



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Combustión de combustibles líquidos con
captura de CO₂ mediante transportadores sólidos
de oxígeno basados en níquel

Autor

Anabel Serrano Oliván

Director/es

Francisco García Labiano
Luis F. de Diego Poza
Javier Ábrego Garrúes (ponente)

Escuela de Ingeniería y Arquitectura, EINA
Curso 2012 - 2013

COMBUSTIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS CON CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO BASADOS EN NÍQUEL

RESUMEN

La combustión con transportadores sólidos de oxígeno o *Chemical Looping Combustion*, CLC, se propone como una de las mejores alternativas para reducir los costes de la captura del CO₂ para plantas de producción de energía y aplicaciones industriales, ya que la captura es inherente al proceso evitando así penalizaciones energéticas que sí existen en otras tecnologías competidoras.

Este trabajo ha centrado su investigación en analizar el comportamiento de dos transportadores de oxígeno basados en Ni para su uso con combustibles líquidos en procesos CLC. Ni₂₁- γ Al IC 1223 y Ni₁₈- α Al IC 1223.

Como transportador de oxígeno se seleccionó el sistema NiO/Al₂O₃, porque por un lado el óxido metálico es uno de los que presenta mayor capacidad de transporte de oxígeno y elevada reactividad y por otro lado, el soporte ha demostrado ser estable térmicamente con todo tipo de combustibles gaseosos.

En primer lugar se estudió en un reactor de lecho fluidizado discontinuo la influencia de las variables de operación más importantes en el proceso CLC usando etanol como combustible líquido modelo. Los resultados obtenidos mostraron que la deposición de carbono es mínima (menor del 1%), para ambos transportadores, trabajando para relaciones molares H₂O/EtOH = 1 y temperaturas de 950 °C tanto a tiempos de reducción de 45 como de 90 segundos. De la distribución de productos obtenida se concluyó que el TO Ni₁₈- α Al IC 1223 es más apropiado para el proceso CLC, combustión de combustibles líquidos, mientras que el TO Ni₂₁- γ Al 1223 es más apropiado para el proceso CLR, reformado de combustibles líquidos.

Posteriormente se desarrolló un diseño para la determinación de los parámetros más importantes del proceso CLC en continuo para combustibles líquidos. Existen ya estudios realizados para usar distintos TOs, basados en Ni, Cu, Fe, etc, en el proceso CLC con combustibles gaseosos. Sin embargo, no existen estudios de diseño para el uso de combustibles líquidos, los cuales pueden presentar diferencias muy importantes respecto a los combustibles gaseosos. Para realizar el diseño se calcularon los balances de materia y energía del proceso y así se consiguió determinar el intervalo de operación en el cual el sistema puede operar con distintos combustibles líquidos (etanol, etilciclohexano y decano). Asimismo se concluyó que el uso de este tipo de combustibles líquidos es factible en procesos CLC en condiciones similares a las existentes para combustibles gaseosos.

Este trabajo ha sido realizado en el grupo de Combustión y Gasificación del Instituto de Carboquímica ICB – CSIC gracias a la financiación recibida por el Ministerio de Economía y Competitividad (Referencia Proyecto: ENE2011-26354).

Índice

1. Introducción	2
1.1. Combustión con transportadores sólidos de oxígeno – CLC	2
1.2. Transportadores sólidos de oxígeno	3
1.2.1. Transportadores sólidos de oxígeno basados en Níquel.....	4
1.3. CLC para combustibles líquidos	4
1.3.1. Estado actual del tema.....	5
1.3.2. Deposición de carbono.....	5
1.3.3. Retos de la tecnología CLC con combustibles líquidos.....	6
1.4. Criterios de diseño del proceso CLC	6
2. Objetivos	8
3. Experimental	10
3.1. Preparación de los transportadores sólidos de oxígeno.....	10
3.1.1. Preparación del soporte.....	10
3.1.2. Impregnación del soporte con NiO	11
3.1.3. Caracterización de los transportadores sólidos de oxígeno frescos	11
3.2. Descripción de la instalación de lecho fluidizado discontinuo	12
3.3. Tratamiento de datos.....	14
3.4. Experimentos realizados	15
3.4.1. Experimentos realizados para el análisis de repetibilidad del sistema.....	15
3.4.2. Experimentos realizados para el estudio de la influencia de las variables de operación más importantes en el proceso CLC en un lecho fluidizado discontinuo	15
4. Resultados obtenidos	19
4.1. Análisis de la repetibilidad del sistema de lecho fluidizado discontinuo	19
4.2. Estudio de la influencia de las variables de operación en el proceso CLC en un lecho fluidizado discontinuo.....	21
4.2.1. Efecto del soporte del transportador de oxígeno	21
4.2.2. Efecto de la relación molar H ₂ O/EtOH	24
4.2.3. Efecto de la temperatura de reacción.....	26
4.2.4. Efecto del tiempo de reducción	27
4.3. Extrapolación de los resultados a una instalación CLC operando en continuo.....	31

4.4. Caracterización de los transportadores de oxígeno después de su uso en el lecho fluidizado	32
4.4.2. Velocidad de atrición.....	33
4.4.3. Aglomeración	34
4.4.4. Caracterización estructural	35
4.5. Modelado del proceso CLC en continuo	39
4.5.1. Balances de materia y energía	39
4.5.2. Balance de materia.....	40
4.5.3. Balance de energía	45
5. Conclusiones	52
5.1. Conclusiones del estudio experimental en lecho fluidizado discontinuo	52
5.2. Conclusiones del modelado del proceso CLC en continuo	53
6. Trabajos futuros	55
7. Bibliografía	57
ANEXO I: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS	60
ANEXO II: ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	63
ANEXO III: REACCIONES IMPLICADAS.....	66

1. Introducción

1. Introducción

Gobiernos de todo el mundo están cada vez más interesados en la captura y almacenamiento de CO_2 como una manera de mitigar el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero. Tal interés está apoyado por un creciente conocimiento científico en el área durante los últimos 30 años [1].

Se espera que la demanda de energía en 2030 aumente hasta en un 60% respecto a la cantidad demandada en 2007, por lo que se hace necesario limitar las emisiones de CO_2 de manera urgente. La reducción en las cantidades de CO_2 que deberían ser capturadas y almacenadas es relativamente grande, pero hoy en día ya existen tecnologías que pueden conseguirlo. El debate se centra en la aplicabilidad de estas tecnologías y su impacto en la economía mundial, los mercados de la energía y el precio de la electricidad.

Hay tres tipos tradicionales de tecnologías para la captura del CO_2 dependiendo de en qué momento se lleve a cabo: postcombustión, pre-combustión y oxicomustión. La viabilidad de estas tecnologías de captura depende fundamentalmente de los costes de la captura, del transporte y del almacenamiento, siendo el factor más crítico y de mayor influencia el coste de la captura.

En este contexto ha crecido el interés en diseñar nuevos sistemas de combustión que produzcan corrientes concentradas de CO_2 a bajo coste. La combustión con transportadores sólidos de oxígeno o *Chemical Looping Combustion*, CLC, se propone como una de las mejores alternativas para reducir los costes de la captura del CO_2 para plantas de producción de energía y aplicaciones industriales, ya que la captura es inherente al proceso evitando así penalizaciones energéticas que sí existen en otras tecnologías competidoras [1]. Es más, en el informe '*Carbon Dioxide Capture and Storage*' publicado por el Panel Intergubernamental para el Cambio Climático, IPCC, en 2005 se identifica a la tecnología CLC como la tecnología más eficiente económicamente para la captura del CO_2 .

1.1. Combustión con transportadores sólidos de oxígeno – CLC

La combustión CLC consiste en una combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno, TOs, basados en óxidos metálicos. Los TOs transfieren el oxígeno desde el aire hasta el combustible evitando el contacto directo entre ellos, dando lugar a unos gases de combustión compuestos principalmente por CO_2 y H_2O . Tras una etapa de condensación del agua, se obtiene una corriente prácticamente pura de CO_2 . De esta manera no son necesarias las etapas de separación de gases de combustión para obtener una corriente concentrada en CO_2 , evitando penalizaciones energéticas. En la figura 1 se muestra un esquema del proceso CLC.

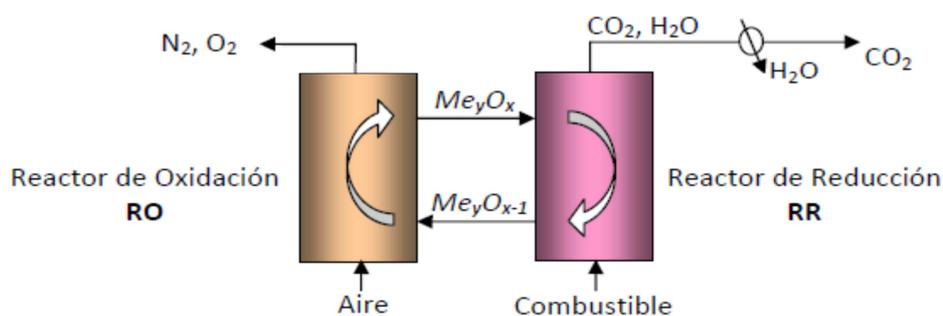
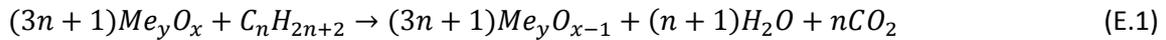
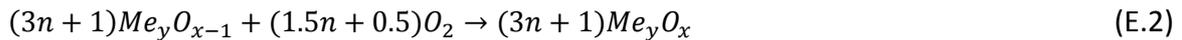


Figura 1 – Esquema del proceso CLC

Los TOs circulan entre el reactor de oxidación y el de reducción de manera continua. En el reactor de oxidación se lleva a cabo la oxidación del transportador mientras que en el de reducción, el transportador se reduce. El combustible reacciona con el TO en el reactor de reducción según la reacción E.1 para dar lugar al metal reducido y a una corriente gaseosa compuesta por CO_2 y H_2O .



Por otro lado, en el reactor de oxidación el TO en su forma reducida es oxidado de nuevo mediante la reacción E.2, y se regenera para comenzar un nuevo ciclo.



En esta etapa de regeneración, el TO toma el oxígeno del aire. Por tanto, como corriente de salida del reactor de oxidación se tiene principalmente nitrógeno.

La reacción neta que se produce corresponde con la reacción de combustión convencional, E.3:



La reacción de oxidación es siempre exotérmica mientras que la reacción de reducción puede ser endotérmica o exotérmica dependiendo del TO y del combustible. Siempre la suma de las entalpías de ambos reactores es equivalente a la entalpía que corresponde a la combustión directa, es decir, que la energía total del sistema es igual a la producida en una combustión convencional. En procesos CLC no existen penalizaciones energéticas debido a que la separación del CO_2 es inherente al proceso. Esto hace que la eficiencia energética de la combustión en CLC sea una de las mayores si se compara con otras tecnologías de captura [3].

1.2. Transportadores sólidos de oxígeno

Los TOs deben cumplir los siguientes requerimientos para el buen funcionamiento del proceso CLC:

- Suficiente capacidad de transporte de oxígeno.
- Capaz de convertir el combustible a CO_2 y H_2O .
- Alta reactividad con el combustible a lo largo de numerosos ciclos de oxidación y reducción.
- Alta resistencia mecánica.
- Resistencia al envenenamiento y a la deposición de carbón.
- Debe poseer buenas propiedades fluidodinámicas.
- Coste razonable.
- Respetuoso con el medio ambiente.

Como óxidos metálicos para los TOs, en la literatura se proponen diferentes posibilidades: CuO , NiO , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 o CaSO_4 [4-7]. Estos óxidos han de combinarse con un compuesto inerte, el cuál actúa como soporte. Este soporte proporciona al TO mayor área superficial y también mayor resistencia mecánica. Los soportes más comunes son: alúmina (Al_2O_3), sepiolita ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_{26}\text{H}_2\text{O}$), óxidos de silicio (SiO_2), óxidos de titanio (TiO_2), óxidos de zirconio (ZrO_2) estabilizados con itrio (Y) o lantano (La), óxidos y aluminatos de magnesio (MgO , MgAl_2O_4), aluminato de níquel (NiAl_2O_4), bentonita, etc.

1.2.1. Transportadores sólidos de oxígeno basados en Níquel

Los TOs basados en níquel han sido hasta el momento los materiales estudiados de manera más extensa. Estos transportadores han demostrado que son altamente reactivos y que tienen un buen comportamiento a altas temperaturas (900 - 1100°C). Cuando se usa metano como combustible, se alcanza conversión completa del metano y pequeñas cantidades de CO e H₂ (< 1%) en los gases de salida del reactor de reducción, debido a sus restricciones termodinámicas. En cuanto a los costes, el níquel es más caro que otros óxidos metálicos que se han propuesto para el proceso CLC pero, dada la alta reactividad de este metal, este problema puede ser solventado mediante la utilización de transportadores con bajos contenidos en níquel. Por otro lado, también se ha de tener en cuenta la toxicidad del níquel, ya que son necesarias ciertas medidas de seguridad a la hora de manipular estos transportadores.

En el Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, se prepararon TOs basados en níquel sobre α -Al₂O₃ por el método de impregnación para comprobar si eran adecuados para el proceso de combustión CLC de gas de síntesis y metano. Se estudiaron, en una planta en continuo de 500 Wt, las principales variables de operación: ratio TO/combustible, inventario de sólidos y temperatura del reactor de reducción [8-9]. Los resultados que se obtuvieron en estos trabajos permitieron determinar las mejores condiciones de operación para obtener una alta eficacia de combustión del metano y del gas de síntesis. También demostraron que los TOs basados en níquel preparados por el método de impregnación son adecuados para la combustión CLC de metano y gas de síntesis operando en continuo.

A la vista de los buenos resultados obtenidos hasta la fecha, se ha seleccionado el sistema NiO/Al₂O₃ como TO para el presente trabajo. Por un lado, el óxido metálico es uno de los más reactivos y, por otro lado, el soporte ha demostrado ser estable térmicamente con todo tipo de combustibles gaseosos. Además, estos TOs no han mostrado problemas de aglomeración y su velocidad de atrición ha sido baja. Sin embargo, deben analizarse minuciosamente las condiciones de operación CLC en las cuáles la deposición de carbono sea minimizada.

1.3. CLC para combustibles líquidos

Hoy en día la mayoría de plantas de producción de energía usan carbón y gas natural como combustibles. Sin embargo, las plantas que usan líquidos como combustibles, como hidrocarburos pesados procedentes de la industria del petróleo, representan una parte significativa del mercado, en torno a un 10-15% de la cuota total mundial [10]. Además, el interés sobre el uso de diferentes tipos de hidrocarburos pesados como combustible o materia prima para distintas aplicaciones industriales se ha incrementado en los últimos años. Este hecho no resulta sorprendente considerando los actuales precios del petróleo y el suministro limitado de éste [11].

La aplicación de la tecnología de combustión en *Chemical Looping* puede proporcionar una oportunidad para procesar este tipo de combustibles con captura inherente de CO₂, consiguiendo así beneficios ambientales significativos o CO₂ que podría ser utilizado en distintas aplicaciones industriales como la extracción mejorada de petróleo [11].

1.3.1. Estado actual del tema

La mayoría de los trabajos de investigación sobre CLC llevados a cabo hasta el día de hoy se han centrado en el uso de combustibles gaseosos [12-13] y sólidos [14-17] como el gas natural o el carbón. Pero, dado el interés creciente por el uso de combustibles líquidos en aplicaciones de *Chemical Looping*, en los últimos años se han publicado varios trabajos.

Pimenidou y cols. han estudiado la producción de gas de síntesis en un reactor de lecho fijo usando aceite usado como combustible y un TO basado en níquel [18].

Cao y cols. han producido gas de síntesis a partir de asfalto para después alimentarlo en un reactor discontinuo de lecho fluidizado con un TO basado en cobre [19].

Hoteit y cols. han investigado sobre el modo de inyección del combustible y el contacto TO – combustible en condiciones de *Chemical Looping* en un reactor discontinuo de lecho fluidizado, con el objetivo final de llevar a cabo la combustión de dodecano, aceite usado e hidrocarburos pesados con un TO basado en níquel [10].

Mendiara y cols. han alimentado una corriente de nitrógeno saturada en tolueno a un reactor discontinuo de lecho fijo con distintos TOs basados en níquel, manganeso e ilmenita para analizar el reformado de alquitranes [20].

Moldenhauer y cols. en colaboración con SAUDI ARAMCO están inmersos en un proyecto cuyo su objetivo último es desarrollar una tecnología capaz de procesar hidrocarburos pesados residuales con captura inherente de CO₂ [11]. En el marco de este proyecto, estos autores han demostrado la viabilidad de la reacción entre un TO basado en níquel y queroseno como combustible en un reactor CLC de 300 Wt con circulación continua de TO [21].

1.3.2. Deposición de carbono

La deposición de carbono sobre los TOs puede tener efectos negativos, tales como desactivación o problemas relacionados con la aglomeración del TO. Comparando aplicaciones CLC para combustibles líquidos y gaseosos, la deposición de carbono, y por tanto los efectos negativos que ésta produce, se espera que sea mayor en aplicaciones CLC para combustibles líquidos, ya que éstos tienen una tendencia mayor a la deposición de carbono.

Los principales mecanismos de formación de carbono son: la descomposición de hidrocarburos, como por ejemplo el metano (R.8), y la desproporción de CO en C y CO₂ mediante la reacción de Boudard (R.18). Normalmente, la deposición de carbono sobre los TOs ocurre de manera más notable al final del periodo de reducción, cuando ya se ha consumido aproximadamente el 80% del oxígeno disponible [22] y las reacciones de combustión se ven menos favorecidas. Por tanto, la deposición de carbono depende del oxígeno disponible en el medio, pero también depende del TO [23] y de las concentraciones de H₂O y CO₂ presentes en el reactor [24-25].

Una vez formado el carbono y depositado sobre el TO, éste puede ser eliminado mediante reacciones de gasificación con H₂O y CO₂ o mediante reacción sólido – sólido entre el carbono y el oxígeno remanente en el TO [26]. Así pues, en el reactor de reducción existe un balance entre la generación de carbono y su eliminación mediante reacciones de gasificación u oxidación. Si estas reacciones son más rápidas que la velocidad de generación de carbono, la deposición de carbono

no se observa [27]. Por tanto, puede considerarse al carbono como un producto intermedio de las reacciones de reformado producidas principalmente en presencia de Ni. Por el contrario, se las reacciones de formación de carbono son mayores que las de eliminación, éste será transportado junto con los sólidos al reactor de oxidación. En este caso, el carbono será quemado con el aire de alimentación generándose CO y/o CO₂ como productos de su combustión que saldrán del reactor de oxidación provocando una disminución en la eficacia de captura de CO₂ en el proceso CLC.

1.3.3. Retos de la tecnología CLC con combustibles líquidos

El uso de la tecnología CLC con combustibles líquidos implica una serie de retos que deben abordarse. Una de las dificultades está asociada a la vaporización e inyección del combustible en el reactor.

En el caso de combustibles con altos puntos de ebullición, como los hidrocarburos pesados, vaporizar el líquido de manera previa a la inyección puede suponer muchas dificultades. Si el combustible no se vaporiza totalmente antes de ser alimentado al reactor, pueden aparecer fenómenos de descomposición térmica y de formación de char.

Por otro lado, conseguir una buena mezcla entre el combustible y el sólido también supone un reto añadido. Una mala fluidización incrementa el riesgo de aglomeración del transportador de oxígeno.

Finalmente, un diseño adecuado de los reactores y la optimización de las condiciones de operación del proceso son necesarios para obtener elevados rendimientos energéticos y es en este punto donde se centra principalmente este trabajo.

1.4. Criterios de diseño del proceso CLC

El caudal de circulación de TO, y por tanto el diseño del proceso CLC, depende fuertemente de las características del TO empleado (tipo y contenido de óxido metálico, reactividad, etc...) y del combustible, ya que las necesidades energéticas en el reactor de reducción son función de ambos.

Existen ya estudios realizados para usar distintos TOs, basados en Ni, Cu, Fe, etc, en el proceso CLC con combustibles gaseosos [2]. Sin embargo, no existen estudios de diseño para el uso de combustibles líquidos, los cuales pueden presentar diferencias muy importantes respecto a los combustibles gaseosos. Para realizar un diseño, el primer paso es el cálculo de los balances de materia y energía para determinar las condiciones de operación donde estos sistemas pueden operar con combustibles líquidos. Este es uno de los aspectos en los que se centra este trabajo y se comenta en el apartado 4.5.

2. Objetivos

2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es analizar el comportamiento de dos transportadores de oxígeno basados en Ni para su uso con combustibles líquidos en procesos CLC.

Para cumplir este objetivo se proponen los siguientes objetivos parciales:

- Estudio en un reactor de lecho fluidizado discontinuo la influencia de las variables de operación más importantes en el proceso CLC usando etanol como combustible: temperatura del reactor, relación molar agua:etanol, tiempo de reducción y soporte del TO, para determinar las condiciones de operación en las que la deposición de carbono sea mínima y la distribución de productos obtenida sea la más adecuada. Estas condiciones serán evaluadas en trabajos futuros en una planta en continuo.
- Determinación de los parámetros más importantes de diseño del proceso CLC en continuo para combustibles líquidos. Para ello, se realizarán los balances de materia y energía necesarios para obtener la ventana de condiciones de operación que permita operar el sistema para distintos combustibles líquidos (etanol, etilciclohexano y decano).

3. Experimental

3. Experimental

3.1. Preparación de los transportadores sólidos de oxígeno

En este trabajo se han seleccionado dos TOs basados en NiO soportados sobre alumina. Debido al elevado precio del níquel resulta conveniente reducir en lo posible el contenido del óxido metálico. Por ello, se ha usado el método de impregnación tanto a temperatura ambiente como en caliente para la preparación de los TOs, ya que mediante este método se pueden preparar TOs con contenidos de NiO que pueden variar en el rango 5 - 45%.

Por otro lado, se ha seleccionado la alumina como soporte debido a sus buenas propiedades de fluidización y a su gran estabilidad térmica.

3.1.1. Preparación del soporte

Como material para el soporte se ha seleccionado γ -Al₂O₃ comercial (Puralox Nwa-155, Sasol Germany GMBH), con este soporte se ha preparado uno de los TOs. Sin embargo, ha de tenerse en cuenta que el NiO y la alumina, mediante una reacción sólido – sólido, forman la espinela NiAl₂O₄ [28], la cual tiene una baja reactividad para procesos CLC [29].

La formación de la espinela depende fuertemente de la naturaleza cristalina del soporte. El uso de γ -Al₂O₃ deriva en una formación importante de NiAl₂O₄. Para tratar de minimizar la interacción entre el NiO y la alumina, se pueden llevar a cabo modificaciones en el soporte por medio de un tratamiento térmico. Cuando la γ -Al₂O₃ se trata térmicamente a 1423 K se produce un cambio de fase desde γ -Al₂O₃ hasta α -Al₂O₃, la cual presenta una interacción con el soporte mucho menor. Además, los TOs basados en níquel preparados por el método de impregnación sobre α -Al₂O₃ han demostrado tener alta reactividad, baja velocidad de atrición y ningún signo de aglomeración durante la operación en lechos fluidizados [30]. Por ello, el segundo soporte utilizado ha sido la α -Al₂O₃.

El tratamiento térmico de la γ -Al₂O₃ se llevó a cabo de la siguiente manera:

La alumina comercial se calcinó a 1423 K durante 2 horas para producir el cambio de fase desde γ -Al₂O₃ hasta α -Al₂O₃. Este cambio de fase fue corroborado mediante análisis XRD y produjo además un aumento de densidad de las partículas de 0.7 g cm³ y una disminución del área BET de la alumina desde 151 m²g⁻¹ para la γ -Al₂O₃ hasta 7 m²g⁻¹ para la α -Al₂O₃. Esta reducción del área superficial disminuye la reactividad de la alumina y en consecuencia también minimiza la formación de la espinela NiAl₂O₄ por reacción en fase sólida entre Al₂O₃ y NiO. A pesar de la disminución del área superficial del soporte, la α -Al₂O₃ sigue manteniendo una porosidad elevada y suficiente para ser impregnada y conseguir el contenido en NiO deseado.

Las principales propiedades físicas de los soportes, tanto comerciales como preparados, se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Características de los soportes comerciales y preparados para la preparación de los TOs

Soporte	dp (μ m)	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (%)
γ -Al ₂ O ₃	100-300	1.3	55.4
α -Al ₂ O ₃	100-300	2.0	47.3

3.1.2. Impregnación del soporte con NiO

Para la preparación del TO sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se usó el método de impregnación con humedad incipiente a temperatura ambiente. Este método consiste en añadir al soporte un volumen de una disolución saturada 4.2M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ igual al volumen total de los poros de las partículas del soporte. Esta disolución que actúa como precursor del óxido metálico, se añade lentamente al sólido con agitación continua a temperatura ambiente.

Después de la impregnación, las partículas se calcinan a 823 K para descomponer los nitratos que contenía la disolución y generar así el óxido metálico. La carga de fase activa se obtiene mediante etapas consecutivas de impregnación-calcinación. En este trabajo se realizaron 2 etapas de impregnación. Finalmente, el transportador se calcina a 1223 K durante una hora

La principal desventaja del método de impregnación con humedad incipiente a temperatura ambiente es la cantidad limitada de fase activa que se puede añadir en cada etapa de impregnación, que viene limitada por la solubilidad del nitrato.

Para la preparación del segundo TO sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se usó el método de impregnación en caliente, puesto que este segundo soporte tiene una menor porosidad. Este método es una variación del método tradicional de impregnación, el cual permite añadir al soporte mayor cantidad de fase activa en cada etapa de impregnación [31]. En este método, el soporte y la disolución han de mantenerse a una temperatura de 353 K y 343 K respectivamente. De esta manera, la solubilidad del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ aumenta y en consecuencia la cantidad de níquel que se deposita sobre el soporte es mayor en comparación con el mismo proceso realizado a temperatura ambiente.

Al igual que el método anterior, después de la impregnación las partículas se calcinan a 823 K para descomponer los nitratos que contiene la disolución y generar así el óxido metálico. La carga de fase activa se obtuvo mediante dos etapas consecutivas de impregnación-calcinación. Finalmente, el transportador se calcina a 1223 K durante una hora

3.1.3. Caracterización de los transportadores sólidos de oxígeno frescos

Las propiedades físico-químicas, la velocidad de atrición o la posible aglomeración de las partículas deben ser consideradas para evaluar el comportamiento de los TOs en el proceso CLC.

Los dos TOs preparados, uno sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y otro sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se han analizado física y químicamente, tanto frescos como usados después de la operación mediante las técnicas descritas en el Anexo I. También, se ha determinado la velocidad de atrición y se ha estudiado si existían indicios de aglomeración en las partículas.

La tabla 2 muestra las propiedades físico - químicas de los dos TOs preparados frescos (superficie específica, porosidad, densidad, resistencia a la rotura y fases cristalinas). Las muestras se han nombrado con el símbolo químico del metal que conforma la fase activa seguido por su contenido en peso de NiO, el soporte utilizado y finalmente el último número corresponde a la temperatura de calcinación del TO después de la impregnación. El símbolo IC indica impregnación en caliente.

Tabla 2

Propiedades físicas y composición de los transportadores preparados frescos

Muestra	Soporte	Área BET (m ² /g)	Porosidad (%)	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a la rotura (N)	Fases cristalinas XRD
Ni21-γAl 1223	γ-Al ₂ O ₃	83.4	50.7	2.0	2.6	γ-Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄
Ni18-αAl IC 1223	α-Al ₂ O ₃	7	42.5	2.5	4.1	α-Al ₂ O ₃ , NiO, NiAl ₂ O ₄

La superficie específica del TO preparado sobre α-Al₂O₃ es menor que la del TO preparado sobre γ-Al₂O₃ debido a que el soporte en fase α-Al₂O₃ tiene una menor área superficial.

Los valores de porosidad de los TOs coinciden con lo esperado, ya que presentan unos valores similares a los valores de porosidad de los soportes mostrados en la tabla 1.

La densidad del TO preparado sobre γ-Al₂O₃ es menor que la densidad del TO preparado sobre α-Al₂O₃, ya que la densidad del soporte tratado térmicamente ha sufrido procesos de sinterización durante la calcinación a 1423 K.

Ambos TOs presentan valores de resistencia a la rotura adecuados para el proceso CLC, ya que aunque no existe una relación clara entre la vida media de las partículas y su resistencia mecánica, se ha comprobado que las partículas con una resistencia mecánica superior a 1 N son adecuadas para ser utilizadas de manera eficiente en el proceso CLC [32].

Los patrones de difracción XRD obtenidos para ambos TOs ponen de manifiesto la formación de la espinela NiAl₂O₄. Sin embargo, el TO preparado sobre α-Al₂O₃ contiene NiO libre, indicando este hecho que la desactivación térmica del soporte cumple el objetivo de reducir la interacción entre Al₂O₃ y NiO.

3.2. Descripción de la instalación de lecho fluidizado discontinuo

Los experimentos para analizar la influencia de las principales variables de operación en el proceso CLC usando etanol como combustible, se llevaron a cabo en un reactor de lecho fluidizado discontinuo. Las figuras 1 y 2 muestran un esquema y una fotografía, respectivamente, de la instalación experimental que se ha usado en este trabajo.

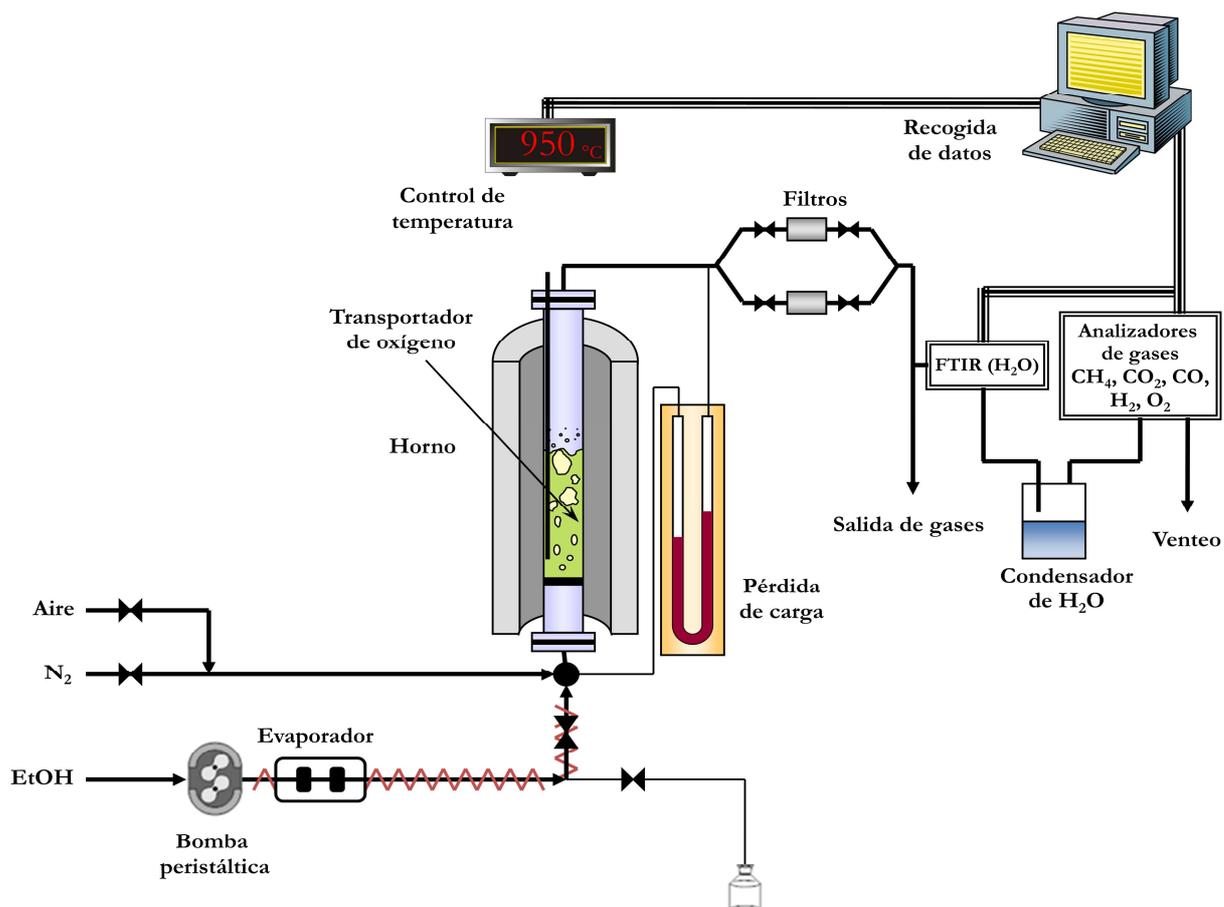


Figura 1 – Esquema del reactor de lecho fluidizado discontinuo y del sistema de alimentación de líquidos



Figura 2 – Imagen del reactor de lecho fluidizado discontinuo

La instalación consta principalmente de un sistema de alimentación del combustible líquido, un sistema de alimentación de gases, un reactor de lecho fluidizado, dos filtros en caliente para recoger los sólidos finos elutriados y un sistema de análisis de gases.

El sistema de alimentación de gases está formado por distintos medidores/controladores de flujo másico. El sistema de alimentación de combustibles líquidos para evaporar el combustible líquido e introducirlo junto con nitrógeno, que actúa como gas portador, en la base del reactor en fase gas. Consta de una bomba peristáltica que proporciona un caudal estable de la mezcla combustible líquida y un evaporador que suministra el calor necesario para evaporar el combustible. Tras la evaporación, las líneas de alimentación de los gases al reactor están calefactadas para evitar la posterior condensación.

El reactor de lecho fluidizado tiene un diámetro interno de 5.4 cm y 80 cm de altura y éste está situado en el interior de un horno eléctrico. La placa distribuidora se encuentra a una altura de 30 cm, dejando así una zona inferior para el precalentamiento de los gases que se alimentan al reactor. La pérdida de carga del lecho se mide con un manómetro de agua.

Los dos filtros colocados a la salida del reactor permiten recoger los sólidos elutriados desde el lecho durante los sucesivos ciclos de oxidación – reducción. A partir de la masa de sólidos recogida se puede calcular la velocidad de atrición del TO, este parámetro resulta fundamental para determinar la vida útil y el coste de un TO.

El sistema de análisis de gases mide en continuo la composición del gas de salida del reactor. En primer lugar, se analiza el contenido en H₂O en un analizador FTIR *Gasmet CX-4000*. Después, tras la condensación del agua, se miden las concentraciones de CO, CO₂ y CH₄ en un analizador infrarrojo no dispersivo *Maihak S710/UNOR*, la concentración de H₂ en un analizador con un detector de conductividad térmica *TCD Maihak S710/THERMOR* y la concentración de O₂ en un analizador con detector paramagnético *Siemens Oxymat 5E*.

3.3. Tratamiento de datos

Las concentraciones de los gases a la salida del reactor de lecho fluidizado discontinuo se analizan y recogen de manera continua. Por tanto, es posible calcular la conversión del TO en función del tiempo aplicando los siguientes balances de materia:

- **Reducción:**

$$X_{S,red} = \int_{t_0}^{t_{red}} \frac{Q_s}{n_o P_{total}} \left(2P_{CO_2,s} + P_{CO,s} + P_{H_2O,s} - \frac{Q_e}{Q_s} P_{H_2O,e} - \frac{Q_e}{Q_s} P_{C_2H_5OH,e} \right) dt \quad (E.4)$$

$$Q_s = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{P_{N_2,s}} \right) = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{1 - P_{CH_4,s} - P_{CO_2,s} - P_{CO,s} - P_{H_2,s} - P_{H_2O,s}} \right) \quad (E.5)$$

- **Oxidación:**

$$X_{S,oxid} = \int_{t_0}^{t_{oxid}} \frac{2 Q_s}{n_o P_{total}} \left(\frac{Q_e}{Q_s} P_{O_2,e} - P_{O_2,s} - \frac{1}{2} P_{CO,s} - P_{CO_2,s} \right) dt \quad (E.6)$$

$$Q_s = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{P_{N_2,s}} \right) = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{1 - P_{CO_2,s} - P_{CO,s} - P_{O_2,s}} \right) \quad (E.7)$$

El término X_S es la conversión del TO, t es el tiempo de reacción, Q_e y Q_s son los flujos molares de gas a la entrada y salida del reactor respectivamente, n_o son los moles de oxígeno que posee el TO en su estado completamente oxidado, P_{total} es la presión total y $P_{i,e}$ y $P_{i,s}$ son las presiones parciales del gas i a la entrada y salida del reactor respectivamente.

La deposición de carbono se ha evaluado como el porcentaje de moles de CO y CO₂ formados durante el periodo de oxidación respecto a los moles de carbono totales alimentados de combustible, según la ecuación E.8. Estos productos aparecen, durante el periodo de oxidación, por la reacción del oxígeno del aire con el carbono formado durante el periodo de reducción procedente de la descomposición del etanol.

$$\%C = \frac{\int_{t_o}^{t_{carb}} \frac{Q_s}{P_{total}} (P_{CO_2,s} + P_{CO,s})}{\int_{t_o}^{t_{red}} \frac{2Q_e}{P_{total}} (P_{C_2H_5OH,e})} dt \quad (E.8)$$

Para todos los experimentos llevados a cabo, y mostrados en la tabla 4, se han realizado los balances másicos, tanto para el carbono como para el hidrógeno, obteniéndose desviaciones en todos los casos menores al $\pm 10\%$.

3.4. Experimentos realizados

Se han llevado a cabo 42 experimentos diferentes, los cuales se muestran en la tabla 4, con el objetivo de estudiar la influencia de las variables de operación más importantes en el proceso CLC en un lecho fluidizado discontinuo. Todas las condiciones experimentales se han probado en el reactor de lecho fluidizado como mínimo durante 3 ciclos completos de reducción – oxidación. Además, se ha llevado a cabo un análisis de la repetibilidad del sistema.

3.4.1. Experimentos realizados para el análisis de repetibilidad del sistema

Se han llevado a cabo 3 replicas de un mismo experimento con el objetivo de comprobar la repetibilidad en la respuesta del sistema. Las condiciones de trabajo se resumen en la tabla 3.

Tabla 3

Condiciones de trabajo del experimento utilizado para analizar la repetibilidad del sistema

	TO	Temperatura (°C)	H ₂ O/EtOH, (relación molar)	Tiempo reducción (segundos)
Experimento repetibilidad	Ni18-αAl IC 1223	850	0.5	90

Se seleccionaron estas variables de operación por corresponder con valores medios de las variables de operación con las que se trabajará en experimentos posteriores.

3.4.2. Experimentos realizados para el estudio de la influencia de las variables de operación más importantes en el proceso CLC en un lecho fluidizado discontinuo

Con ambos TOs se han utilizado cargas de 300 g con un tamaño de partícula de 100 - 300 μm. La velocidad superficial del gas alimentado se ha fijado en 0.1 m/s durante el ciclo completo de reducción – purga - oxidación con el fin de asegurar una buena fluidización (aproximadamente 3 veces la velocidad de mínima fluidización). Durante el periodo de reducción, la composición en volumen del gas alimentado ha sido de 85 % de N₂ y 15 % de C₂H₅OH + H₂O, mientras que durante la oxidación, se ha utilizado aire. El tiempo de oxidación seleccionado ha sido de 15 minutos, ya que este tiempo asegura la completa re-oxidación del TO. Para evitar la mezcla de combustible y aire, se ha introducido una purga de N₂ durante 5 minutos después de cada periodo de oxidación – reducción - oxidación.

Durante el periodo de reducción, como se muestra en la tabla 4, las variables de tiempo de reducción, temperatura de reacción y relación molar $H_2O/EtOH$ se han variado con el objetivo de analizar su influencia en el proceso CLC. El tiempo de reducción se ha variado entre 10 y 90 s, la temperatura entre 750 y 950 °C y la relación molar $H_2O/EtOH$ entre 0 y 1.

Tabla 4

Experimentos realizados en el estudio en el reactor de lecho fluidizado discontinuo

Transportador de oxígeno	Temperatura (°C)	Tiempo reducción (segundos)	H ₂ O/EtOH (relación molar)
Ni21-γAl 1223	800	45	0
	800	90	0
	850	45	0
	850	90	0
	950	45	0
	950	90	0
	800	45	0.5
	800	90	0.5
	850	10	0.5
	850	20	0.5
	850	30	0.5
	850	45	0.5
	850	90	0.5
	950	45	0.5
	950	90	0.5
	800	45	1
	800	90	1
	850	45	1
	850	90	1
	950	45	1
	950	90	1
Ni18-αAl IC 1223	750	45	0
	750	90	0
	850	45	0
	850	90	0
	950	45	0
	950	90	0
	750	45	0.5
	750	90	0.5
	850	10	0.5
	850	20	0.5
	850	30	0.5
	850	45	0.5
	850	90	0.5
	950	45	0.5
	950	90	0.5
	750	45	1
	750	90	1
	850	45	1
	850	90	1
	950	45	1
	950	90	1

4. Resultados obtenidos

4. Resultados obtenidos

4.1. Análisis de la repetibilidad del sistema de lecho fluidizado discontinuo

En este apartado se analiza la repetibilidad de los resultados obtenidos a partir de 3 réplicas de un experimento llevado a cabo en las condiciones descritas en la tabla 3.

Como ejemplo, la figura 3 muestra la distribución de productos generada durante una de las réplicas en un ciclo completo de reducción – oxidación.

Analizando los resultados obtenidos, se ha comprobado que la conversión del combustible fue completa ya que los balances másicos de carbono e hidrógeno se cumplían. Por tanto, se ha logrado convertir la totalidad del combustible alimentado.

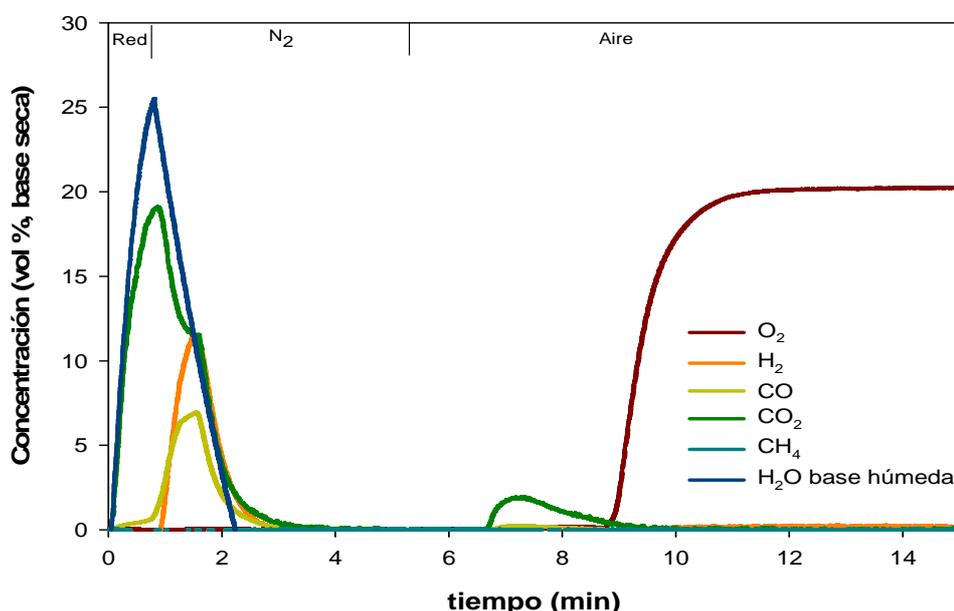


Fig. 3 Distribución de producto durante un ciclo de reducción – oxidación en el reactor de lecho fluidizado discontinuo durante los experimentos de alimentación. Ni18- α Al IC 1223, T = 850 °C, H₂O/EtOH = 0.5, t_{red} = 90s.

A continuación se detallan los cálculos llevados a cabo para determinar la repetibilidad del sistema a partir de los datos experimentales obtenidos.

Se entiende por precisión según la norma *ISO 5725-1. "Accuracy trueness and precision of measurement methods and results – Part. 1: General principles and definitions", 3.12: (1994)*, el grado de concordancia entre resultados de mediciones independientes obtenidas bajo condiciones establecidas. La medida de precisión que se cuantifica depende fuertemente de las condiciones de su cuantificación, así pues, la repetibilidad es un conjunto particular de estas condiciones. En este contexto, se entiende por repetibilidad del sistema la precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método, con el mismo operador, utilizando el mismo instrumento de medida y durante un corto intervalo de tiempo

La medida de la precisión suele expresarse generalmente en términos de imprecisión y se calcula como la desviación estándar relativa de los resultados de las mediciones. Una mayor precisión de los resultados se refleja por una menor desviación estándar relativa.

Para el tratamiento matemático de los resultados obtenidos, se ha de considerar el valor medio de las medidas x :

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} \quad (\text{E.9})$$

Donde n es el número total de medidas y x_i el valor de cada una de ellas. Para definir s , la desviación estándar de las medidas, se aplica:

$$s = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)} \quad (\text{E.10})$$

Y finalmente se define la desviación estándar relativa RSD, como:

$$\text{RSD} = \frac{100*s}{\bar{x}} \quad (\text{E.11})$$

Cuando la RSD es menor de un 10% puede considerarse que la repetibilidad del sistema es elevada de acuerdo con Morante S., Sierra I., del Hierro I., *Desarrollo de métodos analíticos para la separación quiral y su aplicación al estudio de procesos de síntesis asimétrica*, Universidad Rey Juan Carlos, 2007.

La figura 4 muestra el perfil de concentración de CO_2 en función del tiempo durante el periodo de reducción para cada una de las 3 réplicas llevadas a cabo. Se observa que entre los distintos perfiles de CO_2 no existen diferencias significativas. El valor de RSD es de 9.66% lo que implica que existe una importante proximidad de concordancia entre los resultados obtenidos y en última instancia una buena repetibilidad del sistema de alimentación.

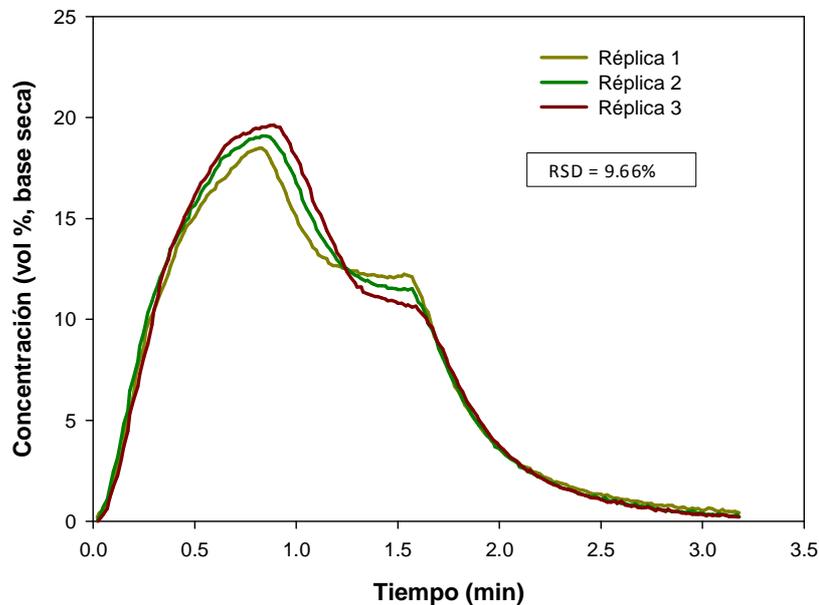


Fig. 4 Perfiles de concentración de CO_2 medidos en el reactor de lecho fluidizado discontinuo durante 3 réplicas de un mismo experimento.

4.2. Estudio de la influencia de las variables de operación en el proceso CLC en un lecho fluidizado discontinuo

El presente estudio ha permitido analizar la influencia de las variables de operación más importantes en el proceso CLC: soporte del TO, relación molar agua:etanol, tiempo de reducción y temperatura de reacción, tanto sobre la distribución de productos como sobre la tendencia a la deposición de carbono. La experimentación se ha llevado a cabo en el reactor de lecho fluidizado discontinuo, sometiendo al TO a sucesivos ciclos de reducción y oxidación.

Los resultados que se han obtenido en este estudio, en cuanto a la tendencia a la deposición de carbono y a la evolución de distribución de productos en función de la conversión del TO, a partir de este estudio son el paso previo a la operación de un proceso CLC en continuo, ya que las condiciones a las cuáles el TO está sometido en un proceso CLC en continuo son similares a las condiciones que se dan en la presente experimentación en un lecho fluidizado discontinuo.

4.2.1. Efecto del soporte del transportador de oxígeno

Una de las variables analizadas ha sido el efecto del soporte del TO. Para ello, como se ha comentado anteriormente, se prepararon dos TOs diferentes sobre distintos soportes: Ni21- γ Al 1223 soportado sobre γ -Al₂O₃ y Ni18- α Al IC 1223 soportado sobre α -Al₂O₃, obtenida por calcinación de γ -Al₂O₃ a 1423 K durante 2 horas.

Las figuras 5 y 6 muestran la distribución de productos gaseosos obtenida con cada TO para un ciclo completo de reducción-oxidación a una temperatura de 850 °C, una relación molar H₂O/EtOH = 0 y un tiempo de reducción de 45 segundos.

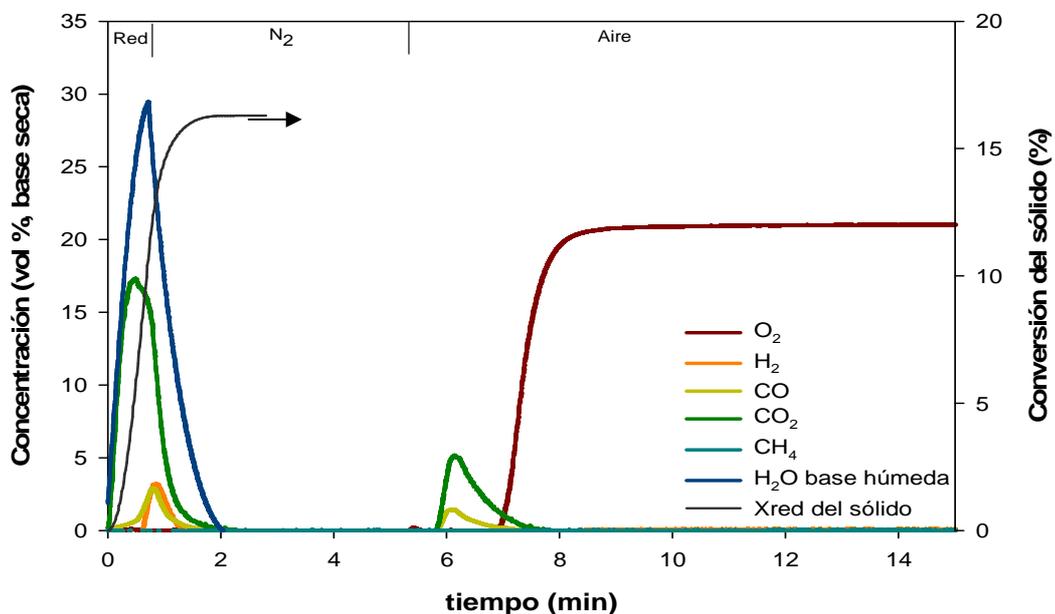


Fig. 5 Distribución de productos en fase gas durante un ciclo redox. Ni18- α Al IC 1223, T = 850 °C, H₂O/EtOH = 0, t_{red} = 45s.

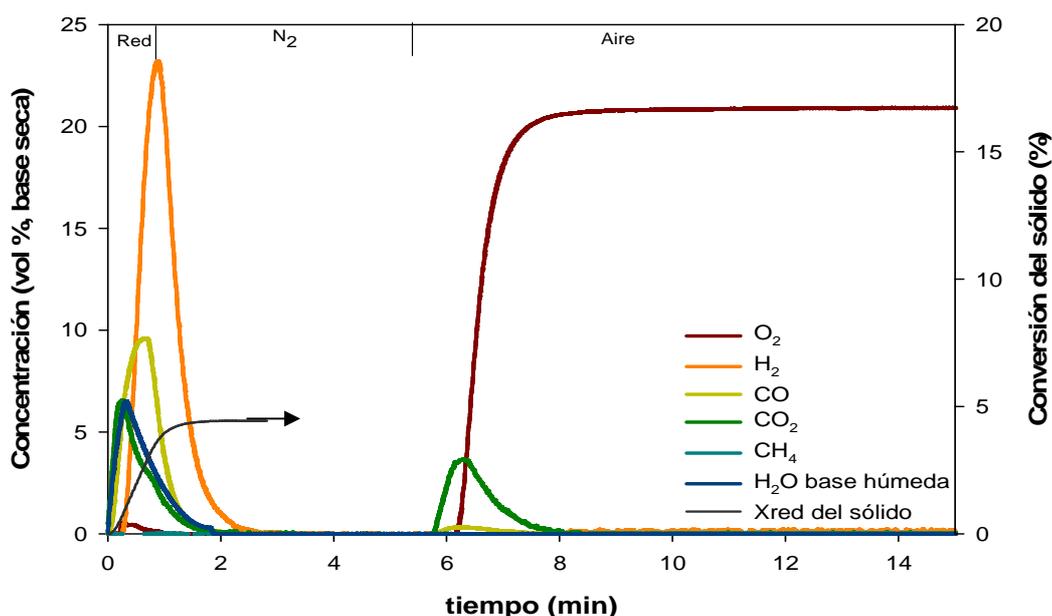


Fig. 6 Distribución de productos en fase gas durante un ciclo redox. Ni21- γ Al 1223, T = 850 °C, H₂O/EtOH = 0, t_{red} = 45s.

Analizando ambas distribuciones de productos se observan diferencias notables. El TO preparado sobre γ -Al₂O₃ forma como productos una mezcla de CO, H₂, CO₂ y H₂O inmediatamente después de la alimentación del etanol al reactor. Tras los primeros segundos del periodo de reducción, la distribución de productos cambia y los gases predominantes son el CO y el H₂ durante la mayor parte del tiempo de reducción. Este hecho permite afirmar que las reacciones de reducción con el TO Ni21- γ Al 1223 son mayoritariamente selectivas hacia la formación de CO e H₂.

Por otro lado, cuando se trabaja con el TO preparado sobre α -Al₂O₃, se obtiene una mezcla de CO₂ y H₂O inmediatamente después de la alimentación del etanol al reactor. Esta mezcla es el producto predominante durante todo el periodo de reducción, por lo que se puede afirmar que en este caso las reacciones de reducción son principalmente selectivas hacia la formación de CO₂ y H₂O.

Para ambos TOs, la conversión del combustible es completa, ya que el balance másico de carbono muestra que todo el carbono alimentado con el etanol se ha convertido en CO y CO₂. Por tanto, se puede concluir que la totalidad del etanol alimentado reacciona, bien por reacción con el TO o bien por reacciones de descomposición térmica no deseadas que dan lugar a la formación de carbono sólido, el cual se quema durante el periodo de oxidación.

Cuando se trabaja con el TO preparado sobre γ -Al₂O₃ éste reacciona poco, la conversión de reducción del NiO del TO es de aproximadamente 3 veces menos que la conversión del NiO del TO preparado sobre α -Al₂O₃. Este hecho se debe a que en el TO preparado sobre γ -Al₂O₃ el NiO está en forma de espinela, NiAl₂O₄, y ésta es mucho menos reactiva que el NiO libre.

Esta tendencia se repite para todas las condiciones experimentales expuestas en la tabla 4. Por tanto, se puede concluir que la selectividad de las reacciones de reducción depende fuertemente del soporte utilizado en la preparación del TO. Resultados similares, trabajando con metano como combustible, han sido obtenidos por Gayán y cols. [33], quienes comprobaron que la

selectividad de la combustión de metano dependía fuertemente del soporte del TO, siendo los métodos de preparación y/o el contenido en NiO factores de menor influencia.

Esta diferencia en los valores de conversión de los TOs durante el periodo de reducción implica que para obtener la misma composición de productos en un proceso CLC en continuo, será necesario un mayor caudal de circulación de sólidos para el TO preparado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que para el preparado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En cuanto a la deposición de carbono, en las figuras 5 y 6 se observa que con ambos TOs durante el periodo de oxidación se forma CO y CO_2 por la combustión del C generado durante el periodo de reducción, debido probablemente a reacciones de descomposición del etanol. Cuantitativamente y aplicando la ecuación E.8, la deposición de carbono es de 18.2% para el Ni18- αAl IC 1223 y de 15.9% para el Ni21- γAl 1223.

Para tener una visión más general, en la figura 7 se han representado los valores de % de carbono depositado en función de la temperatura de reacción para los experimentos llevados a cabo con un tiempo de reducción de 45 segundos, recogidos en la tabla 4. Tal y como se observa en la figura 7, no existen diferencias significativas entre los valores de % de carbono depositado para una misma relación molar, temperatura y tipo de soporte. Por tanto, se puede afirmar que no existe dependencia entre el soporte utilizado en la preparación del TO y la cantidad de carbono depositada para una misma relación molar y temperatura.

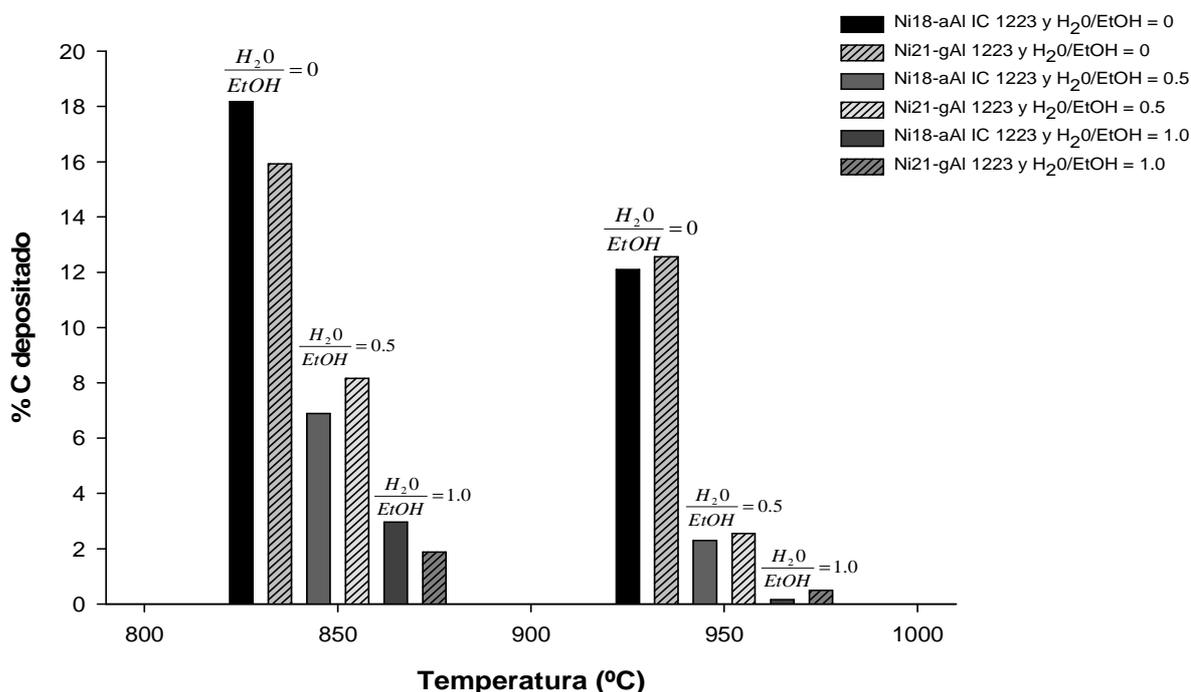


Fig. 7 Deposición de carbono en función de la temperatura con los TOs Ni21- γAl 1223 y Ni18- αAl IC 1223 alimentando distintos ratios $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ y con tiempos de reducción de 45 segundos.

También se ha observado que la deposición de carbono no aumenta con los ciclos. Es decir, que se mantiene constante a lo largo de los ciclos para unas mismas condiciones experimentales. Giannakeas y cols. [34] observaron lo contrario, la deposición de carbón aumentaba con los ciclos

trabajando con un TO con un contenido del 18% en peso de NiO sobre alumina, aceite de pirolisis como combustible y tiempos de reducción de 1 hora.

A pesar de la deposición de carbono, la velocidad de reacción para ambos TOs se ha mantenido constante a lo largo de las horas de operación (28 horas para el Ni21- γ Al 1223 y 35 horas para el Ni18- α Al IC 1223). Indicando que no existen indicios de desactivación del sólido. Giannakeas y cols. [34] sí observaron desactivación del TO provocada por la deposición de carbono pero ésta también estaba inducida por fenómenos de formación de carburo de níquel, Ni₃C, y envenenamiento por azufre, calcio y sodio.

4.2.2. Efecto de la relación molar H₂O/EtOH

Otra de las variables analizadas con ambos TOs ha sido la influencia de la relación molar H₂O/EtOH en la distribución de productos gaseosos obtenidos y en la tendencia a la deposición de carbono.

De Diego y cols. [35] estudiaron la relación entre el fenómeno de deposición de carbono y la relación molar H₂O/CH₄ en un proceso en continuo usando metano como combustible. Para ello, realizaron en primer lugar un estudio termodinámico del proceso y determinaron que para evitar la deposición de carbono trabajando con TOs basados en níquel, la relación molar oxígeno/carbono, O/C, según la ecuación E.12, debía ser mayor que uno.

$$\frac{O}{C} = \frac{O_{NiO} + O_{H_2O}}{C_{combustible}} \quad (E.12)$$

El término O_{NiO} hace referencia a la cantidad de oxígeno disponible en el TO y depende principalmente de la reactividad y del contenido en NiO del TO. Por tanto, para un determinado TO y una temperatura dada, un incremento en la relación molar H₂O/CH₄ aumenta la relación O/C y disminuye la deposición de carbono.

De acuerdo con el análisis termodinámico expuesto y como se muestra en las figuras 8 y 9 se ha observado que, para ambos TOs a una temperatura dada, un incremento en la relación molar H₂O/EtOH se traduce en una disminución en la cantidad de carbono depositado.

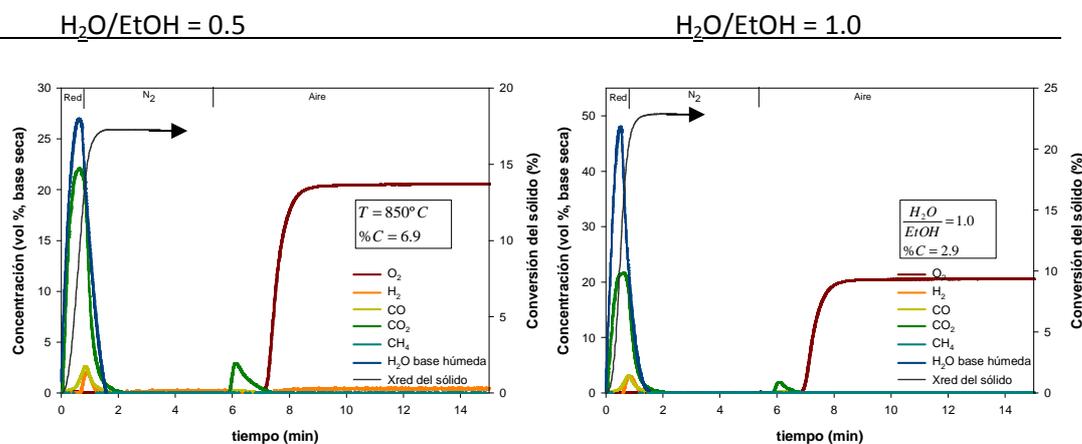


Fig. 8 Distribución de gases a la salida del reactor durante un ciclo redox. Ni18- α Al IC 1223, T = 850 °C, t_{red} = 45s y H₂O/EtOH = 0.5 y 1.0.

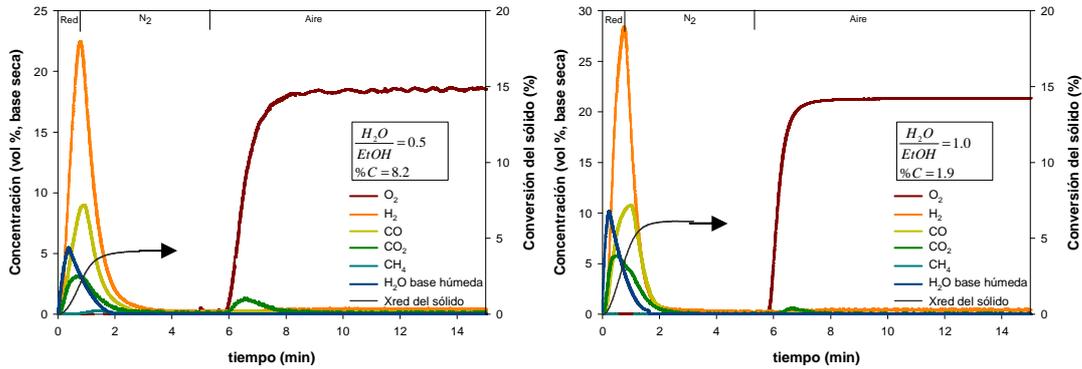
$H_2O/EtOH = 0.5$ $H_2O/EtOH = 1.0$ 

Fig. 9 Distribución de gases a la salida del reactor durante un ciclo redox. Ni21- γ Al 1223, $T = 850$ °C, $T = 850$ °C, $t_{red} = 45$ s y $H_2O/EtOH = 0.5$ y 1.0 .

Con el objetivo de analizar globalmente los resultados y confirmar la tendencia ya observada, en la figura 10 se han representado los valores de % de carbono depositado en función de la relación molar $H_2O/EtOH$ para los experimentos llevados a cabo con un tiempo de reducción de 45 segundos, recogidos en la tabla 4. Se puede observar que, en todos los casos, para una misma temperatura y tipo de soporte la cantidad de carbono depositado es menor a medida que aumenta la relación molar $H_2O/EtOH$ alimentada.

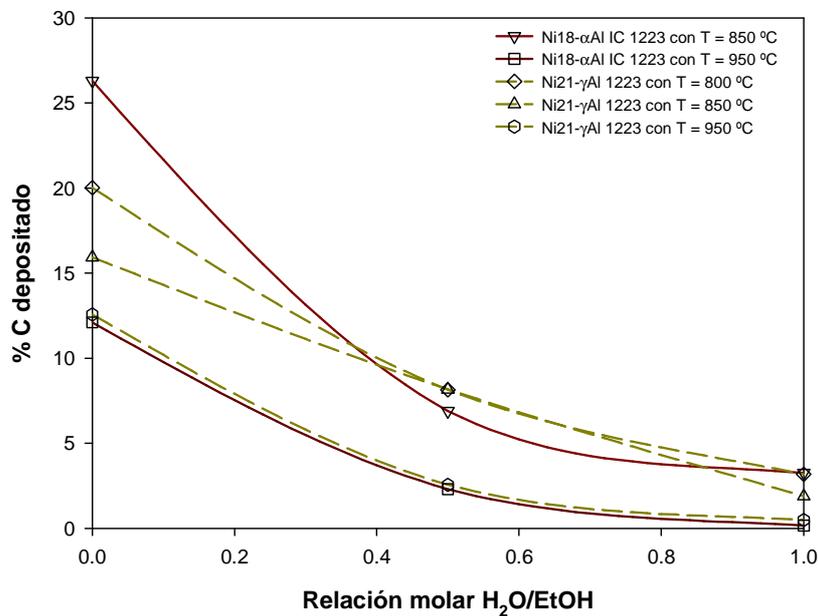


Fig. 10 Deposición de carbono en función de la relación molar $H_2O/EtOH$ para Ni21- γ Al 1223 y Ni18- α Al IC 1223 con tiempos de reducción de 45 segundos.

En cuanto a la conversión de reducción alcanzada por el sólido, no se ha observado una relación directa entre la relación molar $H_2O/EtOH$ y el valor de esta conversión.

Además, se ha observado que un aumento de la relación molar $H_2O/EtOH$ produce en todos los casos un aumento de las concentraciones de CO e H_2 . Un incremento de hasta un 8% al aumentar la relación molar en una unidad. Este incremento en las concentraciones de CO e H_2 se debe a que un aumento en la relación molar implica que las reacciones de reformado con vapor de etanol (R.11) y la reacción *Water Gas Shift* (R.19) se vean favorecidas. Lea-Langton y cols. [36] también observaron que las concentraciones de H_2 aumentaban conforme incrementaban el ratio molar vapor/carbón, trabajando en condiciones de *Chemical Looping Reforming*, CLR, con un TO basado en níquel y con aceite de pirolisis de pino y de palma como combustible.

4.2.3. Efecto de la temperatura de reacción

En este apartado se analiza para ambos TOs, la influencia de la temperatura de reacción en la distribución de productos gaseosos obtenidos y en la tendencia a la deposición de carbono.

Como se muestra en la tabla 4, los experimentos con el TO Ni18- α Al IC 1223 se llevaron a cabo en un rango de temperatura de 750 – 950 °C. Sin embargo, se comprobó que la temperatura de reacción de 750 °C no era suficiente para que reaccionasen el TO y la mezcla combustible. Por esta razón, se decidió descartar esta temperatura de reacción y los experimentos llevados a cabo con el TO Ni21- γ Al 1223 se realizaron en el rango 800 – 950 °C.

T = 850 °C

T = 950 °C

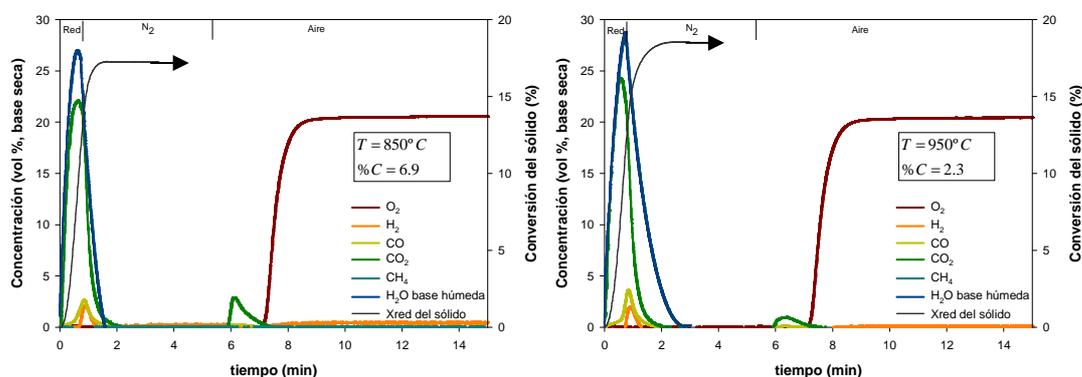


Fig. 11 Distribución de gases a la salida del reactor durante un ciclo redox. Ni18- α Al IC 1223, relación molar $H_2O/EtOH = 0.5$, $t_{red} = 45s$ y $T = 850$ °C y 950 °C.

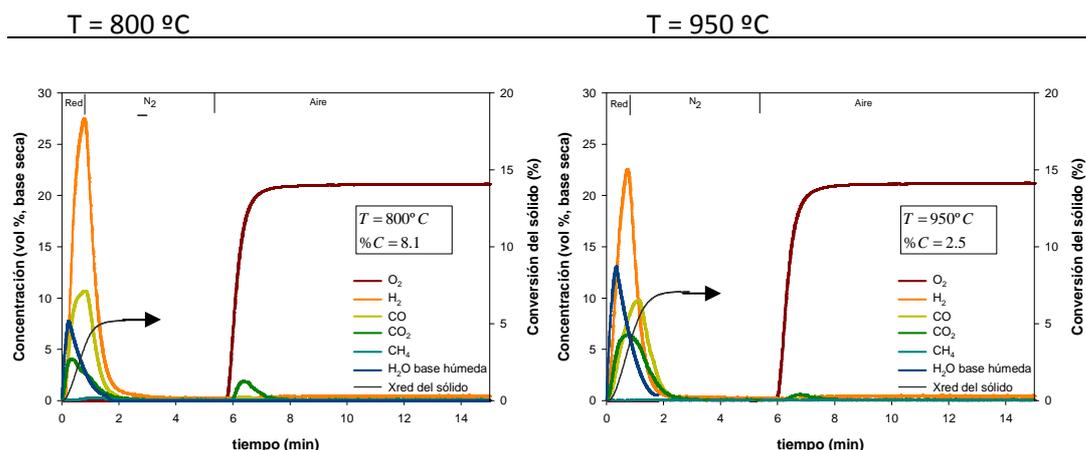


Fig. 12 Distribución de gases a la salida del reactor durante un ciclo redox. Ni21- γ Al 1223, relación molar H₂O/EtOH = 0.5, $t_{\text{red}} = 45\text{s}$ y $T = 800\text{ °C}$ y 950 °C .

En las figuras 11 y 12 se muestran algunos ejemplos de la distribución de gases a la salida del reactor obtenidas con los dos TOs a diferentes temperaturas de reacción. Como se puede observar, con ambos TOs se sigue cumpliendo la tendencia general de que los productos de reacción obtenidos trabajando con Ni18- α Al IC 1223 son mayoritariamente CO₂ y H₂O mientras que los obtenidos trabajando con Ni21- γ Al 1223 son CO e H₂, aumentando ligeramente la concentración de CO₂ y H₂O al aumentar la temperatura de reacción.

Respecto a la conversión de reducción de los TOs se observó un ligero aumento del valor de ésta al aumentar la temperatura de reacción.

Finalmente, como puede observarse en las figuras 11 y 12, la tendencia a la deposición de carbono con ambos TOs, disminuye al aumentar la temperatura de reacción. Estos resultados están de acuerdo con el análisis termodinámico presentado en el apartado 4.2.2, ya que un incremento en la temperatura de reacción implica un aumento de la reactividad del TO [1] y por tanto el término O_{NiO} de la ecuación E.12 aumenta y en consecuencia también el ratio O/C. Además, al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de gasificación con CO₂ y H₂O del posible carbono formado, disminuyendo así la cantidad depositada sobre el TO.

4.2.4. Efecto del tiempo de reducción

Finalmente, se ha analizado con ambos TOs la influencia del tiempo de reducción en el rango 45 – 90 segundos, en la distribución de productos gaseosos obtenidos y en la tendencia a la deposición de carbono.

Como se esperaba, las distribuciones de productos y tendencias observadas para tiempos de reducción de 90 segundos son similares a las observadas para tiempos de reducción de 45 segundos, las cuales han sido expuestas en los apartados 4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3. Lógicamente, al aumentar el tiempo de reacción, aumenta la conversión de reducción de los TOs.

La deposición de carbono se determinó, como en apartados anteriores, a partir de los perfiles de concentración de CO y CO₂ medidos durante el periodo de oxidación. En la tabla 5 se muestra el porcentaje de carbono depositado respecto al total alimentado para los dos tiempos de reacción

y las distintas condiciones de operación. Además, con el objetivo de tener una visión más gráfica de los resultados y analizar cómo afecta el tiempo de reducción a distintas temperaturas de reacción y distintas relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ sobre la deposición de carbono, en la figura 13 se han representado los valores de % de carbono depositado para tiempos de reducción de 45 y 90 segundos en función de la temperatura y en la figura 14 en función de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$.

Tabla 5
 Carbono depositado en los experimentos llevados a cabo en el reactor de lecho fluidizado discontinuo

Transportador de oxígeno	Temperatura (°C)	Tiempo reducción (segundos)	H ₂ O/EtOH (relación molar)	% C depositado	
Ni21-γAl 1223	800	45	0	20.0	
	800	90	0	23.3	
	850	45	0	16.0	
	850	90	0	22.8	
	950	45	0	12.6	
	950	90	0	17.5	
	800	45	0.5	8.1	
	800	90	0.5	10.4	
	850	10	0.5	3.3	
	850	20	0.5	3.7	
	850	30	0.5	5.3	
	850	45	0.5	8.2	
	850	90	0.5	15.9	
	950	45	0.5	2.5	
	950	90	0.5	4.1	
	800	45	1	3.2	
	800	90	1	3.6	
	850	45	1	1.9	
	850	90	1	3.0	
	950	45	1	0.5	
	950	90	1	0.7	
	Ni18-αAl IC 1223	850	45	0	18.2
		850	90	0	26.3
		950	45	0	12.1
950		90	0	20.2	
850		10	0.5	2.5	
850		20	0.5	5.3	
850		30	0.5	5.8	
850		45	0.5	6.9	
850		90	0.5	8.4	
950		45	0.5	2.3	
950		90	0.5	4.8	
850		45	1	3.0	
850		90	1	3.2	
950		45	1	0.2	
950		90	1	0.0	

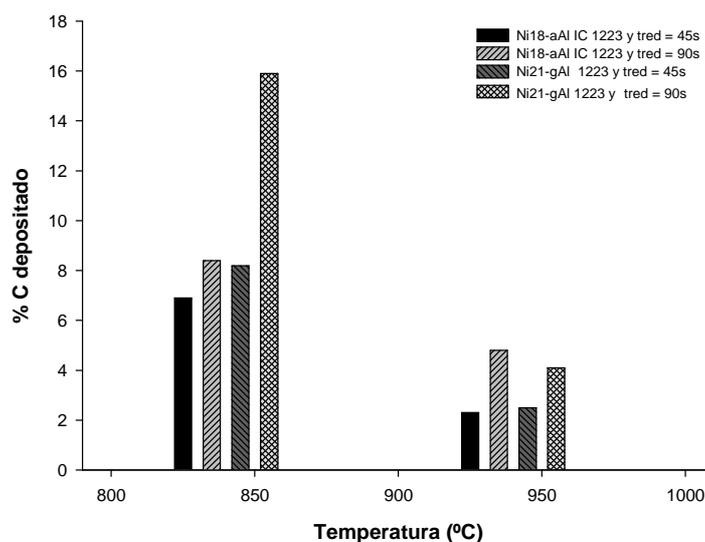


Fig. 13 Deposición de carbono en función de la temperatura para una relación molar $H_2O/EtOH = 0.5$ para Ni21-γAl 1223 y Ni18-αAl IC 1223 con tiempos de reducción de 45 y 90 segundos.

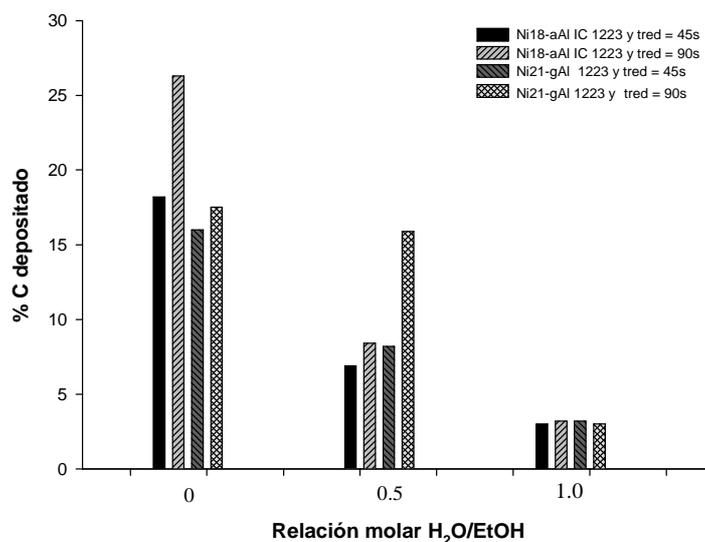


Fig. 14 Deposición de carbono en función de la relación molar $H_2O/EtOH$ para una $T = 850$ °C para Ni21-γAl 1223 y Ni18-αAl IC 1223 con tiempos de reducción de 45 y 90 segundos.

Puede verse en la tabla 5 y en las figuras 13 y 14 que en todas las condiciones de operación, la deposición de carbono aumenta, al aumentar el tiempo de reducción. Sin embargo, también se observa que no existe una tendencia clara de la influencia de la variación de la temperatura y/o de la relación molar $H_2O/EtOH$ en el aumento de la deposición de carbono con el tiempo de reducción. Esto parece ser debido a una competición entre la velocidad de formación de carbono y su velocidad de eliminación mediante las reacciones de gasificación o reacciones sólido – sólido, como se ha comentado en el apartado 1.3.2.

Respecto a la velocidad de deposición de carbono se ha observado, para ambos TOs, que ésta es mayor durante los primeros segundos del periodo de reducción. Para analizar con más detalle este aspecto se han llevado a cabo 3 experimentos adicionales con cada TO a una temperatura de 850 °C, relación molar H₂O/EtOH = 0.5 y tiempos de reducción de 10, 20 y 30 segundos. Los resultados obtenidos se han incluido en la tabla 5 y se han representado en la figura 15. Como puede observarse la cantidad de carbono depositada durante los primeros 45 segundos es significativamente mayor que la cantidad de carbono que se acumula durante los últimos 45 segundos del periodo de reducción. Estas observaciones permiten afirmar que la mayor parte del carbono depositado se acumula durante los primeros segundos del periodo de reducción.

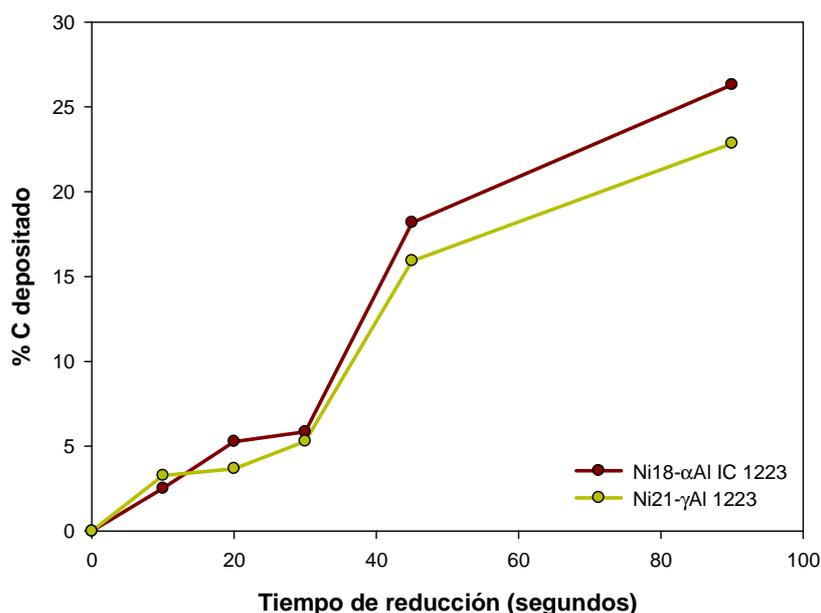


Fig. 15 Cantidad de carbono depositada con cada TO para un experimento a T = 850 °C, relación molar H₂O/EtOH = 0 y tiempos de reducción de 10, 20, 30, 45 y 90 segundos.

Finalmente, en los resultados obtenidos, se observa que la deposición de carbono es mínima (menor del 1%), para ambos TOs, trabajando para relaciones molares H₂O/EtOH = 1 y temperaturas de 950 °C tanto a tiempos de reducción de 45 como de 90 segundos. Estos valores corresponden con los valores máximos dentro del rango de condiciones experimentales estudiadas.

4.3. Extrapolación de los resultados a una instalación CLC operando en continuo

Analizados los resultados del presente estudio obtenidos en un lecho fluidizado discontinuo, se ha observado que para un proceso CLC los mejores resultados se han obtenido con el TO Ni18-αAl IC 1223 para las condiciones de operación que se exponen en la tabla 6.

Tabla 6

Condiciones de operación con las que se han obtenido los mejores resultados para el proceso CLC en un lecho fluidizado discontinuo

Transportador de oxígeno	Temperatura (°C)	H ₂ O/EtOH, (relación molar)
Ni18-αAl IC 1223	950	1.0

Extrapolando estos resultados a un proceso en continuo se puede concluir que en condiciones CLC donde, según la reacción R.1, se generan 3 moles de H₂O por mol de EtOH alimentado lo más probable es que no sea necesaria la adición de H₂O junto con la alimentación del EtOH, ya que en el propio proceso se está generando un exceso de agua capaz de gasificar los posibles depósitos de carbono.



Por el contrario si se extrapolan los resultados para una operación en continuo del sistema en condiciones CLR, donde lo que se genera mayoritariamente como productos es, según la reacción R.4, gas de síntesis; es necesaria la alimentación de H₂O junto con el EtOH (probablemente en relaciones molares H₂O/EtOH entre 0.5 y 1.0), ya que de lo contrario existirán problemas relacionados con la deposición de carbono durante la operación porque en condiciones CLR no existe agua disponible en el medio de reacción capaz de gasificar el carbono depositado.



4.4. Caracterización de los transportadores de oxígeno después de su uso en el lecho fluidizado

Se ha operado un total de 28 horas con el TO Ni21- γ Al 1223 y 35 horas con el TO Ni18- α Al IC 1223. Una vez finalizado el proceso, ambos TOs se han caracterizado para determinar cómo afecta el proceso CLC a sus propiedades iniciales. La tabla 7 muestra las propiedades físicas y químicas de los dos TOs después de la operación.

Tabla 7

Propiedades físicas y químicas de los transportadores después de la operación.

Muestra	Soporte	Área BET (m ² /g)	Porosidad (%)	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a la rotura (N)	Fases cristalinas XRD
Ni21-γAl 1223	γ -Al ₂ O ₃	27.7	12.6	2.0	2.7	γ -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄
Ni18-αAl IC 1223	α -Al ₂ O ₃	7	42.5	2.5	4.1	α -Al ₂ O ₃ , NiO, NiAl ₂ O ₄

Comparando los valores de densidad y resistencia a la rotura de los TOs frescos y después de la operación no se aprecian diferencias significativas.

Asimismo, los valores de porosidad y superficie específica para el TO Ni18- α Al IC 1223 tanto fresco como usado son similares. Sin embargo, para el Ni21- γ Al 1223 existen notables diferencias, los valores de porosidad y superficie específica para el TO usado son considerablemente menores. Este hecho puede atribuirse a los fenómenos de sinterización térmica que ocurren en el interior de la partícula debido a las altas temperaturas a las que se lleva a cabo el proceso CLC.

Finalmente, los patrones de difracción XRD de los TOs usados coinciden con lo esperado. La espinela NiAl₂O₄ aparece en ambos TOs mientras que el óxido metálico en su forma libre NiO solo aparece en el Ni18- α Al IC 1223, al igual que ocurría con los TOs frescos.

4.4.1. Resultados del análisis termogravimétrico

A partir de los análisis termogravimétricos descritos en el anexo II se puede determinar el contenido en NiO de los TOs y también su reactividad con H₂, ya que el H₂ consigue reducir completamente el óxido metálico desde NiO hasta Ni. Por ello, se ha determinado el contenido

global de NiO en ambos TOs, tanto frescos como usados después del proceso. Los valores se muestran en la tabla 8.

Tabla 8

Contenido de NiO en distintos transportadores de oxígeno.

Muestra	Soporte	Contenido en NiO en muestra fresca(%)	Contenido en NiO en muestra usada (%)
Ni21- γ Al 1223	γ -Al ₂ O ₃	18.7	17.7
Ni18- α Al IC 1223	α -Al ₂ O ₃	17.1	17.1

Se observa que no existen diferencias significativas en los contenidos de NiO entre los TOs frescos y usados. La disminución de 1% en el Ni21- γ Al 1223 es debido a la formación y elutriación de partículas finas que se han enriquecido levemente en NiO durante el proceso CLC.

La figura 16 muestra la reactividad de ambos TOs, tanto frescos como usados, durante la reacción de reducción. El TO preparado sobre γ -Al₂O₃ presenta menor reactividad que el TO preparado sobre α -Al₂O₃, lo cual es debido a la reacción en fase sólida entre el NiO y la γ -Al₂O₃ para formar la espinela NiAl₂O₄. Esta espinela ralentiza la reacción de reducción ya que su velocidad de reacción con H₂ es menor que la velocidad de reacción de H₂ con NiO [30]. Sin embargo, ambos TOs conservan su reactividad tras el proceso CLC, ya que no se aprecian diferencias significativas entre ambas gráficas.

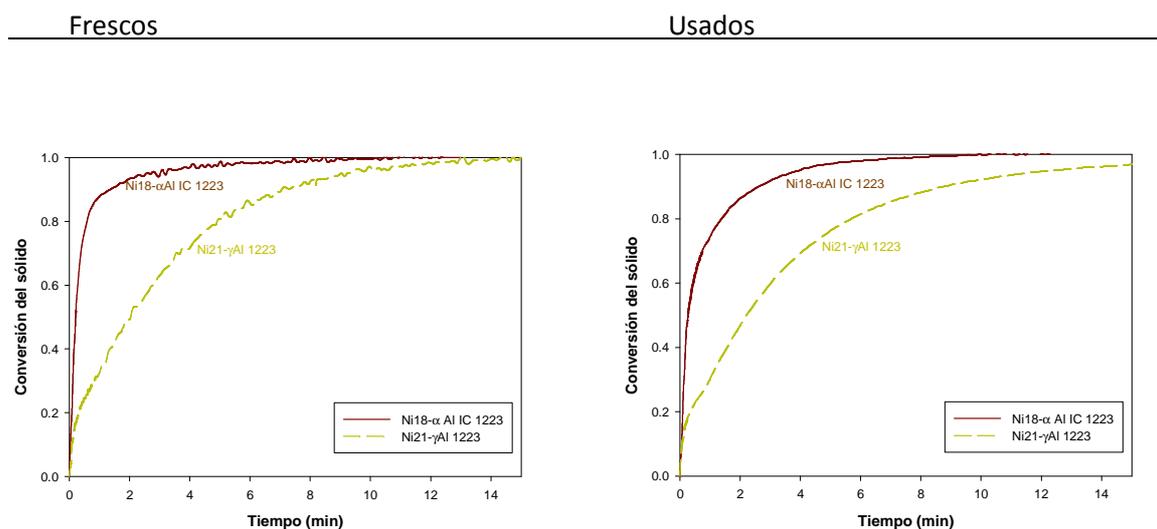


Figura 16 – Conversión de reducción del sólido frente al tiempo para distintos transportadores de oxígeno: (a) frescos y (b) usados. T = 1223 K. Reducción 15% H₂-85% N₂. Oxidación: aire.

4.4.2. Velocidad de atrición

La velocidad de atrición de los TOs es un criterio de selección importante a la hora de elegir el TO más adecuado para el proceso CLC. Velocidades de atrición altas disminuyen la vida útil de los transportadores, incrementando así el coste del proceso CLC.

La figura 17 muestra las velocidades de atrición medidas para ambos TOs. Las tendencias que se observan coinciden con las observadas en trabajos anteriores en los que también se trabaja con TOs preparados por el método de impregnación con humedad incipiente [30, 33], es decir, la velocidad de atrición es relativamente alta durante los primeros ciclos debido a los efectos de redondeo de las irregularidades de las partículas y debido a los finos producidos durante la preparación del TO. Después de 30-40 ciclos la velocidad de atrición disminuye y se mantiene aproximadamente constante y en valores bajos.

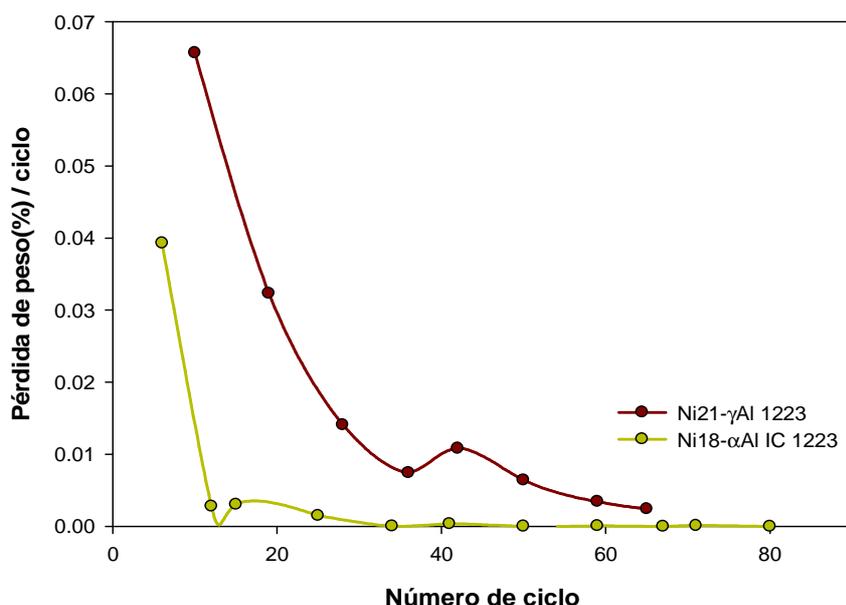


Figura 17 – Velocidades de atrición de distintos transportadores basados en Ni preparados con distintos métodos y distintos soportes

Asimismo, se observa que los valores de velocidad de atrición para el TO preparado sobre γ - Al_2O_3 son mayores que los obtenidos para el TO preparado sobre α - Al_2O_3 , ya que este último soporte tiene mayor resistencia a la rotura. Ahora bien, después de 40-50 ciclos las diferencias entre las velocidades de atrición de ambos TOs han disminuido de una manera importante. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en trabajos anteriores trabajando con TOs de idéntica composición en el grupo de Combustión y Gasificación del Instituto de Carboquímica.

A partir de la pérdida de peso se puede determinar la vida útil de las partículas, estimándose ésta en 50.000 horas para el Ni18- α Al IC 1223 y 20.000 horas para el Ni21- γ Al 1223. Estos valores permiten afirmar que ambos TOs tienen bajas velocidades de atrición y que los cambios estructurales que sufren las partículas durante los sucesivos ciclos redox en el proceso CLC no afectan de forma importante a las propiedades mecánicas de los transportadores.

4.4.3. Aglomeración

La aglomeración del TO en el reactor de lecho fluidizado puede llegar a provocar la defluidización completa del lecho. La aglomeración puede detectarse durante la experimentación mediante una caída repentina de la pérdida de carga en el lecho.

Durante la experimentación en el lecho fluidizado discontinuo con el TO Ni18- α Al IC 1223 no se observó ningún problema de fluidización. Con el Ni21- γ Al 1223 se observó de manera muy puntual una caída de presión desde 11 hasta 6 mbar. Sin embargo, esta disminución no causó la defluidización total del lecho ni afectó a la distribución de los productos de reacción.

La figura 18 muestra una imagen SEM de partículas usadas del Ni21- γ Al 1223. A partir de esta imagen, puede observarse que las partículas usadas del transportador TO Ni21- γ Al 1223 no muestran indicio alguno de aglomeración.

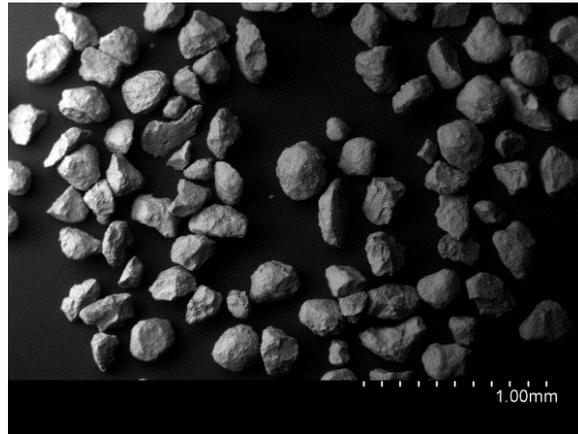


Figura 18 – Imagen SEM (SE, electrones secundarios) de partículas del transportador de oxígeno Ni21- γ Al 1223 después de ser usado en el proceso.

4.4.4. Caracterización estructural

Con el objetivo de estudiar la textura, la estructura y la distribución de níquel en las partículas de transportador fresco y tras su uso en el lecho fluidizado se han tomado imágenes SEM y se han realizado análisis EDX de partículas de ambos TOs embebidas en resina, cortadas y pulidas. Estas imágenes se muestran en las figuras 19, 20, 21 y 22.

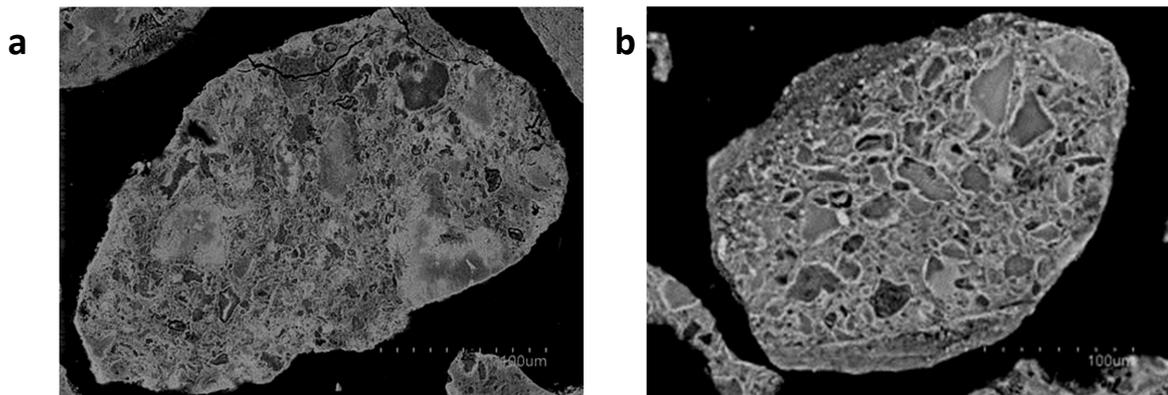


Figura 19 – Imágenes SEM de secciones transversales de las partículas de transportador frescas: (a) Ni18- α Al IC 1223 y (b) Ni21- γ Al 1223

Frescas

Usadas

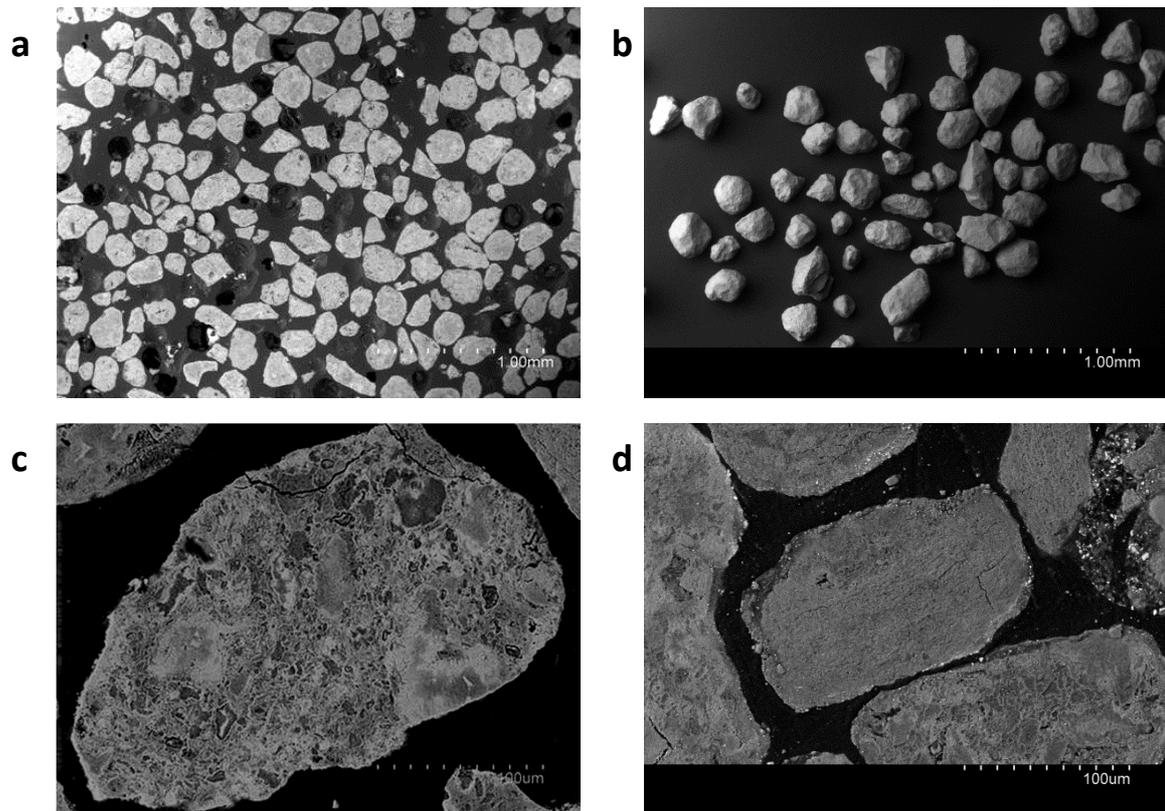


Figura 20 – Imágenes SEM de partículas de Ni18- α Al IC 1223: (a) frescas y (b) usadas e imágenes SEM de secciones transversales de las partículas de transportador Ni18- α Al IC 1223: (c) frescas y (d) usadas.

Frescas

Usadas

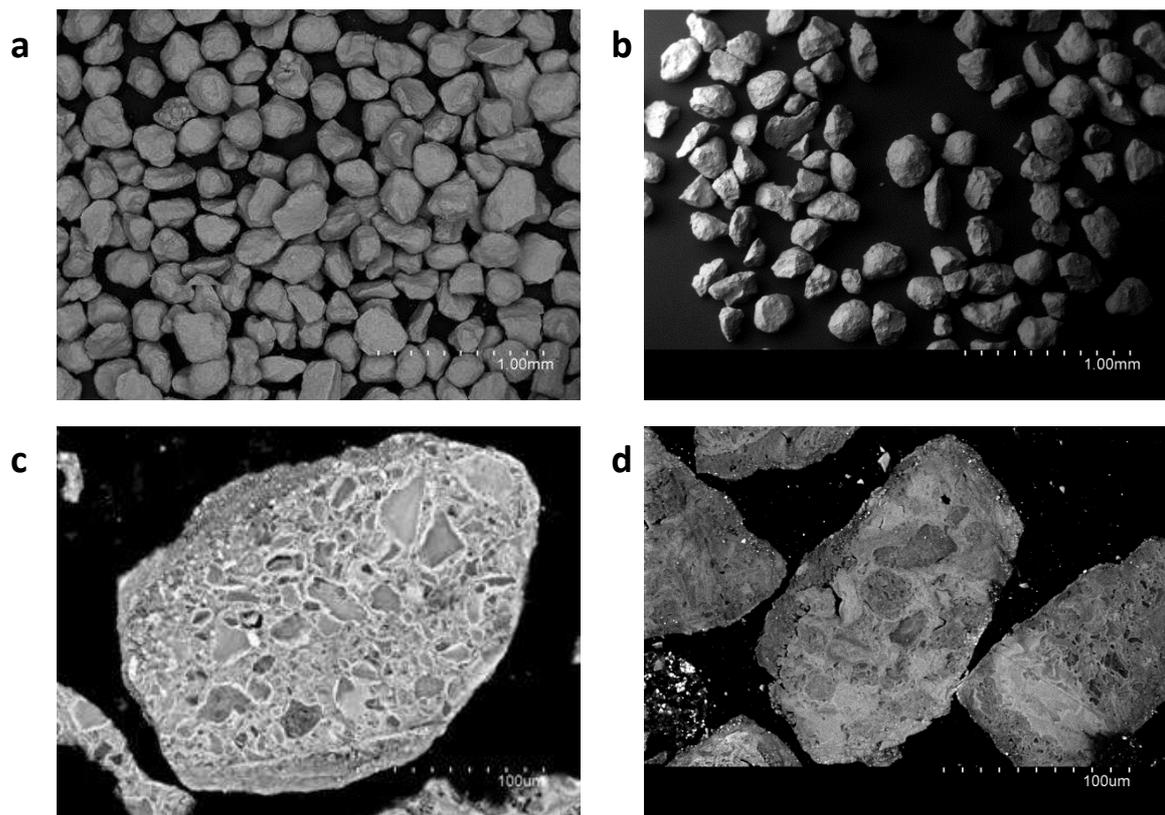


Figura 21 – Imágenes SEM de partículas de Ni₂₁-γAl 1223: (a) frescas y (b) usadas e imágenes SEM de secciones transversales de las partículas de transportador Ni₂₁-γAl 1223: (c) frescas y (d) usadas.

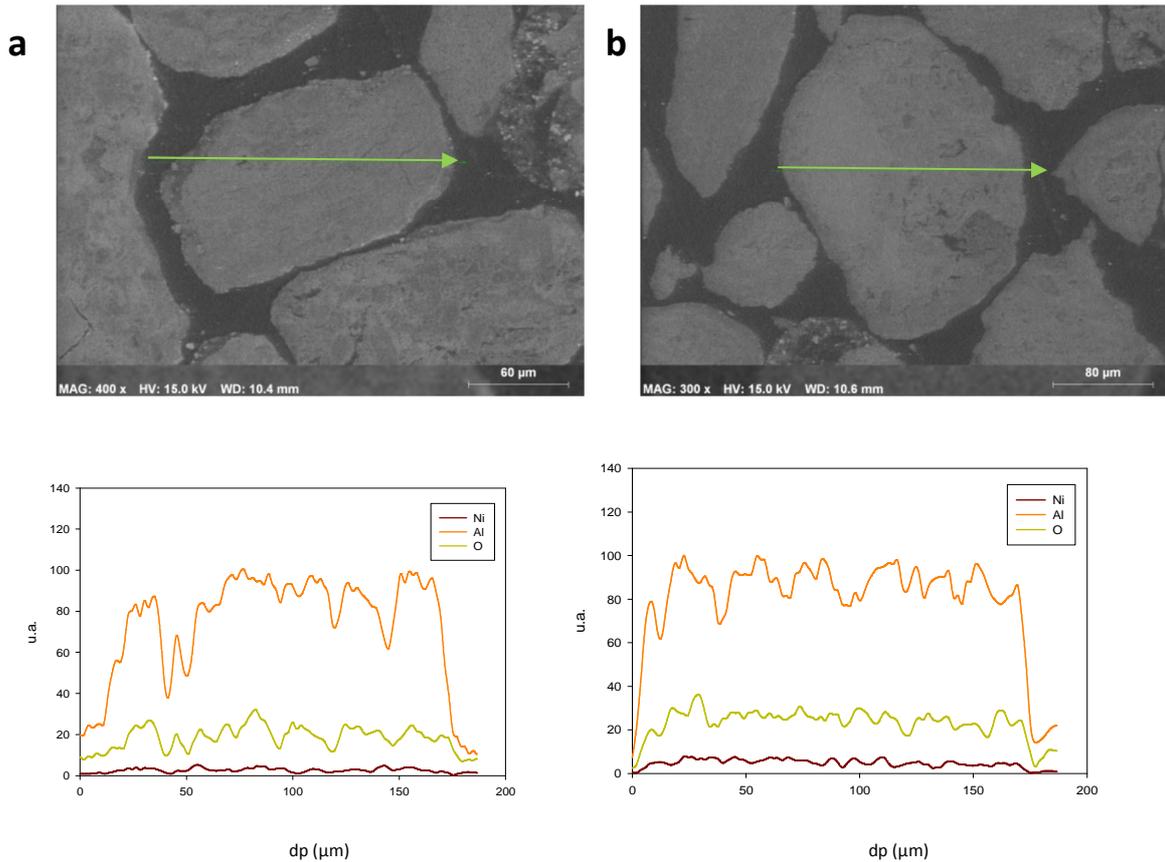


Figura 22 – Análisis EDX de la distribución de níquel, aluminio y oxígeno en distintas partículas de: (a) Ni18- α Al IC 1223 y (b) Ni21- γ Al 1223

Tanto en las partículas enteras como en las cortadas no se observan diferencias significativas entre partículas frescas y usadas, ni en la textura ni en la estructura sólida. Tampoco se aprecian grietas o fracturas. Los análisis EDX demuestran que la distribución del NiO en los TOs frescos es uniforme sobre el soporte, ya que mediante el método de impregnación con humedad incipiente se obtienen partículas con una distribución uniforme de la fase activa sobre el soporte [37]. Además, estos análisis también demuestran que el níquel continúa bien distribuido en las muestras después de ser usadas en el proceso.

Estos resultados evidencian que no existe redistribución ni migración del óxido metálico durante el proceso CLC que podría favorecer el pegado de las partículas para formar agregados de las mismas.

Los resultados obtenidos en la caracterización de los TOs sugieren que ambos TOs son apropiados para su uso en el proceso CLC, especialmente el TO Ni18- α Al IC 1223. Las propiedades físico-químicas se han mantenido en valores adecuados tras ser usados en el proceso. La velocidad de atrición del TO soportado sobre γ -Al₂O₃ ha sido mayor que la del TO soportado sobre α -Al₂O₃, pero ambas velocidades han sido bajas permitiendo que ambos TOs tengan una vida útil alta. Por último, mediante el estudio de distintas imágenes SEM no se han detectado indicios de aglomeración en ninguna de las partículas.

4.5. Modelado del proceso CLC en continuo

Con el objetivo de determinar los parámetros de diseño más importantes de un proceso CLC en continuo usando combustibles líquidos, en este trabajo se van a realizar los balances de materia y energía del proceso. A partir de los resultados que se obtengan se podrá establecer la ventana de condiciones de operación en la cuál es posible operar el sistema para distintos combustibles líquidos (etanol, etilciclohexano o decano).

Como TO se ha seleccionado un material con un 20% en peso de NiO soportado sobre alumina, de características similares a los TOs utilizados anteriormente en la parte experimental. Dicho material se denominará en este apartado como Ni20Al.

4.5.1. Balances de materia y energía

El concepto CLC se basa en el transporte de oxígeno desde el aire hasta el combustible por medio de un TO. Para un proceso CLC, basado en 2 lechos fluidizados interconectados, el caudal de circulación de sólidos debe ser suficientemente alto para: primero, proporcionar el oxígeno necesario para las reacciones de combustión del combustible y segundo, si es preciso, suministrar el calor necesario al RR para mantenerlo a temperaturas que permitan elevadas velocidades de reacción.

La figura 23 muestra el esquema considerado para el modelado, incluyendo los flujos de gases y sólidos implicados en el proceso CLC.

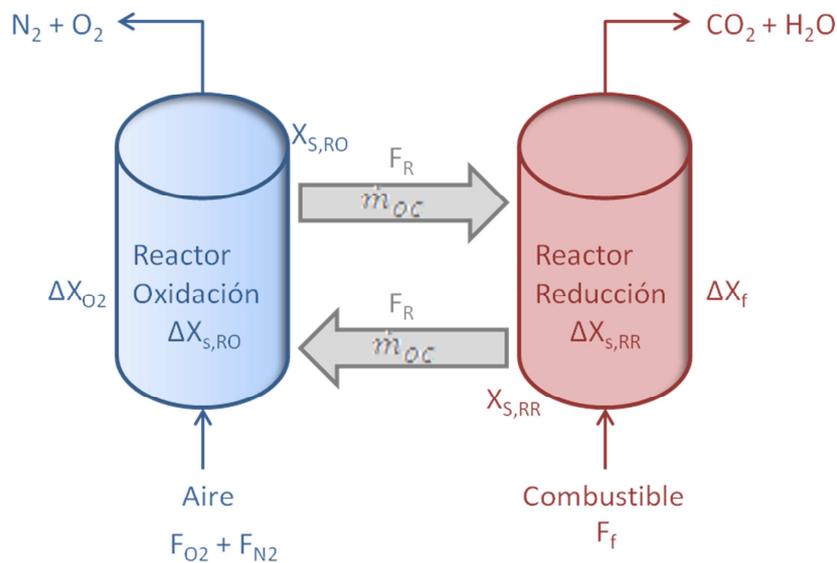


Fig. 23 Flujos de gases y sólidos involucrados en el proceso CLC

4.5.2. Balance de materia

El balance de materia para un flujo molar de NiO completamente oxidado a la salida del reactor de oxidación, se puede expresar como:

- En el reactor de reducción:

$$F_R \Delta X_{s,RR} = b_r F_f \Delta X_f \quad (\text{E.13})$$

- En el reactor de oxidación:

$$F_R \Delta X_{s,RO} = c_o F_{O_2} \Delta X_{O_2} \quad (\text{E.14})$$

Además, se puede asumir que en estado estacionario:

$$\Delta X_{s,RO} = \Delta X_{s,RR} \quad (\text{E.15})$$

Y por tanto que:

$$F_{O_2} \Delta X_{O_2} = \frac{b_r}{c_o} F_f \Delta X_f = d F_f \Delta X_f \quad (\text{E.16})$$

Donde F_R es el flujo molar de NiO entre ambos reactores (mol TO s^{-1}) $\Delta X_{s,RR}$ y $\Delta X_{s,RO}$ son las variaciones de conversión del TO en los reactores de reducción y oxidación respectivamente, b_r es el coeficiente estequiométrico para la reacción de reducción (mol de NiO por mol de combustible), F_f es el flujo molar de combustible (mol s^{-1}) F_{O_2} es el flujo molar de O_2 en el reactor de oxidación ($\text{mol } O_2 \text{ s}^{-1}$) ΔX_f y ΔX_{O_2} son las variaciones de conversión del combustible y el oxígeno respectivamente, d es el coeficiente estequiométrico para la reacción de combustión del combustible (mol de O_2 por mol de combustible) y C_o es el coeficiente estequiométrico para la reacción de oxidación (mol de NiO por mol de O_2).

El balance de materia anterior determina una de las principales variables de operación en un proceso CLC como es el caudal de circulación de sólidos entre el RR y el RO, el cual depende tanto del tipo de TO como del combustible considerado y además es función de la variación de conversión del NiO.

$$\dot{m}_{OC} = 10^{-3} \frac{b_r M_{TO} F_f \Delta X_f}{x_{TO} \Delta X_{s,RR}} \quad (\text{E.17})$$

donde \dot{m}_{OC} es el caudal de circulación de TO totalmente oxidado (kg TO s^{-1}) M_{TO} es el peso molecular del NiO (g mol^{-1}) y x_{TO} es la fracción másica de NiO en la muestra totalmente oxidada.

Asimismo, si se asume que la potencia de la planta CLC es de 1 MW térmico y que la conversión del combustible es completa, $\Delta X_f = 1$, la ecuación E.17 puede reescribirse para que el caudal de circulación de TO totalmente oxidado quede expresado en $\text{Kg TO s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$, tal y como describe la ecuación E.18

$$\dot{m}_{OC} = \frac{b_r M_{TO}}{x_{TO} \Delta H^{\circ} c} \frac{1}{\Delta X_{s,RR}} = \frac{\dot{m}_C}{\Delta X_{s,RR}} \quad (\text{E.18})$$

donde \dot{m}_C , expresado en $\text{Kg TO s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$, es el caudal de circulación de TO característico. Este parámetro es específico de cada par TO - combustible

$$\dot{m}_C = \frac{1}{R_{TO} \Delta X_{S,RR}} \frac{2dM_o}{\Delta H^\circ C} \quad (\text{E.19})$$

donde, M_o es el peso molecular del oxígeno (16 g mol^{-1}). El parámetro $R_{O,TO}$ definido en la ecuación E.20 se refiere a la capacidad de transporte del material, la cual depende de la capacidad de transporte del óxido metálico considerado $R_{O,NiO}$ y de la fracción de fase activa en el TO, x_{TO} .

$$R_{O,TO} = x_{TO} R_{O,NiO} \quad (\text{E.20})$$

La capacidad de transporte del óxido metálico, $R_{O,NiO}$, definida en la ecuación E.21 depende del óxido metálico y de las reacciones redox consideradas.

$$R_{O,NiO} = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad (\text{E.21})$$

donde m_{ox} es la masa de la fase activa oxidada y m_{red} la masa de la fase activa reducida. Para el caso considerado en este trabajo, un material con un 20 % de NiO, la capacidad de transporte del óxido metálico y del TO son 0.214 y 0.0428, respectivamente.

$$R_{O,NiO} = \frac{m_{NiO} - m_{Ni}}{m_{NiO}} = 0.214$$

$$R_{O,TO} = X_{TO} R_{O,NiO} = 0.2 * 0.21 = 0.042$$

La capacidad de transporte del material, $R_{O,TO}$, es una de las características del TO que más influencia tiene sobre el diseño del proceso CLC. La $R_{O,TO}$ es un indicador de la cantidad de oxígeno que puede ser transferida por el TO entre los reactores de reducción y oxidación [1-2]. Así, el caudal de circulación de sólidos necesario para cumplir el balance de materia aumenta conforme disminuye la capacidad de transporte del material, tal y como indica la ecuación E.19. Cabe destacar que el NiO es uno de los óxidos metálicos que presenta una mayor capacidad de transporte de oxígeno.

En este trabajo se van a realizar los balances de materia y energía para distintos combustibles líquidos: etanol, etilciclohexano o decano. Se ha seleccionado el etanol como compuesto modelo y etilciclohexano y decano como productos representativos de la destilación del petróleo. A modo comparativo también se mostrarán los datos obtenidos para varios combustibles gaseosos: CH_4 , CO e H_2 .

En la tabla 9 se muestran las reacciones que se dan en los reactores de reducción y oxidación para los distintos combustibles considerados en este estudio.

Tabla 9

Variación de la entalpía de reacción estándar (ΔH_r°) para las reacciones de oxidación y reducción. ΔH_r expresada en KJ/mol combustible.

Combustible		Reacción	ΔH_r° (KJ/mol)
C ₂ H ₅ OH	Reducción del TO	C ₂ H ₅ OH (l) + 6 NiO (s) \leftrightarrow 6 Ni (s) + 2 CO ₂ (g) + 3 H ₂ O (v)	202.7
	Oxidación del TO	6 Ni (s) + 3 O ₂ (g) \leftrightarrow 6 NiO (s)	-1438.2
	Reacción global	C₂H₅OH (l) + 3 O₂ (g) \leftrightarrow 2 CO₂ (g) + 3 H₂O (v)	-1235.5
C ₈ H ₁₆	Reducción del TO	C ₈ H ₁₆ (l) + 24 NiO (s) \leftrightarrow 24 Ni (s) + 8 CO ₂ (g) + 8 H ₂ O (v)	559.5
	Oxidación del TO	24 Ni (s) + 12 O ₂ (g) \leftrightarrow 24 NiO (s)	-5470.4
	Reacción global	C₈H₁₆ (l) + 12 O₂ (g) \leftrightarrow 8 CO₂ (g) + 8 H₂O (v)	-4910.9
C ₁₀ H ₂₂	Reducción del TO	C ₁₀ H ₂₂ (l) + 31 NiO (s) \leftrightarrow 31 Ni (s) + 10 CO ₂ (g) + 11 H ₂ O (v)	720.4
	Oxidación del TO	31 Ni (s) + 31/2 O ₂ (g) \leftrightarrow 31 NiO (s)	-7065.9
	Reacción global	C₁₀H₂₂ (l) + 31/2 O₂ (g) \leftrightarrow 10 CO₂ (g) + 11 H₂O (v)	-6345.5
CH ₄	Reducción del TO	CH ₄ (g) + 4 NiO (s) \leftrightarrow 4 Ni (s) + CO ₂ (g) + 2 H ₂ O (v)	156.5
	Oxidación del TO	4 Ni (s) + 2 O ₂ (g) \leftrightarrow 4 NiO (s)	-958.8
	Reacción global	CH₄ (g) + 2 O₂ (g) \leftrightarrow CO₂ (g) + 2 H₂O (v)	-802.2
CO	Reducción del TO	CO (g) + NiO (s) \leftrightarrow Ni (s) + CO ₂ (g)	-43.3
	Oxidación del TO	Ni (s) + 0.5 O ₂ (g) \leftrightarrow NiO (s)	-239.7
	Reacción global	CO (g) + 0.5 O₂ (g) \leftrightarrow CO₂ (g)	-283.0
H ₂	Reducción del TO	H ₂ (g) + NiO (s) \leftrightarrow Ni (s) + H ₂ O (v)	-2.1
	Oxidación del TO	Ni (s) + 0.5 O ₂ (g) \leftrightarrow NiO (s)	-239.7
	Reacción global	H₂ (g) + 0.5 O₂ (g) \leftrightarrow H₂O (v)	-241.8

A continuación, en la tabla 10 se muestran los parámetros más importantes para el cálculo de los balances de materia y energía para cada combustible, incluyendo coeficientes estequiométricos, definidos por mol de combustible o tomando como referencia una potencia de 1 MWt, así como entalpías de combustión estándar y a 950 °C.

Tabla 10

Parámetros para el cálculo de los balances de materia y energía

Parámetro	C ₂ H ₅ OH	C ₈ H ₁₆	C ₁₀ H ₂₂	CH ₄	CO	H ₂
b _r	6.0	24.0	31.0	4.0	1.0	1.0
F _{f,MW} (mol/s)	0.81	0.20	0.16	1.25	3.53	4.14
F _{o,MW} (mol/s)	4.86	4.89	4.89	5.0	3.53	4.14
ΔH_c° (KJ/mol)	-1235.5	-4910.9	-6345.5	-802.2	-283.0	-241.8
ΔH_c (KJ/mol)	-1251.4	-4951.7	-6392.1	-801.6	-267.0	-234.1

La figura 24 muestra los distintos caudales de circulación de sólidos, \dot{m}_{OC} , necesarios para la combustión de distintos combustibles líquidos y gaseosos en función de la variación de conversión del sólido, ΔX_s .

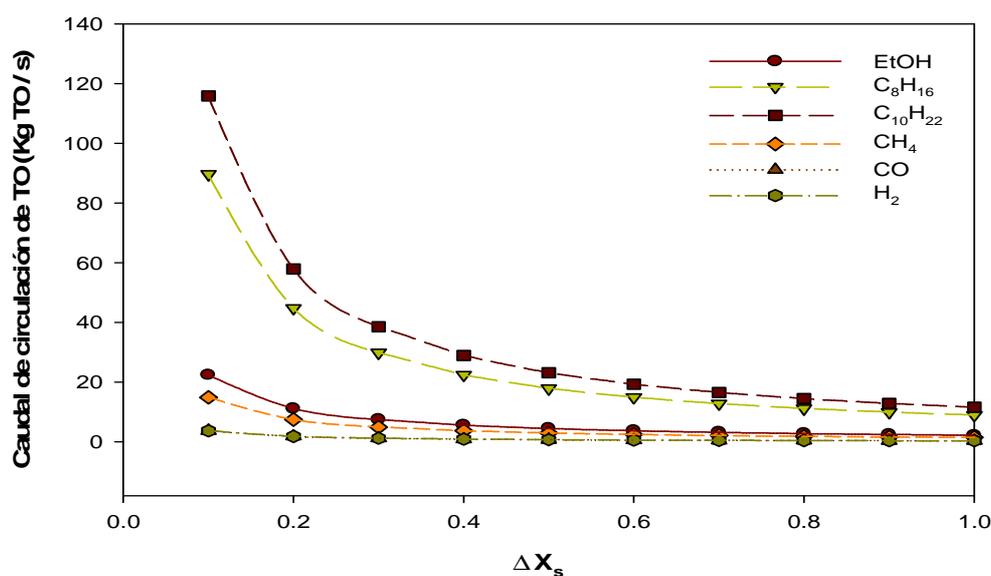


Fig. 24 Caudal de circulación de TO para distintos combustibles líquidos y gaseosos. Referencia 1 mol de combustible. TO Ni20Al.

Se observa que existen diferencias importantes entre los distintos valores de caudal de circulación de TO dependiendo del combustible considerado. Esto se debe a la distinta estequiometría de los diferentes combustibles, tal y como se observa en las tablas 9 y 10.

Sin embargo, las diferencias entre los caudales de circulación de TO para cada combustible son mucho menores si éste se calcula por unidad de potencia en $\text{Kg TO s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$, tal y como se muestra en la figura 25.

Este hecho se debe a que las necesidades de oxígeno para cada combustible ya sea líquido o gaseoso son bastante similares si se toma como referencia una potencia determinada. Considerando 1 MWt como potencia de referencia, son necesarios $1.25 \text{ mol CH}_4 \text{ s}^{-1}$, $0.81 \text{ mol EtOH s}^{-1}$, $0.20 \text{ mol C}_8\text{H}_{16} \text{ s}^{-1}$, $0.16 \text{ mol C}_{10}\text{H}_{22} \text{ s}^{-1}$, $3.53 \text{ mol CO s}^{-1}$ y $4.14 \text{ mol H}_2 \text{ s}^{-1}$; y por tanto se han de transportar 5.0, 4.86, 4.89, 4.89, 3.53 y 4.14 mol O s^{-1} respectivamente, tal y como se detalla en la tabla 10.

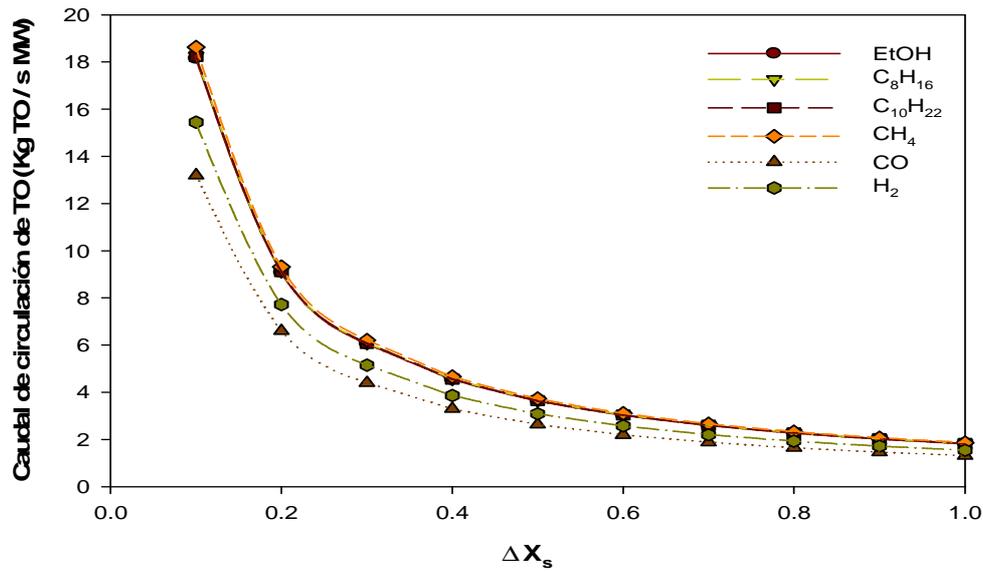


Fig. 25 Caudal de circulación de TO para distintos combustibles considerando 1 MWt como potencia de referencia. TO Ni20Al

Aunque la ecuación E.17 ya proporciona el valor del caudal de circulación de TO que cumple el balance de materia del oxígeno para el proceso CLC, también es necesario tener en cuenta otros aspectos relacionados con la hidrodinámica y el balance de calor a la hora de determinar el caudal de circulación de TO en el sistema.

El caudal de circulación de sólidos en un lecho fluidizado circulante depende tanto de las condiciones de operación como de la configuración del *riser*. En la literatura se proponen distintos intervalos de operación para la velocidad de fluidización, la pérdida de carga en el *riser* y el flujo de sólidos [38]. Para unas condiciones de operación típicas de $4 - 6 \text{ m s}^{-1}$ para la velocidad del gas, $850 - 950^\circ\text{C}$ para la temperatura y un $0 - 20\%$ de exceso de aire, los valores propuestos en la literatura para la sección del *riser* varían entre 0.12 y $0.35 \text{ m}^2 \text{ MW}_{\text{fuel}}^{-1}$ dependiendo del combustible considerado ($0.18 - 0.35$ para el CH_4 , $0.12 - 0.25$ para el CO y $0.15 - 0.29$ para el H_2).

Si se toma un valor de $0.2 \text{ m}^2 \text{ MW}_{\text{fuel}}^{-1}$ como un valor medio para la sección transversal del *riser*, S, el caudal de circulación de TO específico puede calcularse según la ecuación E.22:

$$G_S = \frac{\dot{m}_{OC}}{S} \quad (\text{E.22})$$

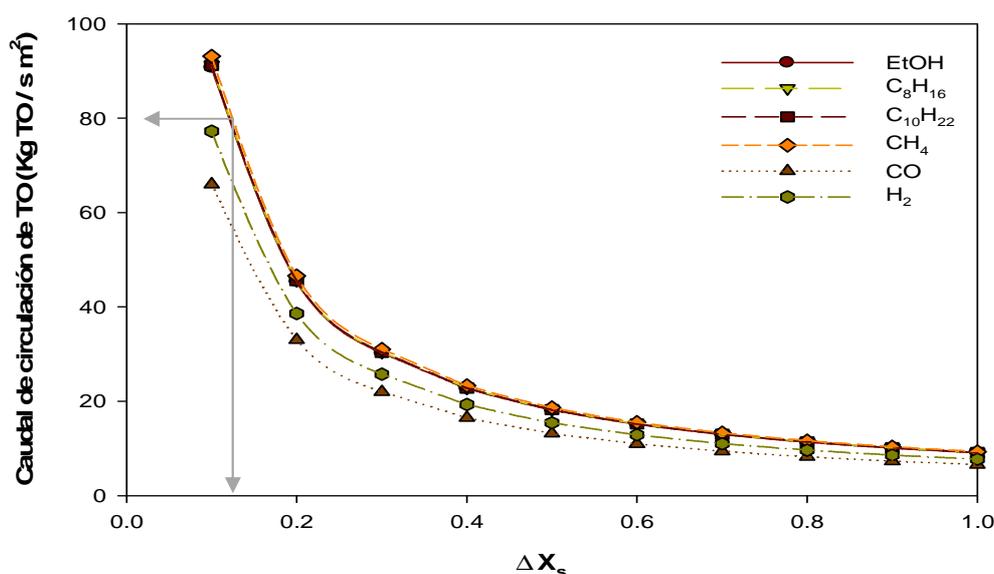


Fig. 26 Caudal de circulación de TO para distintos combustibles considerando $0.2 \text{ m}^2 \text{ MW}_{\text{fuel}}^{-1}$ como sección transversal del riser. TO Ni2OAl.

A partir de los balances de materia realizados se ha observado que los resultados obtenidos para combustibles líquidos y gaseosos son muy similares. Este hecho permite predecir que los parámetros de diseño para un proceso CLC con combustibles líquidos serán similares a los de un proceso CLC con combustibles gaseosos.

Aunque existe gran dispersión en los datos existentes en la literatura, la mayoría de los valores de G_S se encuentran en el intervalo $20 - 100 \text{ Kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ [39]. Considerando $80 \text{ Kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ como el caudal máximo de circulación de sólidos en una planta CLC a un coste razonable y con experiencia comercial, de la figura 26 se deduce que no se puede operar con el TO Ni2OAl en condiciones que produzcan ΔX_s inferiores a 0.11 utilizando combustibles líquidos.

Por tanto, los valores más adecuados para el caudal de circulación de TO en aplicaciones con combustibles líquidos han de ser los correspondientes a variaciones de conversión del TO mayores o iguales a 0.11. El mínimo caudal de circulación (o máxima variación de conversión del TO) vendrá determinada por el balance de calor que se lleva a cabo en el siguiente apartado 4.5.3.

4.5.3. Balance de energía

La cantidad total de calor generada en el proceso CLC es la misma que en un proceso convencional de combustión, con la salvedad de que la distribución de este calor entre los reactores de oxidación y reducción depende del tipo de combustible y de la composición del TO.

La tabla 9 recoge las entalpías de las reacciones de reducción y oxidación para distintos combustibles con materiales basados en NiO. La reacción de oxidación del TO es siempre exotérmica, mientras que la reacción de reducción del TO con el combustible es endotérmica o exotérmica dependiendo del sistema redox que se considere. Como se muestra en la tabla 9 la

reducción con C_2H_5OH , C_8H_{16} , $C_{10}H_{22}$ y CH_4 es endotérmica mientras que con CO e H_2 es exotérmica. Cuando la reacción de reducción es endotérmica, la reacción de oxidación tiene un calor de reacción mayor que el correspondiente al de una reacción de combustión convencional del combustible con O_2 gas.

Cuando la reacción de reducción del TO con el combustible es endotérmica, los sólidos en circulación que proceden del reactor de oxidación a mayor temperatura aportan el calor necesario para llevar a cabo la reacción de combustión en el reactor de reducción. Por esta razón, existirá una diferencia de temperaturas entre el reactor de oxidación y reducción que dependerá del caudal de circulación de TO y, por tanto, de la variación de conversión del mismo [2, 23, 40]. Además será necesario extraer calor del sistema con el fin de controlar la temperatura de los sólidos en el RO.

Pueden existir diferencias en el balance de energía cuando se trabaja con combustibles líquidos en lugar de metano. Por ejemplo, la reacción de reducción del TO para el caso del etanol es endotérmica ($\Delta H_{r,red}^\circ = 202.7$ KJ/mol) mientras que la reacción de oxidación del TO es exotérmica ($\Delta H_{r,oxid}^\circ = -1438.2$ KJ/mol), tal y como se expone en la tabla 9. A partir de estos valores, y comparándolos con las entalpías de reacción para el caso del metano ($\Delta H_{r,red}^\circ = 156.5$ KJ/mol y $\Delta H_{r,oxid}^\circ = -958.8$ KJ/mol), se espera que exista una mayor diferencia de temperaturas entre los reactores de reducción y oxidación cuando se trabaja con etanol como combustible debido a la mayor endotermicidad de la reacción de reducción del TO.

La figura 27 muestra el esquema que se ha considerado para el balance de calor del proceso CLC. En este esquema se muestran los flujos de calor, gases y sólidos implicados en el proceso.

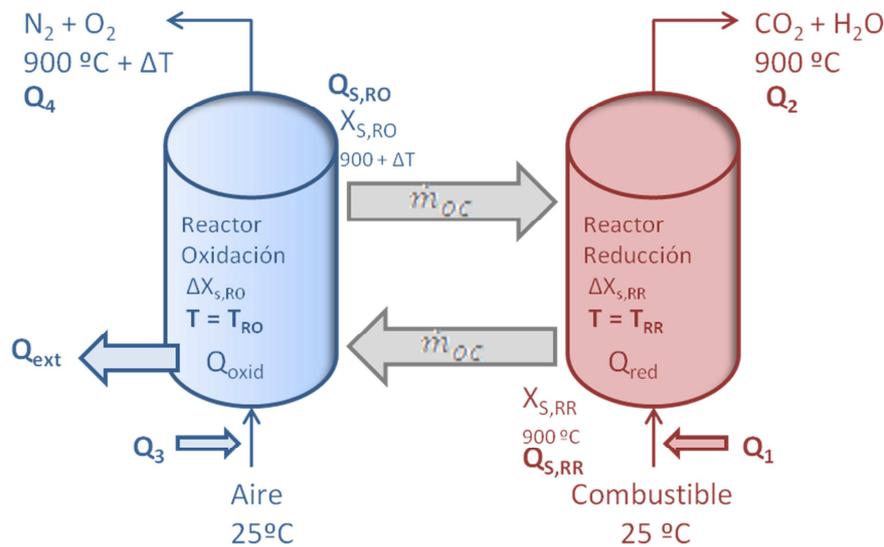


Fig. 27 Flujos de calor, gases y sólidos involucrados para realizar el balance de energía del proceso CLC

Para realizar el balance de energía se han adoptado las siguientes hipótesis:

- La potencia de referencia de la planta se ha estimado en 1 MW térmico.
- El sistema opera a presión atmosférica.
- Los reactivos entran a ambos reactores a una temperatura de 25 °C.
- La temperatura en el reactor de reducción es constante e igual a 900 °C.
- La temperatura en el reactor de oxidación depende del caudal de circulación y del calor extraído del sistema.
- Los productos del RO y del RR salen a T_{RO} y T_{RR} respectivamente.
- Se asume que el TO se oxida completamente en el reactor de oxidación desde Ni metálico hasta NiO.
- Se trabaja con un exceso de aire del 20 % en volumen en la corriente de entrada al reactor de oxidación.
- El contenido en fase activa, NiO, del TO es del 20 % en peso.
- Se considera que no existen pérdidas en el sistema.
- El calor sobrante se extrae del RO.

El balance de calor para cada reactor se puede expresar como:

- **En el reactor de reducción:**

$$Q_{S,RO} - Q_{S,RR} - Q_2 + Q_1 - Q_{red} = 0 \quad (E.23)$$

Siendo $Q_{S,RO}$ el calor que aportan los sólidos en circulación provenientes del RO, $Q_{S,RR}$ el calor que sale con los sólidos en circulación hacia el RO, Q_2 el calor que sale del RR con los productos gaseosos a 900 °C, Q_1 el calor para calentar el combustible desde 25 hasta 900 °C y Q_{red} el calor de la reacción de reducción a 900 °C.

- **En el reactor de oxidación:**

$$Q_{S,RR} - Q_{S,RO} - Q_{ext} + Q_3 - Q_4 + Q_{oxid} = 0 \quad (E.24)$$

Siendo Q_{ext} el calor extraído del sistema, Q_3 el calor para calentar el aire desde 25 hasta T_{RO} , Q_4 el calor que sale del RO con los productos gaseosos a T_{RO} y Q_{oxid} el calor generado en la oxidación del Ni a la temperatura del RO.

Se considera que la diferencia de temperaturas entre los reactores RR y RO se define como:

$$\Delta T = T_{RO} - T_{RR} = T_{RO} - 900 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (E.25)$$

A partir de los balances de calor anteriores se obtendrá una T_{RO} y un Q_{ext} para cada ΔX_s considerado.

Los resultados obtenidos del balance de calor se muestran en la figura 28. Se han representado el calor extraído del RO, la temperatura del RO y el caudal de circulación de TO en función de la variación de conversión del TO.

Se observan dos tendencias diferentes dependiendo de si la reacción de reducción es exotérmica o endotérmica. En los casos en los que la reacción de reducción es exotérmica, la temperatura en el RO aumenta ligeramente para el H_2 mientras que incluso disminuye para el CO con ΔX_s . En estos casos el caudal de circulación de sólidos no está limitado por el balance de calor. Además, dependiendo del TO y las condiciones de operación, puede ser necesario extraer calor del sistema para evitar que la temperatura exceda los límites operacionales [23]. Se observa que para el CO, el calor que se ha de extraer del sistema es el mayor de entre los casos analizados. El H_2 , levemente exotérmico en la reacción de reducción, no muestra una tendencia tan clara como la del CO, este hecho se debe a que el calor necesario para calentar el H_2 desde 25 hasta 900 °C consume parte del calor que se desprende en la reacción de reducción.

Por el contrario, cuando la reacción de reducción es endotérmica, como es el caso de los combustibles líquidos y el CH_4 , el calor necesario para mantener constante la temperatura en el RR es aportado por los sólidos calientes procedentes del RO. Por tanto, la temperatura del reactor RO ha de ser mayor que 900 °C. Esta temperatura depende del combustible utilizado. Se observa que la mayor temperatura del RO para un mismo ΔX_s , o caudal de circulación se alcanza para el CH_4 .

De nuevo, al igual que para el balance de materia, los resultados obtenidos a partir del balance de calor para combustibles líquidos son similares a los obtenidos para el CH_4 .

Obviamente, cuanto mayor es la temperatura alcanzada por el RO menor es el calor extraído del RO. Se observa que el calor extraído del sistema en el RO es aproximadamente la mitad del calor introducido ≈ 0.5 MW. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el calor latente de los gases que salen del RR y del RO también pueden aprovecharse para precalentar los reactivos.

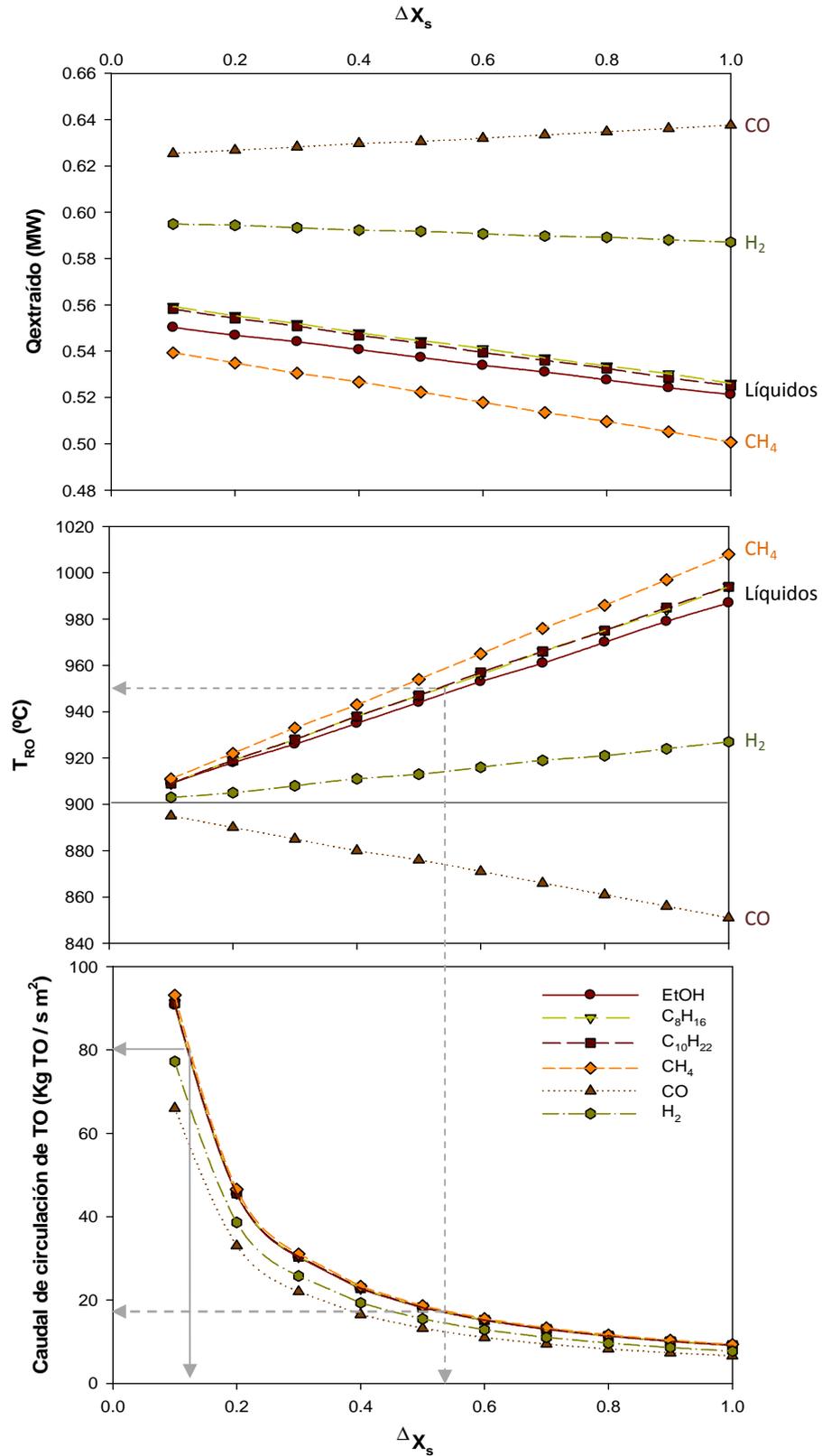


Fig. 28 Calor extraído del RO, temperatura del RO y caudal de circulación de TO en función de la variación de conversión del TO entre los reactores de oxidación y reducción.

Cuando se fija la temperatura en el RR, la temperatura en el RO aumenta. Este aumento de temperatura ha de limitarse con el fin de evitar problemas operacionales. Por ejemplo, se han observado aglomerados a temperaturas de 1180 °C usando TOs basados en níquel [41].

Si se toma 950 °C como la máxima temperatura de operación en el RO, se observa a partir de la figura 28 que el valor máximo de ΔX_s que puede utilizarse es de ≈ 0.55 . Esto corresponde con valores de circulación de sólidos de $\approx 17 \text{ Kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Por tanto, se han obtenido los valores de circulación mínimos necesarios para cumplir el balance de calor utilizando el TO Ni21Al en un sistema CLC que usa combustibles líquidos como el etanol, etilciclohexano o decano. Estos valores junto con los obtenidos en el apartado anterior correspondiente al balance de materia nos permiten definir el intervalo de operación de un sistema CLC, que como puede observarse es muy similar al necesario para el caso de utilizar un combustible gaseoso como el CH_4 . Este intervalo de operación se muestra en la tabla 11.

Tabla 11

Intervalo de operación para el proceso CLC en continuo usando combustibles líquidos

Parámetro	Intervalo de operación
ΔX_s , variación de conversión del TO	0.11 – 0.55 unidades
T_{RO} , temperatura en el reactor de oxidación	910 – 950 °C
G_s , caudal de circulación de TO	80 – 17 $\text{Kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$

Teniendo en cuenta la experiencia alcanzada durante los últimos años en los sistemas CLC que utilizan CH_4 como combustible y en base a los resultados mostrados anteriormente, puede concluirse que el uso de combustibles líquidos en este tipo de procesos es factible en condiciones similares a las existentes para combustibles gaseosos.

5. Conclusiones

5. Conclusiones

5.1. Conclusiones del estudio experimental en lecho fluidizado discontinuo

Del estudio realizado para analizar la influencia de las variables de operación más importantes en el proceso CLC en un lecho fluidizado discontinuo, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- El lecho fluidizado discontinuo es una técnica experimental útil y válida para obtener información sobre el posible efecto de las variables de operación de un proceso CLC en continuo. Además, los resultados son repetitivos.
- El TO preparado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni21- γAl 1223, muestra una selectividad durante las reacciones de reducción mayoritariamente hacia CO e H_2 , mientras que el TO preparado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni18- αAl IC 1223, muestra mayor selectividad hacia CO_2 y H_2O . Por tanto, el TO Ni18- αAl IC 1223 es más apropiado para el proceso CLC (combustión de combustibles líquidos) y el TO Ni21- γAl 1223 es más apropiado para el proceso CLR (reformado de combustibles líquidos).
- Para unas mismas condiciones de operación, la conversión de reducción máxima alcanzada por el TO preparado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es mayor que la del TO preparado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esto es debido a la menor reactividad de los TOs preparados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como consecuencia de la reacción en estado sólido entre el óxido metálico NiO y el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para formar la espinela NiAl_2O_4 , la cual es poco reactiva.
- El soporte utilizado en la preparación del TO no ejerce una influencia significativa sobre la deposición de carbono en el TO.
- Al aumentar la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ aumenta la relación O/C, y por tanto, disminuye la deposición de carbono. Además, con el TO Ni21- γAl 1223 se ha observado que al aumentar la relación molar se generan mayores concentraciones de CO e H_2 , debido a que las reacciones de reformado con vapor de etanol y la *Water Gas Shift* se ven favorecidas.
- Al aumentar la temperatura de reacción, la velocidad de reacción del TO es mayor, existe más oxígeno disponible en el medio de reacción y por tanto la deposición de carbono es menor.
- Al aumentar el tiempo de reducción, la cantidad de carbono depositado sobre el TO es mayor. Además se ha observado que la velocidad de deposición de carbono es mayor durante los primeros segundos del periodo de reducción.
- Las condiciones de trabajo que permiten obtener una distribución de producto adecuada y una deposición de carbono mínima, tanto para el proceso CLC como para el CLR, son una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 1$ y temperaturas de reducción de 950°C .
- En el proceso CLC en continuo con el TO Ni18- αAl IC 1223, debido a la formación de H_2O durante el propio proceso de combustión, no será necesaria la alimentación de H_2O junto con el combustible líquido para evitar la deposición de carbono sobre el TO.

5.2. Conclusiones del modelado del proceso CLC en continuo

El diseño de los sistemas CLC depende fuertemente de las características del TO y del combustible. Hoy, ya existen diseños para combustibles gaseosos. Sin embargo, no existen diseños para combustibles líquidos, los cuales pueden presentar diferencias notables respecto a los combustibles gaseosos. Para modelar el proceso en continuo se realizaron balances de materia y energía al sistema CLC para distintos combustibles líquidos (etanol, etilciclohexano y decano). Las principales conclusiones de este modelado se muestran a continuación:

- Asumiendo $80 \text{ Kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ como el caudal máximo de circulación de sólidos en una planta CLC a un coste razonable y con experiencia comercial, se ha operado en condiciones que produzcan ΔX_s mayores a 0.11 trabajando con el TO Ni21Al, un TO con un contenido en NiO del 20%.
- El mínimo caudal de circulación (o máxima variación de conversión del TO) viene determinado por el balance de calor. Fijando la temperatura del reactor de reducción en $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y tomando $950 \text{ }^\circ\text{C}$ como la máxima temperatura de operación en el reactor de oxidación, se ha de operar en condiciones que produzcan ΔX_s menores a 0.55. Este valor de ΔX_s corresponde con valores de circulación de sólidos de $\approx 17 \text{ Kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.
- Los resultados obtenidos a partir de los balances de materia y energía han permitido establecer los valores máximos y mínimos, respectivamente, para el caudal de circulación de sólidos. Este intervalo de condiciones de operación para combustibles líquidos es muy similar al necesario para combustibles gaseosos como el CH_4 .
- Teniendo en cuenta la experiencia alcanzada durante los últimos años en sistemas CLC que utilizan CH_4 como combustible, puede concluirse que el uso de los combustibles líquidos estudiados es factible en procesos CLC en condiciones similares a las existentes para combustibles gaseosos.

6. Trabajos futuros

6. Trabajos futuros

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo existen diversas líneas de investigación en las que se pretende continuar trabajando.

En primer lugar, en este trabajo se ha seleccionado etanol como combustible modelo con el objetivo de confirmar la viabilidad del proceso CLC con combustibles líquidos. El reto, ahora, reside en la utilización de otros combustibles líquidos como las fracciones pesadas procedentes de la destilación del petróleo en refinerías. Estos combustibles son muy viscosos, tienen puntos de ebullición muy elevados, pueden contener azufre e incluso trazas de metales pesados como el Vanadio.

En segundo lugar, en este trabajo se ha seleccionado el NiO por ser uno de los óxidos metálicos más reactivos y estables térmicamente, pero cabe la posibilidad de considerar para el proceso CLC TOs basados en otros metales. Los óxidos de hierro y cobre, a pesar de su menor reactividad respecto al NiO, también se consideran como TOs adecuados para el proceso CLC con la ventaja adicional de que éstos últimos son más económicos y presentan menores problemas medioambientales [1].

En último lugar, la experimentación que se ha llevado a cabo en este trabajo se ha realizado en una planta en discontinuo. La información que se obtiene a partir de estos experimentos es muy valiosa en los primeros estadios de la investigación pero se trata de una información limitada. Por tanto, es necesario que se lleven a cabo experimentos en una planta en continuo; éstos últimos proporcionan una información más adecuada para llegar a comprender el verdadero comportamiento y eficiencia de las partículas en el proceso CLC.

7. Bibliografía

7. Bibliografía

1. Adanez, J., et al., *Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, 2012. **38**(2): p. 215-282.
2. Abad, A., et al., *Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(1-2): p. 533-549.
3. Kvamsdal, H.M., K. Jordal, and O. Bolland, *A quantitative comparison of gas turbine cycles with CO₂ capture*. Energy, 2007. **32**(1): p. 10-24.
4. Richter, H.J. and K.F. Knoche, *REVERSIBILITY OF COMBUSTION PROCESSES*. ACS Symposium Series, 1983: p. 71-85.
5. Ishida, M., D. Zheng, and T. Akehata, *Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis*. Energy, 1987. **12**(2): p. 147-154.
6. Lyngfelt, A., B. Leckner, and T. Mattisson, *A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; Application of chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**(10): p. 3101-3113.
7. Adánez, J., et al., *Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Energy and Fuels, 2004. **18**(2): p. 371-377.
8. Adánez, J., et al., *Methane combustion in a 500 Wth chemical-looping combustion system using an impregnated ni-based oxygen carrier*. Energy and Fuels, 2009. **23**(1): p. 130-142.
9. Dueso, C., et al., *Syngas combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier*. Fuel, 2009. **88**(12): p. 2357-2364.
10. Forret, A., A. Hoteit, and T. Gauthier. *Chemical looping combustion process applied to liquid fuels*. 2009.
11. Rydén, M., et al., *Chemical-Looping Combustion with Liquid Fuels*. Energy Procedia, 2013. **37**(0): p. 654-661.
12. Johansson, M., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Investigation of Fe₂O₃ with MgAl₂O₄ for chemical-looping combustion*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004. **43**(22): p. 6978-6987.
13. Cho, P., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Fuel, 2004. **83**(9): p. 1215-1225.
14. Cao, Y. and W.P. Pan, *Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 1. Process analysis*. Energy and Fuels, 2006. **20**(5): p. 1836-1844.
15. Cao, Y., B. Casenas, and W.P. Pan, *Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 2. Redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier*. Energy and Fuels, 2006. **20**(5): p. 1845-1854.
16. Gayán, P., et al., *Assessment of technological solutions for improving chemical looping combustion of solid fuels with CO₂ capture*. Chemical Engineering Journal, 2013. **233**: p. 56-69.
17. Mendiara, T., et al., *Evaluation of the use of different coals in Chemical Looping Combustion using a bauxite waste as oxygen carrier*. Fuel, 2013. **106**: p. 814-826.
18. Pimenidou, P., et al., *Chemical looping reforming of waste cooking oil in packed bed reactor*. Bioresource Technology, 2010. **101**(16): p. 6389-6397.
19. Cao, Y., et al. *Investigation of asphalt (Bitumen)-fuelled chemical looping combustion using durable copper-based oxygen carrier*. 2011.
20. Mendiara, T., et al., *Evaluation of different oxygen carriers for biomass tar reforming (I): Carbon deposition in experiments with toluene*. Fuel, 2011. **90**(3): p. 1049-1060.

21. Moldenhauer, P., et al., *Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming of kerosene in a circulating fluidized-bed 300W laboratory reactor*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012. **9**: p. 1-9.
22. Cho, P., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(4): p. 668-676.
23. Jerndal, E., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Thermal analysis of chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Research and Design, 2006. **84**(9 A): p. 795-806.
24. Jin, H., T. Okamoto, and M. Ishida, *Development of a novel chemical-looping combustion: Synthesis of a solid looping material of NiO/NiAl₂O₄*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999. **38**(1): p. 126-132.
25. Chandel, M.K., A. Hoteit, and A. Delebarre, *Experimental investigation of some metal oxides for chemical looping combustion in a fluidized bed reactor*. Fuel, 2009. **88**(5): p. 898-908.
26. Mattisson, T., M. Johansson, and A. Lyngfelt, *The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion*. Fuel, 2006. **85**(5-6): p. 736-747.
27. Iliuta, I., et al., *Chemical-looping combustion process: Kinetics and mathematical modeling*. AIChE Journal, 2010. **56**(4): p. 1063-1079.
28. Ryu, H.J., et al., *Carbon deposition characteristics and regenerative ability of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2003. **20**(1): p. 157-162.
29. Villa, R., et al., *Ni based mixed oxide materials for CH₄ oxidation under redox cycle conditions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003. **204-205**: p. 637-646.
30. Gayán, P., et al., *Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Fuel, 2008. **87**(12): p. 2641-2650.
31. Zafar, Q., T. Mattisson, and B. Gevert, *Integrated hydrogen and power production with CO₂ capture using chemical-looping reforming-redox reactivity of particles of CuO, Mn₂O₃, NiO, and Fe₂O₃ using SiO₂ as a support*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(10): p. 3485-3496.
32. Johansson, M., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Use of NiO/NiAl₂O₄ particles in a 10 kW chemical-looping combustor*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(17): p. 5911-5919.
33. Gayán, P., et al., *NiO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods*. Fuel, 2009. **88**(6): p. 1016-1023.
34. Giannakeas, N., et al., *Hydrogen from scrap tyre oil via steam reforming and chemical looping in a packed bed reactor*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **126**: p. 249-257.
35. de Diego, L.F., et al., *Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers*. Chemical Engineering Journal, 2008. **144**(2): p. 289-298.
36. Lea-Langton, A., et al., *Biomass pyrolysis oils for hydrogen production using chemical looping reforming*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(2): p. 2037-2043.
37. de Diego, L.F., et al., *Impregnated CuO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion: Avoiding fluidized bed agglomeration*. Energy and Fuels, 2005. **19**(5): p. 1850-1856.
38. Lim, K.S., J.X. Zhu, and J.R. Grace, *Hydrodynamics of gas-solid fluidization*. International Journal of Multiphase Flow, 1995. **21**(Suppl): p. 141-193.
39. Smolders, K. and J. Baeyens, *Gas fluidized beds operating at high velocities: A critical review of occurring regimes*. Powder Technology, 2001. **119**(2-3): p. 269-291.
40. Kronberger, B., G. Löffler, and H. Hofbauer, *Simulation of mass and energy balances of a chemical-looping combustion system*. Clean Air, 2005. **6**(1): p. 1-14.

-
41. Leion, H., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Use of ores and industrial products as oxygen carriers in chemical-looping combustion*. *Energy and Fuels*, 2009. **23**(4): p. 2307-2315.
 42. Ni, M., D.Y.C. Leung, and M.K.H. Leung, *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. **32**(15 SPEC. ISS.): p. 3238-3247.

ANEXO I: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS

Los transportadores de oxígeno se han caracterizado físicamente y químicamente mediante distintas técnicas, las cuáles se describen en este apartado. La caracterización se lleva a cabo tanto en TOs frescos antes de ser utilizados en la planta como después con el fin de determinar la evolución de las propiedades del TO.

I.1. Resistencia a la rotura

Un TO adecuado para el proceso CLC debe circular de modo continuo entre el reactor de oxidación y el de reducción manteniendo sus propiedades mecánicas. Si bien no puede determinarse una relación clara entre la vida media de las partículas y la resistencia mecánica de las mismas, si puede asumirse que las partículas con una resistencia mecánica inferior a 1 N son demasiado blandas para ser utilizadas de manera eficiente en el proceso CLC [32].

La fuerza necesaria para fracturar una partícula se ha medido con un dinamómetro Shimpo FGN-5X. El ensayo consiste en colocar una partícula en una superficie plana y ejercer presión hasta su rotura. El valor de dureza mecánica se calcula como el promedio de al menos 20 medidas, expresada en Newtons.

I.2. Porosimetría de mercurio

La porosidad y distribución del tamaño de los poros se ha analizado mediante porosimetría de mercurio. Esta técnica permite determinar la estructura porosa inicial del TO y su evolución tras haber sido sometida al proceso CLC. Dado que el proceso CLC se lleva a cabo a temperaturas elevadas, puede ocurrir la sinterización de las partículas, reduciéndose su porosidad y en consecuencia perder éstas parte de su reactividad.

Las medidas se han realizado en un porosímetro Quantachrome-Poremaster 33 capaz de medir volúmenes de poro desde 0.003 hasta 360 μm de diámetro. La medida es una técnica de adsorción que utiliza el mercurio como adsorbato. Mediante la aplicación de presión, se fuerza la entrada de mercurio en los poros del sólido, calculando así el área, número de poros y distribución por tamaños del material.

I.3. Adsorción de gases tipo BET

El área superficial se determina mediante la adsorción de gases BET. Tal y como se explicaba para la técnica anterior, las partículas durante el proceso CLC pueden sinterizar y perder su reactividad debido a las altas temperaturas, reduciendo en consecuencia su porosidad pero también su superficie específica. Esta técnica permite determinar la superficie específica del TO tanto fresco como usado tras el proceso CLC.

Este método se basa en la medida de la cantidad de moléculas de nitrógeno en fase gas que es capaz de adsorber el sólido objeto de análisis en una monocapa. Las medidas se han realizado en un equipo Micrometrics ASAP 2020 con un rango de presiones desde 0 a 950 mmHg y una resolución de 10^{-5} mmHg.

I.4. Picnometría de Helio

La densidad específica de los TOs se ha determinado mediante picnometría de Helio. Esta técnica se basa en la determinación de la densidad específica a partir de la cantidad de helio desplazado

por la muestra en un recipiente de volumen conocido. El equipo en el que se ha llevado a cabo la determinación es AccuPyc II 1340 de Micrometrics con capacidad para medir volúmenes desde 0.01 hasta 350 cm³.

1.5. Difracción de rayos X – XRD

Esta técnica permite identificar las especies cristalinas presentes en los TOs.

Las longitudes de onda de los rayos X que se emplean son del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas de los cristales. Estas distancias actúan como redes de difracción, difractando los rayos X en direcciones e intensidades diferentes dependiendo del sólido. La señal de difracción del sólido es un reflejo de su estructura cristalina. La identificación se basa en que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X característico.

Las medidas se han realizado en un difractómetro de polvo cristalino Bruker D8 Advance Series 2, dotado de una fuente de rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo.

1.6. Microscopía electrónica de barrido SEM-EDX

La microestructura de las partículas tanto frescas como después de haber sido usadas en el proceso CLC puede determinarse mediante microscopía electrónica de barrido, SEM.

La técnica SEM se basa en la interacción de un haz primario de electrones con la muestra. Este haz de electrones barre la superficie del sólido generando electrones secundarios y también retrodispersados. La morfología del sólido se estudia a partir de los electrones secundarios mientras que los electrones retrodispersados permiten estudiar la distribución de fases en la superficie.

Las imágenes formadas por estos electrones secundarios muestran las características de la superficie del sólido. De este modo, se puede analizar la forma y la estructura externa del sólido. Tras procesos CLC pueden observarse gracias a esta técnica, grietas o signos de aglomeración.

La intensidad de los electrones retrodispersados depende del número atómico del sólido, los elementos más pesados producen más electrones de este tipo. Las fases más pesadas aparecen en las imágenes generadas, más brillantes al poseer un mayor número atómico. Este hecho permite determinar visualmente las zonas en las que se acumula el metal en el sólido y comprobar si se encuentra disperso en la partícula o por el contrario, aglomerado o en una capa alrededor de la partícula.

Esta técnica también permite el estudio de la estructura interna del sólido pero la muestra ha de ser preparada previamente. Ésta ha de embeberse en una resina, cortada en un micro torno y pulida.

Una vez preparada, se hace incidir sobre el sólido electrones de energía apropiada para producir emisión de rayos X. La energía y abundancia relativa de la emisión de los rayos X depende de la composición. Este hecho se utiliza para determinar el contenido elemental. Cada elemento tiene un espectro de emisión característico y, con un detector adecuado, se puede formar una imagen empleando los rayos X emitidos. Una vez adquirido el espectro, con la ayuda de patrones y mediante el software adecuado se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos, y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos.

También se pueden obtener perfiles de la intensidad de la señal de rayos X de uno o varios elementos a lo largo de una línea de barrido entre dos puntos de la muestra para comprobar como varía su concentración y realizar mapas de intensidad.

El equipo utilizado ha sido un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa con analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li).

ANEXO II: ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La reactividad y el contenido de óxido metálico de los TOs se puede determinar mediante análisis termogravimétrico. Esta técnica se basa en la medida de la variación de masa de una muestra en el tiempo cuando se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de peso que se detecta en los ensayos del presente trabajo se debe a procesos de reducción y oxidación del NiO.

II.1. Descripción de la instalación

Los ensayos se han llevado a cabo en una termobalanza CI Electronics, cuyo esquema e imagen pueden verse en las figuras II.1 y II.2, respectivamente.

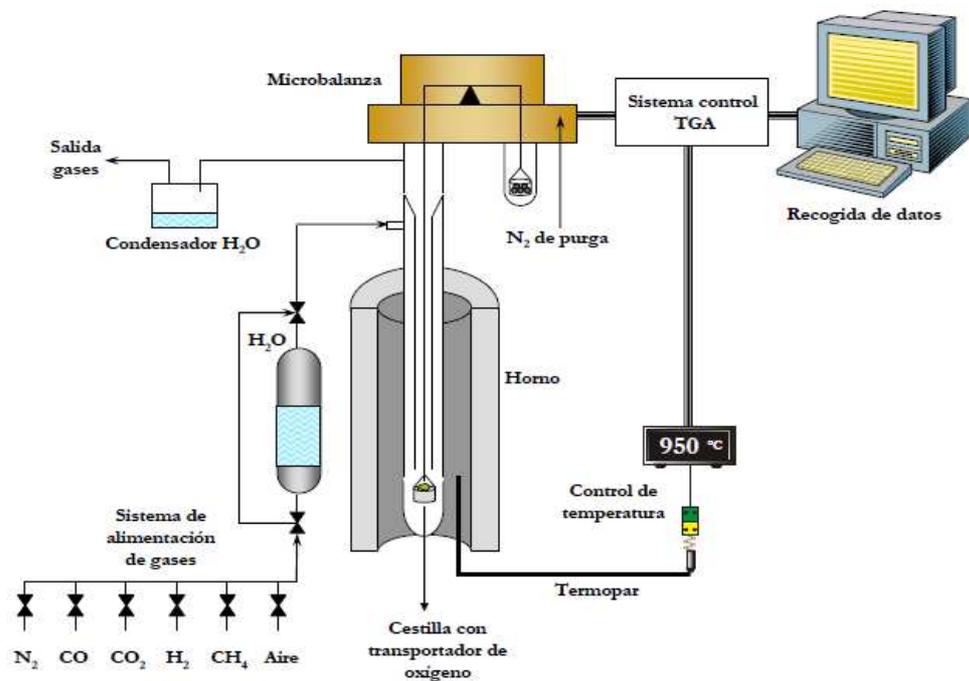


Figura II.1 – Esquema de la termobalanza CI Electronics

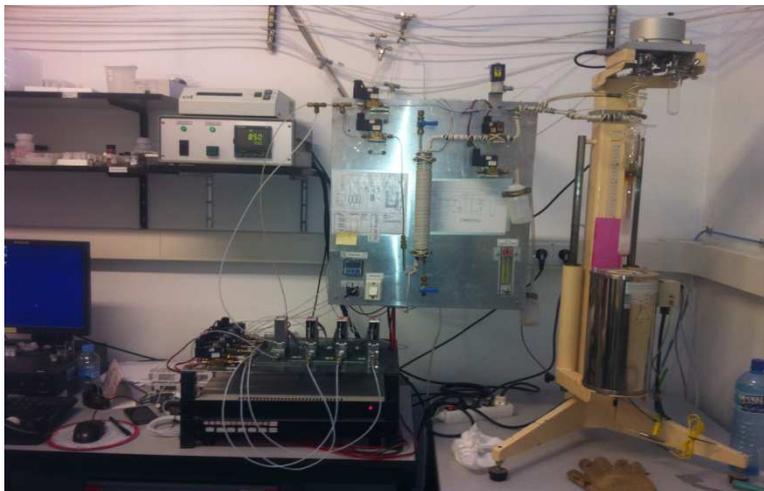


Figura II.2 – Imagen de la termobalanza disponible en el laboratorio

La instalación se compone de un sistema de alimentación de gases, un reactor de cuarzo, un horno, la propia termobalanza y un sistema de recogida de datos.

El sistema de alimentación de gases que simula los gases presentes en el proceso CLC, se lleva a cabo gracias a distintos medidores-controladores de flujo másico que permiten fijar con exactitud el caudal y la composición de los gases de alimentación a la termobalanza. Con el objetivo de evitar la deposición de carbono se puede introducir vapor de agua como parte de la alimentación. Para alimentar este vapor, los gases de reducción atraviesan un borboteador que contiene agua destilada la cual se calienta mediante resistencias hasta la temperatura adecuada.

En cuanto al reactor, éste consiste en dos tubos concéntricos de cuarzo de diámetros internos de 10 y 24 mm, respectivamente, situados en el interior de un horno. La alimentación se introduce por la parte superior del reactor, ésta se calienta hasta la temperatura adecuada fluyendo a través del tubo externo antes de entrar en contacto con la muestra de TO que se encuentra en la zona inferior. Una vez que el gas alcanza el TO, ambos reaccionan y el gas abandona el reactor por la tubo interno.

II.2. Procedimiento experimental

Para llevar a cabo los ensayos, primero se coloca una muestra de 40-60 mg del TO en una cestilla de platino para después calentarse hasta la temperatura del ensayo en atmósfera de aire. Una vez alcanzada ésta, el ensayo comienza exponiendo al transportador a ciclos alternativos de oxidación y reducción. Para evitar la mezcla del gas de reducción y el aire, se hace pasar por el sistema un flujo de nitrógeno durante dos minutos después de cada etapa de reducción y oxidación.

La figura II.3 muestra un termograma típico en el que se han indicado las distintas etapas del ciclo. Normalmente se llevan a cabo 5 ciclos de reducción-oxidación, habitualmente la muestra se estabiliza después del primer ciclo.

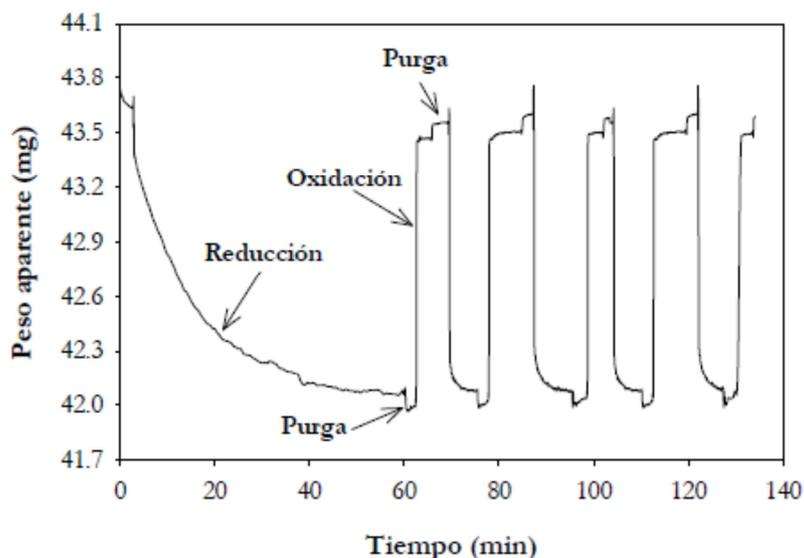


Figura II.3 – Termograma típico obtenido con Ni18- α Al IC 1223. Reducción: 15% CH₄, 20% H₂O, 65% N₂. Oxidación: 100% aire. T = 1223 K

En un experimento habitual para determinar la reactividad de un transportador de oxígeno, los gases de reducción están formados por un 15% CH₄, 20% H₂O y 65% N₂ y el gas usado en la oxidación es 100% aire, con una temperatura constante de 1223 K y un flujo total de gas de 25

l_N/h . En el caso particular de procesos CLC con combustibles líquidos los estudios de reactividad con gases de reducción como el metano no son representativos de la reactividad real del proceso CLC.

Por tanto, los análisis termogravimétricos se llevarán a cabo con gases de reducción compuestos por un 15% H_2 y 85% N_2 . De esta manera se consigue reducir completamente el óxido metálico desde NiO hasta Ni, por lo que se puede determinar el contenido global de NiO en el TO.

II.3. Tratamiento de los datos

El sistema de recogida de datos genera un archivo en el que se recogen los datos de peso y temperatura de la muestra en función del tiempo en intervalos de un segundo. En la figura II.4 se muestra un termograma tipo en el que se representa el peso aparente en función del tiempo para la etapa de reducción y oxidación.

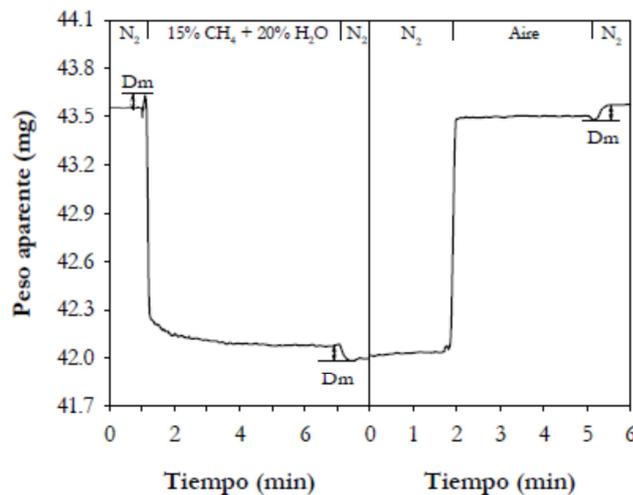


Figura II.4 – Ejemplo de termograma para la etapa de reducción y oxidación

Durante la reducción, se observa una disminución en el peso aparente debida a la pérdida del oxígeno contenido en el TO por reacción con el gas combustible alimentado. Por otro lado, durante la oxidación el peso aparente aumenta debido a que el TO recupera el oxígeno desprendido durante la reducción.

La variación de peso registrada en cada tiempo se relaciona con la evolución de la conversión del TO según las ecuaciones 3.1 y 3.2 donde m_{ox} , m_{red} y m corresponden con la masa de la muestra de TO totalmente oxidada, reducida y en cada instante respectivamente.

$$\text{Conversión de reducción, } X_{red} = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \tag{II.1}$$

$$\text{Conversión de oxidación, } X_{oxid} = \frac{m - m_{red}}{m_{ox} - m_{red}} = 1 - \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \tag{II.2}$$

ANEXO III: REACCIONES IMPLICADAS

Los posibles mecanismos de reacción del etanol están bien documentados [42]. A partir de éstos y del conocimiento que ya se posee sobre las reacciones implicadas en el proceso CLC [1], las principales reacciones que pueden tener lugar con distinta contribución durante el periodo de reducción del TO se muestran a continuación:

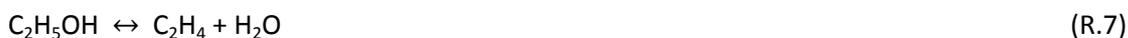
- **Combustión con TO:**



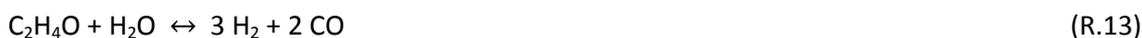
- **Oxidación parcial:**



- **Rotura de la cadena de carbono:**



- **Reformado de etanol y acetaldehído:**



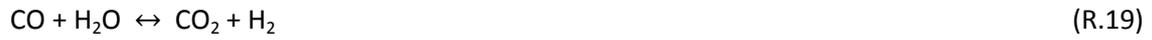
- **Reformado de metano catalizada por níquel:**



- **Gasificación de carbono:**



- **Water-gas shift:**



- **Metanación:**



Durante el periodo de oxidación del TO, ocurren las siguientes reacciones:

- **Re-oxidación del TO**



- **Combustión del carbono depositado**



