

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**MASTER EN INICIACIÓN A LA INVESTIGACIÓN EN
INGENIERÍA QUÍMICA Y DEL MEDIO AMBIENTE**

**DESARROLLO DE UN TRANSPORTADOR DE
OXÍGENO BASADO EN UN ÓXIDO MIXTO DE
MANGANESO Y HIERRO PARA SU USO EN
CHEMICAL-LOOPING COMBUSTION (CLC)**

AUTOR

RAÚL PÉREZ VEGA

DIRECTOR

DR. ALBERTO ABAD SECADES

PONENTE

DR. JAVIER HERGUIDO HUERTA

ZARAGOZA, SEPTIEMBRE DE 2013

DESARROLLO DE UN TRANSPORTADOR DE OXÍGENO BASADO EN UN ÓXIDO MISTO DE MANGANESO Y HIERRO PARA SU USO EN CHEMICAL-LOOPING COMBUSTION (CLC)

RESUMEN

La tecnología Chemical-Looping Combustión (CLC) permite la combustión con captura inherente de CO₂ sin ninguna penalización energética respecto a una tradicional. La combustión se realiza gracias a un sólido, normalmente un óxido metálico, que es quien aporta o transporta el oxígeno necesario para la reducción del combustible a CO₂ y vapor de agua.

En este trabajo, se han desarrollado 9 transportados de oxígeno (TO) preparados por mezcla mecánica y peletización por presión con diferentes relaciones másicas entre los óxidos constituyentes y condiciones de calcinación. Mediante la cantidad de transporte de oxígeno (R_{TO}) y la reactividad mostradas en TGA con H₂, y la resistencia mecánica a la fractura de cada uno de ellos, se elige un transportador de oxígeno denominado **Mn76Fe_Briq**, con una relación en peso de 76% de Mn₃O₄ y 24% de Fe₂O₃, una calcinación de 4 h a 950 °C, que tiene una capacidad de transporte de oxígeno del 6,5%.

Se realiza el escalado del método de preparación obteniendo partículas por spray drying en las mismas condiciones. Al carecer de buena resistencia mecánica se volvieron a calcinar durante 1 h a 1350 °C (**Mn76Fe_SD_1350**).

Se analizó el comportamiento de los dos transportadores en una termobalanza y en un reactor de lecho fluidizado frente a combustibles gaseosos, H₂, CH₄ y CO, a 950°C.

Mn76Fe_Briq, tras 38 h de operación, mostró buena reactividad con H₂ y CO, con una conversión del gas a productos de reacción de entre el 96 y el 100%. La combustión con CH₄ fue menos reactiva llegando a una conversión del gas del 65%. Además, las partículas mostraron una moderada velocidad de atrición de 0,286 %finos/h, dándoles una vida útil de 350 h.

Mn76Fe_VITO_1350, tras 23 h de operación, mostró muy buena reactividad con H₂ y CO con conversiones de estos gases similares a las obtenidas con Mn76Fe_Briq (96-100%). La reactividad que mostraron estas partículas con CH₄ fue mucho mejor, alcanzando conversiones del gas, principalmente, a CO₂ y H₂O del 80%, haciéndolo un transportador de oxígeno válido para la combustión de gas natural.

Al someterlo a sucesivos ciclos de reducción y oxidación con H₂, el transportador se mostró muy reactivo en la reducción. En la oxidación, a partir del ciclo 3 sufrió una activación. La reactividad de las partículas fue decayendo por la aparición progresiva de H₂, pero aun así, la conversión de este gas a H₂O fue casi completa, manteniendo el transportador una alta reactividad. La velocidad de atrición fue 0,06 %finos/h, dando una vida útil a las partículas de 1670 h.

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	-1-
1.1.- PROBLEMÁTICA AMBIENTAL	-2-
1.2.- CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO ₂	-3-
1.3.- CHEMICAL-LOOPING COMBUSTION	-6-
1.3.1- CLC con combustibles gaseosos	-7-
1.3.2.- CLC con combustibles sólidos	-8-
1.4.- TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO	-9-
2.- OBJETIVO	-11-
3.- EXPERIMENTAL	-12-
3.1.- MATERIALES	-12-
3.2.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	-15-
3.3.- REACTOR DISCONTINUO DE LECHO FLUIDIZADO	-16-
3.4.- CARACTERIZACIÓN	-19-
4.- EVALUACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	-20-
4.1.- TGA	-20-
4.2.- REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO	-22-
5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	-23-
5.1.- EVALUACIÓN DE LOS TRANSPORTADORES DE OXÍGENO DESARROLLADOS	-23-
5.2.- EVALUACIÓN DEL TO ELEGIDO (Mn76Fe_Briq)	-28-
5.2.1- Reactividad de Mn76Fe_Briq	-28-
5.2.2.- Experimentos de Mn76Fe_Briq en reactor de lecho fluidizado	-30-
5.3.- EVALUACIÓN DEL MATERIAL PREPARADO POR SPRAY DRYING (Mn76Fe_SD_1350)	-34-
5.3.1- Reactividad de Mn76Fe_SD_1350	-34-
5.3.2.- Experimentos de Mn76Fe_SD_1350 en reactor de lecho fluidizado	-37-
5.4.- VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS TRANSPORTADORES CON EL TIEMPO DE OPERACIÓN	-40-
6.- CONCLUSIONES	-44-
7.- AGRADECIMIENTOS	-45-
8- BIBLIOGRAFÍA	-46-
ANEXO: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	-51-

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

El panel intergubernamental sobre cambio climático (IPCC) [1] ha advertido que el calentamiento del planeta es inequívoco. Esto se traduce en cambios severos en nuestro entorno que hacen que las condiciones de la vida en el planeta se vean alteradas. Todo ello es evidenciado por los aumentos observados en la temperatura del aire y en la de los océanos, así como en el deshielo generalizado de las nieves y los hielos, y el aumento del promedio mundial del nivel del mar.

Una de las principales causas que produce tal efecto es la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) a la atmósfera. De estas emisiones, el dióxido de carbono (CO₂) de origen antropogénico es el que contribuye en mayor medida a la variación del gradiente térmico del planeta. La Figura 1, muestra un aumento de un 80% de las emisiones de CO₂ a la atmósfera desde 1970 hasta 2004, lo que ha provocado un aumento de la concentración de este gas hasta nuestros días (Figura 2). La última medición alcanzó las 397,23 partes por millón (ppm) [2].

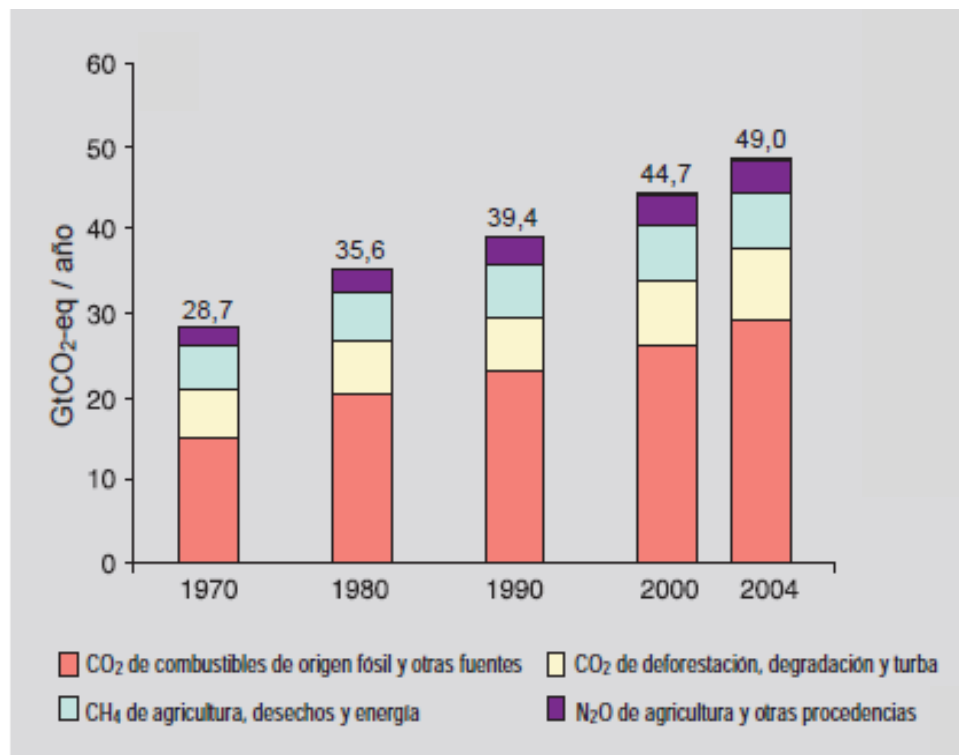


Figura 1: Emisiones anuales mundiales de GEI antropogénicos entre 1970 y 2004^[1]

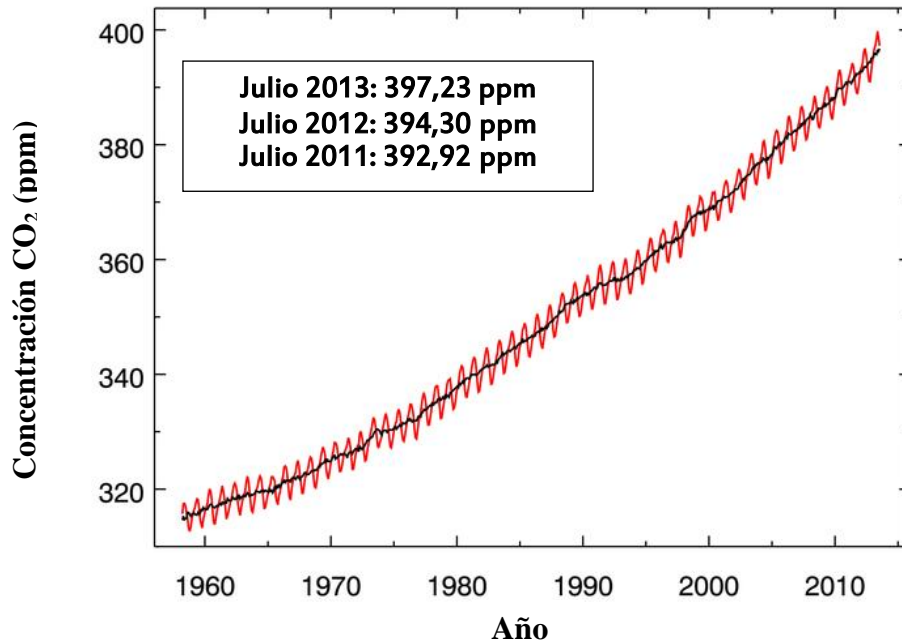


Figura 2: Concentración de CO₂ en la atmósfera entre Julio de 1958 y Julio de 2013^[2]

Tal y como se muestra en la Figura 3, la mayor contribución del CO₂ se produce durante la generación de energía por la gran dependencia de los combustibles fósiles, algo de lo que ya se han dado cuenta las instituciones públicas, aplicando políticas que favorezcan la reducción de las emisiones de CO₂ [3].

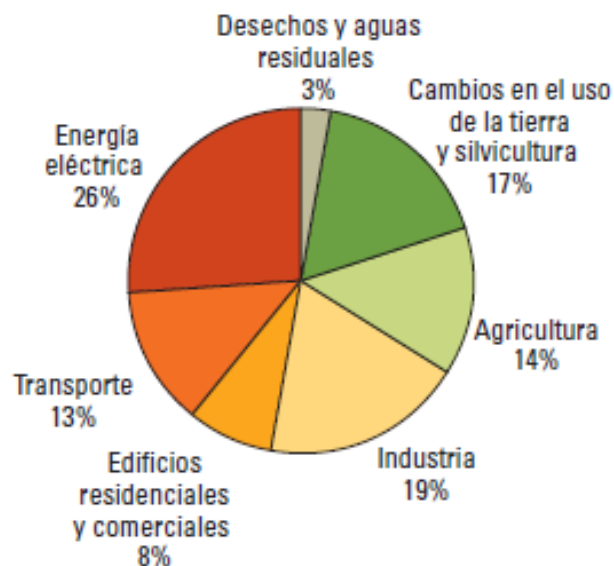


Figura 3: Parte proporcional que representan los diferentes sectores en las emisiones totales de GEI antropogénicos en 2004^[1]

Para analizar las opciones que pueden lograr la estabilización de la concentración de CO₂ en la atmósfera, el IPCC elaboró varios modelos o escenarios hasta el año 2100. Las conclusiones de todos los estudios son dispares por la gran dependencia con factores como el desarrollo económico y social a nivel mundial, el mayor o menor uso de los combustibles fósiles y el desarrollo de acciones para tener emisiones mínimas o cero en la generación de energía. La Figura 4, muestra el escenario más plausible, donde se fija la concentración del CO₂ en 550 ppm.

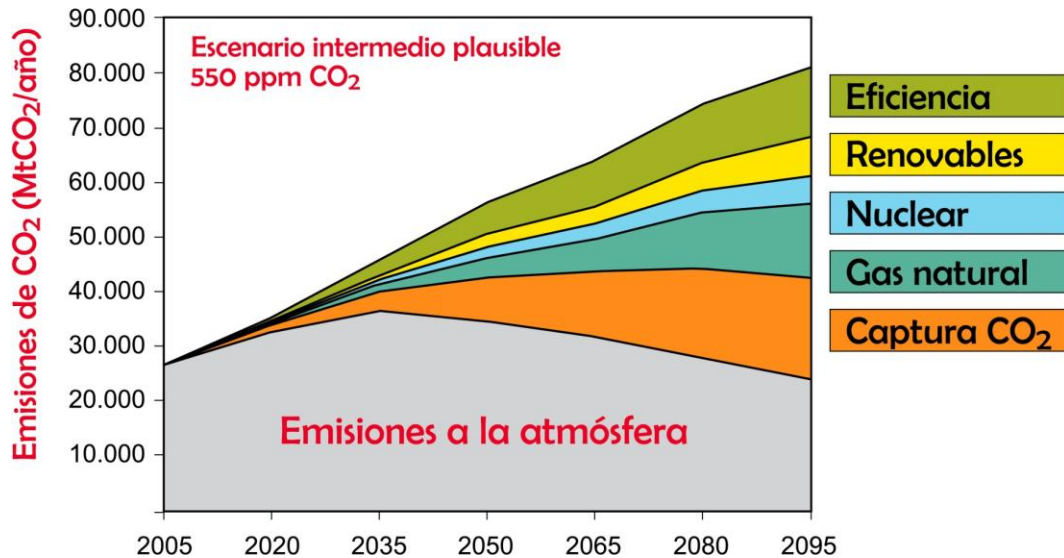


Figura 4: Concentración de CO₂ en la atmósfera entre Julio de 1958 y Julio de 2013^[4]

Se pone de manifiesto que no existe una estrategia única para poder cumplir este escenario. Una de las medidas que más peso ha de tener para disminuir la concentración de CO₂ en la atmósfera es su captura y almacenaje (CAC).

1.2.- CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂

La captura y almacenamiento de CO₂ [4, 5 y 6] consiste en una primera etapa en la separación de este gas emitido por la industria y por fuentes relacionadas con la energía del resto de gases que lo acompañan. De este modo se procedería a su aislamiento de la atmósfera a largo plazo. Posteriormente, el CO₂ sería comprimido y transportado para su almacenamiento en formaciones geológicas, en el océano, en carbonatos minerales, o para ser utilizado en procesos industriales.

La captación de CO₂ puede aplicarse a grandes fuentes puntuales. Las grandes fuentes puntuales de generación de CO₂ comprenden a instalaciones de combustibles fósiles o de energía de la biomasa de grandes dimensiones, las plantas de producción de gas natural, de combustible sintético y las de producción de hidrógeno alimentadas por combustibles fósiles. La Figura 4, muestra los posibles métodos técnicos de almacenamiento de CO₂.

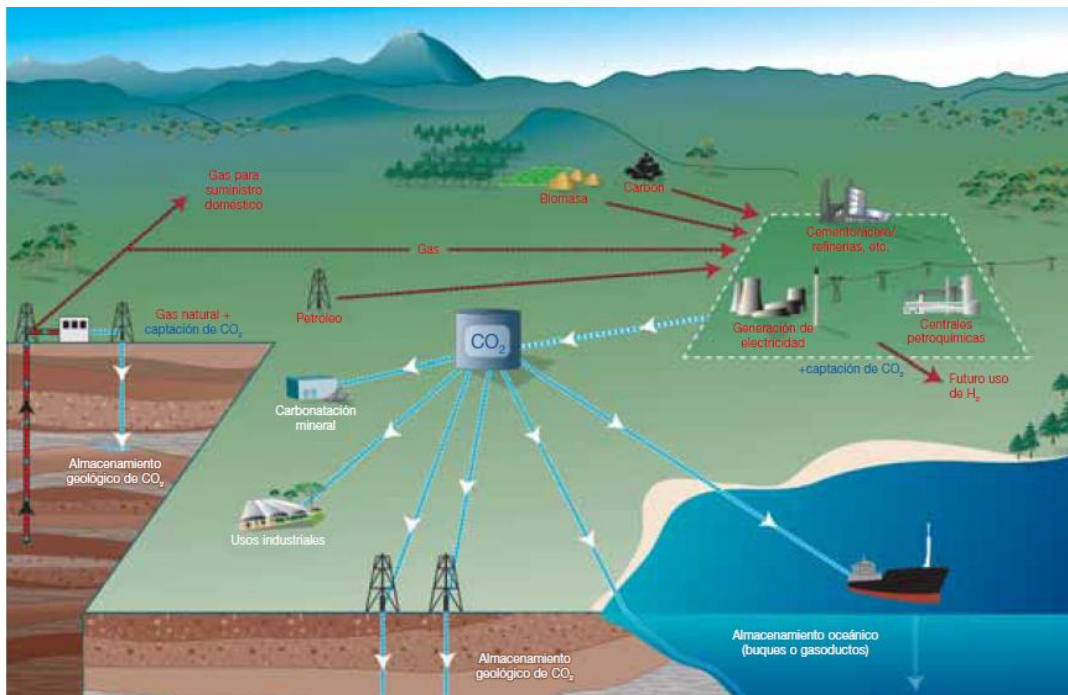


Figura 5: Diagrama esquemático de los posibles sistemas de CAC. En él se indican las fuentes para las que la CAC podría ser de utilidad, así como las opciones de transporte y almacenamiento del CO₂ [4]

Para poder llevar a cabo la captura de CO₂, existen tres vías o tecnologías, que se diferencian, a priori, de la posición de la instalación donde se lleva a cabo la separación del gas respecto al proceso de combustión. La Figura 6, muestra un esquema de dichas tecnologías.

En los sistemas de captura de CO₂ posterior a la combustión, el CO₂ es separado del resto de los gases generados durante la combustión del combustible con aire. Esta tecnología tiene una penalización energética muy elevada debido a que la separación del CO₂ se debe hacer de una corriente a presión atmosférica muy diluida (entre el 4 y 14 %).

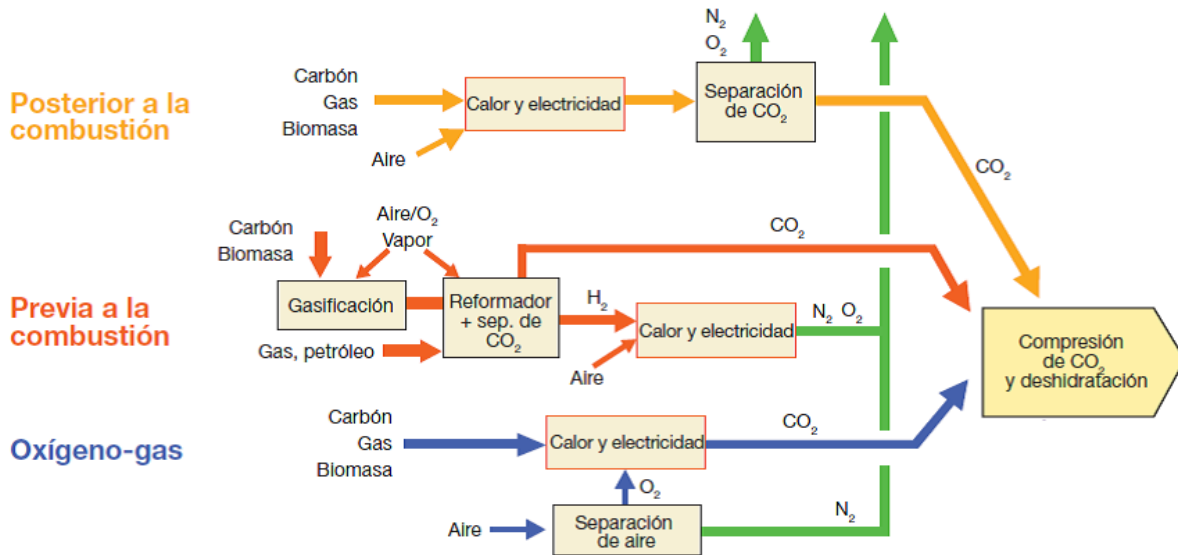


Figura 6: Procesos y sistemas de captación de CO₂ [4]

Con los sistemas de captura antes de la combustión, se produce una etapa de gasificación o reformado previo del combustible en un reactor con vapor de agua y aire u oxígeno (O₂). Tras esta etapa se obtiene un gas que está, fundamentalmente, constituido por monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), llamado gas de síntesis. Dicho gas pasa a un segundo reactor donde se produce la conversión del CO con vapor de agua [7], resultando como productos H₂ y CO₂, los cuales deben separarse. De esta manera, la corriente de H₂ podrá facilitar la generación de calor y electricidad, mientras que el CO₂ podrá ser almacenado. La concentración de este gas que se captura mediante esta tecnología está en torno al 60%.

En los sistemas de oxígeno-gas, la combustión se lleva a cabo sin presencia de nitrógeno (N₂) pues se utiliza O₂ puro en vez de aire para la reducción del combustible. A esta tecnología se le llama, tradicionalmente, oxicomcombustión.

Así, lo que se obtiene es una corriente compuesta únicamente por CO₂ y vapor de agua, donde mediante una simple condensación, se puede obtener una corriente de CO₂ con una concentración entorno al 90%.

La mayor penalización de esta técnica es energética por el empleo de O₂ puro, ya que se obtiene en una etapa previa de separación del aire mediante criogenización.

Si se analizan las tres tecnologías, todas ellas tienen en común que su utilización conlleva alta penalización energética debido a la presencia de una etapa de separación de gases, lo cual se traduce en una reducción de la eficacia global del proceso. Por este motivo, desde hace unos años, se están realizando grandes esfuerzos en desarrollar tecnologías con mínimos costes en la captura de CO₂, que es la etapa más penalizante en el proceso global de CAC.

1.3.- CHEMICAL-LOOPING COMBUSTION

La tecnología Chemical-Looping Combustion (CLC) [8] ha irrumpido como una de las tecnologías más prometedoras en la captura de CO₂ porque esta resulta inherente al propio proceso sin apenas penalización energética [9].

El proceso CLC consiste en llevar a cabo una combustión en un sistema compuesto por dos reactores de lecho fluidizado interconectados, uno de reducción (RR) y otro de oxidación (RO), tal como se muestra en la Figura 7. La reducción del combustible se produce en el reactor de reducción por reacción con un transportador sólido de oxígeno (TO) [10], que suele ser un óxido metálico, y es quien proporciona el oxígeno necesario para llevar a cabo la combustión. En el reactor de reducción se lleva a cabo la regeneración del transportador mediante reacción con el oxígeno del aire. De esta manera, nunca se pone en contacto el N₂ del aire con el combustible evitando la dilución de la corriente de CO₂. De este modo, el CO₂ se encuentra diluido únicamente por vapor de agua como producto de combustión, y su separación puede realizarse fácilmente por condensación. Por lo tanto, mediante CLC, la captura de CO₂ se produce sin penalización energética.

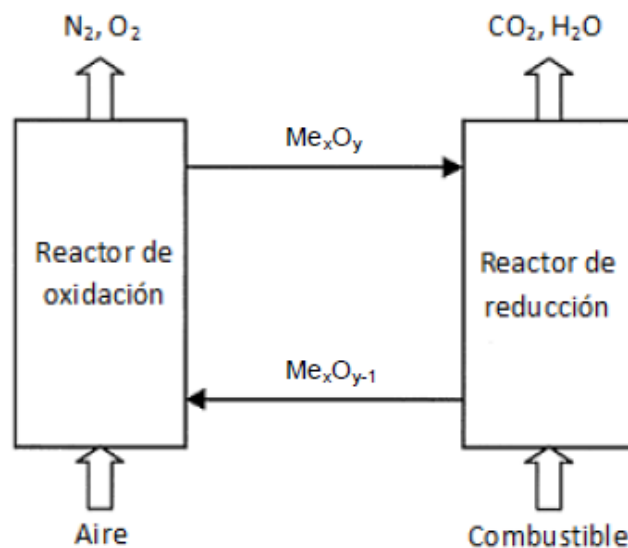
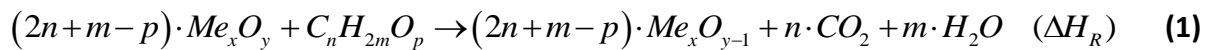


Figura 7: Esquema de la tecnología CLC^[9]

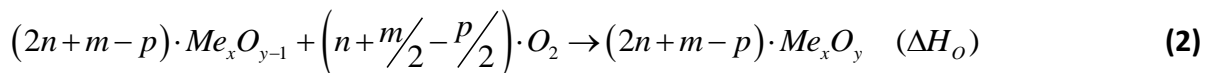
1.3.1.- CLC con combustibles gaseosos

La utilización de gases como combustibles en un sistema CLC ha sido la más desarrollada y estudiada en la corta edad de esta tecnología. Diferentes son los trabajos realizados por distintos grupos de investigación en este sentido, utilizando varios tipos de combustibles, entre los que se encuentran el gas de síntesis [11, 13], el metano (CH₄) [11,12], el gas natural [13] o hidrocarburos ligeros [14].

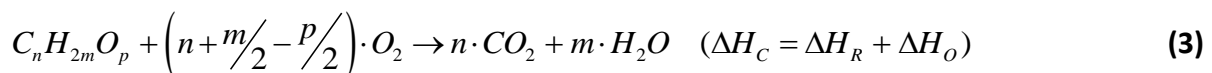
En el reactor de reducción, el transportador se reduce transfiriendo el oxígeno necesario para la oxidación del combustible a CO₂ y vapor de agua, de acuerdo con la Reacción 1:



En el reactor de oxidación, el transportador de oxígeno reducido se oxida con el O₂ del aire (Reacción 2), de tal manera que se regenera en la especie oxidada, lista para ser usada en un nuevo ciclo en el reactor de reducción. El gas de salida de este reactor será una corriente de N₂ más el O₂ que no haya reaccionado.



Al final, la entalpía involucrada en ambas etapas, es decir, la suma del calor generado o requerido en cada reactor, es el mismo que si el combustible se pusiera directamente en contacto con el oxígeno del aire (Reacción 3), tal y como ocurre en la combustión convencional.

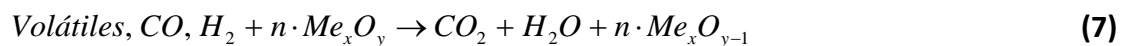


1.3.2.- CLC con combustibles sólidos

Los combustibles sólidos (carbón, biomasa, residuos...) son actualmente los más utilizados en la producción de energía.

Dentro de la tecnología CLC con combustibles sólidos hay dos opciones dependiendo de los sistemas de óxidos utilizados como transportador de oxígeno. En la primera, denominada CLC con gasificación in situ (iG-CLC) [15], el combustible se introduce en el reactor de reducción donde se gasifica in situ. Los productos de la gasificación se reducen a CO₂ y vapor de agua con el O₂ cedido por el transportador. En la segunda, se utiliza un transportador de oxígeno con la capacidad de desprender O₂ gaseoso en las condiciones existentes en el reactor de reducción. Este proceso se denomina Chemical Looping with Oxygen Uncoupling CLOU [16]. De este modo, no es necesaria la gasificación del combustible, y directamente, el oxígeno, desprendido por el sólido realiza la combustión del combustible.

Para el caso de la iG-CLC, primero hay un calentamiento y desvolatilización del combustible (Reacción 4) en el reactor de reducción obteniéndose los compuestos volátiles y el residuo carbonoso (char). Seguidamente, tiene lugar la gasificación del char (Reacciones 5 y 6) mediante vapor de agua, CO₂ o una mezcla de ambos, que además de como agentes gasificantes actuarán como agentes fluidizantes del lecho. Los productos de gasificación, CO e H₂, y los volátiles son reducidos a CO₂ y vapor de agua gracias al O₂ cedido por el transportador al reducirse (Reacción 7). Además, el equilibrio de Water Gas Shift (WGS) (Reacción 8) puede afectar a la composición del gas dentro del reactor.



En el reactor de oxidación, el transportador de oxígeno reducido se oxida al entrar en contacto con el aire (Reacción 9), que además actúa de agente fluidizante del lecho. Así, el transportador está listo para reingresar en el reactor de reducción para comenzar un nuevo ciclo.



En el proceso CLOU el calentamiento y la desvolatilización del combustible **(4)** es la primera etapa que tiene lugar en el reactor de reducción. A continuación, el transportador de oxígeno es capaz de ceder el O₂ en fase gas (Reacción 10) que directamente oxida los volátiles y el char a CO₂ y vapor de agua (Reacciones 11 y 12).



En el reactor de oxidación, tiene lugar la oxidación del transportador reducido mediante el aire que fluye a través del lecho. Como el sistema metálico tiene que ser capaz de desprender O₂ en fase gas, el transportador debe tener la termodinámica adecuada para ello. Se han identificado tres sistemas red-ox útiles para un sistema CLOU **(13, 14 y 15)**:



Se han utilizado varios tipos de combustibles sólidos, entre los que destacan el carbón **[17, 18]**, la biomasa **[19, 20]** y el coque de petróleo **[17, 21]**.

1.4.- TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO

El transportado de oxígeno es un aspecto clave en el concepto de tecnología CLC, ya que el desarrollo de un adecuado transportador es lo que va a determinar una mejor o peor eficacia de captura de CO₂.

En el desarrollo de un transportador de oxígeno, debe de tenerse en cuenta una serie de características tales como:

- Alta reactividad y selectividad a CO₂ y vapor de agua.
- Capacidad de transporte de oxígeno (R_O).
- Baja tendencia a la deposición de carbón.
- Aceptabilidad medioambiental.
- Bajo coste.
- Mantenimiento de sus propiedades con el número de ciclos:
 - Elevada reactividad en la reducción y oxidación.
 - Resistencia mecánica.
 - Baja velocidad de atrición
 - Ausencia de aglomeraciones

Normalmente, un transportador de oxígeno, además del óxido metálico, llamado fase activa por ser el que aporta el O₂ a la combustión, está compuesto por un material inerte llamado soporte [10, 22]. Hasta el momento, los sistemas de óxidos metálicos más utilizados como TO son los basados en cobre (Cu), níquel (Ni), hierro (Fe) y manganeso (Mn) [10, 23]. Además, cuando se usan combustibles sólidos es esperable una pérdida de transportador de oxígeno junto con la extracción de las cenizas del combustible. Por ello, es preferible el uso de un material barato y medioambientalmente aceptable [24, 25].

De todos los transportadores que se han estudiado, los basados en óxidos de Ni resultan ser lo más apropiados para su aplicación en CLC. Sin embargo, como para otros óxidos, es necesario usar un soporte inerte para incrementar la resistencia mecánica a la fractura. Pero la toxicidad y el alto coste del níquel han propiciado la búsqueda de otros transportadores que muestren características similares o mejores que los basados en Ni.

Los transportadores basados en óxidos de cobre, también muestran alta reactividad en un alto rango de temperatura [11]. Además, presentan la mayor capacidad de transporte de oxígeno. Pero el óxido de Cu tiene bajo punto de fusión y resulta muy costoso.

Los transportadores de oxígenos basados en óxidos de Fe o de Mn se han estudiado como sistemas metálicos individualmente soportados sobre un inerte [10, 26]. Resultan materiales baratos en comparación con los basados en Ni y Cu, pero tienen una baja capacidad de transporte de oxígeno.

Como solución para aumentar la capacidad de transporte de oxígeno sin incrementar el coste, se ha estudiado sustituir el soporte del transportador por otro óxido metálico. En este sentido se estudió el efecto cooperativo entre óxidos de Fe y Mn [27]. Siguen siendo materiales baratos y su unión aumenta la reactividad respecto a su uso de forma individual. Además, se mejora la capacidad de transporte de oxígeno y su reciclabilidad.

Usando CH₄ como combustible,

También, buscando su uso en CLOU (14) se ha estudiado alterar las propiedades termodinámicas del óxido de Mn por adición de otros aniones, formando estructuras de espinela [28] o de perovskita [29]. Incluso se han usado minerales que contienen óxidos de Mn y Fe principalmente, tanto con combustibles gaseosos [30] como con combustibles sólidos [31].

2.- OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de un material basado en dos sistemas metálicos: óxidos de Mn y Fe para la obtención de un óxido mixto con propiedades mejoradas como transportador de oxígeno en CLC.

Se estudiará el efecto de la composición, de las condiciones de preparación y la temperatura de sinterización en 9 transportadores. Se analizará la capacidad de transporte de oxígeno y la velocidad de reacción durante la reducción y la oxidación mediante análisis termogravimétrico (TGA) y la durabilidad de las partículas a través de la resistencia mecánica a la fractura con un dinamómetro.

Se elegirán las condiciones de preparación más óptimas y se desarrollará el transportador por el mismo método de preparación y por escalado a un método de preparación industrial. Serán analizadas sus propiedades de fluidización, así como su atrición y la reactividad que muestren frente a distintos combustibles gaseosos en un reactor discontinuo de lecho fluidizado.

3.- EXPERIMENTAL

3.1.- MATERIALES

Para desarrollar el TO mixto, lo primero que se ha de tener en cuenta es la relación entre los óxidos para que se forme la estructura cristalina más adecuada. Lambert y col. [27] ya vieron que la reactividad era bastante rápida para los transportadores con una relación molar de más del 50 % en Mn respecto del Fe. Crum y col. [32], establecieron un diagrama de fases experimental para el sistema Mn-Fe en función de la relación molar entre los óxidos y la temperatura. Con anterioridad, Wickham [33], había estudiado las diferentes fases del sistema Fe-Mn cuando tenían estructura de espinela. Más recientemente, un grupo de investigación de la Universidad Tecnológica de Chalmers, en Suecia, ha estado investigando en este campo con la aplicación de este tipo de TO en CLOU [34-36].

Teniendo esto en cuenta, se desarrollaron 9 transportadores de oxígeno diferentes con la relación molar Mn-Fe, a priori, más adecuada. Todos ellos se prepararon por mezclado mecánico en un molino con bolas de ágata seguido de peletización por presión en una prensa hidráulica modelo HJE 5-5 aplicando una presión de 160 bares (bar) durante 60 segundos (s). Las briquetas obtenidas fueron calcinadas en una mufla Hobersal modelo CRN-48. Tras la calcinación, fueron machacas en un mortero cerámico hasta obtener partículas con un tamaño de entre 100 y 300 micras (μm).

Los reactivos de partida usados fueron Mn_3O_4 en polvo con una pureza del 97% suministrado por Strem Chemicals, Fe_2O_3 en polvo con un pureza del 96% suministrado por Panreac Química S.A., MnO_2 en polvo con una pureza del 90-95% suministrado por Riedel-de Haën, y Caolín SY-1 en polvo suministrado por Comercial Sílices y Caolines de Aragón S.L. (SYCA). Además, a algunos transportadores se les añadió grafito para mejorar su reactividad.

Se evaluó la idoneidad de los diferentes materiales su uso como transportadores. Posteriormente, se eligió uno de ellos para su producción mediante un método de aplicación industrial. Las partículas fueron preparadas mediante el método de spray drying [37] por VITO (Instituto Flamenco de Investigación Tecnológica) en Bélgica. La composición y las condiciones de calcinación fueron las mismas que para las briquetas seleccionadas como óptimas. Cuando llegaron las partículas se sometieron a la prueba de resistencia mecánica. Se observó que la rotura de las partículas se producía tras aplicar tan sólo 0,4 N sobre ellas. Como deben de tener un valor de resistencia mecánica mayor de 1 N [26], se realizó una segunda calcinación a 1350 °C durante 1 hora.

La Tabla 1 muestra las condiciones de preparación de todos los transportadores de oxígeno, indicando la proporción en peso (%) de cada uno de los reactivos utilizados, el tiempo de mezclado mecánico y las condiciones durante la calcinación.

Las siglas de los nombres de los transportadores expresan el símbolo de la especie por la que está formada, el porcentaje en peso del óxido metálico mayoritario y si el método de obtención. Además, algunos recogen al final las condiciones de calcinación, con el tiempo, o con el tiempo y la temperatura.

- ✓ Mn: manganeso.
- ✓ Fe: hierro.
- ✓ C: grafito.
- ✓ K: caolín.
- ✓ IRMA: iron-manganeso (hierro- manganeso, en inglés).
- ✓ Briq: mezclado mecánico y peletización por presión.
- ✓ SD: spray drying.
- ✓ 2_1100: calcinación a 1100 °C durante 2 horas.

Hay dos siglas especiales. El “3” que aparece tras el símbolo Fe en dos de los transportadores significa que el polvo tras el mezclado mecánico tuvo un diámetro medio de partícula de 3 micras (μm). El “4” que aparece en Mn₄Fe_Briq, se refiere a se utilizó un óxido de manganeso (IV).

Tabla 1: Condiciones de preparación de los transportadores de oxígeno evaluados.

TO	Mn ₃ O ₄ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO ₂ (%)	Grafito* (%)	Caolín (%)	Tiempo mezclado (minutos)	Condiciones de calcinación	
							Temperatura (°C)	Tiempo (horas)
Mn76Fe_Briq	76	24	-	-	-	20	950	4
Mn76Fe3_Briq	76	24	-	-	-	90	950	4
Mn76Fe_Briq_2_1100	76	24	-	-	-	20	1100	2
IRMA76_Briq	76	24	-	-	-	480**	1200 / 950***	4 / 4***
Mn76FeC_Briq4	76	24	-	5	-	20	950	4
Mn76FeC_Briq18	76	24	-	5	-	20	950	18
Mn76Fe3K_Briq	60,8	19,2	-	-	20	90	950	4
Mn58Fe_Briq	58	42	-	-	-	45	950	4
Mn4Fe_Briq	-	21,5	78,5	-	-	20	950	4
Mn76Fe_SD_1350	76	24	-	-	-	-	950 / 1350****	4 / 1****

* Proporción añadida sobre el total de la mezcla de reactivos. No se tiene en cuenta en el total de la mezcla porque se pierde durante la calcinación.

** Tiempo de mezclado total. Se realizó un mezclado en húmedo (20%_w de agua) durante 360 minutos, seguido de 300 minutos de desecación a 80 °C. Tras primera calcinación, se llevó a cabo un segundo mezclado en seco durante 120 minutos.

*** Se realizaron dos calcinaciones. La primera calcinación fue a 1200 °C durante 4 horas y la segunda fue a 950 °C durante 4 horas.

**** Se realizaron dos calcinaciones. La primera fue a 950 °C durante 4 horas y la segunda fue a 1350 °C durante 1 hora.

3.2.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Se hicieron pruebas de TGA en una Termobalanza modelo CI Electronics (Figura 8). Dispone de un reactor de cuarzo de 24 milímetros de diámetro interno (mm d.i.). Dentro del reactor va colgada una cestilla de platino de 14 mm d.i. y 8 mm de altura, donde se colocan alrededor de 50 miligramos (mg) de sólido. La temperatura y la variación de masa están en todo momento siendo registradas en un ordenador. Todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando un flujo de 25 l_N/h (litros normales por hora) introducido por la parte superior del reactor, y controlado por un controlador másico electrónico de flujo. La temperatura de operación fue de 950 °C.

Para poder evaluar la cantidad de oxígeno transportada (R_{OC}) por los TO, la reducción se llevó a cabo con un gas compuesto, en tanto por ciento en volumen (%_v), por 5%_v de H₂, 40 %_v de vapor de agua y 55 %_v de N₂. La razón de la utilización de esa mezcla de gases en la reducción se debe a que, al haber presencia de Fe₂O₃, no se desea que el óxido de hierro se reduzca más allá de Fe₃O₄ [21] por no ser útil en CLC. Esto se evita con el uso de un ratio H₂O/H₂ elevado. La oxidación tuvo lugar con aire. Antes y después de cada etapa, se llevó a cabo una purga durante 2 minutos con N₂.

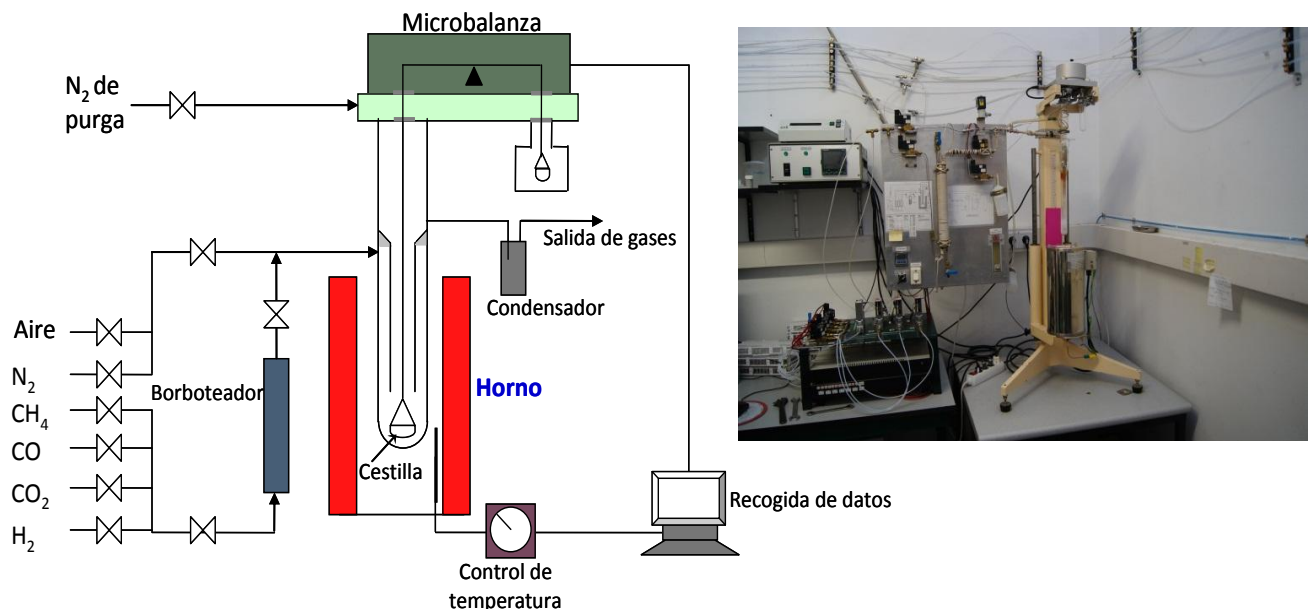


Figura 8: TGA CI Electronics

Se hicieron ensayos de reactividad con diferentes gases reductores para evaluar el comportamiento de los transportadores preparados mediante briquetas. La Tabla 2 recoge los experimentos que tuvieron lugar y la mezcla de gases utilizada en la reducción. La oxidación fue con aire.

Tabla 2: Composiciones de las mezclas de gases durante la reducción en TGA a 950°C de los transportadores preparados mediante briquetas.

H ₂ (% _v)	CH ₄ (% _v)	CO (% _v)	H ₂ O (% _v)	CO ₂ (% _v)	N ₂ (% _v)	Número de ciclos
5	-	-	40	-	55	4 / 100*
15	-	-	-	-	85	4
-	-	15	-	20	65	4
-	15	-	20	-	65	4

3.3.- REACTOR DISCONTINUO DE LECHO FLUIDIZADO

La Figura 9 muestra un esquema de la instalación donde se llevaron a cabo los experimentos. Se trata de un reactor de 54 mm d.i. y 500 mm de altura, con una zona de 300 mm de precalentamiento debajo de la placa distribuidora. Está introducido en un horno cerámico eléctrico. El sistema de alimentación de gases consta de una parrilla con tres zonas de controladores de flujo másico conectados a un ordenador desde el cual son controlados. En cada zona, los controladores se usan para la reducción, la purga y la oxidación. El agua se alimenta a través de una bomba peristáltica y pasa por un evaporador antes de ingresar en el reactor junto con los gases. Las diferencias de presión en el lecho se miden mediante un manómetro en forma de U. Una de las ramas está conectada a la tubería de entrada de los gases, bajo la placa distribuidora, y la otra, a la tubería de salida en la cabeza del reactor. De esta manera, se obtiene siempre la presión diferencial dentro del reactor y se tiene un control total sobre la fluidización de las partículas de TO. El flujo de salida es conducido por una tubería calentada, mediante resistencia eléctrica, a unos filtros calientes donde se depositan las partículas de sólido que han sufrido elutriación durante la operación dentro del reactor.

* Se hicieron experimentos con 4 ciclos para obtener el ROC de cada uno de los 9 transportadores y al elegido se le realizaron 100 ciclos.

La instalación dispone de dos filtros idénticos situados en paralelo que operan alternamente. Una vez que los gases abandonan el filtro pasan al sistema de análisis. Este sistema consiste en un primer analizador de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR), donde se mide la concentración de vapor de agua. Tras este, el flujo de gases pasa por un condensador donde se deposita el agua líquida. A partir de aquí, el flujo de gases pasa por tres analizadores donde se obtienen concentraciones en base seca. El primero, es un analizador de infrarrojos no dispersivo (NDIR) que mide las concentraciones de CH_4 , CO y CO_2 . El segundo, por conductividad térmica mide la concentración de H_2 . El último, es un analizador paramagnético que determina el O_2 .

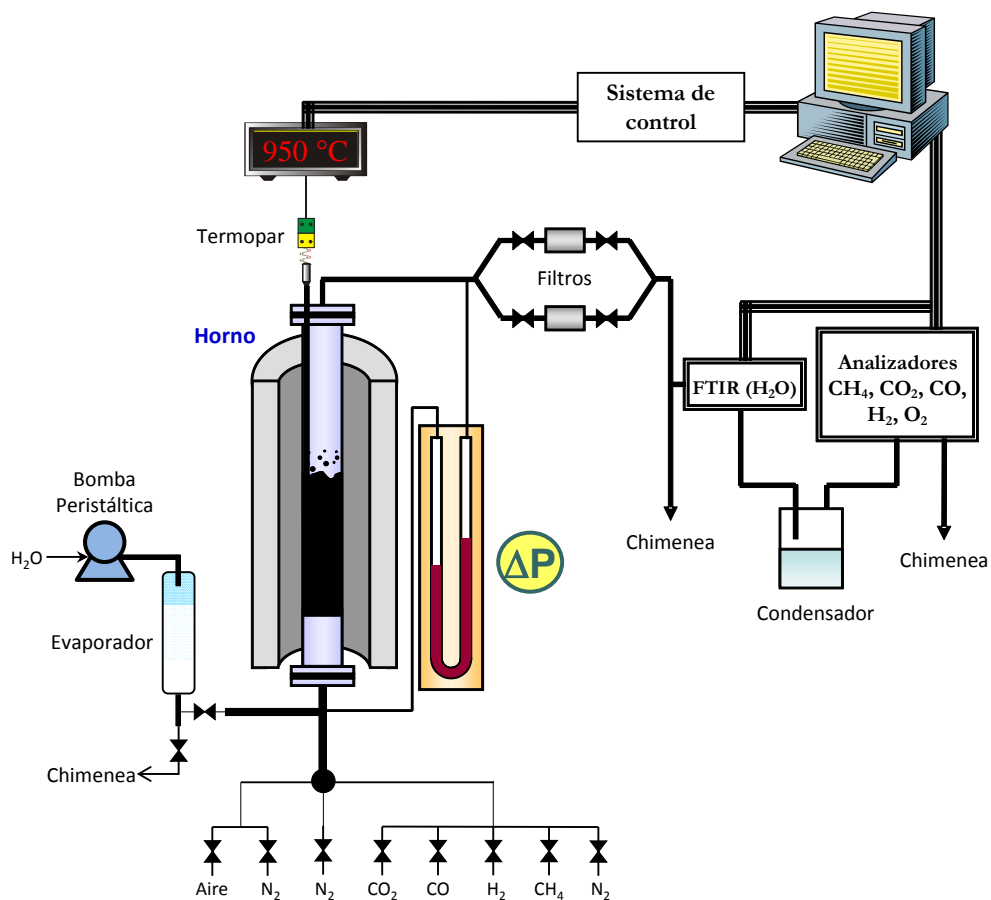


Figura 9: Esquema del sistema con el reactor discontinuo de lecho fluidizado

Se realizaron experimentos [38, 39] para ver el comportamiento del transportador de oxígeno elegido preparado por briquetas y por spray drying frente a distintos combustibles gaseosos. La oxidación fue con aire diluido. La Tabla 3 muestra las condiciones generales de los experimentos llevados a cabo. Normalmente, se realizaron 4 ciclos de reducción-oxidación en cada condición. No obstante, para evaluar el comportamiento de las partículas preparadas por spray drying durante un mayor tiempo de operación, se realizaron 25 ciclos con 50% H₂ + 20% H₂O a temperaturas a 900 °C.

Mediante el sistema de filtros de que dispone la instalación, se fueron recogiendo los finos elutriados. Dichas partículas fueron contabilizadas en función del tiempo de operación para evaluar su velocidad de atrición en función del tiempo de operación.

La velocidad de atrición fue calculada como el porcentaje másico de partículas con un tamaño menor de 40 μm elutriadas por hora de operación. Esa es la medida de las partículas que pueden ser recogidas en ciclones de alta eficiencia (>99%) [40].

Tabla 3: Condiciones de operación en el reactor de lecho fluidizado.

Gases en reducción (% _v)	Oxidación (% _v O ₂)	Velocidad gas (cm/s)	Temperatura (°C)
50% H ₂ +20% H ₂ O	5 -10	30	900-950
50% CO+20% CO ₂	5	30	950
25% CH ₄ +10% H ₂ O	5	15	950

Para todos los experimentos, en un principio, el periodo de reducción fue hasta que aparecieran las concentraciones de los gases a la entrada, es decir conversión completa. Ante el riesgo de aglomeración de las partículas se decidió que la conversión fuera de un máximo del 50%. Esta conversión del sólido equivale a un tiempo de reducción de entre 3 y 7 minutos dependiendo el gas. El tiempo durante las oxidaciones fue diferente dependiendo del ciclo y se realizó hasta la completa oxidación del transportador de oxígeno. En el caso de la serie de 25 ciclos, se redujo con 50% H₂ + 20% H₂O durante 2 minutos, se hizo una purga de 2 minutos y se oxidó con aire diluido hasta concentración constante de O₂ en todos los ciclos.

3.4.- CARACTERIZACIÓN

Se utilizaron diferentes técnicas para caracterizar las partículas del transportador de oxígeno óptimo preparado por mezclado mecánico y peletización por presión y por Spray Drying. También, fueron caracterizadas las partículas tras su uso en el reactor de lecho fluidizado.

La resistencia mecánica a la rotura resulta fundamental ya que el transportador de oxígeno estará sometido a un continuo esfuerzo mecánico dentro de los componentes del sistema CLC, por ejemplo en los lechos fluidizados y en los ciclones. Una baja resistencia mecánica conduce al sólido, primero a sufrir atrición [41] y más tarde a su total destrucción convirtiéndose en partículas no válidas para CLC [42].

Se aplicó, sobre cada partícula, fuerza hasta conseguir la fractura parcial o total de esta, dando un valor de resistencia a la rotura por comprensión. Para cada TO, se realizaron 20 medidas [22] en partículas escogidas al azar tomando como valor de resistencia mecánica el valor medio obtenido. El aparato utilizado fue un dinamómetro Shimpo modelo FGN-5X.

Además, para el cálculo de la velocidad de atrición de las briquetas, se realizó una distribución de diámetros de partículas de los finos recogidos en los filtros para obtener el porcentaje de los generados por atrición con un equipo LS 13 320 de Beckman Coulter.

Adicionalmente, se obtuvo también un índice de atrición con un equipo de Materials Technologies modelo ATTRI-AS/MFC. La medición se basa en el principio de chorro de aire para la evaluación de la resistencia a la atrición de polvos y el ensayo es conforme con la norma ASTM D5757-00 (2006) [43].

Finalmente, se analizaron las partículas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Hitachi modelo S-3400 N de presión variable hasta 270 pascales. Tiene acoplado un detector de Si/Li para captar la energía dispersiva de rayos X (EDX).

Una descripción más detallada de cada técnica se muestra en el Anexo.

4.- EVALUACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1.- TGA

La capacidad de transporte de O₂ y la reactividad del sólido se calculan partir de la variación de la masa del TO con el tiempo en la atmósfera propicia (reductora u oxidante). La Ecuación 16, define la conversión del sólido durante la reducción:

$$X_{red} = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad (16)$$

donde: X_{red}: conversión del TO en la reducción.

m_{ox}: masa inicial del TO (totalmente oxidado).

m: masa del TO en cada instante.

m_{red}: masa del TO totalmente reducido.

Durante la oxidación, la conversión (X_{ox}) se calcula mediante la Ecuación 17:

$$X_{ox} = 1 - \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad (17)$$

La capacidad de transporte, T_O, puede definirse como la fracción másica de oxígeno del transportador que puede ser transferida al combustible. Viene dada por la Ecuación 18:

$$R_{TO} = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad (18)$$

donde: R_{TO}: capacidad de transporte de oxígeno de un par Me_xO_y/Me_xO_{y-1}.

m_{ox}: masa inicial del TO.

m_{red}: masa del TO totalmente reducido.

La capacidad de transporte está relacionada con la cantidad de oxígeno (R_O) que es capaz de transferir el óxido metálico y con la fracción de óxido presente en el transportador de oxígeno (Ecuación 19).

$$R_{TO} = R_o \cdot x_{MeO} \quad (19)$$

donde: R_{TO} : cantidad de transporte de oxígeno del TO.

R_o : capacidad de transporte de oxígeno de un par Me_xO_y/Me_xO_{y-1} .

x_{MeO} : porcentaje fase activa par Me_xO_y/Me_xO_{y-1} que transfiere O_2 .

Existen diferentes valores de R_o dependiendo del sistema metálico [8], por lo que las Ecuaciones (16-19), se pueden combinar, para calcular la conversión del sólido (X):

$$X_{red} = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} \cdot R_o \cdot x_{MeO}} \quad (20)$$

$$X_{ox} = 1 - \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} \cdot R_o \cdot x_{MeO}} \quad (21)$$

La reactividad de un TO se define como la variación de la conversión respecto del tiempo a conversión cero. Para comparar los valores de velocidad de reacción, en CLC, se utiliza un parámetro llamado Índice de velocidad [44] definido mediante la Ecuación 22:

$$\text{Índice de velocidad (\% / min)} = 100 \cdot 60 \cdot \left(\left(\frac{d\omega}{dt} \right)_{norm} \right) = 100 \cdot 60 \cdot R_{TO} \cdot \left(\left(\frac{dX_i}{dt} \right)_{norm} \right) \quad (22)$$

donde: ω : conversión en base másica (23).

X_i : conversión en la reducción o la oxidación (24).

$$\omega = \frac{m}{m_o} = 1 + R_{TO} \cdot (X_{ox} - 1) = 1 - R_{TO} \cdot X_{red} \quad (23)$$

$$\left(\frac{dX_i}{dt} \right)_{norm} = \frac{P_{ref}}{P_{TGA}} \cdot \left(\frac{dX_i}{dt} \right) \quad (24)$$

donde: P_{ref} : presión parcial de referencia del flujo gaseoso.

P_{TGA} : presión parcial del gas usado en la TGA.

4.2.- REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

La dispersión que sufre el gas desde el reactor hasta el sistema de análisis es corregida en todos los casos para tener la concentración real que hay a la salida del reactor. La corrección se hizo mediante el método de la deconvolución [45] que tiene en cuenta la distribución del tiempo de residencia de los gases en el sistema.

A través de las concentraciones de la mezcla de gases de salida se puede conocer la velocidad de transferencia de O_2 , $r_O(t)$, del transportador de oxígeno a la mezcla gaseosa de entrada en función del tiempo de reducción. Para el H_2 , se utiliza la Ecuación 25, para el CO , la Ecuación 26 y para el CH_4 la Ecuación 27.

$$r_O(t)_{H_2} = \gamma_{H_2O_{out}} \cdot F_{out} - \gamma_{H_2O_{in}} \cdot F_{in} \quad (25)$$

donde: γ_i : concentración molar del gas.

F_{out} : flujo molar de gas a la salida.

F_{in} : flujo molar de gas a la entrada.

$$r_O(t)_{CO} = 2 \cdot \gamma_{CO_2_{out}} \cdot F_{out} - 2 \cdot \gamma_{CO_2_{in}} \cdot F_{in} \quad (26)$$

$$r_O(t)_{CH_4} = (\gamma_{CO} + 2 \cdot \gamma_{CO_2} + \gamma_{H_2O})_{out} \cdot F_{out} - \gamma_{H_2O_{in}} \cdot F_{in} \quad (27)$$

De manera similar, la velocidad de transferencia del aire al transportador de oxígeno durante la oxidación se puede calcular mediante la Ecuación 28:

$$r_O(t)_{O_2} = 2 \cdot \gamma_{O_2_{out}} \cdot F_{out} - 2 \cdot \gamma_{O_2_{in}} \cdot F_{in} \quad (28)$$

La conversión del sólido en el reactor durante la reducción, X_S , se calculada integrando la $r_O(t)$ con el tiempo (Ecuación 29).

$$X_S(t) = 1 - \frac{1}{N_O} \cdot \int_0^t r_O(t) \cdot dt \quad (29)$$

donde: N_O : cantidad molar de oxígeno aportado por el TO (Ecuación 30).

$$N_o = \frac{m_{ox} \cdot R_{OC}}{M_o} \quad (30)$$

donde: m_{ox} : masa de TO completamente oxidado en el reactor.

R_{OC} : cantidad de O₂ transferido por el TO.

M_o : masa atómica del oxígeno.

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1.- EVALUACIÓN DE LOS TRANSPORTADORES DE OXÍGENO DESARROLLADOS

La evaluación de los transportadores de oxígeno se realizó mediante el análisis de dos propiedades fundamentales para el uso de este material como transportador: la reactividad y la resistencia mecánica. La reactividad se obtuvo mediante experimentos en TGA.

Se realizaron sucesivos ciclos de reducción y oxidación con H₂ como gas reductor y aire como agente oxidante. Como ejemplo, la Figura 10 muestra la curva obtenida durante el primer ciclo en el experimento realizado a Mn76Fe_Briq con un 5% H₂ + 40% H₂O a 950 °C.

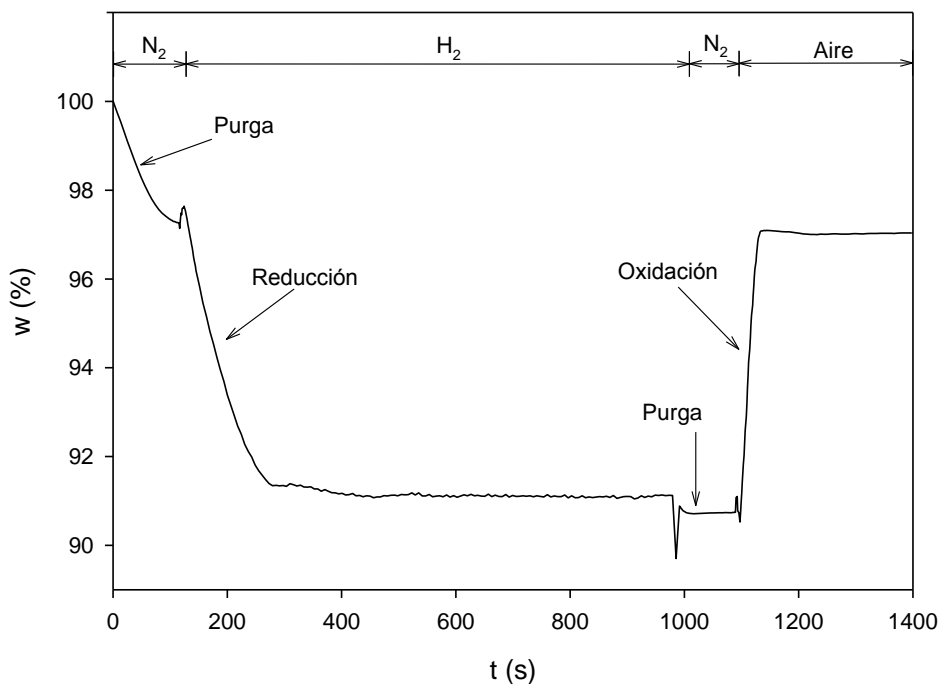


Figura 10: Ciclo 1 de Mn76Fe_Briq en TGA (5%H₂+40%H₂O/Aire; 950°C)

Durante la purga previa a la reducción hay una pérdida de masa. Se debe a que estos transportadores pierden oxígeno en un ambiente inerte por tener óxido de Mn. Se observa una pérdida del 3%, tal y como se mostró en (14). Durante la reducción con H₂, tiene una pérdida de masa una conversión en base másica del 91%. En total tiene una pérdida del 9% de su masa total, correspondiendo un 6% a la reducción con el H₂ (Reacciones 31 y 32).



Durante la oxidación, la recuperación de la masa no es completa. Es debido a que al reducir con H₂ a alta temperatura, no se consigue la regeneración de MnO a Mn₂O₃, llevándose a cabo únicamente la oxidación a Mn₃O₄ (33). El motivo de este hecho no es la reducción con H₂ en concreto sino la temperatura utilizada.

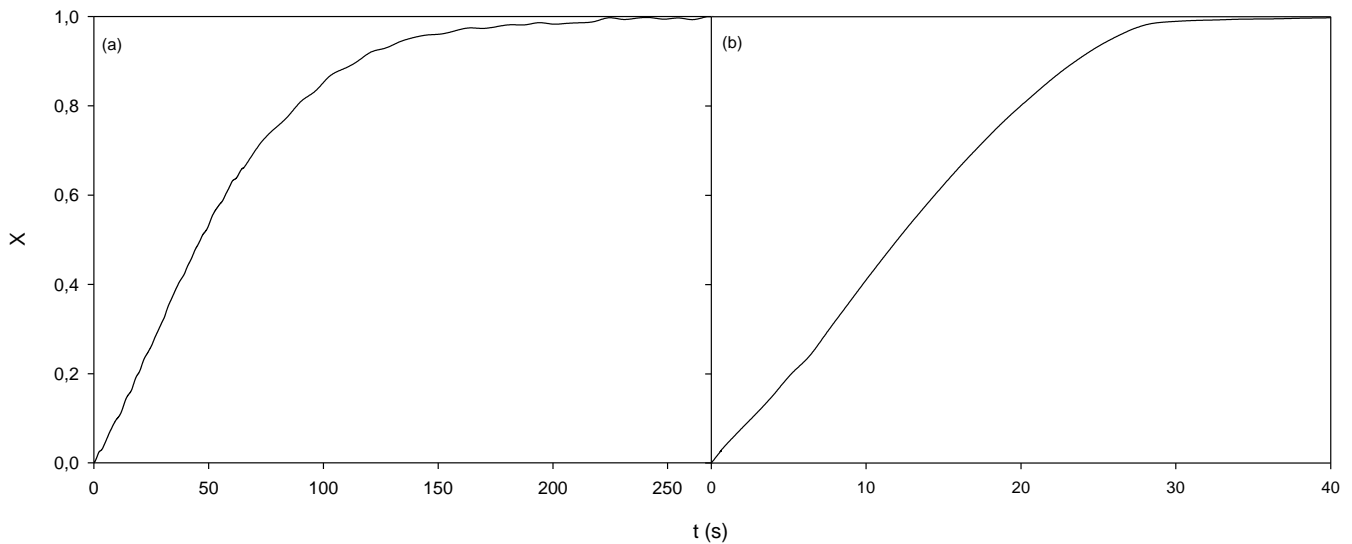


Se llevaron a cabo experimentos para optimizar la temperatura más adecuada durante la oxidación. El valor más favorable fue de 800 °C. Al realizar ciclos de reducción y oxidación a esa temperatura, hubo mucha pérdida de reactividad de los transportadores de oxígeno durante la reducción. Se realizaron experimentos similares para optimizar la temperatura durante la reducción. La reactividad de los transportadores aumentó cuando aumentaba la temperatura. A partir de 900 °C las curvas empezaban a mostrar buena reactividad. Por tanto, en un sistema CLC, el reactor de oxidación debería operar a una temperatura (800 °C) más baja que el reactor de reducción (900 °C) para que se pudiera liberar oxígeno en el reactor de reducción y luego poder regenerarse en el reactor de oxidación siguiendo un proceso CLOU.

El problema de plantear que el sistema trabaje en modo CLOU es el gradiente de temperatura tan grande entre los dos reactores (RR y RO). Más aun considerando que la mayor parte de la energía se libera durante la oxidación del transportador de oxígeno, lo cual hace complicado un aumento de temperatura de 100 °C en el reactor de reducción, donde la cantidad de calor liberado es menor, incluso llega a ser un proceso endotérmico con CH₄. Por tanto, se puede decir que estos transportadores de oxígeno no pueden trabajar en un proceso CLOU porque penalizaría muchísimo la reducción de las partículas. Sin embargo, con la buena reactividad y

la alta capacidad de transferencia de oxígeno mostrada y comparándolo con otros transportadores de oxígeno como la ilmenita o un mineral de Fe [25], se puede decir que son transportadores interesantes para combustibles gaseosos y sólidos en un sistema CLC. La condición es trabajar a temperaturas mayores de 900 °C para tener una alta reactividad de reducción, aunque se pierda capacidad de generación de oxígeno en el reactor de reducción.

La reactividad de los transportadores se mantuvo constante en sucesivos ciclos de reducción y oxidación. Como ejemplo, la Figura 11 muestra las curvas de conversión frente a tiempo para Mn76Fe_Briq tras cuatro ciclos.



*Figura 11: Conversión de Mn76Fe_Briq en TGA a 950 °C:
(a) Reducción (5% H_2 +40% H_2O) y (b) Oxidación (Aire)*

A partir de los resultados obtenidos en TGA para todos los transportadores, se calculó el índice de velocidad con H_2 para cada uno. También, se realizaron las pruebas de resistencia mecánica a la rotura.

La Tabla 4 recoge los valores de capacidad de transferencia de oxígeno, de resistencia mecánica a la fractura y los índices de velocidad de los 9 transportadores de oxígeno preparados, junto con las condiciones de calcinación.

Tabla 4: Comparación de las propiedades de los transportadores de oxígeno preparados mediante briquetas.

T _O	Condiciones de calcinación			R _{TO} (%)	Índice velocidad (%/min)	
	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Dureza (N)		H ₂	O ₂
	Mn76Fe_Briq	950	4		2,7	6,5
Mn76Fe3_Briq	950	4	2,5	6,6	12,4	24,1
Mn76Fe_Briq_2_1100	1100	2	2,3	6,6	16,8	25,0
IRMA76_Briq	1200 / 950	4 / 4	0,7	6,4	7,6	21,4
Mn76FeC_Briq4	950	4	1,3	6,5	16,6	25,0
Mn76FeC_Briq18	950	4	1,5	6,5	16,8	25,3
Mn76Fe3K_Briq	950	4	3,0	4,9	15,8	24,3
Mn58Fe_Briq	950	2	2,3	6,2	15,0	23,3
Mn4Fe_Briq	950	4	0,9	6,5	12,2	25,7

Los transportadores de oxígeno con menor porcentaje en Mn tienen mayor resistencia mecánica, algo que es lógico porque dicho compuesto es ya de por sí blando. Cabe destacar que para los transportadores con porcentajes de Mn-Fe 76-24, sin grafito y con mezclado en seco, el valor es muy parecido, incluso cuando aumentó la temperatura de calcinación. Los transportadores con grafito, tuvieron menores valores de dureza. El que fue preparado mediante dos mezclados mecánicos y dos calcinaciones obtuvo un valor muy bajo.

Los valores de R_{TO} se calcularon descartando la pérdida de masa observada en N₂ durante el ciclo 1. Es decir, la capacidad de transporte se refiere a la variación de masa observada durante la reducción con H₂ y que posteriormente es capaz de regenerarse durante la oxidación. Todos los transportadores tienen un valor parejo de R_{TO}, salvo el que tenía Caolín. Al añadir un soporte, lógicamente, el porcentaje de fase activa que es capaz de transferir O₂ al combustible disminuye.

De los resultados obtenidos se puede observar que:

- Los transportadores con grafito son los más reactivos. El tener este elemento hace que aumente la porosidad durante la calcinación del sólido haciendo a los transportadores más reactivos. No obstante, la dureza de las partículas es menor que las partículas sin grafito. Junto a ellos, Mn76Fe_Briq_2_1100 posee también una elevada reactividad, aunque manteniendo la dureza con una mayor temperatura de calcinación.
- Hay dos transportadores, Mn58Fe_Briq y Mn76Fe3K_Briq, con aceptables valores de velocidad de reacción. El caso del primero es por tener mayor cantidad de Fe, algo ya visto antes [25]. En el otro, el caolín debe interferir en la estructura cristalina de las partículas y logra que sufran cambios positivos que las hacen más reactivas.
- Los transportadores con relación de óxidos de Mn y Fe 76-24, respectivamente, tienen un valor menor de reactividad, pero muestran valores aceptables de dureza.
- El transportador a partir de MnO₂ (Mn4Fe_Briq), muestra reactividad parecida a los anteriores pero con una disminución considerable de la resistencia mecánica.
- El método de preparación consistente en doble mezclado mecánico y doble calcinación no es adecuado para transportadores basados en óxidos mixtos de Mn-Fe, debido a que producen partículas con menor dureza y reactividad.
- La reactividad en la oxidación, para todos los TO, fue parecida. Destacaron los sólidos que llevaban grafito por lo explicado con anterioridad y el preparado a partir de MnO₂ pero sin sobresalir.

Evaluando en conjunto todas las propiedades analizadas, y teniendo en cuenta que no merece la pena complicar el método de preparación si no hay una mejora sustancial, se puede concluir que hay tres posibles candidatos a elegir: Mn76Fe_Briq, Mn76Fe_Briq_2_1100 y Mn58Fe_Briq. Entre los dos primeros, prácticamente la única diferencia es la temperatura de la calcinación. El utilizar una menor temperatura de calcinación siempre reducirá el coste de preparación, por tanto, es mejor Mn76Fe_Briq. La diferencia entre este y Mn58Fe_Briq, es que el segundo es un poco más reactivo pero con una dureza menor. Como la reactividad de los dos, ya de por sí, para transportadores basados en Mn es alta [44], se elige, por tener mayor resistencia a la fractura mecánica, como transportador más óptimo para la siguiente fase del estudio a **Mn76Fe_Briq**.

5.2.- EVALUACIÓN DEL TO ELEGIDO (Mn76Fe_Briq)

5.2.1.- Reactividad de Mn76Fe Briq

La Figura 12 muestra los resultados de conversión durante la reducción con diferentes gases en TGA para Mn76Fe_Briq. Las curvas pertenecen al cuarto de los ciclos realizados. Para todos los casos, se fijó el R_{TO} de 6,5% obtenido con el experimento con una mezcla de gases de reducción de 5% H_2 + 40% H_2O .

La reactividad de Mn76Fe_Briq con H_2 es mayor que con CO y CH_4 .

La curva de conversión del CO es prácticamente uniforme hasta conversión completa. Su pendiente es algo mayor que para el CH_4 .

La reactividad de transportador con el metano es la más lenta de los experimentos. Además, la conversión máxima alcanzada con este gas fue de 0,9, menor que con CO e H_2 . No obstante, esta reactividad es suficiente para su uso como transportador de oxígeno.

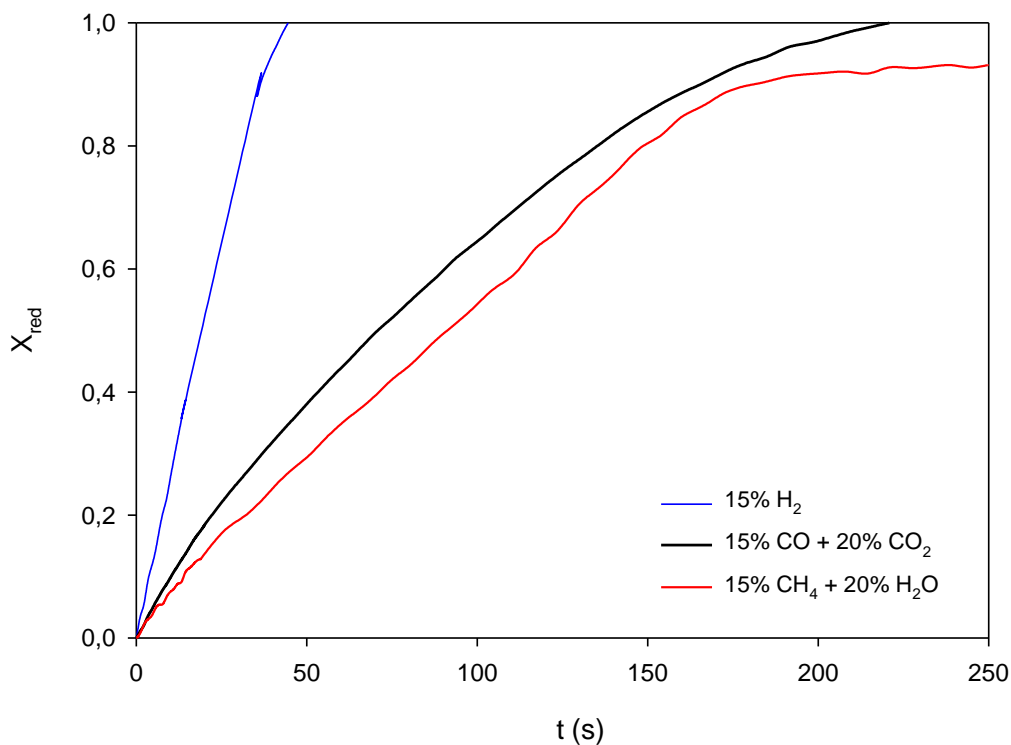


Figura 12: Conversión durante la reducción de Mn76Fe_Briq en TGA a 950 °C.

Es necesario comentar que con H_2 y CO se obtenía conversiones mayores que 1. Esto se debe a la completa reducción del óxido de hierro hasta Fe metal (34, 35). Estas son reacciones muy lentas, y además no permiten la conversión completa del H_2 y CO a H_2O y CO_2 .



Por lo tanto el tramo deseable en CLC es el que va hasta conversión 1 [23]. Hasta ese punto, la capacidad de transporte se corresponde con el visto cuando se realizó la reducción con 5% H_2 + 40% H_2O . Esto es así, porque la parte del óxido de Mn se ha reducido entera y la que aporta el óxido de Fe sólo hasta Fe_3O_4 (31, 32).

La Figura 13 recoge las curvas de conversión durante la reducción cuando se hicieron 100 ciclos a $Mn76Fe_Briq$. El tiempo de reducción fue de 5 minutos, el de purga de 2 minutos y el de oxidación de 1,5 minutos.

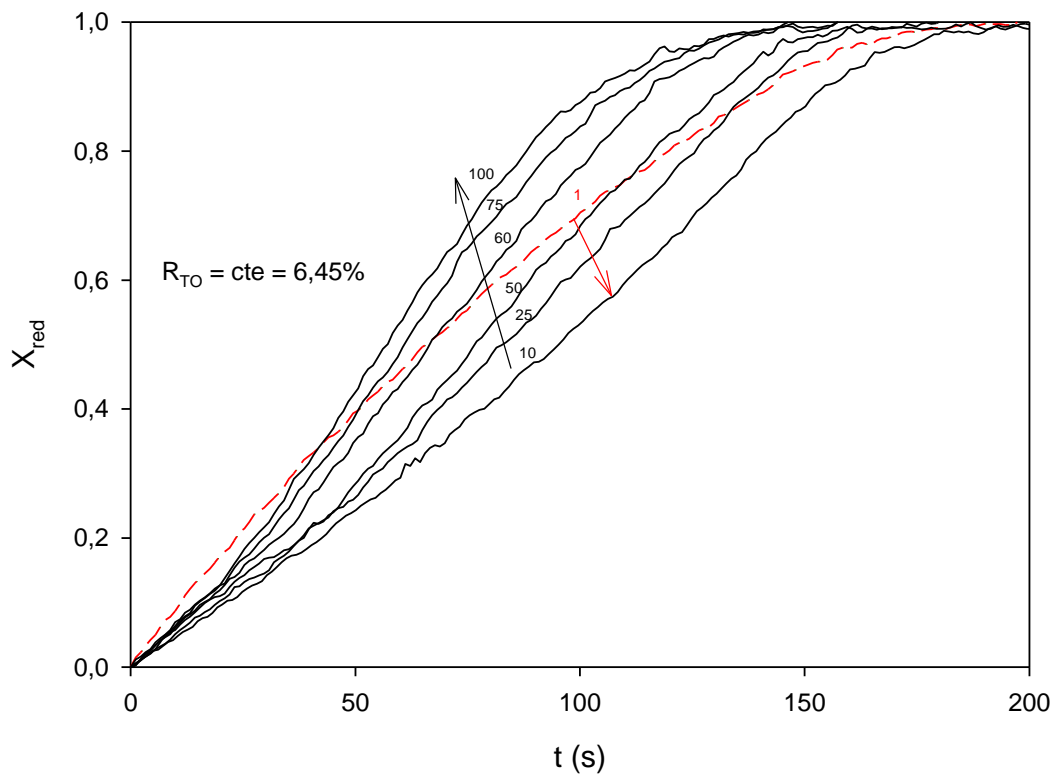


Figura 13: Conversión durante la reducción de $Mn76Fe_Briq$ (5% O_2 +40% H_2O ; 950°C; 100 ciclos)

Las curvas de conversión fueron decreciendo desde el ciclo 1 hasta el 10, donde empezaron a aumentar. La capacidad de transporte permaneció constante a lo largo de los ciclos. La muestra recogida de la TGA tras los 100 ciclos de reducción y oxidación experimento estaba en buenas condiciones sin presentar signos de aglomeración. Por lo tanto, es de esperar que la reactividad a lo largo de la vida del material en un sistema CLC aumente.

5.2.2.- Experimentos de Mn76Fe_Briq en reactor de lecho fluidizado

Partículas de Mn76Fe_Briq con un tamaño de entre 100 y 300 μm fueron introducidas en un reactor discontinuo de lecho fluidizado. Se conformó un lecho con una masa inicial de transportador de 300 gramos. La Figura 14 muestra la evolución de la concentración de los gases durante un ciclo típico de reducción-oxidación cuando la reducción se hizo con una mezcla de gases de 50% CO + 20% CO₂ a 950 °C.

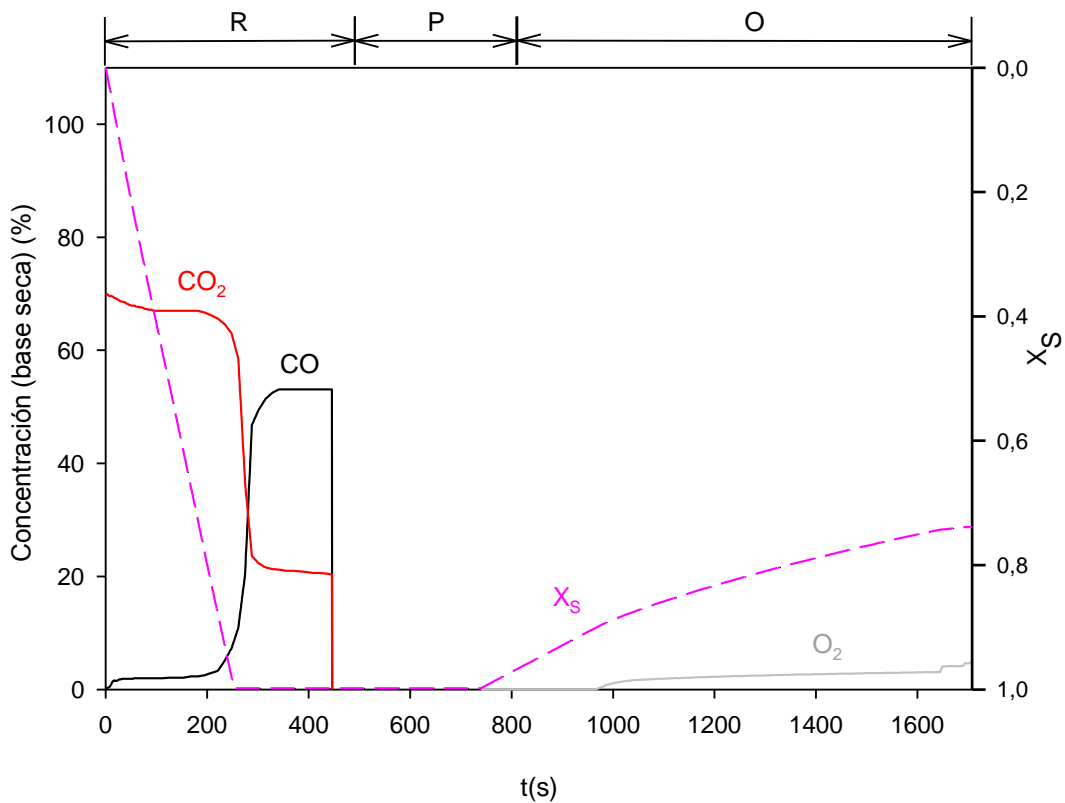


Figura 14: Distribución de los gases de salida (base seca) y evolución de la conversión de Mn76Fe_Briq durante la reducción con 50% CO + 20% CO₂ y la oxidación con aire diluido a 950 °C. R, reducción; P, purga; O, oxidación.

La reactividad del transportador de oxígeno con CO es muy buena con una conversión del gas del 96% durante aproximadamente 4 minutos. En este tiempo, la conversión que alcanzó Mn76Fe_Briq fue completa, no pudiéndose reducir más. El final de la etapa de reducción se da cuando se alcanza la concentración de la mezcla de gases de entrada. Tras un periodo de purga en N₂, la oxidación se llevó a cabo con aire diluido con una concentración de oxígeno del 5%. Durante esta segunda etapa la conversión del sólido apenas llega a 0,3. La razón de que el transportador no sea capaz de regenerarse es que parte de las partículas del lecho aglomeraron perdiendo sus propiedades fluidodinámicas. Este hecho se ve también, por la evolución de la composición del O₂ al describir una curva plana sin llegar al valor de concentración de entrada.

Por tanto, el factor que ha hecho que aglomeraran las partículas fue el excesivo tiempo de reducción por tratarse de un transportador basado en óxido de hierro, al darse **(35)**.

Para evitar que las partículas aglomeren se va a limitar el tiempo durante la reducción para que el transportador no tenga una conversión mayor del 50% y sea capaz de regenerarse. Se fija un tiempo de entre 1 y 3 minutos en las reducciones con H₂ y CO, y de 7-8 minutos para el CH₄. El tiempo de oxidación fue hasta que la concentración de oxígeno permanecía constante.

La Figura 15 muestra la evolución de la concentración de los gases durante un ciclo típico de reducción-oxidación en experimentos con las tres mezclas de gases reductores (H₂, CO y CH₄) a 950 °C.

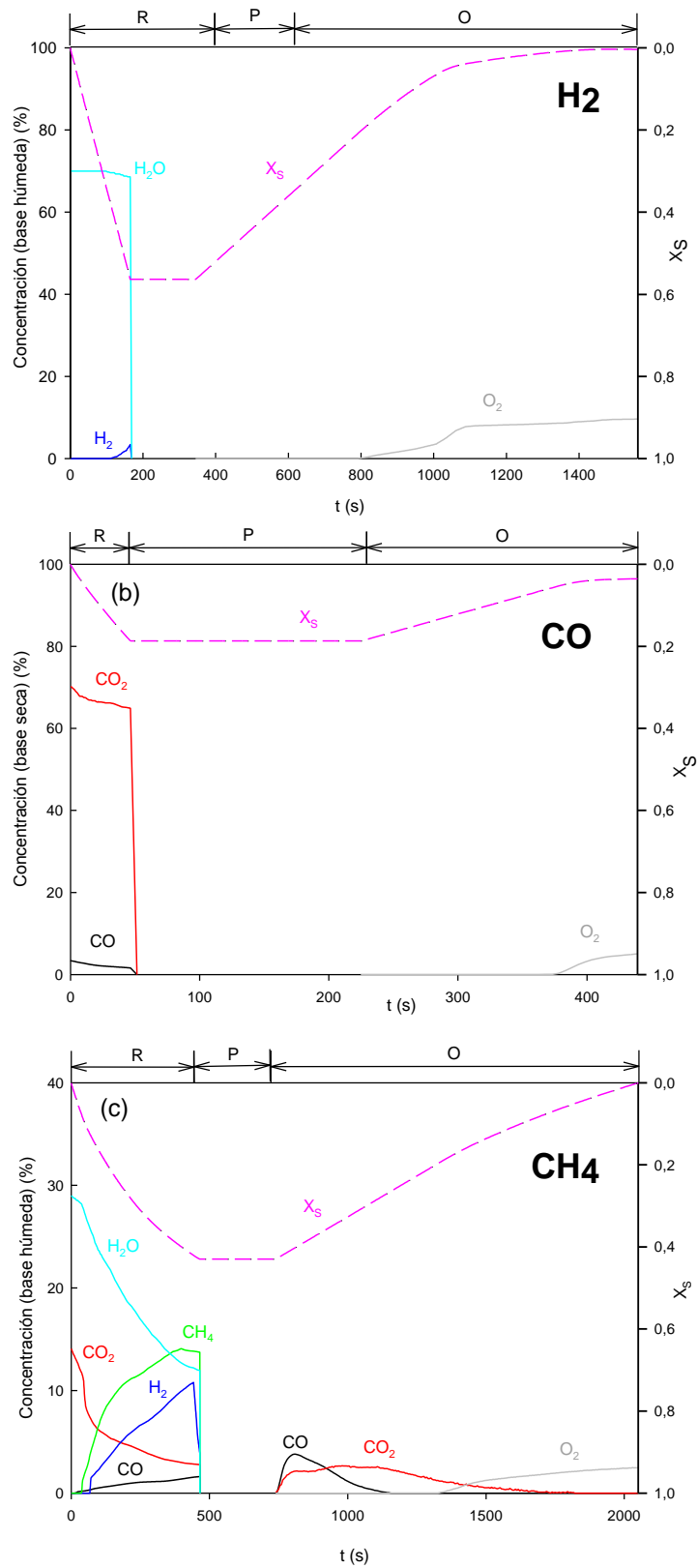


Figura 15: Distribución de los gases de salida y evolución de la conversión de Mn76Fe_Briq durante la reducción con H₂, CO y CH₄ y la oxidación con aire diluido a 950°C acorde con los experimentos de la Tabla 3. R, reducción; P, purga; O, oxidación.

Cuando Mn76Fe_Briq se reduce con H₂ la reactividad es alta, reaccionando casi completamente todo el gas. Durante los dos primeros minutos la conversión del H₂ es del 100% pasando al 96% en el minuto restante. La conversión del transportador durante este periodo es cercana al 60%.

Durante la oxidación la regeneración del sólido es completa con una buena reactividad hasta 0,1, siendo más lenta desde este valor.

Cuando la combustión es con CO, el transportador es capaz de lograr una conversión del gas del 96%, teniendo durante todo el periodo de reducción una buena reactividad, con una conversión del sólido del 20%.

Durante la oxidación, la regeneración del transportador también es reactiva durante los dos primeros minutos. A partir de aquí, conforme aumenta la concentración de oxígeno, la reactividad del transportador es más lenta hasta que con un tiempo largo de oxidación llega a conversión completa.

La reducción del transportador con CH₄ tiene una reactividad más lenta que en los casos anteriores, algo que se vio en los experimentos en TGA. La conversión del CH₄ se encuentra entre el 60 y el 70% durante los primeros tres minutos, disminuyendo posteriormente. La reactividad del transportador sigue siendo buena, aunque más lenta que para H₂ y CO, alcanzando Mn76Fe_Briq una conversión de reducción por encima del 40%.

Durante la oxidación, la reactividad del transportador es similar a la mostrada con los otros gases, regenerando completamente el sólido. Durante el comienzo de esta etapa aparecieron CO y CO₂, motivado por la formación de carbonilla proveniente de la descomposición del CH₄ por la alta temperatura.

A modo de resumen de los experimentos en lecho fluidizado de Mn76Fe_Briq, se puede decir que el transportador muestra una buena reactividad con H₂ y CO, con conversiones del combustible superiores al 96%. Con CH₄, la conversión que muestra de este gas es menor (65%), y aunque la reactividad del sólido es más lenta que para los gases anteriores, sigue siendo notable.

Además de la reactividad, es de suma importancia conocer la atrición de un transportador de oxígeno en un lecho fluidizado. La Figura 16 muestra la velocidad de atrición de Mn76Fe_Briq en función del tiempo de operación. El transportador fue sometido a un tiempo total de operación de 38 horas. La velocidad de atrición media a lo largo de ese tiempo fue de 0,286 %finos/h. Con ese valor medio, la vida útil de este transportador de oxígeno sería de aproximadamente 350 h.

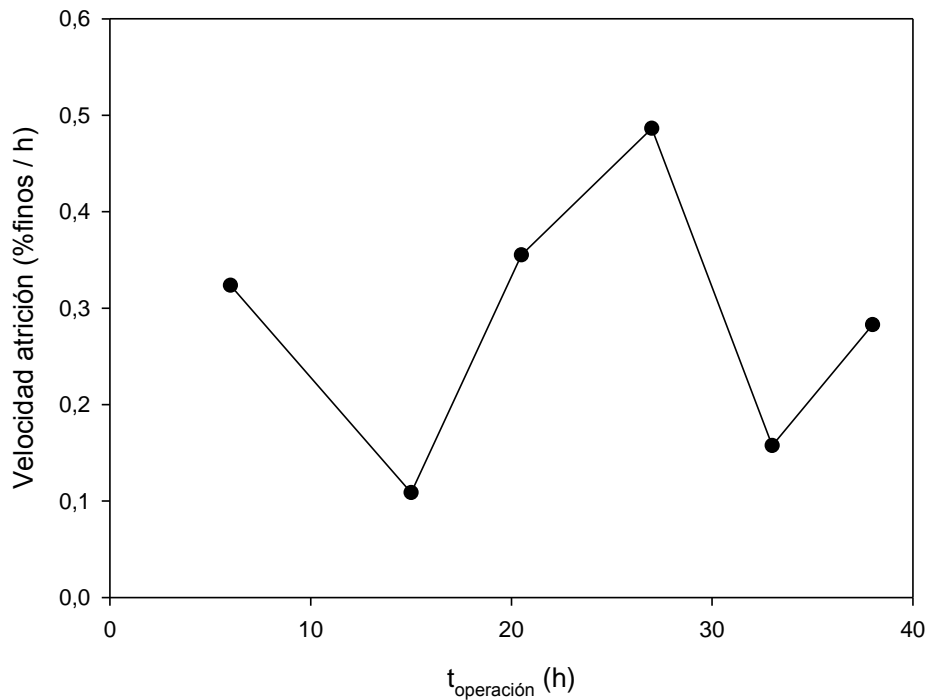


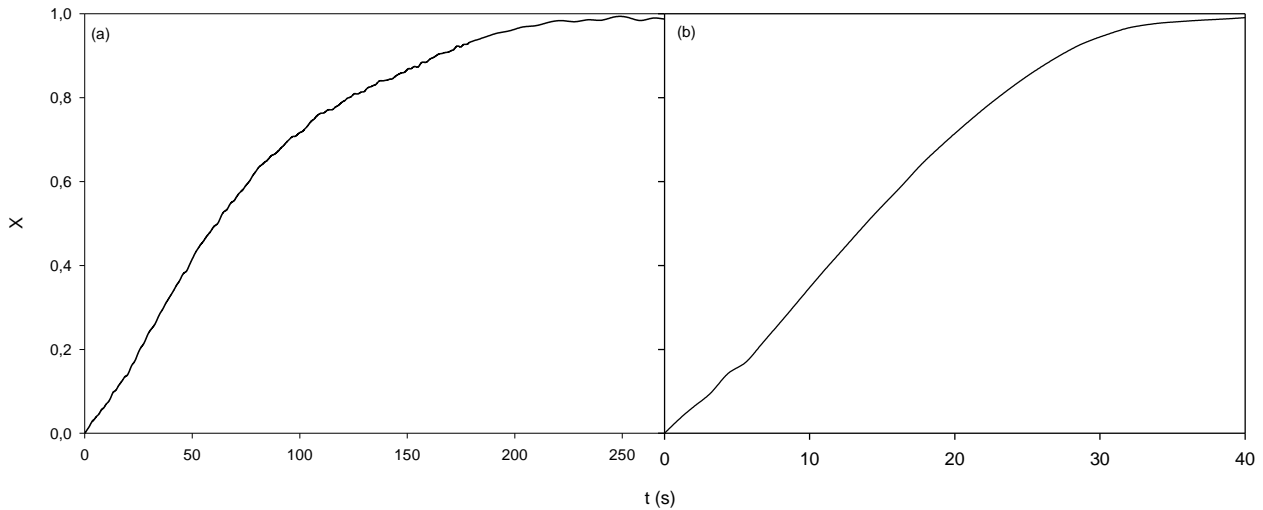
Figura 16: Velocidad de atrición de Mn76Fe_Briq durante el tiempo de operación en el reactor de lecho fluidizado

5.3.- EVALUACIÓN DEL MATERIAL PREPARADO POR SPRAY DRYING (Mn76Fe_SD_1350)

5.3.1.- Reactividad de Mn76Fe_SD_1350

Una vez evaluada la buena idoneidad del material Mn76Fe_Briq, se encargó la preparación de un material similar mediante un método industrial: spray drying. El material obtenido (Mn76Fe_SD_1350) se evaluó mediante tests de reducción.oxidación en una termobalanza y en un reactor de lecho fluidizado.

La Figura 17 muestra los resultados de conversión de Mn76Fe_SD_1350 tras 4 ciclos de reducción con 5% H₂ + 20 H₂O y de oxidación en aire en una termobalanza.



*Figura 17: Conversión de Mn76Fe_SD_1350 en TGA a 950 °C:
(a) Reducción (5%H₂+40%H₂O) y (b) Oxidación (Aire)*

El transportador de oxígeno preparado por spray drying tiene una reactividad muy similar al preparado mediante briquetas. Mediante un experimento reduciendo con 5% H₂ + 40% H₂O se obtuvo una capacidad de transporte del 6,8%. Este valor es similar al obtenido para Mn76Fe_Briq por lo que la segunda calcinación a 1350 °C necesaria en Mn76Fe_SD_1350 para obtener una dureza satisfactoria no afectó a la cantidad de O₂ transferida. Tampoco se ve afectada la reactividad porque la curva es muy parecida a la de Mn76Fe_Briq.

La Figura 18 muestra los resultados de conversión de Mn76Fe_SD_1350. Las curvas corresponden al último ciclo de los realizados. Para todos los casos, se fijó el R_{TO} de 6,8% obtenido del experimento anterior.

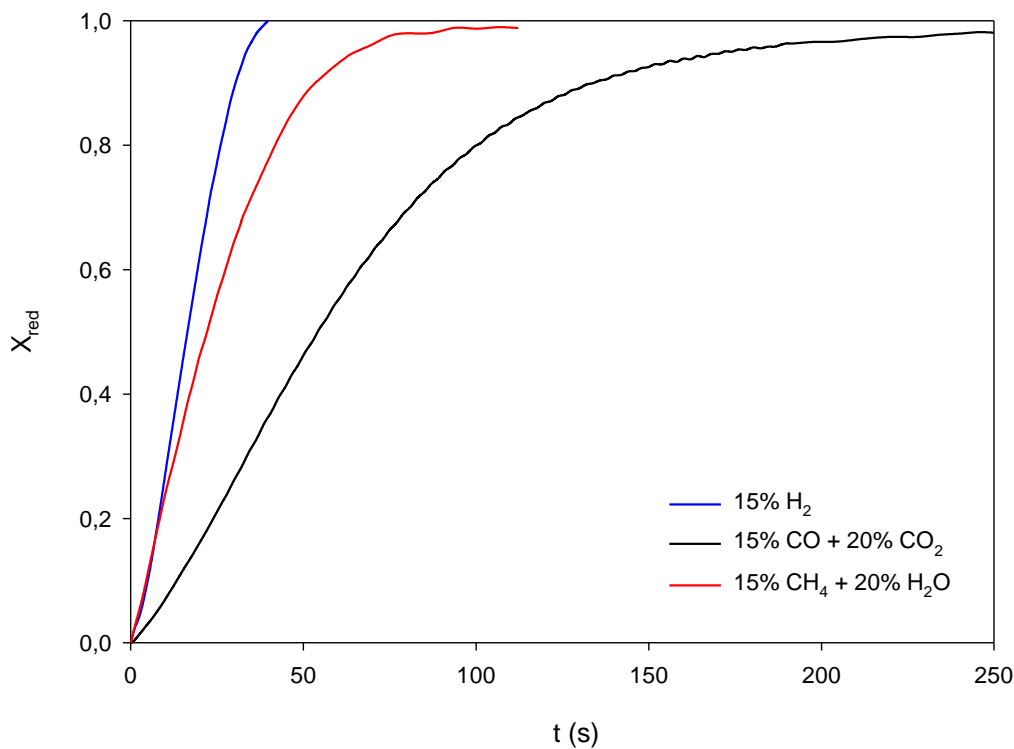


Figura 18: Conversión durante la reducción de Mn76Fe_SD_1350 en TGA a 950 °C

La reactividad de Mn76Fe_SD_1350 con H₂ es mayor que con CO y CH₄, al igual que pasaba con Mn76Fe_Briq. El tiempo hasta conversión completa (**31** y **32**) es de medio minuto.

La reactividad que el transportador muestra con el CO es la más lenta de los tres gases.

La reactividad del transportador con el metano es buena, igualando en el tramo inicial a la mostrada con H₂. La conversión es casi completa, alcanzando un 0,95 en menos de un minuto.

Si se compara este transportador con el obtenido mediante briquetas, el mayor cambio de reactividad se produce con CH₄. Este hecho es de gran relevancia, ya que el material podría ser un buen candidato para la combustión de gas natural.

5.3.2.- Experimentos de Mn76Fe_SD_1350 en reactor de lecho fluidizado

La Figura 19 muestra los resultados de los experimentos con Mn76Fe_SD_1350 a 950 °C. El lecho fue conformado inicialmente por 350 g de partículas con un tamaño de entre 100 y 300 μm .

De forma similar a las partículas preparadas por briquetas, las partículas por spray drying muestran una elevada reactividad con H_2 y CO .

Cuando la reducción fue con H_2 Mn76Fe_SD_1350 mostró una alta reactividad. Prácticamente, todo el gas es convertido a H_2O , no apareciendo casi nada de H_2 hasta el final de la reducción. La conversión del sólido estuvo por debajo del 30%.

Durante la oxidación, la reactividad es buena en los seis primeros minutos, descendiendo posteriormente hasta que el transportador es capaz de regenerarse completamente.

Cuando la combustión fue con CO la reactividad mostrada por el transportador también es buena llegando a una conversión del gas a CO_2 del 96%. La conversión del sólido no llegó al 20% durante los casi tres minutos de reducción.

Durante la oxidación, la reactividad del sólido fue buena hasta prácticamente la regeneración del transportador de oxígeno. Al principio de esta etapa aparece algo de CO_2 , fruto de la carbonilla formada en la reducción.

Durante la combustión del transportador con CH_4 , la reactividad fue alta, mostrando una conversión del gas a CO_2 y H_2O del 78-80%. Este valor es bastante alto, máxime cuando casi no aparecen CO e H_2 como productos de reacción. La conversión del sólido fue del 30%. Durante la oxidación de las partículas de Mn76Fe_SD_1350, apareció una pequeña concentración de CO_2 , por la carbonilla formada en la descomposición del CH_4 a alta temperatura. La reactividad que mostró el transportador fue más lenta que en los otros experimentos pero tras permanecer más tiempo se llegó a la conversión completa del transportador.

Si se compara el resultado de estos experimentos con los del transportador obtenido por briquetas, se ve que la reactividad con H_2 y CO es parecida con una alta conversión de los gases similar (~96%). La diferencia viene en la combustión de ambos transportadores con CH_4 . Las partículas preparadas por spray drying son más reactivas consiguiendo una conversión, principalmente, a CO_2 y H_2O de cerca del 80%, cuando las briquetas sólo fueron capaces de llegar a una conversión del CH_4 del 65%.

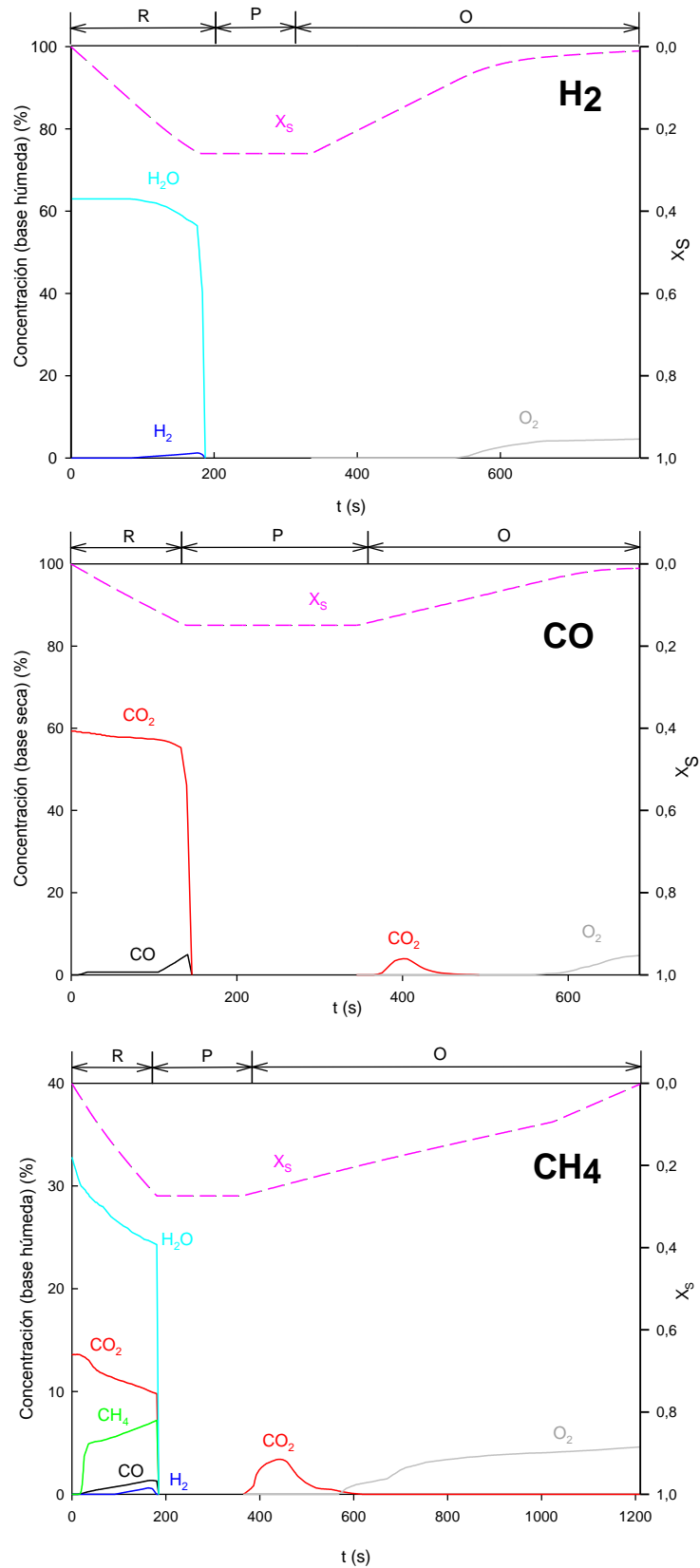


Figura 19: Distribución de los gases de salida y evolución de la conversión de Mn76Fe_SD_1350 durante la reducción con H₂, CO y CH₄ y la oxidación con aire diluido a 950°C acorde con los experimentos de la Tabla 3. R, reducción; P, purga; O, oxidación.

Un transportador de oxígeno debe mantener su reactividad durante un largo periodo de operación. Para evaluar los posibles cambios de reactividad se analizó la evolución de los perfiles de concentración del sólido en sucesivos ciclos de reducción y oxidación, los cuales se muestra en la Figura 20.

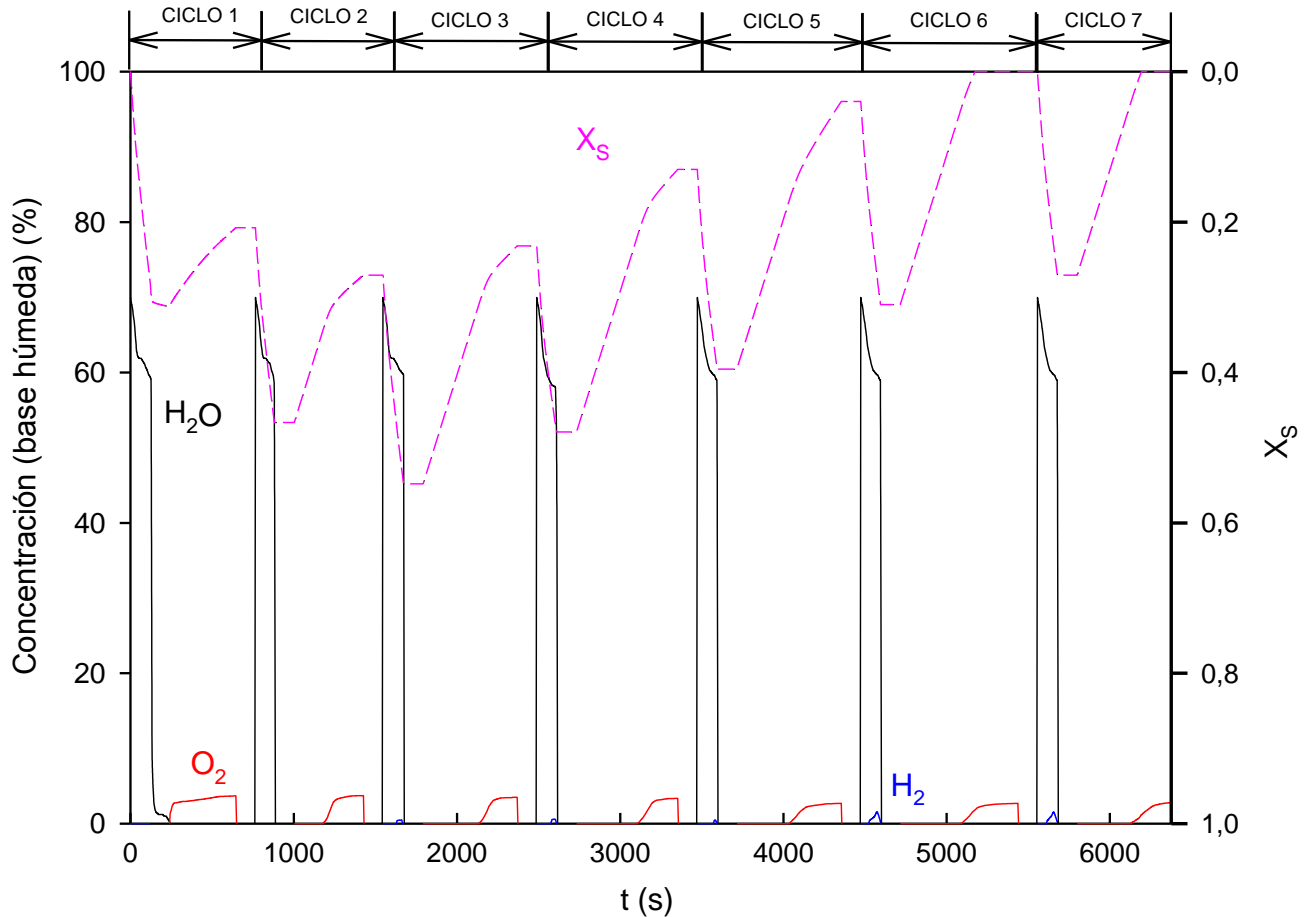


Figura 20: Distribución de los gases de salida (base húmeda) y evolución de la conversión de $Mn_{76}Fe_{VITO_{1350}}$ durante la reducción con 50% H_2 + 20% H_2O y la oxidación con aire diluido (5% O_2) a 900°C en un reactor de lecho fluidizado

Durante la reducción en los dos primeros ciclos, todo el H_2 reacciona con el O_2 del transportador. Del ciclo 3 al 6, la concentración de H_2 va aumentando progresivamente, lo que indica una pérdida de reactividad con los ciclos. No obstante, la conversión de H_2 sigue siendo casi completa, y por lo tanto la reactividad del transportador de oxígeno se mantiene alta.

La variación de conversión del sólido en las reducciones es igual en todos los casos al tener limitado el tiempo de esta etapa. La variación de la conversión durante la oxidación es menor que la de la reducción previa en los dos primeros ciclos. Pero en el ciclo 3 experimenta una subida notable, y el sólido va terminando paulatinamente más oxidado en cada ciclo de reducción-oxidación. En el ciclo 6 la conversión en la oxidación es completa, repitiéndose en ciclos progresivos. Parece que después de unos ciclos iniciales, se produce una activación del material durante la oxidación y es capaz de regenerarse completamente. La conversión final que alcanza el sólido es del 27%.

El tiempo total de operación de los experimentos en lecho fluidizado de Mn76Fe_SD_1350 fue de 23 h. Durante todo ese tiempo, los finos elutriados recogidos en los filtros de la instalación de la Figura 9 fueron prácticamente cero.

Para evaluar la atrición de este material se recurrió a una prueba basada en el principio de chorro de aire y conforme con la norma ASTM D5757-00 (2006). Esta prueba da un índice de atrición que puede ya servir para comparar con finos de otros sólidos.

Tras dos pruebas de atrición, Mn76Fe_SD_1350 tuvo una velocidad de atrición media de 0,06 %finos/h. La vida útil del transportador sería de aproximadamente 1670 h, lo que las hace poseedoras de una alta resistencia a la atrición [46, 47].

5.4.- VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS TRANSPORTADORES CON EL TIEMPO DE OPERACIÓN

La Tabla 5 muestra las propiedades del transportador elegido. Muestra la caracterización tanto de las partículas preparadas por mezclado mecánico y peletización por presión como por spray drying antes y después de su uso en el reactor de lecho fluidizado.

Tabla 5: Características del Transportador de oxígeno elegido

TO		Dureza (N)	R _{TO} (%)
Mn76Fe_Briq	Fresco	2,7	6,5
	Usado	0,3	6,8
Mn76Fe_SD_1350	Fresco	1,4	6,8
	Usado	0,8	6,5

Destaca la gran bajada de resistencia mecánica de las briquetas una vez utilizadas 38 horas en el lecho fluidizado.

Las partículas preparadas por spray drying mantuvieron cierta dureza tras las 23 horas en el reactor, mostrando una menor tendencia a perder dureza con el tiempo de operación.

Para comparar con un tiempo de operación similar, tras 15 horas de operación de Mn76Fe_Briq se tomó una muestra. Se le realizó la prueba de dureza mecánica dando un valor de 0,37 N. Valor muy bajo frente a 0,77 N de Mn76Fe_SD_1350 tras 23 horas de operación

La Figura 21 muestra una comparativa de la reactividad de los transportadores de oxígeno antes y después de su paso por el reactor de lecho fluidizado.

Los dos transportadores usado ene le reactor mostraron mejor reactividad durante la reducción. En la oxidación, la conversión de ambos fue parecida antes y después.

Las briquetas tras 38 horas llegaron a conversión completa en menos de 2 minutos. Antes de su uso por el reactor, el tiempo que necesitaron para conversión 1 fue prácticamente del doble. Las partículas preparadas por método industrial no mostraron tanta diferencia antes y después de su paso por el lecho fluidizado. El tiempo a conversión 1 entre ambos casos no fue tan distante.

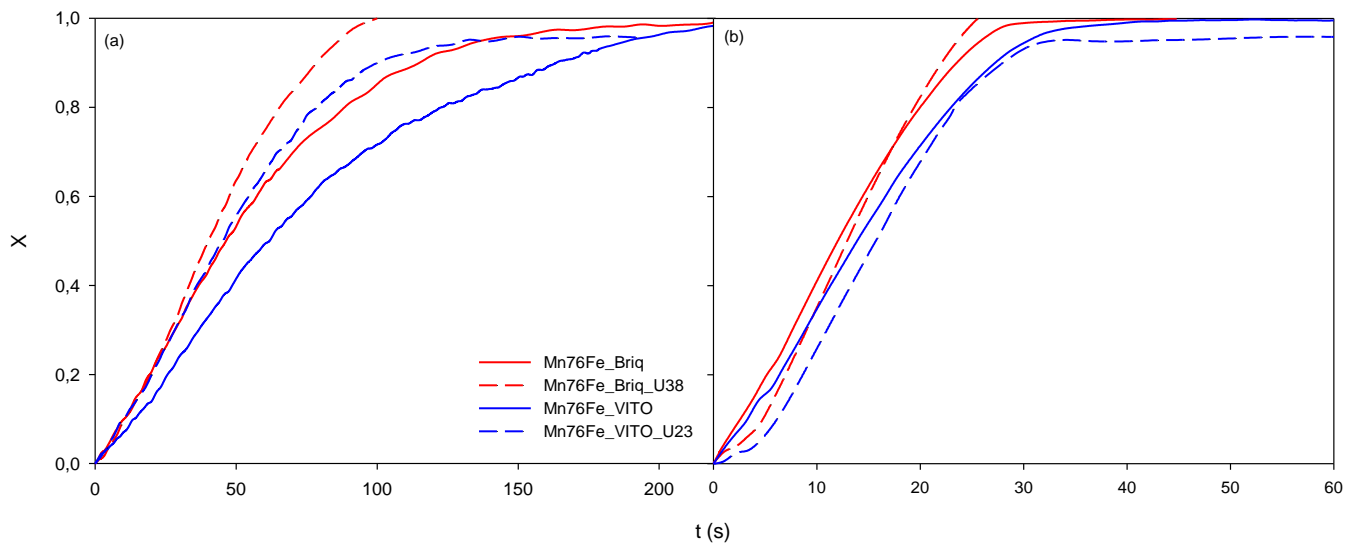


Figura 21: Comparativa de la conversión de Mn76Fe_Briq y Mn76Fe_SD_1350 fresco y usado en TGA a 950 °C; (a) Reducción (5% H₂ + 40% H₂O) y (b) Oxidación (Aire)

La Figura 22 muestra tres micrografías tomadas con SEM de una partícula entera de Mn76Fe_Briq antes de su uso en el reactor de lecho fluidizado; tras 15 horas de operación; y tras 38 horas de operación. Se aprecia cómo a mayores tiempos de operación en el reactor de lecho fluidizado, la partícula va perdiendo el aspecto inicial. Se va haciendo cada vez más porosa hasta que al final, incluso, se parte y resquebraja formando un núcleo hueco. Este hecho explica la relativamente alta velocidad de atrición y la disminución de la dureza de las partículas.

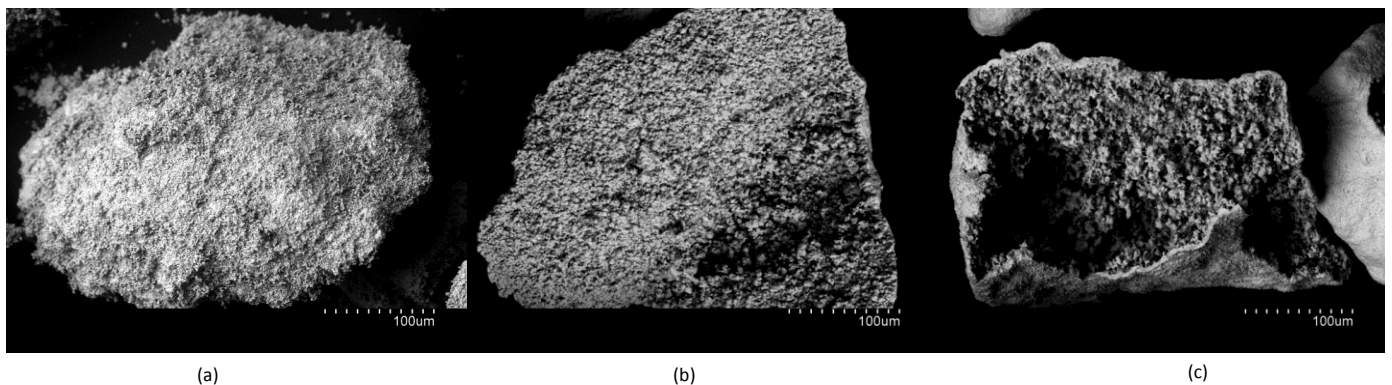
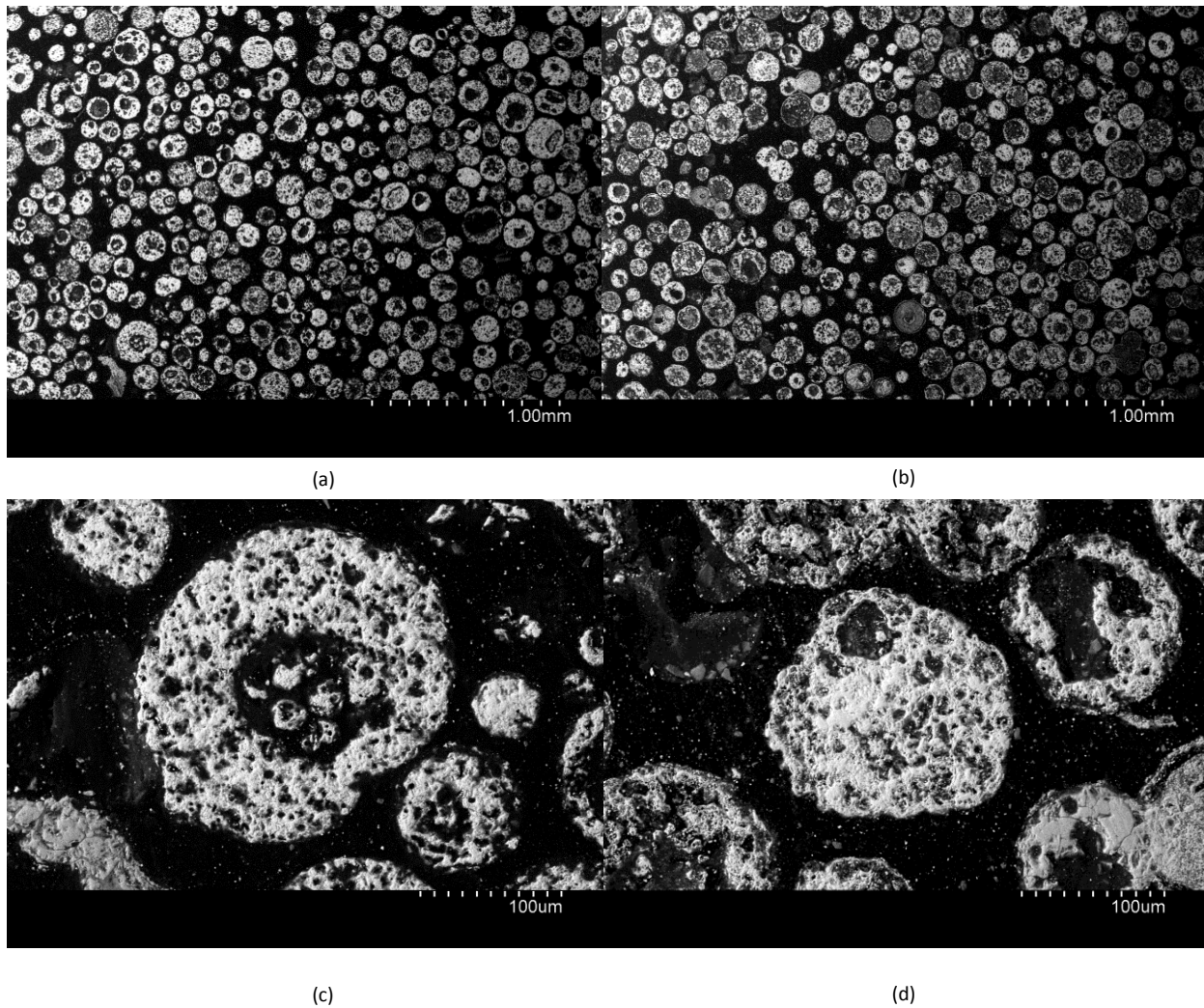


Figura 22: Micrografía en SEM de una partícula de Mn76Fe_Briq: (a) Fresca; (b) Tras 15 h de operación en lecho fluidizado; (c) Tras 38 h de operación en lecho fluidizado

La Figura 23 muestra unas micrografías tomadas con SEM de partículas cortadas de Mn76Fe_SD_1350 antes y después de su uso en el reactor de lecho fluidizado.



*Figura 23: Micrografía en SEM de partículas de Mn76Fe_VITO_1350:
(a-c) Fresca; (b-d) Tras 23 h de operación*

Si se comparan los conjuntos de partículas frescas y usadas durante 23 horas en lecho fluidizado (a-b), se aprecia como no hay grandes diferencias con el tiempo de operación como en las briquetas. Tras su paso por el reactor, se ve alguna partícula fragmentada pero aún hay bastantes que tienen un aspecto bueno. Al mirar una única partícula (c-d), se ve cómo no se aprecia cambio alguno.

Al realizar un escáner a lo largo de cada una de las dos partículas (c-d) se comprobó que no hubo ningún cambio en la distribución de los metales.

Mediante SEM se ha visto que el escalado del método de preparación del transportador de oxígeno es satisfactorio. Las partículas, con menor resistencia mecánica a la fractura, se comportaron de mejor manera. Este hecho está relacionado por la forma de las partículas. El método de spray drying produce partículas prácticamente esféricas, las cuales son muy resistentes a la atrición. Mayor atrición, con tendencia a alisar la superficie tienen las partículas preparadas por mezclado mecánico y peletización por presión las cuales son muy angulares.

6.- CONCLUSIONES

En este trabajo se ha hecho la selección de un transportador de oxígeno basado en un óxido mixto de Mn y Fe para una unidad CLC, preparado por mezclado mecánico y por compresión por presión, de entre nueve candidatos. La relación, en porcentaje en peso, de óxidos metálicos del elegido fue de 76 % de Mn_3O_4 y 26% de Fe_2O_3 y las condiciones de calcinación de 4 horas a 950 °C. La cantidad de O_2 que es capaz de transportar es del 6,5%.

En TGA, se analizó su reactividad con distintos gases reductores (H_2 , CO y CH_4) a 950 °C, resultando un mejor comportamiento con el H_2 . También se estudió la capacidad de regeneración en ciclos sucesivos sometiénolo a 100 ciclos de reducción con H_2 y oxidación con aire, donde mostró una capacidad de transporte de oxígeno constante en todos los ciclos con un pequeño aumento de la reactividad a partir del ciclo 10.

En una unidad con un reactor discontinuo de lecho fluidizado se analizó el comportamiento de partículas con un tamaño de entre 100 y 300 μm con distintas mezclas de combustibles gaseosos (50% H_2 + 20% H_2O , 50% CO + 25% CO_2 y 25% CH_4 + 10% H_2O) a 950 °C. El TO estuvo un total de 38 horas en la instalación.

La mejor conversión mostrada por el sólido fue con H_2 .

Se estudió la atrición mostrada por las partículas a lo largo de todo el tiempo de operación alcanzando una velocidad de atrición media de 0,286 % finos/h.

También se comprobó la buena fluidización de las partículas durante todos los ciclos realizados.

Se hizo un escalado del método de preparación del transportador de oxígeno. Se prepararon partículas con la misma relación de óxidos integrantes por spray drying y se calcinaron en las mismas condiciones. Fue necesario una segunda calcinación durante 1 hora a 1350 °C para obtener una resistencia mecánica adecuada para el uso de las partículas en un lecho fluidizado.

El transportador preparado por spray drying mostró una alta reactividad con todos los combustibles en el lecho fluidizado, destacando por encima de todos el H₂. En todo momento mostró una buena fluidización.

Al realizar ciclos con H₂ a 900 °C, fijando el tiempo de reducción en 2 minutos, se vio como, tras el tercero, las partículas mostraban cada vez mejor conversión durante la oxidación, alcanzando la regeneración completa durante el ciclo 6. En los ciclos sucesivos el comportamiento fue repetitivo.

No se pudo contabilizar su velocidad de atrición con la instalación por no recogerse apenas finos elutriados. Por eso se sometieron a las partículas a un test de atrición por chorro de aire según la norma ASTM 5757-00 (2006) resultando una medida de 0,06 % finos/h.

A la vista de los resultados del transportador preparado por spray drying se puede decir que muestra un buen comportamiento con combustibles gaseosos en CLC, destacando además su ínfima velocidad de atrición.

El trabajo futuro se plantea en evaluar el comportamiento de este transportador de oxígeno con combustibles sólidos en una unidad CLC.

7.- AGRADECIMIENTOS

Agradezco al antiguo Ministerio de Ciencia e Innovación (actualmente Economía y Competitividad) la concesión de la beca FPI asignada al proyecto ENE2010-19550. Al Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), por la oportunidad de trabajar y utilizar sus instalaciones y equipos.

También, al Grupo de Combustión y Gasificación del ICB-CSIC por el apoyo recibido. Finalmente, al Dr. Alberto Abad por su guía constante.

8.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] IPCC, 2007: Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [Equipo de redacción principal: Pachauri, R.K. y Reisinger, A. (directores de la publicación)]. IPCC, Ginebra, Suiza, 104 págs.
- [2] Earth System Research Laboratory. U.S. Department of Commerce. National Oceanic & Atmospheric Administration (NOAA). [Web en línea]: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/obop/mlo/> [Consulta: 12/08/2013].
- [3] M. da Graça. EU Energy and Climate Change Strategy. *Energy* 40 (2012) 19-22.
- [4] IPCC, 2005: La Captación y el Almacenamiento de Dióxido de Carbono. Informe de los Grupos de trabajo III [Editores: Bert Metz, Ogunlade Davidson, Heleen de Coninck, Manuela Loos, Leo Meyer]. IPCC, ISBN 92-9169-319-7.
- [5] P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Lissen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber and T.E. Muler. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂. *Review. Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5781.
- [6] E.S. Rubin, H. Mantripragada, A. Marks, P. Versteeg and J. Kitchin. The outlook for improved carbon capture technology. *Review. Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 215-282.
- [7] J.R. Rostrup-Nielsen. Production of synthesis gas. *Catalysis Today* 18 (1993) 305-324.
- [8] J. Adánez, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán and L.F. de Diego. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming Technologies. *Review. Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 630-671.
- [9] T. Mattisson, Q. Zafar, M. Johansson and A. Lyngfelt. Chemical-Looping Combustion as a new CO₂ Management Technology. First Regional Symposium of Carbon Management, Dhahran, Saudi-Arabia, May 22-24, 2006.
- [10] J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán and A. Abad. Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels* 18 (2004) 371-377.
- [11] L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, P. Gayán, A. Abad, B.M. Corbella and J.M. Palacios. Development of Cu-based Oxygen-Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Fuel* 83 (2004) 1749-1757.

- [12] B.M. Corbella, L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez and J.M. Palacios. The Performance in a Fixed Bed Reactor of Copper-based on Titania as Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion of Methane. *Energy & Fuels* 19 (2005) 433-441.
- [13] A. Abad, T. Mattisson, A. Lyngfelt and M. Johansson. The Use of Iron Oxygen Carrier in a Chemical-Looping Reactor. *Fuel* 86 (2007) 1021-1035 A. Lyngfelt.
- [14] J. Adánez, C. Dueso, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán and A. Abad. Effect of Flue Gas Composition in Chemical-Looping Combustion with Ni-based Oxygen Carriers. 2. Fate of Light Hydrocarbons. *Ind. Eng. Ch. Res.* 48 (2009) 2509-2518.
- [15] A. Cuadrat, A. Abad, P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano and J. Adánez. Theoretical Approach on the CLC Performance with Solid Fuels: Optimizing the Solids Inventory. *Fuel* 97 (2012) 536–551.
- [16] T. Mattisson, A. Lyngfelt and H. Leion. Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling for Combustion of Solid Fuels. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 3 (2009) 11-19.
- [17] H. Leion, T. Mattisson and A. Lyngfelt. Solid Fuels in Chemical-Looping Combustion. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2 (2008) 180-193.
- [18] A. Cuadrat, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, L.F. de Diego and J. Adánez. Ilmenite as Oxygen Carrier in a Chemical-Looping Combustion System with Coal. *Energy Procedia* 4 (2011) 362–369.
- [19] H. Leion, H. Jerndal, B.T. Steenari, S. Hermansson, M. Israelsson, E. Jansson, M. Jonhsson, R. Thunberg, A. Vaedenbo, T. Mattisson and A. Lyngfelt. Solid Fuels in Chemical-Looping Combustion Using Oxide Scale and Unprocessed Iron Ore as Oxygen Carrier. *Fuel* 88 (2009) 1945-1954.
- [20] A. Lyngfelt. Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels – Status of Development. *Appl Energy* (2013), DOI:10.1016/j.apenergy.2013.05.043.
- [21] H. Leion, T. Mattisson and A. Lyngfelt. The use of Petroleum Coke as Fuel in Chemical-Looping Combustion. *Fuel* 86 (2007) 1947-1958.
- [22] P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, A. Abad and C. Dueso. Effect of Support on Reactivity and Selectivity of Ni-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion. *Fuel* 87 (2008) 2641–2650.
- [23] A. Abad, F. García-Labiano, J. Adánez, L.F. de Diego, P. Gayán, and J. Celaya. Mapping of the Range Operational Conditions for Cu-, Fe- and Ni-Based Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion. *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 533–549.

- [24] H. Leion, T. Mattisson, A. Lyngfelt and M. Johansson. Use of Ores and Industrial Products as Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels* 23 (2009) 2307–2315.
- [25] T. Mendiara, R. Pérez, A. Abad, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán and J. Adánez. Low Cost Fe-Based Oxygen Carrier Material for the iG-CLC Process with Coal. 1. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 16216–16229.
- [26] M. Johansson, T. Mattisson and A. Lyngfelt. Investigation of Mn_3O_4 with Stabilized ZrO_2 for Chemical-Looping Combustion. *Chemical Engineering Research and Design* 84 (2006) 807–818.
- [27] A. Lambert, C. Delquié, I. Clemençon, E. Comte, V. Lefebvre, J. Rouseau and B. Durant. Synthesis and Characterization of Bimetallic Fe/Mn Oxides for Chemical Looping Combustion. *Energy Procedia* 1 (2009) 375–381.
- [28] A. Shulman, E. Cleverstam, T. Mattisson and A. Lyngfelt. Manganese/Iron, Manganese/Nickel, and Manganese/Silicon Oxides Used in Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) for Combustion of Methane. *Energy & Fuels* 23 (2009) 5269-5275.
- [29] H. Leion. Use of $CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O_3$ as Oxygen Carriers in Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling. *Energy & Fuel* 23 (2009) 5276–5283.
- [30] M. Arjmand, H. Leion, A. Lyngfelt and T. Mattisson. Use of Manganese Ore in Chemical-Looping Combustion (CLC)- Effect of Steam Gasification. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 8 (2012) 56–60.
- [31] M. Arjmand, H. Leion, T. Mattisson and A. Lyngfelt. Investigation of Different Manganese Ores as Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion (CLC) for Solid Fuels. *Applied Energy* (2013) DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.06.015.
- [32] V. J. Crum, B.J. Riley and J.D. Vienna. Binary Phase Diagram of the Manganese Oxide-Iron Oxide System. *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2378-2384.
- [33] D.G. Wickham. The Chemical Composition of Spinels in the System Fe_3O_4 - Mn_3O_4 . *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 31 (1969) 313-320.
- [34] M. Rydén, A. Lyngfelt and T. Mattisson. Combined Manganese/Iron Oxides as Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion with Oxygen Uncoupling (CLOU) in a Circulating Fluidized Bed Reactor System. *Energy Procedia* 4 (2011) 341-344.
- [35] G. Azimi, H. Leion, T. Mattisson and A. Lyngfelt. Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling using Combined Mn-Fe Oxides, Testing in Bath Fluidized Bed. *Energy Procedia* 4 (2011) 370-377.

- [36] G. Azimi, M. Rydén, H. Leion, T. Mattisson and A. Lyngfelt. $(\text{Mn}_z\text{Fe}_{1-z})_y\text{O}_x$ Combined Oxides as Oxygen Carrier for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). *AIChE* (2012). DOI 10.1002/aic.13847.
- [37] E. Jerndal, T. Mattisson, I. Thijs, F. Snijkers and a. Lyngfelt. NiO Particles with Ca and Mg Based Additives Produced by Spray-Drying as Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion. *Energy Procedia* 1 (2009) 479–486.
- [38] A. Cuadrat, A. Abad, J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano and P. Gayán. Behavior of Ilmenite as Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion. *Fuel Processing Technology* 94 (2012) 101–112.
- [39] T. Mendiara, A. Abad, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán and J. Adánez. Use of a Fe-Based Residue from Alumina Production as an Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels* 26 (2012) 1420–1431.
- [40] J.M. Coulson, J.F. Richardson and R.K. Sinnott. *Chemical Engineering Vol. VI. Chemical Engineering Design*. Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K., 1997.
- [41] T.A. Brown, F. Scala, S.A. Scott, J.S. Dennis and P. Salatino. The attrition behaviour of oxygen-carriers under inert and reacting conditions. *Chemical Engineering Science* 71 (2012) 449–467.
- [42] A. Lyngfelt, B. Kronberger, J. Adánez, J.-X. Morin and P. Hurst. The grace project: Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor. *Greenhouse Gas Control Technologies* 7 I (2005) 115-123.
- [43] American Society for Testing and Materials (ASTM). [Web en línea]: http://myastm.astm.org/SUPPORT_DOCS/D3200000311002.pdf [Consulta: 19/08/2013].
- [44] M. Johansson, T. Mattisson and A. Lyngfelt. Comparison of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Thermal Science* 10 (2006) 93–107.
- [45] O. Levespiel. *Chemicals Reaction Engineering*. Wiley, New York, 1981.
- [46] I. Adánez-Rubio, P. Gayán, A. Abad, L.F. de Diego, F. García-Labiano and J. Adánez. Evaluation of Spray Dried $\text{CuO/MgAl}_2\text{O}_4$ Oxygen Carrier for Chemical Looping with Oxygen Uncoupling Process. *Energy & Fuels* 26 (2012) 3069–3081.
- [47] J.-I. Baek, J. Ryu, J.B. Lee, T.-H. Eom and K.-S. Kim. Highly Attrition resistant Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion. *Energy Procedia* 4 (2011) 349–355.

ANEXO: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

ÍNDICE

A1.- RESISTENCIA MECÁNICA A LA FRACTURA	-51-
A2.- VELOCIDAD DE ATRICIÓN	-52-
A2.1.- VELOCIDAD MEDIDA MEDIANTE FILTROS	-52-
A2.2.- ATRICIÓN MEDIDA POR EL PRINCIPIO DE CHORRO DE AIRE	-53-
A3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	-55-

A1.- RESISTENCIA MECÁNICA A LA FRACTURA

La resistencia mecánica a la fractura evalúa la dureza de una partícula de transportador de oxígeno. La dureza se puede definir como la fuerza que es capaz de aguantar la partícula antes de que se fracture parcial o totalmente. Para poder llevar a cabo la caracterización de las partículas de un transportador mediante esta técnica se utiliza un dinamómetro (Figura A1). El aparato utilizado es un dinamómetro modelo Shimpo FGN-5X. Este aparato consta de dos partes: la plataforma medidora y el punzón. La plataforma medidora es la que mide la fuerza que se aplica sobre el objeto que está encima. El punzón es el elemento que sirve para someter a una fuerza a las partículas hasta su rotura.

La forma de proceder es muy sencilla. Se colocan las partículas encima de la plataforma medidora y se van aislando una a una las partículas. Con el punzón, verticalmente, se aplica la fuerza necesaria hasta conseguir la fractura parcial o total de la partícula, y así, el valor obtenido equivaldría a la resistencia a la rotura por compresión. Se realizan 20 medidas a partículas escogidas al azar tomando como valor de resistencia mecánica el valor medio obtenido.



Figura A1: Dinamómetro

A2.- VELOCIDAD DE ATRICIÓN

La atrición se puede definir como la resistencia que tiene un material a ser desgastado o destruido por contacto con un flujo gaseoso. Si se habla de un transportador de oxígeno, se ha de tener en cuenta también el probable desgaste que las partículas van a sufrir en elementos de la unidad CLC tales como reactores de lecho fluidizado o ciclones.

Un sólido compuesto por partículas de un determinado tamaño sufre atrición cuando se generan finos con un diámetro de partícula menor de 40 μm , tamaño considerado como el mínimo para ser recogido en ciclones de alta eficiencia (>99%).

A2.1.- ATRICIÓN MEDIDA MEDIANTE FILTROS

La medida de la velocidad de atrición por medio de filtros se basa en la recogida de todos los finos que son elutriados del lecho.

Para conocer el porcentaje de finos que se consideran que han generado por atrición, se ha de saber la distribución del tamaño de partículas de masa recogida. La distribución de tamaño de partícula se realiza por medio de la dispersión de la luz.

La medida de la distribución del tamaño de partícula de una muestra se basa en el análisis del patrón de dispersión generado al interactuar la luz (generalmente un láser) con la muestra. Este patrón de dispersión está formado por la intensidad de la luz como función del ángulo de dispersión. Para poder calcular la distribución de tamaño, el patrón de dispersión compuesto es transformado en un número de funciones individuales pero aditivas, una por cada clasificación de tamaño y la amplitud relativa de cada patrón se usa para medir el volumen relativo de partículas esféricas de ese tamaño. Esta descomposición está basada en las teorías de dispersión de la luz de Fraunhofer o de Mie.

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo LS 13 320 de Beckman Coulter (Figura A2) consistente en un banco óptico y tres módulos de muestreo: un módulo de líquido universal, un sistema tornado de polvo seco y un módulo de microlíquidos para cantidades pequeñas de muestra. El sistema permite analizar distribuciones de tamaño de partícula desde 0.04 hasta 2000 μm .



Figura A2: Analizador de tamaño de partículas

A2.2.- ATRICIÓN MEDIDA POR EL PRINCIPIO DE CHORRO DE AIRE

La medida de la atrición mediante el principio de chorro de aire es conforme con la aplicación de la norma ASTM D5757-00 (2006).

La medida consiste en la introducción de una masa conocida de partículas, normalmente menores de 200 μm , en una cámara de atrición donde el polvo es sometido a esfuerzos mecánicos mediante chorros de aire impulsados a gran velocidad (normalmente en torno a 600l/h) a través de agujeros muy pequeños. Este proceso permite acelerar el fenómeno de atrición. Tras esta cámara hay un filtro para poder recoger las partículas más finas.

El porcentaje de finos tras un tiempo de tratamiento calculado (usualmente 5 horas) proporciona la resistencia a la atrición del material. La pérdida de finos se evalúa pesando los filtros. El equipo utilizado es un ATTRI-AS/MFC de Materials Technologies (Figura A3).

Normalmente, como la atrición suele ser mayor durante los primeros instantes de vida de las partículas, se hacen dos medidas a dos tiempos diferentes. Se suele hacer una primera medida a un tiempo de 0,5 ó 1 hora. Tras esta primera medida se calcula el porcentaje de pérdida de finos a través de **(A1)**.

$$\% \text{ finos} = \left[\frac{(m_1 - m_0)}{m_s} \right] \cdot 100 \quad (\text{A1})$$

donde: m_1 : masa del filtro tras 1h.

m_0 : masa inicial del filtro.

m_s : masa introducida en la cámara de atrición.



Figura A3: Aparato para la medida de atrición conforme ASTM D5757-00

La segunda medida suele se hace cuando han transcurrido 5 horas. Se pone un filtro nuevo y se lleva a cabo un segundo ensayo de 4 horas. La cantidad de finos de atrición tras las 5 h se calcula mediante **(A2)**.

$$\% \text{ finos} = \left[\frac{(m_1 - m_0 + m_s - m'_0)}{m_s} \right] \cdot 100 \quad (\text{A2})$$

donde: m_s : masa del filtro tras 4h.

m'_0 : masa inicial del segundo filtro.

El porcentaje de finos de atrición generados tiene que tener en cuenta los que pueda haberse quedado en el sistema de tuberías del equipo e incluirlos en la ecuación anterior.

ASTM D5757-00 dice que el valor final equivale a un índice de atrición que sirve como parámetro para la comparación del porcentaje de finos perdidos por atrición de partículas de sólidos finos, catalizadores o similares porque se exige que en todos los ensayos la masa inicial sea de 50 gramos.

Si se divide el porcentaje de finos generado por atrición entre las dos medidas se obtiene una curva de con dos valores.

A3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Mediante el SEM, se ven imágenes de una muestra donde se pueden distinguir las diferentes zonas que integran al sólido, y se pueden realizar “pinchazos” en todas ellas y conocer de qué están constituidas atómicamente. También, se utiliza para ver si se han producido cambios estructurales en el sólido después de haberlo sometido a la influencia de alguna variable que se crea que pueda variar esa estructura¹.

La técnica consiste en la emisión de electrones sobre la superficie de un sólido que hacen arrancar los electrones de baja intensidad (hasta 50 eV) de la capa superficial del material, llamados electrones secundarios, y los de mayor intensidad, los electrones retrodispersados, de las capas más profundas. Los secundarios a través de, primero un colector de electrones, y después de un detector, consiguen generar una imagen de la superficie. Si se usan los retrodispersados, se obtienen distintas tonalidades del sólido, dependiendo del número atómico (Z). Así a mayor número atómico, mayor intensidad, y por lo tanto, más brillo tiene la zona, aunque se necesita que la superficie esté pulida. Con estos, se identifican los

¹ P. Gayán, C.R. Forero, A. Abad, L.F. de Diego, F. García-Labiano and J. Adánez. Effect of Support on the Behavior of Cu-Based Oxygen Carriers during Long-Term CLC Operation at Temperatures above 1073 K. Energy & Fuels 25 (2011) 1316-1326.

diferentes componentes del material y se pueden realizar “pinchazos” en las distintas zonas, y así obtener, cuantitativamente, de qué está constituido atómicamente el sólido, ya que al emitir electrones sobre un punto concreto se genera una energía característica del átomo que se encuentra allí. Paralelamente, se puede acoplar al SEM un detector de rayos X (EDX), ya que la energía generada tras un pinchazo es en forma de esta radiación, que es característica de cada elemento, con lo que se pueden identificar mediante un difractograma qué compuestos hay y en qué porcentaje están presentes. Por último, si se escoge una partícula en concreto de todas las presentes en la muestra, se puede ver la distribución de las diferentes componentes a lo largo de ella². El aparato utilizado es un Hitachi modelo ISI DS-130 (Figura A4).



Figura A4: Equipo SEM-EDX

² P. Gayán, I. Adánez-Rubio, A. Abad, L.F. de Diego, F. García-Labiano and J. Adánez. Development of Cu-based oxygen carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process. Fuel 96 (2012) 226–238.