentación del combustible, el tamaño de partícula del transportador, la temperatura del reactor de reducción y la relación CuO/CH_4 alimentada al reactor de reducción. El reactor de oxidación se ha mantenido a ~800°C durante toda la experimentación con un exceso de aire sobre el estequiométrico suficiente para oxidar por completo el transportador de oxígeno.

La velocidad del combustible a la entrada del reactor de reducción se encuentra directamente relacionada con la capacidad de producción de energía, de ahí la importancia del estudio de su influencia sobre la conversión del combustible. La mayor parte de la experimentación se realizó con 10 cm/s de velocidad del combustible a la entrada del reactor de reducción, pero también se realizaron experimentos a 7 y 14 cm/s.

El efecto del tamaño de partícula sobre la conversión del combustible se estudió utilizando por separado dos tamaños de partículas, +0.1-0.3 mm y +0.2-0.5 mm. Para la experimentación con cada tamaño de partícula se prepararon 25 kg de transportador sólido de cada uno de los tamaños.

El estudio de la influencia de la temperatura del reactor de reducción sobre la conversión del combustible se realizó a partir de experimentos a temperaturas entre 700 y 800°C.

De forma simultánea con las anteriores variables, se estudió la relación CuO/CH_4 alimentada al reactor de reducción. Este cociente se relaciona directamente con el caudal de sólido en circulación entre los reactores del sistema y es un parámetro muy importante. Un caudal elevado de sólidos implica una mayor proporción de óxido de cobre en el reactor de reducción y por tanto una mayor velocidad de reacción, disminuyendo de este modo el tamaño necesario de este reactor. Sin embargo, cuanto mayor es el caudal de circulación mayor el desgaste físico de las partículas de transportador, el coste de operación y las dificultades técnicas.

El caudal de sólidos en circulación entre los reactores del sistema CLC se modificó entre 70 y 240 kg/h durante la experimentación, lo que equivale a un exceso de sólido entre -20% y 220% sobre el estequiométrico para quemar completamente el combustible alimentado al reactor de reducción.

Para estudiar si el combustible se descomponía en el reactor de reducción generando un sólido carbonoso sobre el transportador de oxígeno que posteriormente pasara al reactor de oxidación donde pudiera quemarse y producir emisiones de CO_2 , se analizó la presencia de CO y CO_2 en los gases de salida del reactor de oxidación.

La experimentación en la planta piloto se prolongó durante 200 horas (100 h con cada tamaño de partícula) con circulación de sólido en caliente, de las cuales 120 horas (aproximadamente 60 con cada tamaño de partícula) fueron quemando metano.

Se encontró que la variable de operación con mayor influencia en la conversión del combustible era la relación CuO/CH_4 alimentada al reactor de reducción, es decir, la cantidad de transportador sólido en circulación. A 800 °C, 10 cm/s de velocidad del combustible en la base del reactor de reducción y excesos de sólido en el reactor de reducción ~40-60% se consiguió conversión completa del combustible a CO_2 y H_2O con ambos tamaños de partícula del transportador de oxígeno.

La temperatura en el reactor de reducción también fue una variable de operación con una influencia importante sobre la conversión del combustible. La influencia de la temperatura sobre la velocidad de la reacción de reducción, cuantificada a través de la energía de activación, y ésta a su vez sobre la conversión del combustible, era mayor entre 700 y 750°C que entre 750 y 800°C, aumentando la conversión ~10 puntos en el primer incremento de temperatura y ~2-3 puntos al pasar de 750 a 800 °C.

Por otra parte, la velocidad de alimentación del combustible en el reactor de reducción no influía mucho en la conversión del combustible al pasar de 7 a 10 cm/s, sin embargo, la disminución en la conversión del combustible fue algo mayor, al utilizar una velocidad de alimentación de 14 cm/s.

Al estudiar la influencia del tamaño de partícula del transportador de oxígeno sobre la conversión del combustible se observó que la utilización del transportador sólido con el mayor tamaño de partícula, +0.2-0.5 mm, produjo conversiones del combustible superiores, ~2-3 puntos porcentuales, a las conseguidas con el tamaño de partícula menor, +0.1-0.3 mm.

Para estudiar la atrición y desgaste del transportador de oxígeno se recogieron y pesaron de forma periódica los sólidos finos elutriados. Estos se capturaban con los ciclones y filtros de la planta. Además de estas muestras, también se extrajeron pequeñas alícuotas diarias de transportador de oxígeno de los lechos fluidizados. Al analizar en termobalanza la reactividad de estas muestras se observó que dicha reactividad permanecía inalterada con el transcurso de la experimentación en la planta piloto, sin embargo, la capacidad de transporte de oxígeno se había modificado. Los finos recogidos poseían una capacidad de transporte de

oxígeno superior a la inicial, mientras que las muestras de transportador extraídas de los lechos exhibían una capacidad de transporte inferior a la de partida.

Esta variación en la capacidad de transporte de oxígeno se debió a que el transportador de oxígeno perdió de forma progresiva CuO, acumulándose éste en los finos elutriados. La evolución del contenido en CuO en el transportador durante la experimentación, 100 h para cada tamaño de partícula, indicó que el contenido en CuO se estabilizaba en torno al ~10%wt CuO (14%wt CuO para las muestras iniciales), contenido en CuO suficiente para funcionar en un sistema CLC.

Para detectar posibles problemas en la circulación del sólido y posibles aglomeraciones del transportador, en todos los lechos se instalaron medidores de presión para cuantificar las pérdidas de carga de los gases a través de ellos y detectar posibles aglomeraciones. Cabe destacar que en ningún momento de la experimentación se detectó ningún problema de aglomeración.

Finalmente, para evaluar los efectos de la experimentación sobre el transportador de oxígeno y averiguar la causa de pérdida de CuO del transportador de oxígeno, se caracterizó por diferentes técnicas (porosimetría, reducciones a temperatura programada, análisis XRD y SEM-EDX) al transportador de oxígeno después de su experimentación en la planta piloto. En este análisis se vio que el transportador después de 100 h de operación seguía teniendo unas propiedades físico-químicas adecuadas para el proceso de CLC, por lo que se realizó una evaluación de su tiempo de vida de operación. Considerando 8000 h de operación anuales se calculó que sería necesario renovar completamente el transportador de oxígeno ~3.2 veces al año, lo que indica que el coste del transportador dentro del proceso global tiene poca influencia.

5.2 CONCLUSIONES

A continuación se recogen los principales resultados y conclusiones de cada una de las fases de este trabajo.

Preparación y desarrollo de transportadores sólidos de oxígeno

Se han preparado 13 transportadores sólidos de oxígeno, de fase activa CuO y fase inerte γ -Al₂O₃, con porcentajes máxicos en CuO entre 10 y 26%. La preparación se ha realizado mediante impregnación por vía húmeda y por vía seca y con diferentes temperaturas de calcinación de las muestras. Las pruebas realizadas sobre estos sólidos para evaluar sus características como transportadores de oxígeno en un proceso CLC arrojan las siguientes conclusiones:

- Las reactividades de reducción y oxidación de todos los transportadores sólidos de oxígeno preparados son elevadas, alcanzándose conversiones completas del transportador en tiempos inferiores al medio minuto. Las reactividades de reducción son elevadas con CH₄, CO, H₂ y CO+H₂.
- Las diferencias en las reactividades entre unos transportadores y otros debidas a las diferencias en el método de preparación, contenido en óxido de cobre ó temperatura de calcinación, son pequeñas.
- La reactividades de reducción y oxidación de los transportadores se mantienen constante aun después de 100 ciclos redox, tanto en termobalanza como en lecho fluidizado.
- Con los transportadores de oxígeno preparados la combustión de metano no se encuentra limitada termodinámicamente. Así la reacción de combustión se produce por completo, alcanzándose conversiones y selectividades a CO₂ y H₂O del 100% en un lecho fluidizado. La descomposición del CH₄ en carbono e hidrógeno, y la oxidación parcial a CO tan sólo se producen cuando la cantidad de CuO disponible es reducida.
- Los transportadores sólidos de oxígeno con un contenido en CuO inferior al 10%wt no se aglomeran, por el contrario, los transportadores con un contenido superior al 20%wt sí se aglomeran, ambos casos independientemente del método de preparación y

temperatura de calcinación. La aglomeración de los transportadores con un contenido de CuO intermedio (14-17%wt) depende de la temperatura de calcinación utilizada en la preparación, de este modo, los transportadores de oxígeno calcinados a 950°C se aglomeran y los calcinados a temperaturas inferiores no.

- La aglomeración de los transportadores de oxígeno, en aquellos casos en los que se produjo, sucedió durante la reacción de oxidación del sólido.
- La aglomeración puede evitarse si la conversión del transportador durante la reducción se limita al ~50%. La utilización de otro combustible, como hidrógeno en lugar de metano, no modifica el comportamiento de la aglomeración, por lo que la deposición de carbono no es la causa, de la aglomeración de los transportadores. Concentraciones de oxígeno bajas (2%vol) tampoco impiden la aglomeración, por lo que el posible incremento en la temperatura de las partículas respecto a la temperatura del lecho tampoco es la causa de la aglomeración.
- La atrición de los transportadores de oxígeno es menor cuanto mayor es la temperatura de calcinación, especialmente en los primeros ciclos. La atrición disminuye rápidamente con el número de ciclos y se estabiliza por debajo de ~0.02%/h al cabo de 30-50 horas.
- El óxido de cobre interactúa con el soporte convirtiéndose parcialmente en CuAl_2O_4 . Esta transformación se produce durante la calcinación del transportador de oxígeno a temperaturas iguales o superiores a 850°C y también durante los ciclos redox. La formación de esta especie química no disminuye la reactividad ni tampoco la capacidad de transporte de oxígeno de los sólidos. La fase inerte del transportador de oxígeno, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, también se transforma parcialmente durante la calcinación y durante los ciclos redox, convirtiéndose en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Las transiciones de fase de la alúmina, así como las interacciones entre el óxido de cobre y la alúmina, se traducen en pequeñas variaciones en las propiedades físicas de los transportadores. De este modo, la distribución de tamaños de poro se amplía, el diámetro medio de poro aumenta, la porosidad y la superficie específica se reducen y la densidad de los transportadores sólidos aumenta.

- El óxido de cobre se encuentra bien distribuido por toda la partícula y en su interior, aunque, la concentración de CuO es ligeramente mayor en la superficie externa.

Determinación de las cinéticas

de reducción y oxidación del transportador Cu14Al-DI-850

Se han medido las velocidades de reacción intrínseca de las reacciones de reducción y oxidación del transportador de oxígeno Cu14Al-DI-850 con metano y oxígeno respectivamente, en condiciones donde estas velocidades no estaban controladas por efectos difusionales. De este estudio se han extraído las siguientes conclusiones:

- El modelo de grano, suponiendo granos esféricos, con control por la reacción química predice correctamente los resultados experimentales, tanto en la reacción de reducción como de oxidación.
- La concentración de gases producto de la reducción, CO₂ y H₂O, no influyen en la velocidad de reducción del transportador.
- A partir del ajuste de los resultados experimentales se han obtenido los órdenes de reacción y parámetros cinéticos intrínsecos que se muestran en la siguiente tabla:

	n (-)	k_{so} (m/s (mol/m ³) ¹⁻ⁿ)	E _a (kJ/mol)
Reducción	0.5	15	106 ± 7
Oxidación	1	9*10 ⁻⁴	17 ± 2

Del análisis de estos parámetros se deduce que la velocidad de reducción es más sensible a la temperatura, en contraposición con la reacción de oxidación, la cual tiene una energía de activación muy baja. Por el contrario, la velocidad de reducción depende menos de la concentración de gas reactivo ya que el orden de reacción es 0.5, frente a la unidad para la reacción de oxidación.

Experimentación en planta piloto

Para la demostración de la viabilidad del proceso CLC se ha diseñado y construido una planta piloto de 10 kW en la que se han estudiado las principales variables de operación del sistema y el comportamiento del transportador de oxígeno Cu₁₄Al-DI-850. La experimentación se prolongó durante 200 horas. Las principales conclusiones obtenidas se muestran a continuación:

- La variable de operación con mayor influencia en la conversión del combustible a CO₂ y H₂O es la relación CuO/CH₄ alimentado al reactor de reducción, variable directamente relacionada con el caudal de sólido en circulación. Cuanto mayor es el caudal de sólido en circulación entre los reactores mayor es la conversión del combustible.
- Con una temperatura en el reactor de reducción de 800°C, velocidad de la alimentación del combustible al reactor de reducción hasta 10 cm/s y con los dos tamaños de partícula estudiados, +0.1-0.3 mm y +0.2-0.5 mm, se ha conseguido conversión completa del CH₄ a CO₂ y H₂O trabajando con excesos de sólido del ~40-60%.
- La temperatura del reactor de reducción es la segunda variable más importante sobre la conversión del combustible. Sólo ha sido posible alcanzar conversión completa del combustible a 800°C. La disminución en la conversión es de ~3 puntos porcentuales al pasar de 800 a 750 °C, sin embargo, la disminución es mucho mayor, hasta ~10 puntos, al reducir la temperatura de 750 a 700°C.
- Para una misma temperatura y relación CuO/CH₄, modificar la velocidad de alimentación del combustible al reactor de reducción entre 7 y 10 cm/s no disminuye de forma importante la conversión del combustible (diferencias en torno a un 2-3%) dado que las conversiones son de por sí próximas al 100%. Al utilizar velocidades de 14 cm/s la disminución en la conversión del combustible es algo mayor.
- La conversión del combustible aumenta 2-3 puntos porcentuales con las partículas de mayor tamaño, +0.2-0.5 mm, respecto a las partículas de menor tamaño, +0.1-0.3 mm en las mismas condiciones de operación. Este efecto es consecuencia del mejor

contacto sólido-gas para el caso de las partículas de mayor tamaño debido a su mayor velocidad de mínima fluidización.

- No se ha detectado deposición de carbono por medio de emisiones de CO_2 en el reactor de oxidación y con caudales de circulación del transportador de oxígeno ligeramente superiores al estequiométrico para la combustión del metano. Tampoco se han detectado emisiones de CO ni H_2 en el reactor de reducción en estas mismas condiciones.
- La planta piloto ha funcionado de forma estable con caudales de circulación de sólido entre 70 y 240 kg/h. El transportador de oxígeno Cu14Al-DI-850 no se ha aglomerado en ningún momento ni tampoco se han registrado problemas de circulación en el interior de la planta.
- La velocidad de atrición del transportador fue mayor al comienzo de la experimentación pero posteriormente disminuyó rápidamente. Así, después de 40 horas de operación la atrición se estabilizó en $\sim 0.04\% \text{wt/h}$ y así se mantuvo hasta las 100 horas que duró la experimentación con cada tamaño de partícula.
- El transportador de oxígeno Cu14Al-DI-850 mantuvo su reactividad inalterada hasta el final de la experimentación, sin embargo se detectó una pérdida de CuO. Así, el porcentaje de CuO disminuyó desde un $14\% \text{wt}$ hasta un $\sim 10\% \text{wt}$ para ambos tamaños de partícula. La evolución del contenido en CuO en el transportador de oxígeno con el tiempo indica que la pérdida de CuO cada vez es menor y que es probable que se estabilice en torno al $10\% \text{wt}$ de CuO. Este contenido en CuO es suficiente para mantener operativo el sistema CLC.
- La caracterización del transportador de oxígeno después de 100 horas de experimentación en la planta piloto indica que no ha sufrido cambios estructurales severos, únicamente la porosidad ha disminuido un 2%, y el tamaño medio de poro ha aumentado de 15 a 35nm. Los análisis XRD y TPR realizados tampoco revelaron cambios importantes en la estructura del transportador.

- Los resultados de caracterización anteriores junto con los resultados obtenidos en los análisis del transportador por SEM-EDX sugieren que la pérdida de CuO se produce principalmente en la superficie externa del transportador. Estos resultados en conjunto apuntan a que podrían reducirse estas pérdidas de CuO mejorando la preparación del transportador, de tal forma que quedara menor cantidad de CuO en la superficie externa del transportador, aunque esta hipótesis necesita estudiarse más a fondo.

Conclusión final

La experimentación realizada en una planta de 10kW ha demostrado la viabilidad del proceso CLC con metano y el transportador de oxígeno de base cobre Cu₁₄Al-DI-850 desarrollado en el Instituto de Carboquímica (CSIC), objetivo fundamental de esta investigación. El transportador sólido de oxígeno basado en CuO preparado por impregnación por vía seca ha mostrado un buen comportamiento en la planta piloto durante 100 horas de operación, manteniendo una alta reactividad y una baja atrición y además sin aglomerar. El único problema observado ha sido una pérdida de CuO, especialmente durante las primeras horas de experimentación, la cual parece ser debida principalmente a la pérdida por atrición del CuO depositado en la superficie externa de las partículas. Además, con este transportador se puede obtener una conversión completa del CH₄ a CO₂ y H₂O optimizando las condiciones de operación en el sistema.

Nomenclatura

A_r	Área transversal del reactor (m^2)
b	Coefficiente estequiométrico (moles reactivo sólido)/(mol reactivo gas) (-)
C_i	Concentración de gas reactivo, CH_4 u O_2 (mol/m^3)
D_m	Diferencia en la pesada de la termobalanza al pasar de purga a reducción en un experimento sin muestra (blanco).
d_p	Diámetro de partícula (mm)
$d_{p,m}$	Diámetro de partícula medio (mm)
E_a	Energía de activación (J/mol)
E_{ap}	energía de activación aparente (J/mol)
F_{CH_4}	Caudal molar de CH_4 alimentado al reactor de reducción (mol/h)
F_{CuO}	Caudal molar de CuO alimentado al reactor de reducción (mol/h)
G_s	Caudal de sólidos del reactor de oxidación al de reducción (kg/h)
h_{ro}	Altura del lecho del reactor de oxidación (m)
h_{rr}	Altura del lecho del reactor de reducción (m)
k_o	coeficiente preexponencial ($m/s (mol/m^3)^{1-n}$)
k_s	constante cinética ($m/s (mol/m^3)^{1-n}$)
m	Masa de muestra (g)
m_{ox}	Masa de muestra totalmente oxidada (g)
m_{red}	Masa de muestra totalmente reducida (g)
n	Orden de reacción respecto a la especie gaseosa reactiva (-)
P_i	Presión parcial de especie "i" (atm)
$P_{i, salida}$	Presión parcial del gas "i" a la salida del reactor (atm)
$P_{i, entrada}$	Presión parcial del gas "i" a la entrada del reactor (atm)
PM_{Cu}	peso molecular del Cu (g/mol)
P_{tot}	Presión total (atm)
$Q_{entrada}$	Flujo molar de gas alimentado al reactor (mol/s)
Q_{salida}	Flujo molar de gas de salida del reactor (mol/s)
R	constante universal de los gases (J/(mol K))
r_g	Radio de grano (m)
R_o	Capacidad de transporte de oxígeno (-)
S_g	Superficie específica (m^2/g)
t	Tiempo (s)
T	Temperatura (K)
T_c	Temperatura de calcinación ($^{\circ}C$)

Nomenclatura

t_{red}, t_{ox}	Final del período de reducción y oxidación respectivamente (s)
t_0	Inicio del período de reacción en el que comienza la reacción (s)
u	Velocidad lineal total del combustible (m/s)
u_{mf}	Velocidad de mínima fluidización (m/s)
u_0	Velocidad lineal del combustible en la base del reactor (m/s)
u_t	Velocidad terminal (m/s)
x	Conversión del sólido (-)

Símbolos

ϕ	Cociente entre el caudal molar de óxido alimentado al reactor y el producto del coeficiente estequiométrico “b” y el caudal molar de combustible, Ecuación 4.1, pág. 157.
τ	tiempo para alcanzar conversión completa (min)
ρ_B	densidad molar del sólido reactivo (mol/m^3)
ρ_{Cu}	densidad molar del cobre reactivo (mol/m^3)
ρ_g	Densidad del gas (kg/m^3)
ΔH_{ox}^0	Entalpía de oxidación en condiciones estándar (kJ/mol)
ΔH_{red}^0	Entalpía de reducción en condiciones estándar (kJ/mol)
ΔP	Pérdida de carga (mbar)
ρ_s	Densidad del sólido (kg/m^3)

Bibliografía

- ¹ "CO₂ capture and storage in geological formations". Working party on fossil fuels. IEA 2003. Disponible en www.iea.org/textbase/papers/2003/CO2_Storage_Fossil_Fuels.pdf (Octubre 2006).
- ² "Carbon sequestration-state of the Science". D. Reichle, J. Houghton, B. Karre, J. Ekmann. Working paper on Carbon Sequestration Science and Technology. DOE Report (1999)
- ³ United Nations Framework Convention on Climate Change. Disponible en: http://unfccc.int/ghg_emissions_data/items/3800txt.php
- ⁴ "World Energy Outlook". IEA 2002.
- ⁵ "Improving efficiencies of coal-fired power plants in developing countries". IEA Clean Coal Centre. January 2003 PF 03-01
- ⁶ "Carbon dioxide capture and storage". Department of Trade and Industry, IEA, September 2000.
- ⁷ "Carbon Dioxide Capture and Storage", IPCC Special Report, 2005.
- ⁸ "Pre-combustion decarbonisation technology summary". H. Andersen. Chapter 11 in Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations. D.C. Thomas and S.M. Benson (Eds.) 2005. Vol. 2, 203-212.
- ⁹ Agencia Internacional de la Energía (IEA). Disponible en www.ieagreen.org.uk/capt5.htm (Junio 2006)
- ¹⁰ "Research&Technology. Memoir No. 5. Carbon Dioxide, Capture, storage and utilization. Statoil. 2004. Disponible en: http://www.co2net.com/infocentre/newsletters/Statoil_Memoir_no5-CO2.pdf (Mayo 2007).
- ¹¹ "A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies". K. Damen, M. van Troost, A. Faaij, W. Turkenburg. Progress in Energy and Combustion Science 32 (2006) 215–246.
- ¹² "Anaerobic Hydrogen Production, Precursor to Zero Emission Coal". H.-J. Ziock, K. S. Lackner, D. P. Harrison. Los Alamos National Laboratory, Louisiana State University. Disponible en <http://www.zeca.org> (Marzo 2006)
- ¹³ "Developing an innovative method, HyPr-RING, to produce hydrogen from hydrocarbons". Lin, S.Y., Y. Suzuki, H. Hatano, and M. Harad. Energy Conversion and Management 43 (2002) 1283-1290.
- ¹⁴ "Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production". Hufton, J.R., Mayorga, S., Sircar, S., 1999. AIChE J. 45, 248–256.

- ¹⁵ Hufton J.R., Allam R.J., Middleton R.P., Weist e.I., White V. Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Technologies. Vol 1. 5-9 September 2004, Vancouver, Canada.
- ¹⁶ "Integration of H₂-separating membrane technology in gas turbine processes for CO₂ sequestration". K. Jordal, R. Bredesen, H. M. Kvamsdal, O. Bolland. Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. 1-4 October 2002, Kyoto, Japan
- ¹⁷ "Joule II clean coal technology programme 1992-1995. Vol II: Powder coal combustion project final reports". EUR 17524 EN, Luxembourg, European Commission, 1997.
- ¹⁸ "AZEP - Development of an Integrated Air Separation Membrane -Gas Turbine". S. G. Sundkvist, T. Griffin, N. P. Thorshaug. Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, October 26, 2001. Disponible en: www.entek.chalmers.se/~anly/symp/symp2001.html (Marzo 2006)
- ¹⁹ "Overview of geologic storage of CO₂". Sally M. Benson. Chapter 1 in "Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations". Eds. D.C. Thomas and S. M. Benson, 2005. Vol 2, 665-672.
- ²⁰ "Magnesite disposal of carbon dioxide". K. S. Lackner, D. P. Butt, C. H. Wendt. In: 22nd International Technical Conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, FL, USA, 16-19 Mar 1997. Los Alamos National Laboratory, NM, USA, pp 419-430.
- ²¹ "Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: results from recent studies and current status". W. K. O'Connor, D. C. Dahlin, D. N. Nilsen, Albany Research Center.
- ²² "Putting carbon back in the ground". IEA Greenhouse Gas R&D Programme. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Stoke Orchard, Cheltenham (UK). 2001. Disponible en www.ieagreen.org.uk/index.htm (Marzo 2006)
- ²³ "CO₂ capture using chemical looping combustion for gas turbine application". D. Pavone, M. Rolland, E. Lebas. June 19-22 2006, Trondheim, Norway.
- ²⁴ "Capture of CO₂ using chemical-looping combustion". T. Mattisson, A. Lyngfelt. First biennial Meeting of the Scandinavia Nordic Section of the Combustion Institute. April 18-20, 2001, Göteborg, Sweden.
- ²⁵ "Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion". L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, J. Adánez, P. Gayán, A. Abad, B. M. Corbella, J. M. Palacios. Fuel 83 (2004) 1749–1757.
- ²⁶ "Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion". P. Cho, T. Mattisson, A. Lyngfelt. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 668-676.

- ²⁷ "Efficiency and Costing, second law analysis of process". ACS symposium Series 235. Washington D. C. 1983, pp: 71-85
- ²⁸ "Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy análisis". M. Ishida, D. Zheng, T. Akehata. Energy, Vol. 12, No. 2, pp. 147-154, 1987
- ²⁹ "Exergy analysis of chemical-looping combustion systems". M. Anhedén, G. Svedberg. Energy Convers. Mgmt. Vol. 39, No. 16-18, pp.1967-1980, 1998.
- ³⁰ "Performance analysis of combined cycles with chemical looping combustion for CO₂ capture requirements for the oxidation and reduction reactors". J. Wolf, M. Anhedén, J. Yan. International Pittsburgh Coal Conference, Newcastle, New South Wales, Australia. December 3-7, 2001.
- ³¹ "Comparison of nickel- and iron-based oxygen carriers in chemical looping combustion for CO₂ capture in power generation". J. Wolf, M. Anhedén, J. Yan. Fuel 84 (2005), 993-1006.
- ³² "Capture and separation technology gaps and priority research needs". H. R. Kerr. Chapter 38 in "Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations". Eds. D.C. Thomas and S. M. Benson. 2005. Vol 1, 655-660.
- ³³ "A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation. Application of chemical-looping combustion". A. Lyngfelt, B. Leckner, T. Mattisson. Chemical Engineering Science 56 (2001) 3101-3113.
- ³⁴ "A 300 W laboratory reactor system for chemical-looping combustion with particle circulation". E. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt, H. Thunman. Fuel 85 (2006) 1428-1438.
- ³⁵ "Design and fluid dynamic analysis of a bench-scale combustion system with CO₂ separation - chemical-looping combustion". B. Kronberger, A. Lyngfelt, G. Löffler, H. Hofbauer. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 546-556.
- ³⁶ "Chemical-looping combustion – Reactor fluidization studies and scale-up criteria". B. Kronberger, G. Löffler, H. Hofbauer. Chapter 35 in "Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations". D.C. Thomas and S. M. Benson (Eds.) 2005 Vol 1, 605-624
- ³⁷ "Demonstration of inherent CO₂ separation and no NO_x emission in a 50 kW chemical-looping combustor: continuous reduction and oxidation experiment". H.-J. Ryu, G.-T. Jin, C.-K. Yi. Proceedings of the GHG 7, Vancouver, 2004.
- ³⁸ "A novel chemical-looping combustor without NO_x formation". M. Ishida, H. Jin. Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 2469-2472.
- ³⁹ "Construction and 100h of operational experience of a 10-kW chemical-looping combustor". A. Lyngfelt, H. Thunman. Chapter 36 in "Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations". D. C. Thomas and S. M. Benson (Eds.). 2005. Vol 1, 625-645.

- ⁴⁰ "The GRACE project. Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Design and operation of a 10kW chemical-looping combustor". A. Lyngfelt, B. Kroneberger, J. Adánez, J.-X. Morin, P. Hurst. 7th International Conference on Greenhouse Gas Technology. Vancouver, Canadá 2004. Paper 132.
- ⁴¹ "Chemical looping combustion of refinery fuel gas with CO₂ capture". J.-X. Morin, C. Béal. Chapter 37 in "Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations". D.C. Thomas and S. M. Benson (Eds.) 2005 Vol 1, 647-654.
- ⁴² "The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane with inherent separation of CO₂". T. Mattisson, A. Lyngfelt, P. Cho. Fuel (80) 2001, 1953-1962.
- ⁴³ "Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen - Application for chemical-looping combustion". T. Mattisson, A. Järndas, A. Lyngfelt. Energy&Fuels 2003, 17, 643-651.
- ⁴⁴ "Multicycle reduction and oxidation of different types of iron oxide particles-application to chemical-looping combustion". T. Mattisson, M. Johansson, A. Lyngfelt. Energy & Fuels, 2004, 18, 628-637.
- ⁴⁵ "Investigation of Fe₂O₃ with MgAl₂O₄ for chemical-looping combustion". M. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt. Industrial and Engineering Chemical Research, 2004, 43, 6978-6987.
- ⁴⁶ "Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion". P. Cho, T. Mattison, A. Lyngfelt. Fuel 83 (2004), 1215-1225
- ⁴⁷ "Defluidization conditions for a fluidized bed of iron oxide-, nickel oxide-, and manganese oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion". Paul Cho, Tobias Mattisson, Anders Lyngfelt. Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45, 968-977
- ⁴⁸ "A fundamental study of a new kind of medium material for chemical-looping combustion". M. Ishida, H. Jin, T. Okamoto. Energy & Fuels 1996, 10, 958-963.
- ⁴⁹ "Kinetic behavior of solid particle in chemical-looping combustion: suppress in carbon deposition reduction". M. Ishida, H. Jin, T. Okamoto. Energy & Fuels 1998, 12, 223-229.
- ⁵⁰ "Development of a novel chemical-looping combustion: synthesis of a looping material with a double metal oxide of CoO-NiO". H. Jin, T. Okamoto, M. Ishida. Energy & Fuels 1998, 12, 1272-1277.
- ⁵¹ "Development of a novel chemical-looping combustion: synthesis of a solid looping material of NiO/NiAl₂O₄". H. Jin, T. Okamoto, M. Ishida. Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 126-132.
- ⁵² "Reactivity study on a novel hydrogen fueled chemical-looping combustion". H. Jin, M. Ishida. International Journal of Hydrogen Energy 26, (2001) 889-894

- ⁵³ "Reactivity study on natural-gas-fueled-chemical-looping combustion by a fixed-bed reactor". H. Jin, M. Ishida. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 4004-4007.
- ⁵⁴ "A new type of coal gas fueled chemical-looping combustion". Hongguang Jin, Masaru Ishida. *Fuel* 83 (2004), 2411-2417.
- ⁵⁵ Copeland, R.; Alptekin, G.; Cesario, M.; Gershanovich, Y. The 27th Int. Tech. Conference on Coal Utilization & Fuel systems, Clearwater, Florida, USA, 2002; pp. 719-729.
- ⁵⁶ "Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion". J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad. *Energy & Fuels* 2004, 18, 371-377
- ⁵⁷ "Impregnated CuO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion: avoiding fluidized bed agglomeration". L. F. de Diego, P. Gayán, F. García-Labiano, J. Celaya, A. Abad, J. Adánez. *Energy & Fuels* 2005, 19, 1850-1856.
- ⁵⁸ "Temperature variations in the oxygen carrier particles during their reduction and oxidation in a chemical-looping combustion system". F. García-Labiano, L. F. de Diego, J. Adánez, A. Abad, P. Gayán. *Chemical engineering Science* 60 (2005) 851-862.
- ⁵⁹ "Formation of nickel, cobalt, copper, and iron aluminates from α - and γ -alumina-supported oxides: a comparative study". P. H. Bolt, F. H. P. M. Habraken, J. W. Geus. *Journal of Solid State Chemistry* 135, 59-69 (1998).
- ⁶⁰ Kim, T.; Kang, M.; Koh, H.; Kim, K. *J. Chem. Eng. of Japan.* 2001, 34, 221-226.
- ⁶¹ "Transition metal-aluminate catalysts for NO reduction by C₃H₆". K. Shimizu, H. Maeshima, A. Satsuma, T. Hattori. *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998) 163-170.
- ⁶² "The Grace Project. Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Design and operation of a 10 kW Chemical-looping combustor". Lyngfelt, A. Kronberger, B. Adánez, J. Morin, J.-X. Hurst, P. Advanced CO₂ Capture Project. GRACE-ENK5-CT-2001-00571, 2004.
- ⁶³ "Oxidation and reduction characteristics of oxygen carrier particles and reaction kinetics by unreacted core model". H.-J. Ryu, dal-Hee Bae, K.H. Han, S.-Y Lee, G.-T Jin, J.-H. Choi. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2001, 18 (6), 831-837.
- ⁶⁴ "Reduction and oxidation kinetics of a copper-based oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion". F. García-Labiano, L. F. de Diego, J. Adánez, A. Abad, P. Gayán. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 8168-8177
- ⁶⁵ "Effect of pressure on the behavior of copper-, iron-, and nickel-based oxygen carriers for chemical-looping combustion". F. García-Labiano, J. Adánez, L. F. de Diego, P. Gayán, A. Abad. *Energy & Fuels* 2006, 20, 26-33

- ⁶⁶ P. L. Walker, Jr., f. Rusinko, Jr., and L. G. Austin, *Advan. Catal.* 11, 133 (1959).
- ⁶⁷ "Gas-solid reactions". J. Szekely, J. W. Evans, H. Y. Sohn. Academic Press, 1974.
- ⁶⁸ "Ingeniería de las reacciones químicas". O. Levenspiel. Ed. Reverté, S.A.1993
- ⁶⁹ "Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl₂O₄ particle circulation at 1200 °C". M. Ishida, M. Yamamoto, T. Ohba. *Energy Conversion and Management* 43 (2002) 1469-1478
- ⁷⁰ "Use of NiO/NiAl₂O₄ particles in a 10 kW chemical-looping combustor". M. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt. *IEC* 45 (17) 5911-5919 (2006)
- ⁷¹ "Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier". A. Abad, T. Mattisson, A. Lyngfelt, M. Rydén. *Fuel* 85 (2006) 1174-1185.
- ⁷² "Chemical-looping combustion with NiO and Fe₂O₃ in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops". S. R.I Son, S. D. Kim. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 2689-2696.

