

Agradecimientos

A Ramón Murillo y a Gemma Grasa, director y codirectora de este proyecto, por la confianza depositada en mí desde el primer momento.

A mis amigos y compañeros en el Instituto Carboquímica, por el afecto mostrado. En especial a Isabel Martínez, por su incalculable ayuda en todos los ámbitos posibles; a Ana Luisa, Alberto y Gonzalo, por echarme una mano en la nave cuando lo he necesitado y a Juan por su enorme apoyo en la corrección de esta memoria.

A todos mis amigos de la Universidad, a mis amigos/as de siempre, a mis compañeros/as de piso, nombrarlos a todos sería imposible.

Y sobre todo, a mi familia, por su sacrificio, confianza y por estar siempre cuando y donde se les necesita.

Síntesis de catalizadores basados en Cu para producción de H₂ mediante reformado de CH₄ con vapor con captura in situ de CO₂ mediante sorbentes cálcicos

RESUMEN

Este trabajo supone la primera prueba experimental de un nuevo procedimiento cíclico para la captura del CO₂ contenido en corrientes gaseosas procedentes de procesos de reformado. En concreto, este proceso se basa en el *Reformado Asistido de Gas Natural (SER)* pero sustituyendo (parcial o totalmente) el catalizador clásico de Ni por uno compuesto por Cu, que permitirá reducir la energía necesaria en la etapa de regeneración del sorbente así como catalizar la reacción de formación de H₂. En consecuencia, el proceso consta de las siguientes tres etapas: reformado CH₄ en presencia de catalizador y sorbente cálcico, oxidación del Cu a CuO presente en el catalizador y regeneración del sorbente gracias a la energía aportada por la reducción del óxido. Este proyecto se centra en la elaboración de los sólidos necesarios en ese novedoso proceso de producción de H₂, en concreto en sintetizar los catalizadores de alto contenido en Cu y bajo contenido en Ni, mediante impregnación. Una vez creados, estos sólidos han sido sometidos a una caracterización completa, gracias a la cual se ha optimizado el procedimiento de impregnación y se han especificado las propiedades de los sólidos designados como catalizadores. En un reactor de lecho fijo se han realizado ensayos de reformado de CH₄ con vapor de agua en presencia de los sólidos de Cu como de una mezcla Cu-Ni. Debido a la baja actividad catalítica mostrada por el Cu, se ha confirmado la necesidad de adicionar un segundo metal que actúe de catalizador en la reacción del reformado. En cuanto a los ciclos de oxidación y reducción de los sólidos, dichos ciclos han resultado ser totalmente reproducibles y los sólidos totalmente reversibles, tanto en lecho fijo como en TGA, corroborándose su buena capacidad para ejercer de transportadores de oxígeno en el proceso descrito. Gracias al análisis termogravimétrico se ha podido ajustar la reacción de oxidación y reducción de un pellet de Cu a un modelo teórico de reacción, obteniéndose de esta manera una expresión de la ecuación cinética del pellet para ambas reacciones. Con el análisis de los sólidos, los parámetros cinéticos calculados y las condiciones experimentales del lecho, se ha podido modelar el reactor de oxidación y reducción y la respuesta obtenida se aproxima al comportamiento real mostrado en el lecho fijo.

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN	3
1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1. Captura de CO ₂ ; tipos de captura y penalización energética.....	7
1.2. Producción de H ₂	9
2. OBJETIVOS.....	12
3. SÍNTESIS DE LOS SÓLIDOS.....	14
3.1. Catalizadores.....	14
3.1.1. Caracterización de los sólidos	15
3.1.2. Proceso de pelletización.....	17
3.2. Sorbente.....	18
3.2.1. Caracterización del sólido.....	18
4. EXPERIMENTOS MULTI-CICLO EN TGA. DETERMINACIÓN DE CINÉTICAS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN.....	19
4.1. Dispositivo y procedimiento experimental.....	19
4.2. Resultados.....	20
4.3. Tratamiento de los resultados. Modelo cinético. Ecuación de velocidad.....	23
5. EXPERIMENTACIÓN EN LECHO FIJO.....	26
5.1. Dispositivo experimental.....	28
5.2. Resultados.....	29
5.2.1. Reformado de CH ₄ con vapor.....	29
5.2.2. Ciclos oxidación-reducción.....	31
6. MODELADO DEL REACTOR.....	37
6.1. Resolución de balances de materia.....	37
6.2. Parámetros de operación.....	39
6.3. Resultados.....	40
7. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO.....	42
8. REFERENCIAS.....	45
ANEXO 1. Descripción del proceso de producción de H₂.....	49
A1.1 Etapas del proceso.....	50

A1.2 Condiciones de operación.....	53
<i>A1.2.1 Flujos, temperatura y presión.....</i>	<i>53</i>
<i>A1.2.2 Ratio Cu/CaO.....</i>	<i>56</i>
ANEXO 2. Síntesis de Catalizadores. Caracterización.....	59
A2.1 Método de impregnación.....	59
A2.2 Caracterización de los sólidos.....	62
ANEXO 3. Análisis Termogravimétrico.....	70
A3.1 Modelo cinético.....	70
<i>A3.1.1 Regresiones de ajuste para las Ecuaciones Cinéticas.....</i>	<i>71</i>
<i>A3.1.2 Dependencia de la constante cinética con la</i> <i>temperatura.....</i>	<i>74</i>
A3.2 Análisis termogravimétrico del sólido en polvo.....	75
<i>A3.2.1 Polvo de Cu_{39.5}_6_875</i>	<i>75</i>
<i>A3.2.2 Polvo de mezcla Cu-Ni (30% Cu, 1% Ni, en peso).....</i>	<i>78</i>
ANEXO 4. Experimentación en planta.....	81
A4.1 Justificación baja velocidad espacial en el reformado.....	81
A4.2 Ensayo reformado + carbonatación (SER).....	82
<i>A4.2.1 Pellets de Cu + CaO.....</i>	<i>82</i>
<i>A4.2.2 Mezcla de pellets Cu-Ni (1% Ni, en peso) + Sorbente</i> <i>sintético.....</i>	<i>83</i>
ANEXO 5. Modelo del reactor de oxidación y reducción.....	86
A5.1 Código Fuente para la oxidación.....	86
A5.2 Fragmento Código Fuente para la reducción.....	96

1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

1.1. Captura de CO₂; tipos de captura y penalización energética

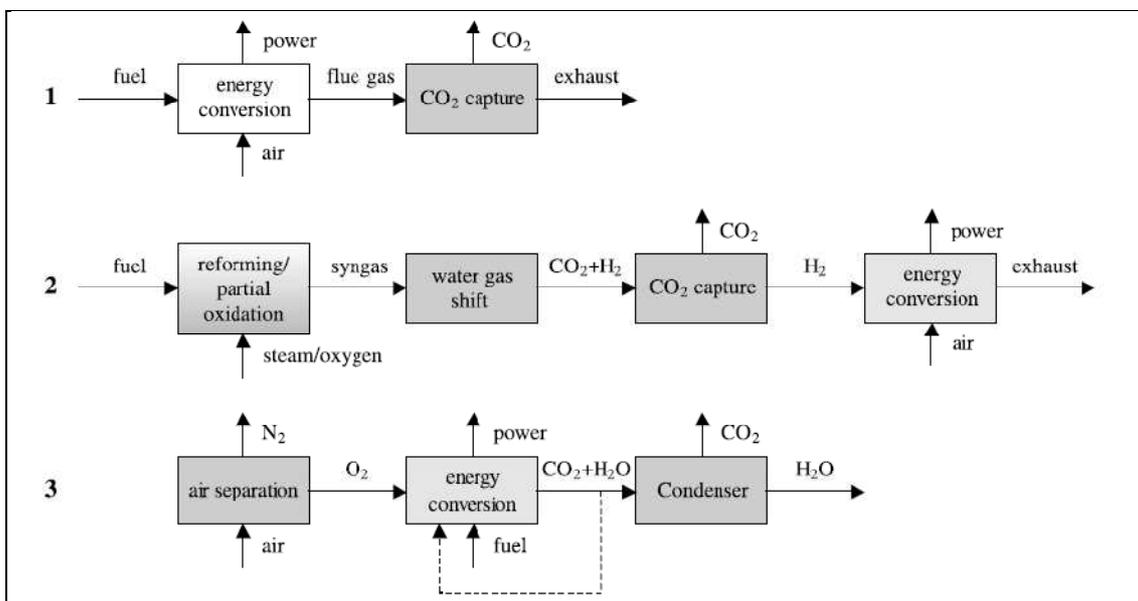
En las últimas décadas, debido a la dependencia de los combustibles fósiles y a las limitaciones impuestas a causa del efecto invernadero derivado por este panorama energético, las técnicas de captura y almacenamiento de CO₂ han tomado considerable importancia. Muchas de estas nuevas tecnologías pueden integrarse en los procesos ya existentes de producción de energía e Hidrógeno, logrando una reducción de las emisiones de dióxido de carbono del proceso en cuestión. Una vez separado y capturado el CO₂ generado, se transporta y se almacena en depósitos geológicos o en el océano para evitar su emisión a la atmósfera. A pesar de sus beneficios medioambientales, la captura de CO₂ conlleva ciertos costes económicos y energéticos que condicionan la viabilidad del proceso, motivando así su estudio.

La clasificación más común de los procesos de captura de CO₂ es la que separa las tecnologías en tres tipos: **post-combustión**, **oxicombustión** y **pre-combustión**.

En los procesos **post-combustión**, el CO₂ se elimina de una corriente de gas proveniente de una etapa de oxidación a baja presión y con baja concentración de CO₂. Un ejemplo de este tipo es la absorción del CO₂ de gases procedentes de combustión, por lavado con solventes químicos orgánicos e inorgánicos como la monoetanolamina (MEA) y el óxido de Calcio (CaO) respectivamente. El principio de operación en **oxicombustión** es distinto y consiste llevar a cabo la combustión por medio de oxígeno, con gases de reciclo como CO₂ y vapor. De esta forma, se produce una corriente muy concentrada de CO₂ y vapor, libre de nitrógeno y fácilmente separable por condensación. Un ejemplo de este tipo es el proceso conocido por las siglas CLC (*Chemical Looping Combustion*), en el que el combustible es oxidado por un óxido metálico que actúa como transportador de oxígeno. En el caso de la captura en **pre-combustión**, el objetivo es obtener un combustible descarbonizado de tal forma que los gases estén libres de CO₂. Este proceso de separación se realiza a partir de procesos de reformado (SMR) u oxidación parcial (POX) en donde se obtiene un gas de síntesis con una alta concentración de H₂.

En la figura 1.1, se esquematizan los principios de los tipos de captura comentados.

Figura 1.1. Principio de funcionamiento de los procesos de captura 1) post-combustión, 2) pre-combustión y 3) oxicomcombustión. Los componentes en blanco se mantienen en la configuración sin captura de CO₂ y los grises se introducen nuevos cuando hay captura. [1]



La penalización energética y económica inherente al procedimiento depende del tipo de captura. En **post-combustión**, el gasto energético proviene del alto consumo de calor en la etapa de regeneración y el económico, a un gran aumento de inversión debido a los grandes volúmenes de los equipos necesarios para tratar gases a presión atmosférica. Para **oxicomcombustión** esa penalización procede de la necesidad de una planta de separación de aire a gran escala, por métodos criogénicos, para obtener todo el O₂ necesario para la combustión del combustible. Los procesos de **pre-combustión** son los más eficientes energéticamente en la etapa de separación de gases por operar a presión, pero se requieren costosas etapas de gasificación o reformado seguidas de etapas de purificación y de enriquecimiento de H₂ (Reacción *Shift*) para transformar el combustible en una mezcla de CO₂ y H₂. Respecto a este punto, el procedimiento de producción de hidrógeno con captura in-situ de CO₂ que se tratará en este proyecto, consigue minimizar al máximo esa penalización energética [2], convirtiéndolo en una alternativa viable a los otros procesos descritos.

1.2. Producción de H₂

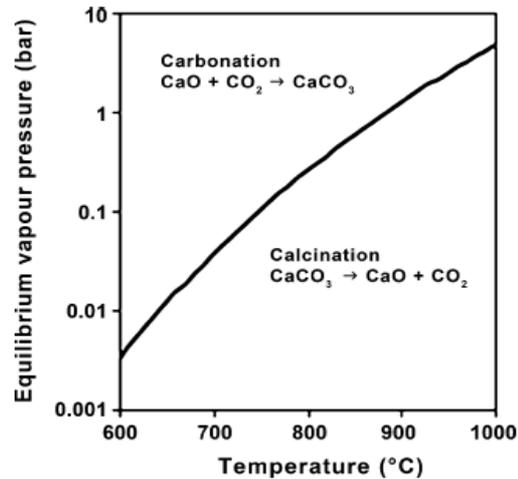
Como alternativa a los combustibles tradicionales, se plantea el uso de hidrógeno (H₂) como vector energético limpio para la producción de electricidad. Aunque la mayor parte del H₂ producido a nivel industrial sigue estando destinado a la producción de amoníaco mediante el proceso Haber, la evolución de este tipo de técnicas de generación eléctrica se traducirá en un aumento de la demanda de H₂, que a su vez exigirá procesos de producción más eficientes, tanto energética como económicamente [3, 4].

Hasta ahora, la tecnología más extendida para la producción de H₂ a gran escala es el reformado catalítico de gas natural con vapor (**SMR**- *Steam Methane Reforming*). Este proceso se lleva a cabo en múltiples etapas, en un reactor de reformado que trabaja a alta presión (15-30 bar) y temperatura (800-900°C) y en presencia de catalizador de NiO/Al₂O₃. Para mantener la reacción endotérmica de reformado, se quema parte del combustible en el interior del reactor, generando la energía necesaria. En esta etapa, se obtiene un gas rico en H₂ y CO, que es dirigido hacia otros dos reactores para convertir ese CO en CO₂ y generar más H₂. No obstante, aunque la eficiencia del proceso es alta (conversión a H₂ entre 74 y 85% [1]), los costes de operación también los son, ya que las 2/3 partes del coste de producción de H₂ son los costes de operación [4], por lo que es clave estudiar posibles alternativas al SMR para la producción de H₂.

De ahí surge el proceso conocido por las siglas **SER** (en inglés, *Sorption Enhanced Reforming*) que plantea llevar a cabo las etapas de reformado y de *Shift* en un único reactor en presencia del catalizador de reformado y de un sorbente cálcico que retenga el CO₂ formado [5]. Al combinar todas las reacciones posibles en una etapa en presencia del sorbente de CO₂, los equilibrios de reacción se desplazan hacia la formación de productos, generando una corriente de H₂ con una pureza de hasta 95% (base seca) y permitiendo moderar la temperatura de operación (en torno a los 600°-650°C). De hecho, la producción de H₂ es independiente de la temperatura de reacción, no así la actividad del sorbente cálcico que disminuye a altas temperaturas alcanzando su valor mínimo a 850°C, donde la separación ya no es efectiva. En comparación con el reformado tradicional (SMR), este proceso es más eficiente energéticamente (se ha reportado un ahorro de hasta el 20% del total [6] debido a la disminución del aporte adicional de combustible en la etapa de reformado, así como del ratio vapor/metano.

Además, otras ventajas del SER frente al reformado convencional son la importante simplificación del proceso lograda al reducir el número de reactores y el empleo de un único catalizador gracias a la eliminación del reactor *Shift*. Aunque esta tecnología es más eficiente energéticamente que el SMR, es necesario llevar a cabo un considerable aporte de energía térmica para la regeneración del sorbente por medio de la calcinación de CaCO_3 . Para obtener una corriente muy concentrada de CO_2 , las condiciones de operación en la etapa de regeneración son severas; como puede observarse en la figura 1.2, para una presión parcial de CO_2 de 1 atm la temperatura de calcinación necesaria es 900°C , parámetro que aumenta todavía más a medida que se precisan presiones parciales de CO_2 mayores.

Figura 1.2. Presión parcial de CO_2 en equilibrio, en función de la Temperatura [7]



Este proyecto se basa en el SER introduciendo en el proceso dos nuevas etapas que mejoran la eficiencia energética del proceso. En ellas, se aprovecha el hecho de que las reacciones de oxidación y reducción del Cobre son exotérmicas para aportar la energía necesaria para la calcinación del sorbente cálcico. Este nuevo procedimiento [8] combina el “Ca-looping” usado en el SER con un segundo ciclo de oxidación-reducción con sólidos de Cu/CuO . Gracias a la exotermicidad de la reacción de reducción del CuO , se obtiene el calor necesario para la descomposición del CaCO_3 , inconveniente principal del SER. Los sólidos de Cu actuarán en la etapa de calcinación de transportadores de oxígeno, del mismo modo que ocurre en el proceso de oxidación-combustión CLC [9, 10, 11], combinándose los beneficios de ambos procesos en los que éste se basa. Para disponer de un proceso térmicamente optimizado, es necesario

demostrar que el Cu pueda actuar como catalizador en el reformado de metano con vapor, de tal manera que se evite la inclusión de otra especie metálica que consuma energía durante la etapa de reducción. Así pues, el nuevo procedimiento consta de tres etapas esquematizadas en la figura 1.3 y cuyas condiciones típicas de operación se localizan en la tabla 1.1 (véase el *Anexo I* para ampliar esta información).

Figura 1.3. Esquema del ciclo de los sólidos para cada etapa del proceso

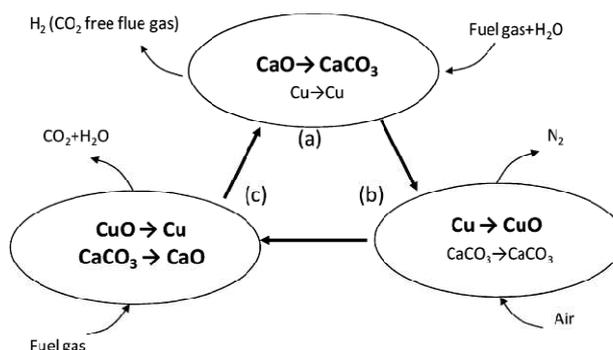
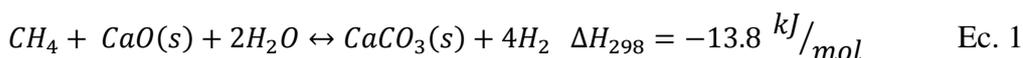


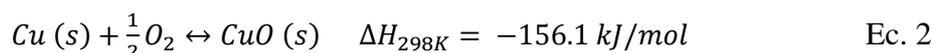
Tabla 1.1. Condiciones típicas de operación de cada etapa en el proceso global

Etapa a		Etapa b		Etapa c	
<i>T</i> (°C)	600-700	<i>T</i> (°C)	800	<i>T</i> (°C)	850
<i>P</i> (atm)	20-35	<i>P</i> (atm)	20-35	<i>P</i> (atm)	1
<i>Ratio S/C</i>	3.5-5	<i>Ratio S/C</i>	3.5-5	<i>Ratio S/C</i>	1

La **Etapa a** es el *Reformado de CH₄ con vapor de agua con captura de CO₂ in situ*, en presencia del metal en su forma reducida (y otro catalizador en caso de necesitarse). Las tres reacciones (reformado, Shift y carbonatación) tienen lugar de forma simultánea en el reactor de lecho fijo a alta presión y, gracias a la exotermicidad de la reacción de calcinación, la entalpía de la reacción global es prácticamente nula.



La *oxidación del Cu a CuO* conforma la **etapa b** y gracias a esta reacción, se libera energía al proceso. Es fundamental evitar la descomposición del carbonato generado en la etapa anterior ya que se emitiría CO₂ a la atmósfera, disminuyendo la eficacia del proceso. Para impedirlo, tanto en esta etapa como en la anterior se trabaja a alta presión.



Con el metal del lecho en su forma oxidada, la **etapa c** aloja la *regeneración del sorbente* a presión atmosférica gracias a la energía liberada con la *reducción del óxido del metal* generado en la etapa B y que dependerá del agente reductor elegido.



Para que este proceso de producción de H₂ sea considerado como una alternativa real a los procesos tradicionales, es necesario que se avance conjuntamente en el ámbito teórico y experimental, y es dentro de este desarrollo práctico donde se enmarca este Proyecto Fin de Carrera, cuyos objetivos se concretan a continuación.

2. OBJETIVOS

Este trabajo se centra en la elaboración de los sólidos necesarios en el proceso de producción de H₂ mediante el reformado de CH₄ con vapor de agua, con captura in-situ de CO₂. Notar que se trata de la primera prueba experimental a la que se somete el proceso teórico, por lo que existe un gran número de metas por alcanzar. Para este Proyecto en particular los principales objetivos fijados son, por un lado, ***sintetizar los sólidos*** de alto contenido en Cu, que deben ejercer de catalizadores en la etapa de reformado y de transportadores de oxígeno en la etapa de regeneración del sorbente, y por otro, ***validar*** ambas funciones ***experimentalmente*** en un lecho fijo. Adicionalmente, se sintetizan catalizadores con bajo contenido en Ni para comparar el efecto entre ambos catalizadores. En base a estos objetivos se marcan los siguientes:

- > **Caracterizar** los sólidos sintetizados por impregnación mediante diversas técnicas de análisis y **destacar** las propiedades químicas y físicas que éstos presentan.
- > **Identificar** los factores que alteran las propiedades químicas y físicas de los sólidos durante su síntesis para así **optimizar** las condiciones de preparación de los mismos.

- > **Obtener** las cinéticas de oxidación y reducción del sólido de alto contenido en Cu mediante análisis termogravimétrico. **Ajustar** el comportamiento de dichos sólidos para la oxidación y reducción a un modelo de reacción teórico.
- > **Estudiar** el comportamiento de los sólidos durante los ciclos de oxidación y reducción y **comprobar** su validez como transportadores de oxígeno.
- > **Determinar** la actividad catalítica del Cu en la reacción de reformado de CH₄ con vapor en lecho fijo en función de la temperatura. **Comparar** el comportamiento observado para los sólidos de Cu con el obtenido con los de Ni.
- > **Desarrollar** un modelo que permita comparar la respuesta del lecho fijo real con el ideal usando los parámetros de operación experimentales y las ecuaciones cinéticas experimentales.

Este trabajo ha sido realizado en el grupo de Investigaciones Medioambientales del Departamento de Energía y Medio Ambiente del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) de Zaragoza y está enmarcado dentro del proyecto de investigación 'Producción de Hidrógeno a partir de hidrocarburos ligeros con captura in situ de CO₂' (ENE2009-11353) del Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica (I+D+i) del Ministerio de Ciencia e Innovación.

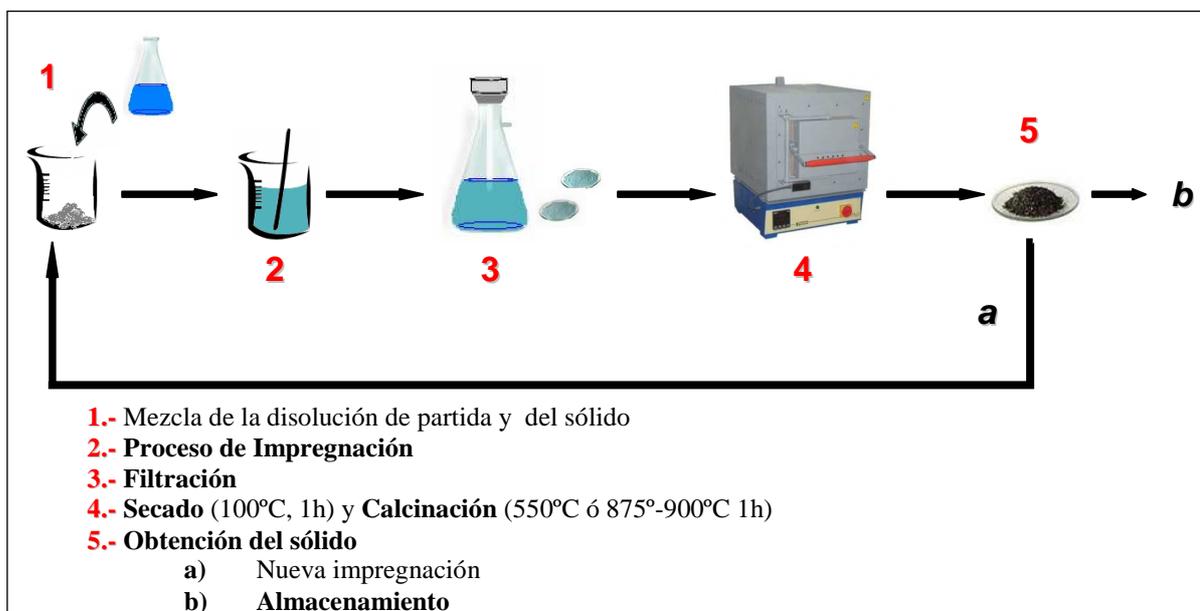
3. SINTESIS DE LOS SÓLIDOS

3.1. Catalizadores

El método elegido para preparar los catalizadores fue **impregnación**, usando alúmina como soporte y una disolución casi saturada en Cu (con o sin presencia de Ni) para aportar los iones metálicos necesarios. En el reformado tradicional de gas natural, el catalizador indiscutible es Ni y, puesto que se pretende estudiar la actividad catalítica del Cu, se decide introducir en los sólidos sintetizados bajos porcentajes de este metal y así comparar el comportamiento de ambos en la reacción de reformado. Además, puesto que la reacción de reducción del Ni es endotérmica, una mayor presencia del Ni en el catalizador conllevaría una disminución en la eficiencia térmica global.

Según la literatura consultada los sólidos basados en Cu y preparados mediante impregnación para CLC presentan buena reactividad y menor tasa de aglomeración durante las oxidaciones y reducciones que los obtenidos por otros métodos [9]. Además, los transportadores de oxígeno basados en Ni y preparados mediante impregnación, también presentan características favorables para este mismo proceso [10, 11]. Así pues, la metodología seguida para sintetizar los catalizadores se ilustra en la figura 3.1.

Figura 3.1. Esquema método de impregnación



En el *Anexo 2*, se describe con más detalle cada etapa del proceso.

Como ya se ha comentado, el objetivo principal es **sintetizar sólidos con el mayor contenido posible en Cu**. Por ello, en base al procedimiento de síntesis elegido, es necesario repetir sucesivamente el mecanismo de operación de la figura 3.1 para conseguir el porcentaje de metal deseado. Concretamente, para obtener el sólido con Ni, bastó con dos impregnaciones consiguiéndose porcentajes en peso para el Ni y el Cu del 6 y 12%, respectivamente. Para el sólido únicamente de Cu, fueron necesarias seis impregnaciones, obteniéndose un porcentaje en peso en torno al 40%. Aunque experimentalmente sólo se probaron estos dos sólidos, durante el transcurso de la síntesis se crearon otros que fueron analizados igualmente. Estos sólidos intermedios sirvieron para identificar las variables del proceso que mermaban las propiedades de los sólidos y para optimizar el propio proceso de síntesis. De esta forma, pudo fijarse la temperatura de calcinación de los sólidos para la cual no se observaba formación de aluminatos (875°C). En la tabla 3.1 se muestra la totalidad de los sólidos sintetizados y sus características principales. Aquellos señalados son los que se eligieron finalmente para la experimentación.

Tabla 3.1. Sólidos sintetizados en función de su temperatura de estabilización y nº de impregnaciones

Nombre	Contenido en Metal		Nº impregnaciones	T ^a calcinación	Presencia aluminatos
	Cu	Ni			
<i>Cu6.5_1_550</i>	6.5 %		1	550 °C	No
<i>Cu13_2_550</i>	13 %		2	550° C	No
<i>Cu13_2_950</i>	13 %		2	950° C	Sí
<i>Cu13Ni3_2_950</i>	13 %	3%	2	950° C	Sí
<i>Cu13Ni6_2_950</i>	13 %	6%	2	950° C	Si
<i>Cu19.5_3_550</i>	19.5 %		3	550° C	No
<i>Cu26_4_550</i>	26 %		4	550° C	No
<i>Cu26_4_950</i>	26 %		4	950° C	Si
<i>Cu32.5_5_550</i>	32.5 %		5	550° C	No
<i>Cu39.5_6_875</i>	39.5 %		6	875° C	No

3.1.1. Caracterización de los sólidos

Tras el análisis de los sólidos intermedios, se ha constatado que la **temperatura de calcinación** es el parámetro más importante en su elaboración ya que es la causante de la formación de aluminatos, sinterización del metal y la disminución de la superficie

de reacción, que podría desembocar en la pérdida de actividad del catalizador. Con dos de los sólidos intermedios de alto contenido en Cu (*Cu26_4_550* y *Cu32.5_5_550*), se hizo un estudio de cómo esa temperatura de calcinación afectaba al estado de los metales. Dicho ensayo, detallado en el *Anexo 2*, consistió en el análisis mediante XRD (*Difracción de Rayos X*) y TPR (*Reducción a temperatura programada*) de un mismo sólido calcinado a distinta temperatura. La interacción entre soporte y metal apareció en aquellas muestras calcinadas a más de 925°C. Gracias a este análisis, se fijó en 875° C la temperatura de estabilización del catalizador a testar experimentalmente y de mayor contenido en Cu (*Cu39.5_6_875*). Este ensayo hace evidente la necesidad de llegar a un consenso entre estabilización del sólido (altas temperaturas) y actividad del mismo (bajas temperaturas), ya que a altas temperaturas los metales interactúan con el soporte formando aluminatos (compuesto indeseable).

El catalizador de Ni designado (*Cu13Ni6_2_950*), al estar calcinado a 950°C, contenía el metal en forma de aluminato. Aunque la proporción era alta, según la bibliografía consultada, para sólidos similares parte de estos aluminatos serían reversibles tras ciclos de oxidación-reducción, por lo que a priori no se desechó su uso práctico [10, 11].

Del análisis elemental de las cenizas (ICP) se conoció que cerca del 6-6.5% de Cu es retenido en cada etapa de impregnación de los catalizador. Este valor será contrastado con un análisis termogravimétrico bajo ciclos de oxidación y reducción, ya que de este ensayo se libera la cantidad de Cu que interviene en ambas reacciones. Con las Isotermas BET se obtuvo la superficie efectiva del catalizador. Interesan superficies altas porque favorecen la dispersión del metal activo. Conforme aumentaba el número de impregnaciones y la temperatura de calcinación de los catalizadores, se apreciaba una disminución progresiva de la superficie de reacción del catalizador, debido en su mayor parte a la acción de la temperatura de calcinación ya comentada. Además de los ya mencionados, fueron igualmente realizados análisis de Porosimetría de Mercurio, Picnometría de He o Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) a los distintos sólidos sintetizados. La tabla 3.2 recoge el resultado de los análisis hechos para los dos catalizadores elegidos. Los demás sólidos sintetizados fueron igualmente caracterizados, de acuerdo a lo mostrado en el *Anexo 2*, en donde además se describe cada técnica de caracterización usada y se desarrollan las conclusiones aquí expuestas.

Tabla 3.2. *Propiedades de los sólidos a emplear experimentalmente*

	Contenido en		BET (área,m ² /g)	XRD (aluminatos)	TPR (distorsión Picos)	ρ g/cm ³	ϵ (%poro)
	Metal						
	% Cu	% Ni					
<i>Cu13Ni6_2_950</i>	6	10.6	7.1353	Sí	Sí		
<i>Cu39.5_6_875</i>	38.5	0	3.3162	No	No	5.2033	61.6276

3.1.2. *Proceso de pelletización*

Antes de que los catalizadores pudieran validarse experimentalmente, fue necesaria una etapa previa de formación de pellets a partir de los sólidos en polvo. Para ello, se dispuso de una matriz perforada y con ayuda de una prensa hidráulica se compactó el sólido en cilindros de 2.5mm de diámetro y 2 mm de altura (Figura 3.2). El nuevo tamaño de los sólidos, hace factible trabajar en lecho fijo ya que se consigue disminuir la pérdida de carga propia del sistema lecho fijo. No obstante, cabe resaltar la complejidad de esta aparente sencilla etapa preparatoria, que deriva de la dificultad de compactar determinados materiales, en concreto la alúmina. Esta etapa supuso el principal cuello de botella dentro del proceso de síntesis de catalizadores y fue lo que limitó el número de catalizadores a validar experimentalmente.

Los pellets de estos sólidos conformarán el lecho fijo. En primer lugar, se experimentará con el reactor cargado únicamente con los pellets de Cu, y en segundo lugar, con una mezcla de dichos pellets de Cu y los pellets de Ni, de forma que el montante del lecho contenga 1% en peso de Ni y 30% en peso de Cu.

Figura 3.2. *Pellet del sólido Cu39.5_6_875 reducido*



3.2. Sorbente

Para el proceso en cuestión es necesario un sorbente que retenga el CO₂ generado en la etapa inicial. Idealmente, este sorbente debe presentar gran capacidad de absorción, cinéticas rápidas para bajas presiones parciales de CO₂ y para bajas temperaturas de regeneración, además de alta estabilidad térmica y mecánica. Puesto que los sorbentes naturales como la caliza (CaCO₃) y la dolomita (Ca,Mg(CO₃)₂) pierden actividad de absorción a medida que aumenta el número de ciclos, se decide sintetizar un sorbente sintético cuya ganancia estable de CO₂ alcanzada está en torno al 20% (peso) del sorbente [12, 13]. En particular, se va a seguir la ruta elaborada por J. Mastin et al. [22].

A partir nitrato de aluminio, nitrato de calcio y ácido cítrico, se obtiene una disolución a la que posteriormente se le añade etilenglicol. Tras una serie de etapas en la mufla de larga duración a distinta temperatura, se consigue evaporar el agua, eliminar los residuos orgánicos que pudiera haber y crear así, un sólido ligero de fórmula molecular Ca₃Al₂O₆. Sometiendo el sólido a una atmósfera de H₂O/CO₂ (50%/50% en volumen), a 800°C durante un 24 horas, se produce la descomposición del Ca₃Al₂O₆ en CaCO₃/ Ca₁₂Al₁₄O₃₃, obteniéndose de esta manera la fase activa del sorbente. Tras una etapa de calcinación, el carbonato se transforma en CaO y el sólido queda listo para poder ser usado en la captura del CO₂ liberado en la primera etapa del proceso.

3.2.1. Caracterización del sólido

Tras analizar en termobalanza el sorbente sintetizado y activado en el reactor de experimentación, se ha obtenido la ganancia de peso del sorbente tras varios ciclos de carbonatación/calcinación, que expresa la cantidad de CO₂ real que es capaz de absorber. Tras varios ciclos, se alcanza un valor inferior al reportado en la bibliografía, con ganancias entre el 12 y el 15% en peso. Esta característica es atribuible a la necesidad de optimización de la etapa de activación ya que, dependiendo de las características propias del equipo, la cantidad de sólido, la atmósfera de trabajo y el tiempo de activación, se logrará implementar la actividad del sorbente. Este parámetro será objeto de estudio con posterioridad a este proyecto.

4. EXPERIMENTOS MULTI-CICLO EN TGA. DETERMINACIÓN DE CINÉTICAS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

A fin de determinar las cinéticas de reacción, tanto de oxidación como de reducción, se lleva a cabo un análisis termogravimétrico (TGA) del sólido sintetizado y pelletizado (*Cu39.5_6_875*). Gracias a los resultados experimentales que se obtienen, es posible ajustar el comportamiento observado con el proporcionado por un modelo cinético teórico, pudiendo así aplicar la expresión matemática de la ecuación de velocidad asociada al mismo.

La Termogravimetría permite registrar la variación de masa de una muestra en función del tiempo o de la temperatura cuando ésta sigue un cierto programa en una atmósfera específica. Gracias a esta diferenciación, en este caso es posible determinar cómo influye la concentración de O₂ o H₂ en la cinética de la oxidación o reducción del sólido y obtener así sendas ecuaciones cinéticas.

4.1. Dispositivo y procedimiento experimental

Los ensayos se han llevado a cabo en la termobalanza disponible en el Departamento de *Energía y Medio Ambiente* del Instituto Carboquímica de Zaragoza. El aparato se compone de un reactor formado por dos tubos concéntricos de cuarzo, alojado en el interior de un horno. La mezcla de reacción, regulada por unos controladores electrónicos de flujo, se incorpora al dispositivo por la parte superior del reactor, recorre el tubo de menor diámetro y, tras haber entrado en contacto con el sólido reactante suspendido y localizado en la parte inferior de éste, abandona el reactor por un conducto de salida situado en la parte superior del tubo de mayor diámetro. Gracias a este sistema tubular-doble del reactor, se evita la mezcla de la corriente de gases entrante y saliente dentro del mismo.

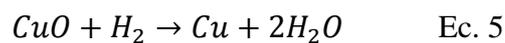
Para estudiar las reacciones de oxidación y reducción del sólido en forma de pellet, se realizaron experimentos multi-ciclo en la termobalanza. Las reacciones fueron analizadas de forma independiente; cada ensayo se compuso de dos ciclos iguales, cada uno formado por una etapa de oxidación, otra de reducción y otras de estabilización (paso de inerte) que evitaban la mezcla de atmósferas oxidante y reductora dentro del reactor. Como se recoge en la bibliografía, el orden de reacción de la oxidación y de la reducción es 1 respecto a la concentración de reactante [12, 13]. Además, toda constante

cinética es función de la temperatura, por lo que para determinar la ecuación de velocidad de sendas reacciones fue necesario experimentar tanto con variaciones de concentración de reactante como de temperatura de reacción. Para completar el estudio de una reacción en particular, se realizaron dos grupos de ensayos distintos:

- Variación de concentración del reactante, a una temperatura fijada.
 - * Oxidación: 2.5-25 % v. O₂, a 800°C
 - * Reducción: 2.5-25 % v. H₂, a 850°C
- Variación de temperatura de reacción, para una composición de reactante determinada.
 - * Oxidación: 600°-800°C, con 2.5% v. O₂
 - * Reducción: 600°-850°C, con 10% v. H₂

4.2. Resultados

El transcurso de las reacciones de reducción y oxidación (Ec. 5 y Ec. 6) marcan la capacidad de los sólidos creados para ejercer de transportador de oxígeno u “*oxygen carriers*” en el proceso real. Así pues, la conversión obtenida (Ec. 7 y Ec. 8) depende de este parámetro, siendo R₀ la capacidad de transporte de oxígeno (Ec. 9) que a su vez es función de m_t, m_{ox} y m_{red}, masa de sólido en un instante t, la de sólido oxidado y la de sólido reducido, respectivamente [12, 13]. Estos últimos son los valores que se registran en la termobalanza.

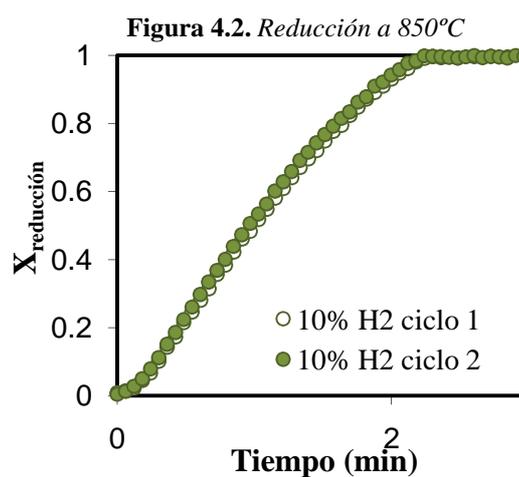
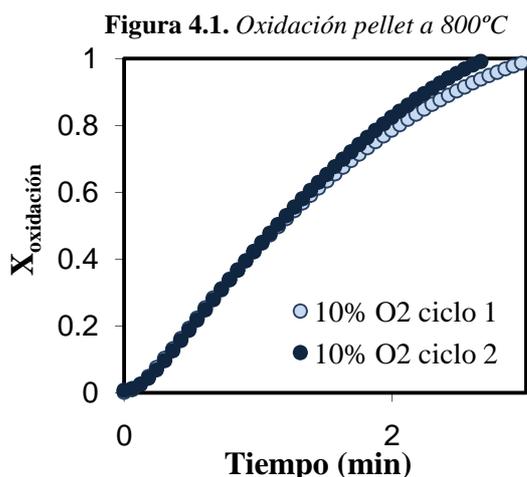


$$X_{ox} = \frac{m_t - m_{red}}{m_{ox} \times R_0} = \frac{m_t - m_{red}}{m_{ox} - m_{red}} \quad \text{Ec. 7}$$

$$X_{red} = \frac{m_{ox} - m_t}{m_{ox} \times R_0} \quad \text{Ec. 8}$$

$$R_0 = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad \text{Ec. 9}$$

De los datos experimentales, el primer resultado a comentar es la **reproducibilidad** del ciclo oxidación-reducción; para una mismas condiciones de operación, las curvas de la conversión de oxidación y reducción frente al tiempo se solapan totalmente (Figuras 4.1 y 4.2).



En cuanto a la reacción de oxidación, al variar del porcentaje de O_2 en la corriente reactante, el efecto observado se muestra en la Figura 4.3 y concuerda con lo esperado. Lógicamente, corrientes oxidantes de mayor concentración de O_2 hacen que la conversión de sólido alcanzada para un tiempo t sea mayor que la lograda con corrientes de menor poder oxidante, debido a que la cinética de reacción es más rápida en los primeros casos. No obstante, cabe destacar que en todo caso se logra la **conversión completa** del sólido y, gracias a esto y al del parámetro R_o (O_2 ganado), es posible determinar indirectamente el porcentaje de Cu real en el sólido. En este caso, el porcentaje de Cu activo calculado asciende al 50% en peso de sólido. Al aumentar la temperatura de la reacción, también se observa aumento en la cinética de oxidación. Como se muestra en la figura 4.4, la pendiente de la curva de conversión de oxidación frente al tiempo es menor para temperaturas de operación más bajas.

Del mismo modo que para la oxidación, en la reacción de reducción también se aprecia esta tendencia ascendente de la velocidad para altas concentraciones de H_2 y altas temperaturas de reacción (Figuras 4.5 y 4.6). En ambos casos, el efecto de la temperatura es menos evidente que el de la concentración y este hecho se reflejará en valores de energías de activación menores.

Figura 4.3. Efecto de % v. O₂
(Oxidación a 800°C)

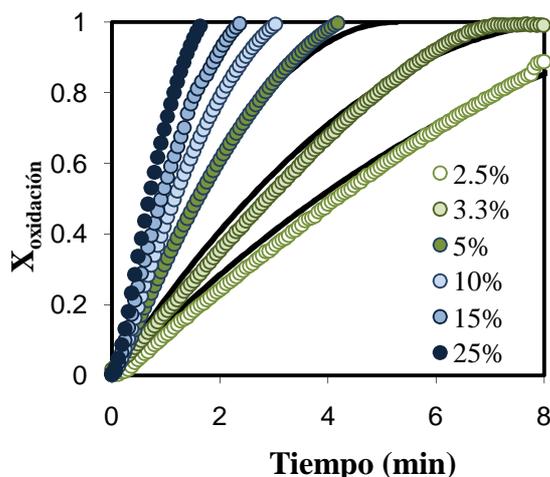


Figura 4.4. Efecto de T
(Oxidación con 2.5 % v. O₂)

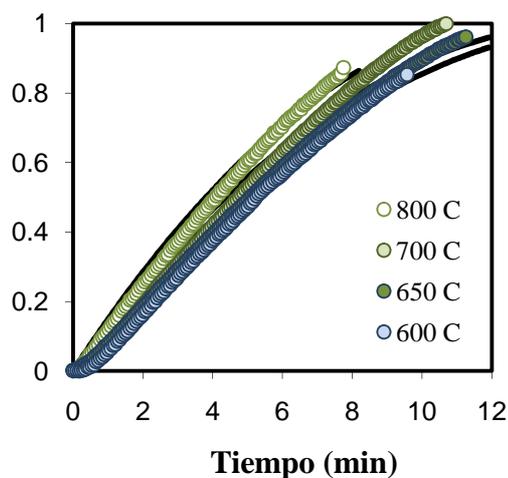


Figura 4.5 Efecto % v. H₂
(Reducción a 850°C)

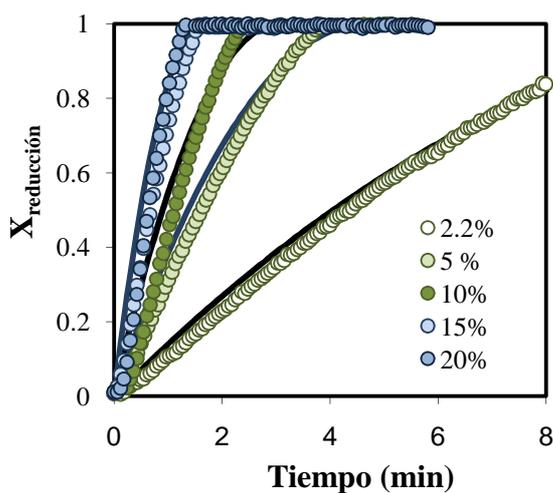
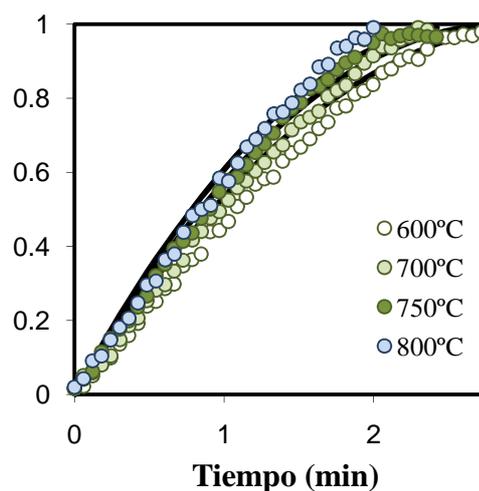


Figura 4.6 Efecto T
(Reducción 10% v. H₂)



En base a los resultados expuestos, puede concluirse que los sólidos de alto contenido en Cu sintetizados y pelletizados son aptos para ser usados como **transportadores de oxígeno** dentro del proceso global, ya que los ciclos de oxidación-reducción son totalmente reversibles y estables tras sucesivos ciclos. Tanto la reacción de oxidación como la de reducción son rápidas, lo que permitirá diseñar reactores más compactos y mejorar la eficiencia del proceso global.

4.3. Tratamiento de los resultados: Modelo cinético. Ecuación de Velocidad

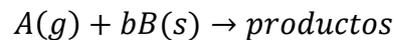
Con los resultados de las oxidaciones y reducciones del sólido en termobalanza, es posible ajustar el comportamiento de cada reacción a un modelo cinético en particular y obtener así una expresión de la ecuación cinética de dichas reacciones. Concretamente, en ambos casos los valores experimentales se ajustan mejor al *modelo de núcleo decreciente (MND o SCM)* cuya *etapa controlante* es la *reacción química* [14]. Para que esta etapa rigiese la velocidad de reacción, se eligió un caudal de trabajo que minimizase la influencia de la difusión a través del gas. Las características propias de este modelo quedan ampliamente explicadas en el *Anexo 3*.

La Ecuación de velocidad que se asocia al modelo en las mencionadas condiciones y en el caso de una partícula cilíndrica es

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2} \quad \text{Ec. 10}$$

$$\tau = \frac{\rho_B \times R}{b \times k'' \times C_{A,g}} \quad \text{Ec. 11}$$

b : coeficiente estequiométrico del sólido en la reacción; para la oxidación es 2 y para la reducción 1.



ρ_B : densidad molar del sólido en pellet $\rho_B = \frac{\text{Moles Cu}}{\text{cm}^3 \text{ pellet Cu}} = 0.0481$

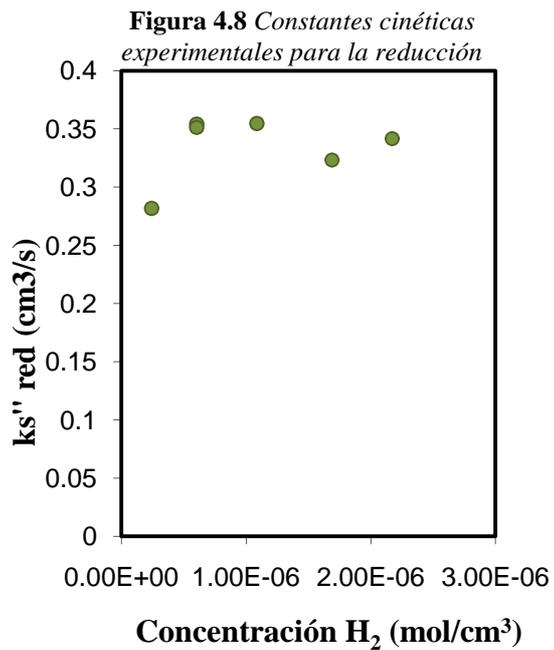
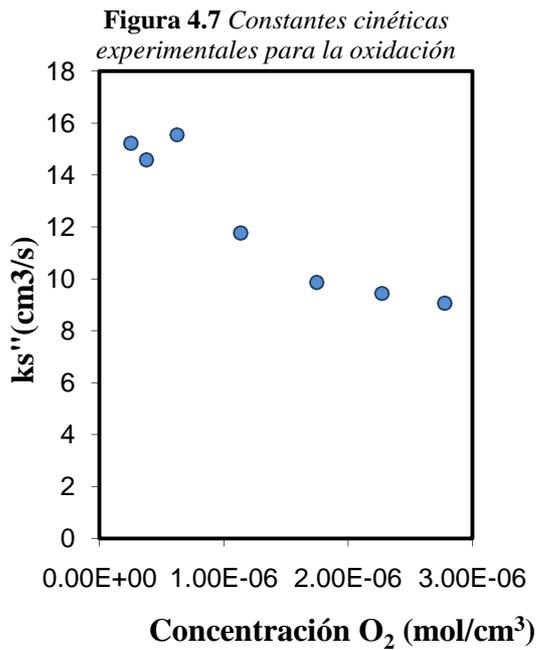
R: radio del pellet, $R = 0.125 \text{ cm}$

k_s'' : constante cinética de la reacción.

$C_{A,g}$: concentración de agente reactante (varía desde 2.5% a 25% O_2 y 2.2% a 20% H_2)

τ : tiempo de residencia

Al representar el término de la derecha de la ecuación (Ec. 10) frente al tiempo para cada concentración de O_2 (en el caso de la oxidación) o de H_2 (para la reducción) y, a partir del valor de la pendiente de la recta de ajuste, se obtiene el valor experimental de τ . Las constantes cinética k_s'' y $k_s''_{red}$ de oxidación y reducción, se despejan de la ecuación (Ec. 11). Véase el *Anexo 3* para las regresiones y los valores mencionados.



El valor de las constantes k_s'' y $k_s''_{red}$ debería ser independientemente de la concentración de O₂ y de H₂, respectivamente. En el caso de la reducción se cumple (Figura 4.8), no así para la oxidación (Figura 4.7). Las variaciones mostradas son atribuibles a que la concentración de O₂ en el interior de la partícula varía con el frente de reacción, es decir, existe un perfil de concentraciones interno mayor para porcentajes de O₂ altos y que influye en el valor de la constante cinética experimental. Esto significa que, para altas concentraciones de O₂, la etapa de difusión del gas en el interior de la partícula cobra importancia; podría hablarse entonces de una cinética de reacción con control mixto de la reacción química y de la difusión interna del gas. La experimentación en lecho fijo se lleva a cabo con una corriente muy diluida de O₂, condiciones para las que la etapa controlante es únicamente la reacción química y en las que se ha comprobado que el modelo ajusta. Por tanto, para obtener una constante intrínseca de la reacción de oxidación acorde a las condiciones de experimentación, es válido usar los resultados de los ensayos a bajas concentraciones de O₂.

El caso de la reacción de reducción es distinto; los valores despejados de las constantes cinéticas están acotados dentro de un intervalo pequeño, el valor medio de todos es, por tanto el valor de la constante intrínseca de reacción. Las líneas continuas de las figuras 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 representan la conversión frente al tiempo dada por el modelo de ajuste que, como puede observarse, concuerdan con el valor experimental, por lo que queda justificado el modelo de reacción propuesto en las condiciones detalladas.

Para completar la ecuación cinética es necesario obtener la expresión de la constante de velocidad en función de la temperatura y esta dependencia queda plasmada en la Ecuación de Arrhenius ($k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$) o en su expresión linealizada ($\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$). Representando la forma linealizada de la ecuación y usando los valores experimentales de k_s , $k_s''_{red}$ para distintas temperaturas, se obtiene una distribución de tendencia lineal cuya pendiente de ajuste es $-E_a/R$ y cuya ordenada en el origen es $\ln k_0$.

Tras el tratamiento de los valores experimentales detallado, las cinéticas de reacción logradas para el sólido pelletizado, tanto para la oxidación como para la reducción, se muestran en la tabla continua (Tabla 4.1) (Véase en el *Anexo 3* las regresiones).

Tabla 4.1. Parámetros Cinéticos experimentales

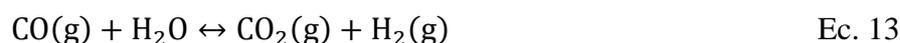
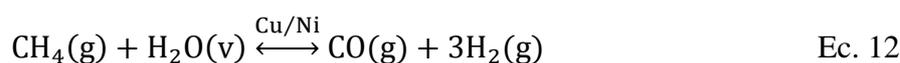
	Oxidación	Reducción
k_0 (cm/s)	58	70
E_a (kJ/mol)	12	6.5
R_0	0.1325	

Al tratarse de cinéticas de reacción de un sólido en forma de pellet, no es posible comparar los resultados con los encontrados en la literatura, válidos para sólido en polvo. A fin de cotejar la funcionalidad de nuestro sólido con respecto a otros, se realiza otra tanda de experimentos multi-ciclo semejante a la expuesta pero para el sólido en polvo. Del mismo modo, también se analiza una mezcla en polvo de los catalizadores de Cu y Cu/Ni sintetizados, ya que esta mezcla se probará en el lecho real. De estos análisis, cuyos resultados se comentan en el *Anexo 3*, el dato más relevante extraído es la escasa o nula influencia del Ni en la velocidad de reacción, para porcentajes de metal tan bajos.

5. EXPERIMENTACIÓN EN LECHO FIJO

La siguiente etapa consiste en testar los sólidos en un lecho fijo real. Con la experimentación en la planta se pretende principalmente averiguar la actividad catalítica del Cu en la reacción de reformado de metano con vapor, en unas determinadas condiciones de temperatura y velocidad espacial, para ser comparada a su vez con la actividad propia del Ni, catalizador convencional del SMR. Además, se quiere ensayar las etapas de oxidación-reducción del proceso y observar el comportamiento de los pellets de Cu en cuanto a conversión, velocidad de reacción y durabilidad tras varios ciclos. Por tanto, las reacciones a presión atmosférica que se llevan a cabo, tanto con *catalizador de Cu* como con una *mezcla con un 30 y un 1% en peso de Cu y Ni*, respectivamente (ambos en *forma de pellet*), se muestran a continuación.

- **Reformado de CH₄ con Vapor** (ratio molar de alimentación H₂O/CH₄=4)

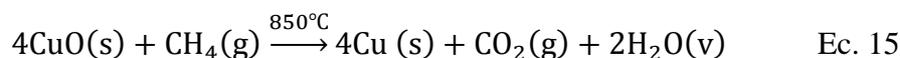


Adicionalmente, se estudia de forma individual la actividad catalítica de ambos sólidos en la *reacción Shift*.

- **Oxidación** del metal con una corriente de O₂ diluida en N₂



- **Reducción del catalizador** con CH₄ (junto con vapor de agua, para evitar deposición de coque en el catalizador) o con H₂.



Las condiciones de operación de cada ensayo, en función del catalizador empleado, se muestran en las tablas 5.1, 5.2 y 5.3. La temperatura de cada reacción es condición de diseño optimizada en función de las necesidades propias de cada etapa dentro del proceso global de producción de H₂ con captura de CO₂ (explicado en detalle en el *Anexo I*). No obstante, para la reacción de reformado y la reacción de desplazamiento del agua (reacción *Shift*), se ha ampliado el rango de análisis con el fin

de determinar la curva de actividad de los catalizadores con la temperatura. Otros parámetros como la velocidad espacial y el ratio entre reactivos, se corresponden con los valores típicos de operación en otros procesos como SMR [4]. Excepcionalmente para el ensayo de reformado, se trabaja a velocidades espaciales bajas para facilitar el contacto entre sólido y gas en el lecho y obtener valores de conversión de CH_4 cuantificables. En el *Anexo 4* se detalla esta decisión.

Tabla 5.1. *Lecho fijo: pellets de Cu.*

Reformado		Reacción Shift		Oxidación		Reducción	
T (°C)	650 [550-850]	T (°C)	[550-850]	T (°C)	800	T (°C)	850
V espacial CH_4 (h^{-1})	650*	V espacial CO (h^{-1})	650	V espacial O_2 (h^{-1})	1500	V espacial CH_4 (h^{-1})	2900
Ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	4	Ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$	3	% v. de O_2	6-7	Ratio CH_4	4

Tabla 5.2. *Lecho fijo: pellets de Cu y Cu/Ni (1% w. Ni)*

Reformado		Reacción Shift		Oxidación		Reducción	
T (°C)	650 [550-850]	T (°C)	[550-850]	T (°C)	800	T (°C)	850
V espacial CH_4 (h^{-1})	650*	V espacial CO (h^{-1})	650	V espacial O_2 (h^{-1})	1500	V espacial: 1) H_2 (h^{-1}) 2) CH_4 (h^{-1})	1500 650
Ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	4	Ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$	3-3.5	% v. de O_2	6-7	%v. de H_2 / Ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	12-14 4

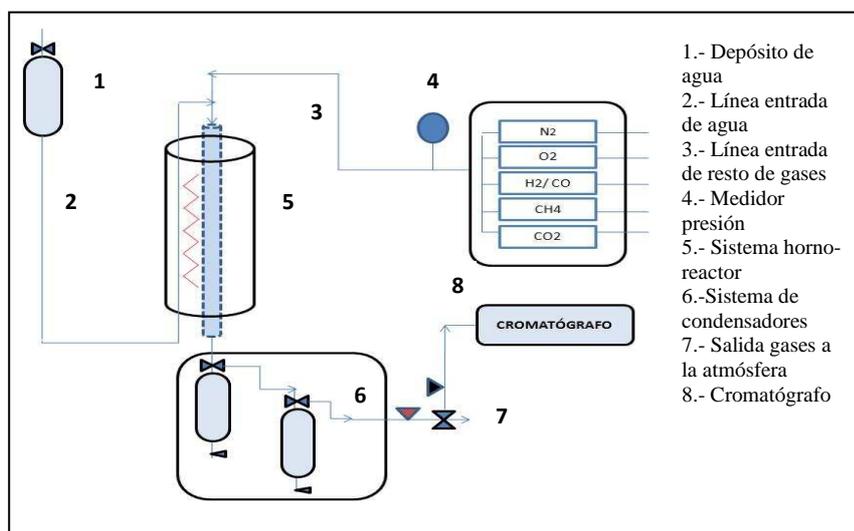
Tabla 5.3. *Condiciones operación reactor*

	Masa (g)	Longitud (m)
Pellets de Cu	47.7	0.14
Mezcla pellets Cu y Ni (1% w. Ni)	60.7	0.235

5.1. Dispositivo experimental

Los ensayos descritos se han llevado a cabo en la instalación disponible en el Departamento de *Energía y Medio Ambiente* del Instituto Carboquímica de Zaragoza, representada de forma esquemática en la figura 5.1. La planta experimental consta principalmente de un reactor rodeado por un horno calefactor adiabáticamente aislado y al que se alimenta a presión atmosférica la mezcla gaseosa, cuya composición varía en función de la etapa del ciclo a simular. El reactor contiene una placa distribuidora en su parte inferior que hace posible trabajar con sólidos pelletizados e incluso con sólidos de hasta 0.4 mm, logrando así disminuir considerablemente la pérdida de carga inherente a todo lecho fijo. A la salida del reactor se localiza el sistema de condensadores encargado de desalojar el vapor de agua de la corriente de gases, antes de que dicha corriente alcance la línea hacia el cromatógrafo. Aunque el hecho de colocar la toma de muestra de gases en serie al sistema de condensadores incorpora dispersión al flujo gaseoso, se asume esa pérdida de continuidad en favor de una mayor y completa condensación del vapor de agua. El funcionamiento de la planta se dirige por medio de un ordenador, desde el que se controlan los reguladores de caudal de alimentación, la temperatura del horno y se vigila la temperatura lecho.

Figura 5.1. Esquema instalación experimental empleada.

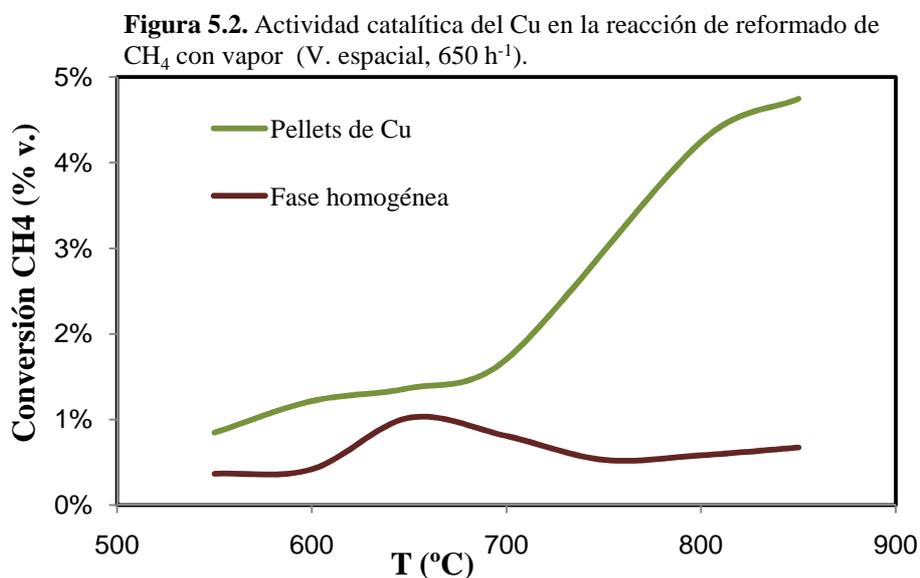


Acorde a los parámetros de las tablas 5.1, 5.2 y 5.3, se ha puesto en marcha la instalación experimental, obteniéndose para cada ensayo los resultados que se muestran y discuten a continuación.

5.2. Resultados

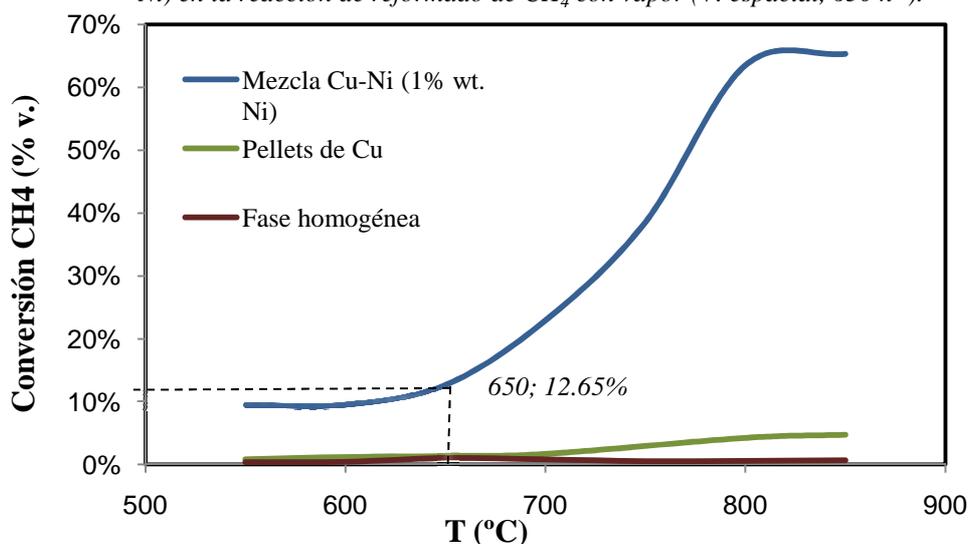
5.2.1. Reformado de CH₄ con Vapor

Para poder cotejar la actividad catalítica del Cu en el reformado de CH₄ con vapor, en primer lugar se realiza dicho ensayo en fase homogénea y en las condiciones expuestas anteriormente. Una vez establecido el comportamiento de la reacción sin acción catalítica, se repite el experimento en presencia de los sólidos de Cu. Al comparar los resultados de ambos ensayos se percibe la **baja actividad catalítica** del Cu en el reformado de metano con vapor. Como se muestra en las figuras 5.2 y 5.3, para un intervalo de temperatura entre 550° y 850°C la influencia de los sólidos de Cu en la reacción es prácticamente nula; y aunque existe un aumento de dicha actividad a medida que aumenta la temperatura, ésta sigue siendo insuficiente (conversión de CH₄ del orden del 5%). Tampoco se observa una mayor actividad catalítica cuando el reformado transcurre en presencia de CaO. Como puede verse en el *Anexo 4*, el sorbente captura el CO₂ generado pero no logra desplazar el equilibrio de reformado hacia una mayor producción de H₂.



Esta falta de reactividad es todavía más evidente cuando se compara con el resultado obtenido del ensayo con la mezcla de Cu-Ni; la amplia diferencia entre ambas curvas (figura 5.3) la provoca la presencia testimonial de Ni (1% en peso) en el catalizador, y conforme la temperatura de reacción es mayor, la conversión de CH₄ también lo es (valor máxima alcanzado en torno a un 65%).

Figura 5.3. Actividad catalítica del Cu y de la mezcla de Cu-Ni (1% en peso Ni) en la reacción de reformado de CH₄ con vapor (V. espacial, 650 h⁻¹).



Sin embargo, de acuerdo con las condiciones óptimas de operación de la etapa de reformado, una vez integrada en el proceso cíclico, la reacción ha de transcurrir a una temperatura próxima a 650°C y a alta presión, lo que desfavorece la formación de productos en la reacción de equilibrio, disminuyendo así la conversión de CH₄. Aunque la presencia de CaO en el proceso global promueva la formación de productos, la conversión de CH₄ lograda a presión atmosférica es todavía es muy baja (concretamente, 12.65%), por lo que es necesario seguir trabajando en el desarrollo de catalizadores más eficaces a bajas temperaturas.

Análogamente al ensayo de reformado, se ha experimentado con la *reacción Shift* para ambos sólidos (Figuras 5.4 y 5.5). Para esta reacción, la actividad de los sólidos sintetizados dentro del mismo rango de temperatura es algo mayor que en el caso anterior. Es remarcable la *actividad catalítica* de la mezcla Cu-Ni a *altas temperaturas*, ya que en la mayoría de los artículos consultados sobre catalizadores basados en Cu para la reacción Shift, localizaban su rango de actuación a bajas temperaturas [15, 16, 17]. Por tanto, aunque la actividad de los sólidos compuestos únicamente por Cu no se ajusta a lo esperado, la mezcla Cu-Ni puede ejercer de catalizador de la reacción a altas temperaturas.

Figura 5.4. Actividad catalítica del Cu en la reacción Shift (V.espacial, 650 h⁻¹).

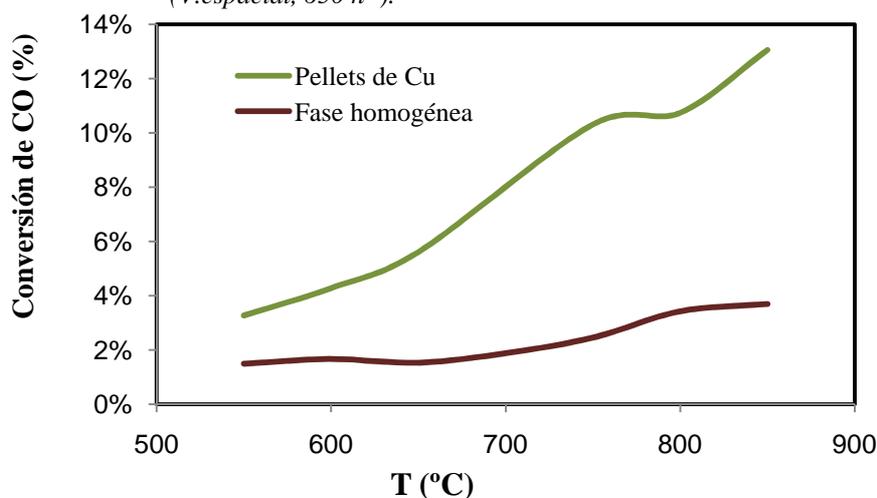
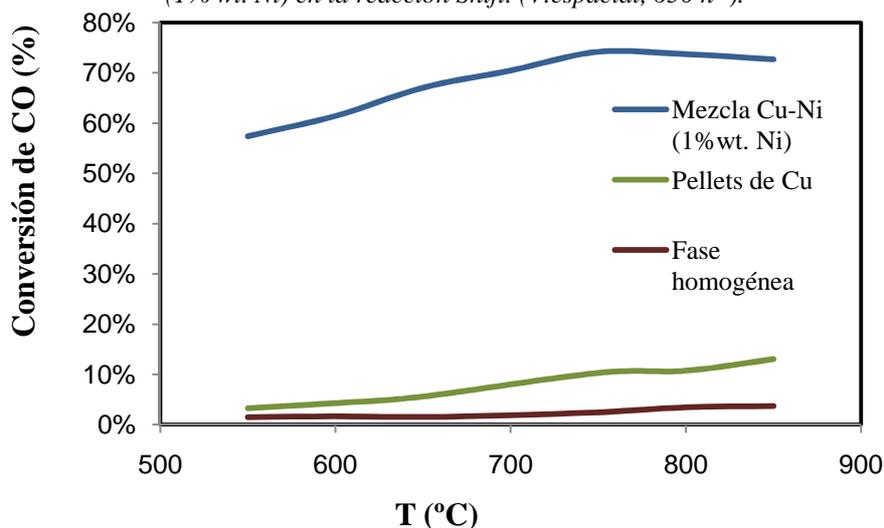


Figura 5.5. Actividad catalítica del Cu y la mezcla Cu-Ni (1% wt. Ni) en la reacción Shift. (V.espacial, 650 h⁻¹).



5.2.2. Ciclos oxidación-reducción

A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras los ciclos de oxidación y reducción en lecho fijo real. Al igual que en el ensayo de reformado, estos ciclos se llevaron a cabo tanto con el lecho de pellets de Cu como con la mezcla de Cu-Ni (1% en peso de Ni); las condiciones experimentales para cada tipo de lecho y ensayo se reflejan en las tablas 5.1 y 5.2 mostradas al inicio de esta sección. Puesto que ambas reacciones del Cu son exotérmicas y se llevan a cabo a alta temperatura (800 y 850°C), se trabaja con corrientes reactantes muy diluidas ya que no hacerlo provocaría un gran aumento de la temperatura del lecho que podría deteriorar irreversiblemente los sólidos (formación de aluminatos) y el propio reactor.

Para ambos tipos de sólidos, se llevaron a cabo seis ciclos de oxidación-reducción consecutivos. El transcurso de las reacciones se siguió a partir de la composición del gas resultante dada por el cromatógrafo; en el caso de la oxidación, registrando la salida de O_2 , y en el de la reducción, bien a partir del CH_4 y del pico de CO_2 (cuando se redujo con mezcla de CH_4 y H_2O) o bien a partir del H_2 .

Tomando como ejemplo la curvas obtenidas en las oxidaciones de los pellets de Cu (Figura 5.6a) y de la mezcla Cu-Ni (1% en peso de Ni) (figura 5.6b), se aprecia claramente la **reproducibilidad** del ciclo oxidación-reducción en ambos sólidos. Las curvas se solapan unas con otras perfectamente y las pequeñas variaciones que puedan observarse se deben a la complejidad de mantener invariables las condiciones experimentales de un ciclo para otro, independiente del comportamiento de los sólidos. Así mismo, la reproducibilidad se mantiene tras la serie de reducciones hechas a la mezcla de Cu-Ni, usando como agente reductor H_2 diluido en N_2 , tal y como se aprecia en la figura 5.7

Figura 5.6 Curva de ruptura para las oxidaciones a $800^\circ C$ y $1500 h^{-1}$, en función del % O_2 obtenido por el cromatógrafo para el lecho fijo de a) pellets de Cu y b) mezcla Cu-Ni (1% peso de Ni)

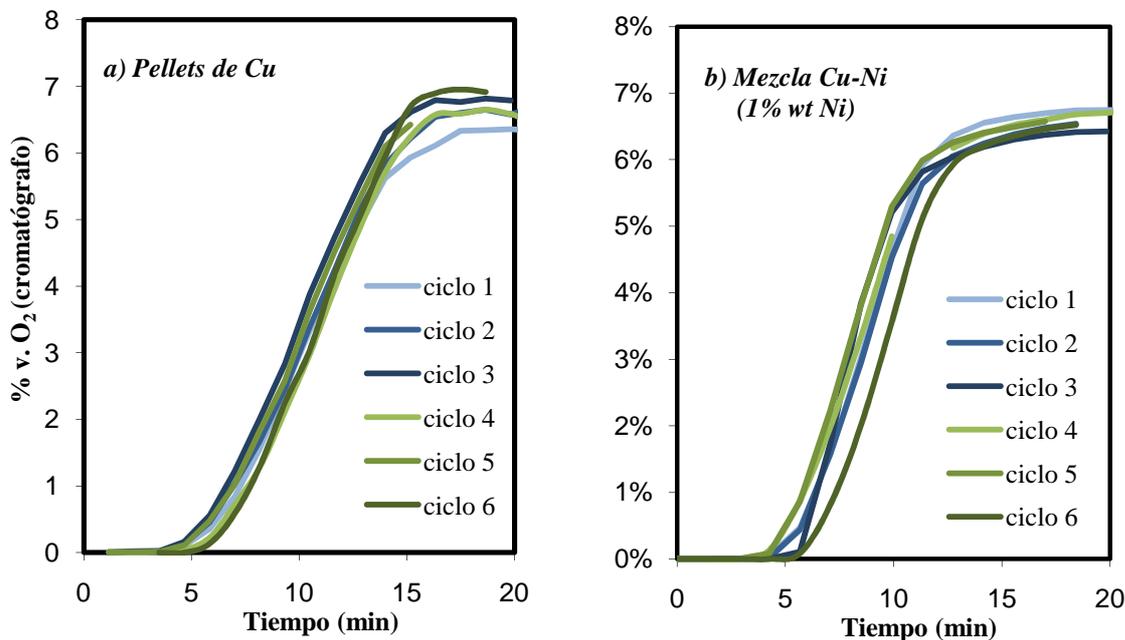
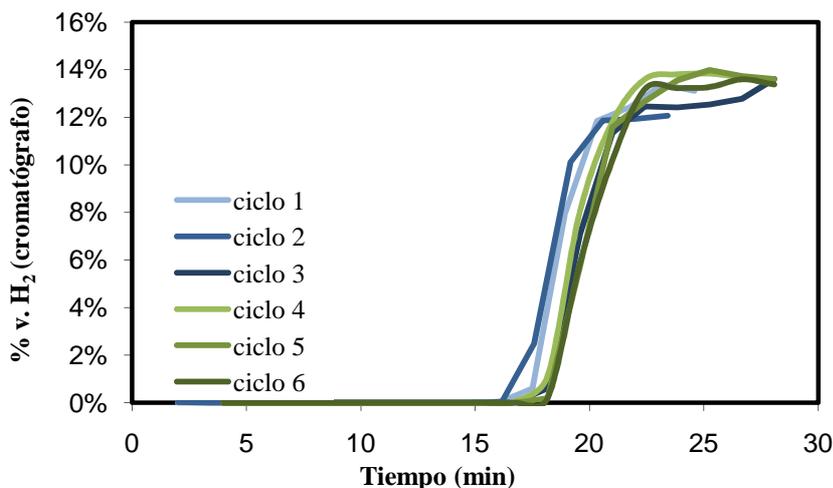
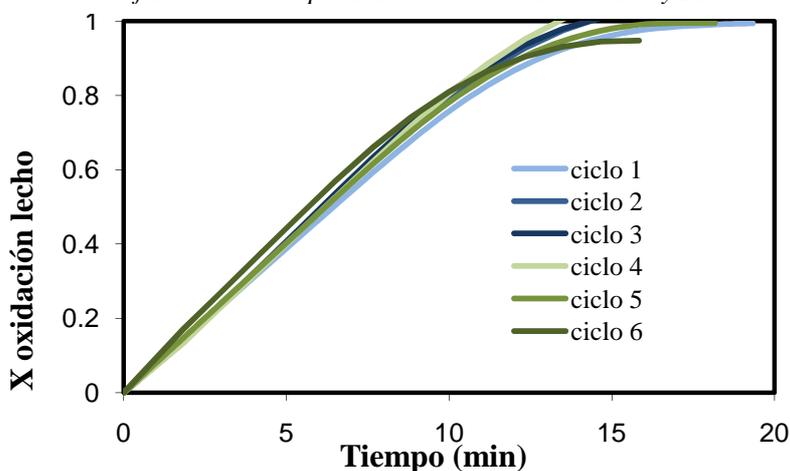


Figura 5.7 Transcurso de la reacción de reducción de la mezcla de Cu-Ni (1% w. Ni). Ensayo con 12% H₂, a 850°C y velocidad espacial



Otro aspecto a resaltar de las Figuras 5.6a, 5.6.b y 5.7 es la velocidad de las reacciones; mientras en la etapa de oxidación el oxígeno empieza a detectarse tras 5 minutos de reacción, en la reducción el hidrógeno lo hace tras pasar más de 15 minutos. No obstante, que la pendiente de la curva de reducción sea semejante a la de oxidación, hace pensar que el problema no se deba a la cinética, sino más bien a problemas en la difusión de gases, bien sea dentro del lecho o bien a la salida del reactor (sistema de condensadores). En la Figura 5.8 se muestra la evolución de la conversión de Cu a CuO con el tiempo. La conversión del sólido está calculada a partir de las ecuaciones 17 y 18, tomando como valores los moles de CuO contenido en un único pellet (dato hallado con la TGA), la cantidad total de sólido en el lecho (tabla 5.4) y la salida de O₂ en cada instante (figura 5.3)

Figura 5.8 Conversión oxidación para el lecho con pellet de Cu, en función del tiempo. Ciclos de oxidación a 800°C y 1500 h⁻¹



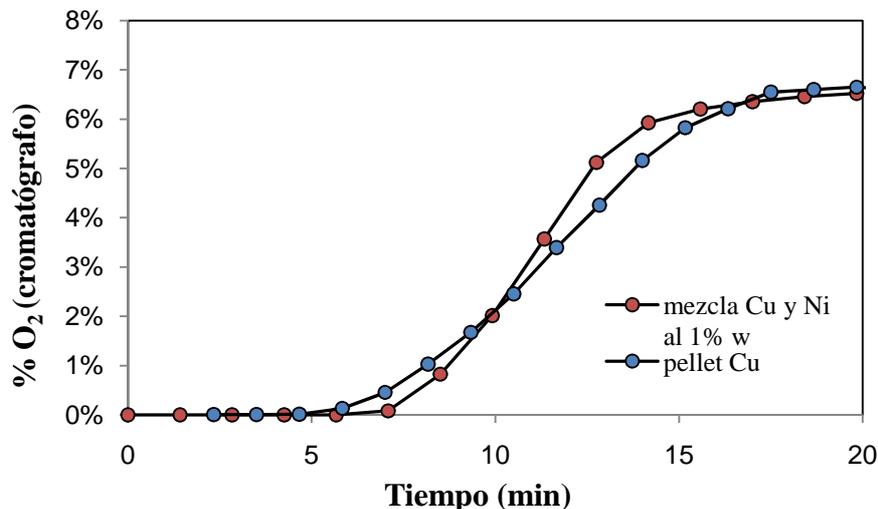
$$F_{O_2}(t) \left[\text{mol/s} \right] = \frac{\%O_{2,IN} - \%O_{2,OUT}}{100} \times Q_{O_2} \left[\text{mol/s} \right] \quad \text{Ec. 17}$$

$$X_{Oxi,sólido} = \frac{2 \times F_{O_2}(t) \times t}{\text{moles CuO total}} \quad \text{Ec. 18}$$

Este tratamiento de los resultados experimentales permite afirmar que las condiciones de operación elegidas favorecen el contacto entre el sólido y el gas, ya que en todos los casos se logra la **conversión completa** del Cobre. Los sólidos se comportan de forma totalmente **reversible** durante los ciclos de oxidación y reducción, lo que valida su uso como transportadores de oxígeno, una vez sean integrados en el proceso global de producción de H₂. Este comportamiento concuerda con el observado para un pellet en la termobalanza (Figuras 4.1 y 4.2, apartado anterior) y es extensible para el lecho compuesto por la mezcla Cu-Ni (1% w. Ni).

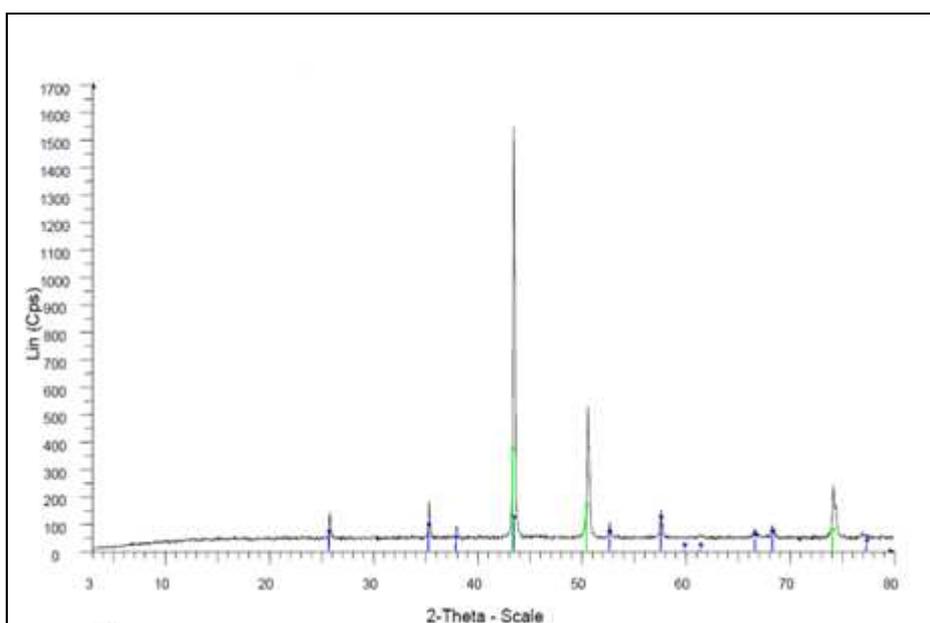
Con el análisis de los resultados de los ensayos del reformado con vapor, ha quedado justificada la necesidad de introducir Ni en los sólidos como catalizador de la reacción. Tras los ciclos de oxidación-reducción en lecho fijo y comparando las curvas de ambos sólidos, es posible determinar la influencia de dicho metal en las reacciones de oxidación y reducción en lecho fijo. El análisis termogravimétrico hecho a esta mezcla Cu-Ni y al catalizador de Cu (ambos en polvo), reveló que el **Ni no influía** en el transcurso de la reacción de oxidación (Anexo 3). La figura 5.9 muestra esta misma idea pero para el lecho compuesto por pellets. Aunque existen diferencias entre ambas curvas, la mera presencia de Ni no es la causante, más bien se debe a la rotura de los pellets dentro del reactor tras varios ciclos.

Figura 5.9 Transcurso de la etapa de oxidación a 800°C y 1500 h-1, para ambos tipos de lecho fijo.



Tras someter a los sólidos a los ensayos explicados, fueron extraídos del reactor para ser convenientemente analizados. Debido a la diferencia de color de ambos tipos de sólidos, fue posible distinguir a simple vista la pérdida de consistencia de los pellets de Ni. Mientras los pellets con alto contenido en Cu permanecieron en su forma inicial, los de Cu-Ni aparecieron despedazados. Durante la elaboración de los pellets ya se observó la dificultad para compactar ambos tipos de sólidos, en especial los de contenido en Ni, pero ha sido tras la experimentación en lecho fijo cuando se ha constatado la necesidad de crear sólidos de *mayor dureza* y *resistencia mecánica* para el proceso. Así pues, los pellets de Cu que sí aguantaron la experimentación, se analizaron mediante difracción de rayos X (XRD) y mediante isothermas de absorción (BET), de los cuales se constató por un lado, que durante los distintos ensayos el Cu del sólido no había interactuado con el soporte formando aluminatos, y por otro, se detectó una disminución en la superficie activa, de 3.316 m²/g a 2.576 m²/g. La figura 5.10 muestra el espectro tras someter la muestra de Cu a rayos X. Además de no contener aluminatos, el gráfico muestra que el Cu presente se encuentra en su forma reducida, lo que ratifica la reversibilidad de los sólidos en los ciclos de oxidación y reducción.

Figura 5.10. Análisis XRD de los sólidos de Cu tras ciclos de oxidación-reducción.
--- Al₂O₃; --- Cu.



A la vista de los resultados, puede concluirse que los pellets de Cu, con o sin contenido en Ni, mantienen sus propiedades químicas tras varios ciclos de oxidación-reducción, lo que les hace aptos para la función de transportadores de oxígeno dentro del proceso global de producción de H₂ con captura in-situ de CO₂. Sin embargo, es necesario mejorar la resistencia y dureza de los sólidos compactados, principalmente los compuestos por Ni, ya que no soportaron los ciclos en lecho fijo.

6. MODELO DEL REACTOR

La creación de un modelo de reactor permite vincular las distintas partes del proyecto y constituye un mecanismo extra de control en los ensayos, ya que es posible determinar si la respuesta del lecho fijo real se aproxima a la ideal. En particular, se modeló las reacciones de oxidación y reducción para un reactor isoterma y se avanzó el correspondiente para un reactor adiabático, usando en ambos casos Visual Basic como lenguaje de programación. En el *Anexo 5* puede verse el código fuente de ambos programas.

El reactor se divide en secciones de tamaño diferencial, cada una de las cuales corresponde a un reactor de mezcla perfecta dentro del cual se aplica el balance de materia. El modelo de tanques en serie es equivalente al de flujo pistón, lo que permite manejar expresiones más sencillas sin alterar el resultado final. Para el caso isoterma, el análisis termogravimétrico proporcionó el modelo cinético de ajuste, y éste a su vez aportó la expresión matemática para la ecuación de velocidad de ambas reacciones, necesaria en la resolución del balance de material al reactor. Es factible usar un modelo de reactor isoterma porque realmente la temperatura del lecho la aporta el horno que rodea al reactor, no la propia reacción. Es cierto que al inicio de la etapa la temperatura asciende, pero tras un corto intervalo de tiempo la temperatura vuelve a su ser y se mantiene estable gracias al controlador del horno.

6.1. Resolución de balances de materia

Como ya se ha demostrado con el análisis termogravimétrico, las reacciones de oxidación y reducción del sólido en forma de pellet, se ajustan al modelo de núcleo decreciente con control de la reacción química. Para partículas cilíndricas, las ecuaciones 6 y 7 mostradas en el apartado 4, son las encargadas de relacionar la conversión del sólido y la concentración del reactante con el tiempo, para dicho modelo. Despejando la conversión del sólido (X_B) en función del tiempo (Ec. 19), y diferenciándola se obtiene la velocidad de desaparición del sólido (Ec 20).

$$X_B = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^2 \quad \text{Ec. 19}$$

$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{2}{\tau} \times \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Ec. 20}$$

Por otro lado, gracias a la definición de conversión de un sólido (Ec. 21) se conoce la velocidad de reacción del mismo. Si se asocia ambas expresiones de velocidad, se obtiene una única relación de parámetros conocidos (Ec 22).

$$X_B = \frac{N_{B,0} - N_B}{N_{B,0}} \rightarrow \frac{dX_B}{dt} = -\frac{1}{N_{B,0}} \times \frac{dN_B}{dt} \quad \text{Ec. 21}$$

$$-\frac{dN_B}{dt} = \frac{2 \times N_B}{\tau} \times \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Ec. 22}$$

Sabiendo la relación estequiométrica en moles ' b ', entre el gas y el sólido para cada reacción ($\text{Cu}/\text{O}_2 = 2/1$ y $\text{CuO}/\text{H}_2 = 1/1$), se puede obtener la expresión de velocidad de desaparición del gas (Ec. 23).

$$\frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = \frac{2 \times N_B}{\tau \times b} \times \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Ec. 23}$$

El balance de materia al gas, dentro del reactor de lecho fijo, para una reacción no catalítica se muestra en ecuación Ec. 24 [18]. Debido a las condiciones propias del ensayo es posible trabajar con una simplificación de ella. En concreto, se asume que la velocidad de los gases es constante a lo largo del lecho y durante todo el ensayo, para ambas reacciones. Esta simplificación se basa en que las corrientes reactantes están muy diluidas en N_2 , especialmente la de oxidación, por lo que la variación del flujo es mínima. Además, en el caso de la reducción, se genera tanto volumen de vapor como el de H_2 que reacciona, lo que otorga peso a la hipótesis planteada. Con el ánimo de validar esta suposición, en el código se emplea la versión simplificada. No obstante, como trabajo futuro se desarrollará el modelo usando la expresión general con el fin de extender el alcance de la simulación.

$$-u \frac{\partial C}{\partial z} = r_B \times \rho_B + \varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Ec. 24}$$

Como ya se ha mencionado, el reactor está dividido en secciones diferenciales, por lo que es necesario discretizar la ecuación para hallar la concentración de reactante en cada momento y en cada sección del reactor. Así pues, el balance de material para el gas reactante a resolver se refleja en las ecuaciones Ec.25-28.

$$\text{Salida} = \text{Entrada} - \text{Destruído} \quad \text{Ec. 25}$$

$$\text{Entrada} = C_{(i-1,j)} \times Q \quad \text{Ec. 26}$$

$$\text{Salida} = C_{(i,j)} \times Q \quad \text{Ec. 27}$$

$$\text{Destruído} = -\frac{dN_A}{dt} = N_B \times \frac{2}{b \times \tau} \times \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Ec. 28}$$

En base al desarrollo expuesto, se obtiene el perfil de concentración del gas reactante, bien para la oxidación (Ec. 29) o bien para la reducción (Ec. 30) y que es la expresión que finalmente se incluye en el código fuente del programa (Figura 6.1).

$$C_{O_2(i,j)} = C_{O_2(i-1,j)} - m_{sec} \times \frac{x_{Cu}}{100} \frac{1}{P_{mCu}} \times (1 - X_{(i,j-1)}) \times \frac{2}{2 \times \tau \times Q} \times \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Ec. 29}$$

$$C_{H_2(i,j)} = C_{H_2(i-1,j)} - m_{sec} \times \frac{x_{CuO}}{100} \frac{1}{P_{mCuO}} \times (1 - X_{(i,j-1)}) \times \frac{2}{1 \times \tau \times Q} \times \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Ec. 30}$$

Figura 6.1. Fragmento del código en Visual Basic para la reacción de oxidación

```

m aaa As Double
r i = 1 To NR
  seccion.Text = ""
  seccion.Text = i
  seccion.Refresh()
  barra.Value = i
  For j = 1 To itmax
    pasos.Text = ""
    pasos.Text = j
    pasos.Refresh()
    'Cálculo de tau

    tau = ros * (xCu / 100) * dp / (2 * kox * C_O2(i - 1, j) * 0.0635)
    X(i, j) = X(i, j - 1) + (1 - (1 - dt / tau) ^ 2)
    aaa = (msec / (2 * 0.0635 * Q)) * (xCu / 100) * (1 - X(i, j - 1)) * (2 / tau) * (1 - dt / tau)
    C_O2(i, j) = C_O2(i - 1, j) - aaa

    If X(i, j) > 1 Then
      X(i, j) = 1
      aaa = (msec / (2 * 0.0635 * Q)) * (xCu / 100) * (1 - X(i, j - 1)) * (2 / tau) * (1 - dt / tau)
      C_O2(i, j) = C_O2(i - 1, j) - aaa
      For jj = j + 1 To itmax
        X(i, jj) = 1
        C_O2(i, jj) = C_O2(i - 1, jj)
      Next
      j = itmax
    End If
  
```

6.2. Parámetros de operación

El algoritmo del reactor isoterma se probó con los parámetros de las tablas 6.1 y 6.2, cuyos valores son producto de todos los análisis y ensayos llevados a cabo durante el transcurso de este proyecto. Los relativos al sólido provienen de la caracterización del mismo, el valor de las constantes cinéticas, son fruto del análisis termogravimétrico del sólido y las condiciones de reacción se ajustan a las empleadas durante la experimentación con el lecho fijo.

Tabla 6.1. Parámetros para el modelo de reacción de oxidación

Composición y caudal del gas de alimentación	Propiedades del sólido			
	Composición		Propiedades físicas	
% O ₂ 6.14	% peso Cu 40	Densidad [kg/m ³]	1667	
% N ₂ 93.86	% peso Al ₂ O ₃ 60	Porosidad sólido	0.6163	
Caudal gas entrada [Nm ³ /h] 0.556		Diámetro partícula [m]	0.002	
Ecuación cinética		Propiedades del reactor		
Factor Pre-Exp (k ₀) [s ⁻¹] 0.58	Longitud [m] 0.14	T inicial [°C]	800	
Ea [J/mol] 12000	Sección [m ²] 0.02113	T gas entrada [°C]	800	
Orden reacción (n) 1	Porosidad 0.356238	Presión [bar]	1	

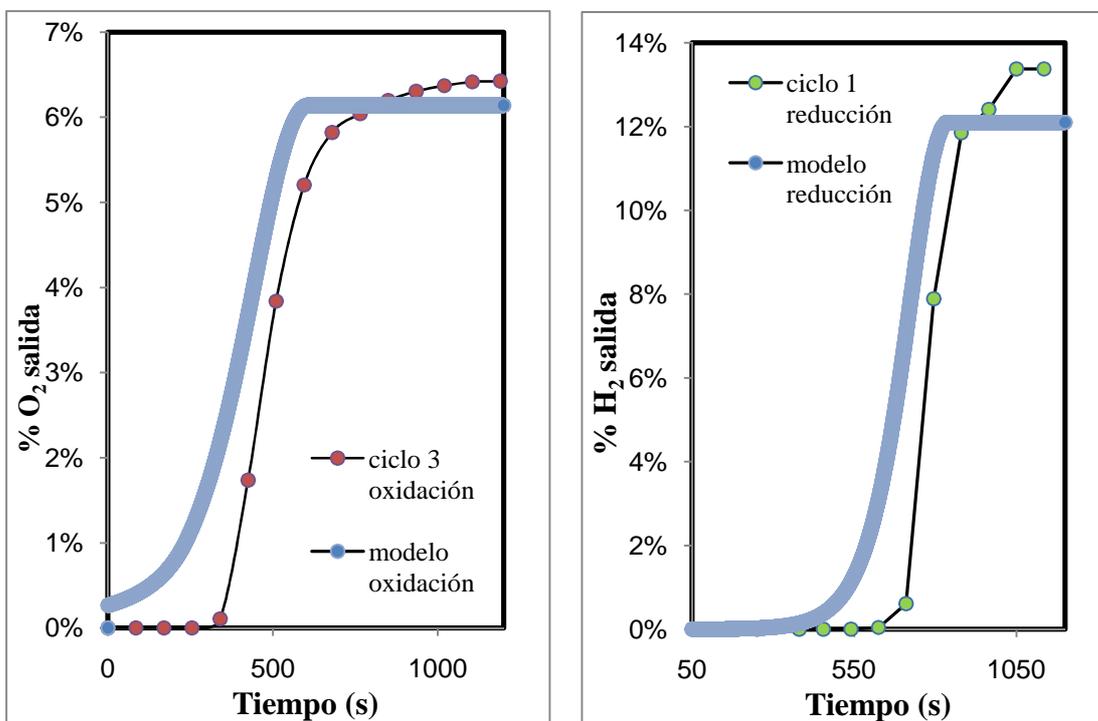
Tabla 6.2. Parámetros para el modelo de reacción de reducción

Composición y caudal del gas de alimentación	Propiedades del sólido			
	Composición		Propiedades físicas	
% H ₂ 12.1	% peso CuO 50	Densidad [kg/m ³]	1667	
% N ₂ 87.9	% peso Al ₂ O ₃ 50	Porosidad sólido	0.6163	
Caudal gas entrada [Nm ³ /h] 0.307		Diámetro partícula [m]	0.002	
Ecuación cinética		Propiedades del reactor		
Factor Pre-Exp (k ₀) [s ⁻¹] 0.7	Longitud [m] 0.14	T inicial [°C]	850	
Ea [J/mol] 6500	Sección [m ²] 0.02113	T gas entrada [°C]	850	
Orden reacción (n) 1	Porosidad 0.356238	Presión [bar]	1	

6.3. Resultados

Las figuras 6.2a y 6.2b muestran el resultado del modelo y de uno de los ensayos en lecho fijo para la reacción de oxidación y la de reducción, respectivamente. A simple vista se aprecian las similitudes entre ambas curvas, lo que viene a corroborar las curvas experimentales de los ciclos oxidación-reducción y el modelo del reactor simplificado. El momento de la salida de los reactantes es el de mayor discrepancia entre curvas para ambos casos y puede deberse a que el flujo de reactante a través del lecho real está más impedido y, en consecuencia, el frente de reacción no avanza tan rápido como debiera. Como ya se ha comentado durante el análisis de los ensayos en la planta, fue difícil mantener las condiciones experimentales pudiendo afectar de igual modo a los parámetros de operación con los que se ha implementado el modelo. En cualquier caso, el modelo de reactor isoterma parece ajustarse bien al comportamiento real del lecho.

Figura 6.2. Comparación entre la lectura del gas a la salida del reactor de lecho fijo experimental y del modelo para **a)** reacción de oxidación y **b)** reacción de reducción con H₂



7. CONCLUSIONES. TRABAJO FUTURO

Este trabajo está cimentado en cuatro bloques bien diferenciados: la síntesis y caracterización de sólidos, el análisis Termogravimétrico, la experimentación en lecho fijo y el modelado del reactor de oxidación y reducción, que unifica todos. Por tanto, para obtener una idea final del Proyecto es importante extraer las conclusiones propias de cada sección. Como ya se comentó al inicio de este trabajo, esta ha sido la primera prueba experimental del proceso de producción de H₂ mediante el reformado de CH₄ con vapor de agua con captura in-situ de CO₂; de modo que, de las conclusiones extraídas de este trabajo parten nuevas líneas de investigación.

Gracias a la caracterización de los sólidos, se ha podido identificar la *temperatura de calcinación* de los sólidos como el parámetro más relevante del proceso de síntesis. Es necesario buscar un consenso entre estabilización del sólidos (altas temperaturas) y actividad (menores temperaturas) para que las propiedades del catalizador no se vean alteradas. Se ha visto que al calcinar a temperatura entorno a 925°C, el Cu y el Ni interaccionan con el soporte formando aluminatos, existe sinterización del metal y disminuye el área específica del catalizador, factores que repercuten negativamente en la actividad final del catalizador. Estos resultados han permitido fijar en 875°C la temperatura de estabilización de los catalizadores para evitar dicha pérdida de actividad, optimizando el proceso para futuras síntesis. Las propiedades observadas en los sólidos tras la síntesis se conservaron tras los ensayos en el lecho fijo, característica que aumenta la confianza en el procedimiento de síntesis.

Tras someter los sólidos sintetizados a ensayos de reformado con vapor en lecho fijo y en distintas condiciones de operación, se ha puesto de manifiesto la necesidad de introducir un segundo metal en los sólidos sintetizados que actúe de catalizador en la reacción de reformado, ya que aquéllos compuestos únicamente por Cu han mostrado muy **baja actividad catalítica** tanto para la reacción de reformado como para la reacción *Shift*, a presión atmosférica y a temperatura entre 600 y 850°C. Sin embargo, la mezcla con un 30 y un 1% de contenido en peso de Cu y Ni respectivamente, ha exhibido un buen comportamiento catalítico principalmente a alta temperatura, para ambas reacciones pero en especial para la reacción *Shift*, alcanzándose valores de conversión de reactante de hasta 65% para el reformado y 78% para la reacción *Shift*.

Mediante los ciclos de oxidación y reducción realizados para ambos tipos de sólido, tanto en la termobalanza como en el lecho fijo, se ha podido constatar la **reproducibilidad** de los ciclos de oxidación-reducción y la **reversibilidad** de ambos sólidos durante el transcurso de dichos ciclos de oxidación-reducción. Además, cabe destacar que en todos los casos se logra la **conversión completa** del sólido lo que, unido a las propiedades mencionadas, capacita a los sólidos como excelentes **transportadores de oxígeno** para el proceso. Ha sido posible ajustar los resultados del análisis termogravimétrico a un modelo cinético, en concreto al modelo de reacción de núcleo decreciente, lo que ha proporcionado las ecuaciones de velocidad de las reacciones de oxidación y reducción del sólido en pellet. No obstante, la comparación cruzada entre los resultados de la TGA para el pellet de Cu, el polvo de Cu y el polvo de la mezcla de Cu y Ni, ha revelado que la velocidad de oxidación es común en todos los casos, es decir, ni la configuración en pellet ni el porcentaje de Ni modifica la oxidación del Cu.

Los resultados obtenidos en las distintas etapas del proyecto han sido validados mediante el modelado de las reacciones de oxidación y reducción de un reactor isoterma. Las curvas experimentales y del modelo se ajustan entre sí para ambas reacciones, aunque es necesario avanzar en la elaboración de un modelo más aproximado a la realidad.

Todos los resultados experimentales expuestos justifican la adición de Ni como catalizador de la reacción de reformado de CH₄ con vapor de agua, pese a que conlleve una disminución del rendimiento energético global del proceso. Sería interesante determinar el porcentaje máximo de Ni que es posible introducir en los catalizadores asumiendo una determinada pérdida energética en el proceso global. En ese caso, sería necesario mejorar la resistencia y dureza de los pellets de Ni, puesto que estos sólidos no han soportado los ensayos en lecho fijo. En cuanto al proceso de formación de pellets, ha resultado ser un cuello de botella dentro del proceso de síntesis así que, en vista de producir futuros catalizadores, sería una de las etapas a optimizar. Otra de las vías a analizar sería la posibilidad de sustituir el Ni por algún otro metal que sí catalizase la reacción de reformado y que no supusiera ese sacrificio energético para el proceso.

En relación al Cu, se ha demostrado su viabilidad como transportador de oxígeno pero no se descarta todavía su uso como catalizador antes de probar otros

métodos de síntesis e incluso catalizadores comerciales utilizados en otros procesos. En cuanto a los sólidos de Cu sintetizados, sería conveniente determinar cómo influye la difusión interna del oxígeno en la velocidad de reacción a través del cálculo del coeficiente difusional, extendiendo así el rango de la ecuación cinética calculada (válida para bajas concentraciones de O₂).

En cuanto a la reacción de reformado en presencia de sorbente, todavía existen muchas líneas de investigación, puesto que las pruebas realizadas en este proyecto no fueron vinculantes. Una de las posibilidades que se baraja es crear pellets con mezcla de sólido catalítico y sorbente conjuntamente y en una determinada proporción, para facilitar la captura del CO₂ y la homogenización del lecho.

Como se ha comentado, con este proyecto se abren multitud de posibilidades a desarrollar, el límite lo pone la imaginación.

8. REFERENCIAS

- [1] K.Damen, M. van Troost, A. Faaij, W. Turkenburg. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2006, 32, 215-246.
- [2] J. C. Abanades, R. Murillo. Method of capturing CO₂ by means of CaO and the exothermic reduction of a solid. Patent Application to the European Patent Office EP09382169, 2009.
- [3] B.Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press. 2005
- [4] T. Rostrup-Nielsen. Manufacture of hydrogen. *Catalysis Today*, 2005, 106, 293-296
- [5] B. Balasubramanian, A. López Ortiz, S. Kaytakoglu, D. P. Harrison. Hydrogen from methane in a single-step process. *Chemical Engineering Science* 1999, 54, 3543-3552.
- [6] A. L. Ortiz, D. P. Harrison. Hydrogen production using sorption-enhanced reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2001, 23, 5102-5109.
- [7] C. C. Dean, J. Blamey, N. H. Florin, M. J. Al-Jeboori, P. S. Fennell. The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production. *Chemical Engineering Research and Design* 2011, 89, 836-855.
- [8] J. C. Abanades, R. Murillo, J. R. Fernández, G. Grasa, I. Martínez. New CO₂ Capture Process for Hydrogen Production Combining Ca and Cu Chemical Loops. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 6901-6904.
- [9] L.F. de Diego, P.Gayán, F. García-Labiano, J. Celaya, A. Abad, J. Adánez. Impregnated CuO/Al₂O₃ Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels* 2005, 19, 1850-1856.
- [10] P.Gayán, C. Dueso, A. Abad, J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano. NiO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods. *Fuel* 2009, 88, 1016-1023.

- [11] C. Dueso, A. Abad, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez, A. Lyngfelt. NiO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods. *Fuel* 2009, 88, 1016-1023.
- [12] F. García-Labiano, L.F. de Diego, J. Adánez, A. Abad, P. Gayán. Reduction and Oxidation Kinetics of a Copper-Based Oxygen Carrier Prepared by Impregnation for Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem.* 2004, 43, 8168-8177
- [13] A. Abad, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez. Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-Based Oxygen Carriers using syngas (CO + H₂O) for Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels*. 2007, 21, 1843-1853.
- [14] Levenspiel. *Ingeniería de las reacciones químicas*. 3^a Ed. Cap 25, 580.
- [15] T. Shishido, M. Yamamoto, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira. Water-gas shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation. *Applied Catalysis A: General* 2006, 303, 62-71
- [16] S. Nishimura, T. Shishido, K. Ebitani, K. Teramura, T. Tanaka. Novel catalytic behavior of Cu/Al₂O₃ catalysts against daily start-up and shut-down (DSS)-like operation in the water gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 387, 185-194.
- [17] J-H. Lin, P. Biswas, V. Guliants, S. Misture. Hydrogen production by water-gas shift reaction over bimetallic Cu-Ni catalysts supported on La-doped mesoporous ceria. *Applied Catalysis A: General* 2010, 387, 87-94.
- [18] J.M. Smith. *Ingeniería de la Cinética Química*. 6^a Edición, Ed. McGraw-Hill, Cap 13-14.
- [19] L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, P. Gayán, A. Abad, B.M. Corbella, J.M. Palacios. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* 2004, 83, 1749-1757.
- [20] J.C. Abanades, D. Álvarez. Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime. *Energy & Fuel* 2003, 17, 308-315.

[21] G. Grasa, J.C. Abanades. CO₂ Capture capacity of CaO in long Series of Carbonation/Calcination cycles. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2006, 45, 8846-51.

[22] J. Mastin, A. Aranda, J. Meyer. New synthesis method for CaO-based synthetic sorbents with enhanced properties for high-temperature CO₂-capture. *Energy Procedia* 2011, 4, 1184-1191.

