

Ana Isabel Serrano Oliván

Combustión de combustibles
líquidos con captura de CO₂
mediante transportadores sólidos
de oxígeno

Departamento

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es

DIEGO POZA, LUIS FRANCISCO DE
GARCÍA LABIANO, FRANCISCO

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

COMBUSTIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS
CON CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE
TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO

Autor

Ana Isabel Serrano Oliván

Director/es

DIEGO POZA, LUIS FRANCISCO DE
GARCÍA LABIANO, FRANCISCO

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2018

TESIS DOCTORAL



**COMBUSTIÓN DE COMBUSTIBLES
LÍQUIDOS CON CAPTURA DE CO₂
MEDIANTE TRANSPORTADORES SÓLIDOS
DE OXÍGENO**

ANABEL SERRANO OLIVÁN

Septiembre 2018

Departamento de Energía y Medioambiente

Instituto de Carboquímica (ICB)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

COMBUSTIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS CON CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO

MEMORIA

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

Ana Isabel Serrano Oliván

Zaragoza, Septiembre de 2018

Francisco Javier García Labiano, Investigador Científico del CSIC, y

Luis Francisco de Diego Poza, Investigador Científico del CSIC

INFORMAN:

Que la presente memoria titulada: **“COMBUSTIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS CON CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO”** ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) por Dña. Ana Isabel Serrano Oliván en el departamento de Energía y Medio Ambiente. Y autorizan su presentación para optar al grado de Doctor.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza a 17 de Septiembre de 2018.

Fdo: Dr. Francisco Javier García Labiano

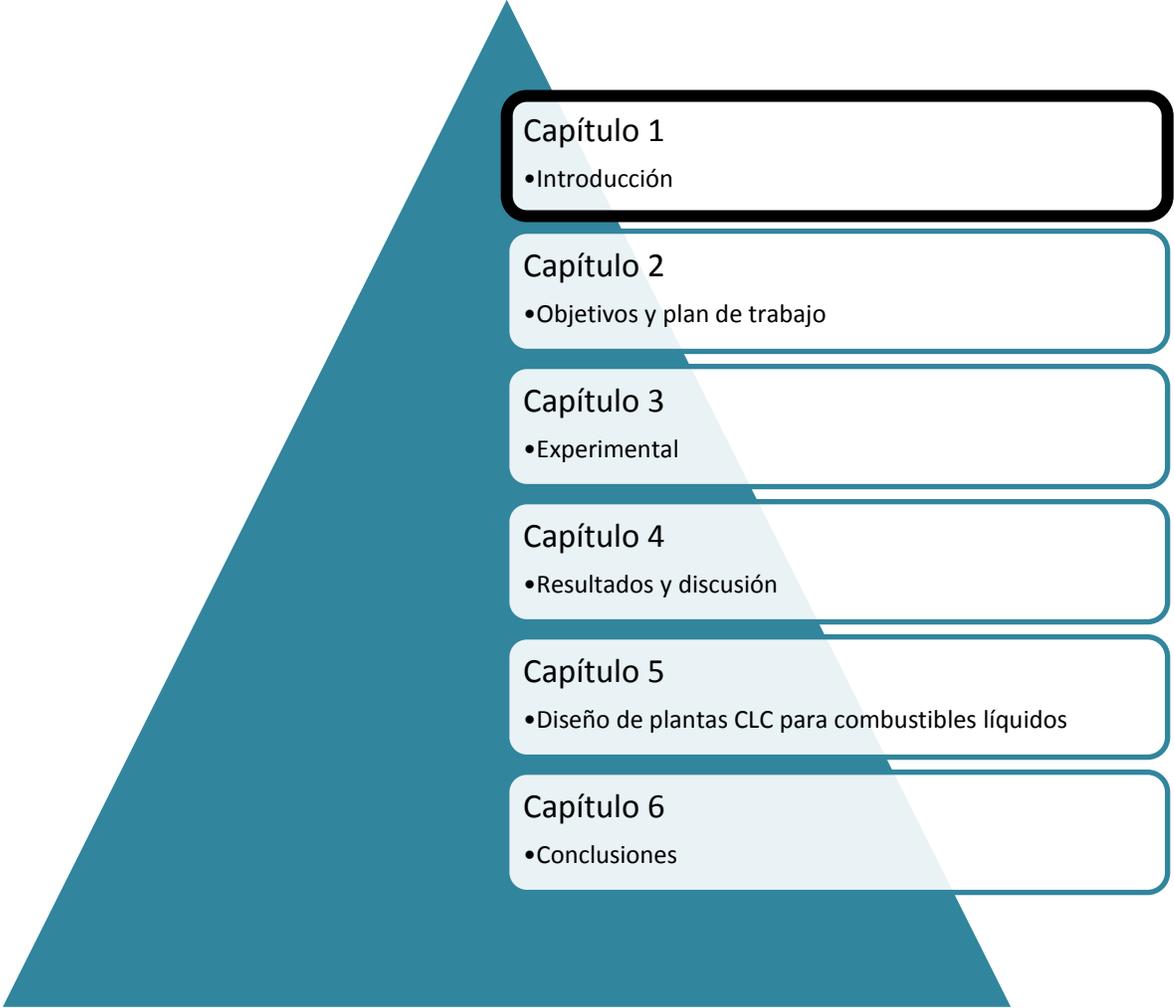
Fdo: Dr. Luis Francisco de Diego Poza

Índice

Índice

1. Introducción.....	3
1.1 Cambio climático	3
1.2 Cumbres del clima.....	8
1.3 Situación de España en el marco de los acuerdos de Kioto y París.....	12
1.4 Estado del arte de la tecnología CAC.....	13
1.4.1 Captura de CO ₂	17
1.4.2 Transporte de CO ₂	19
1.4.3 Almacenamiento de CO ₂	20
1.5 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno, <i>Chemical Looping Combustion</i>	22
1.5.1 Concepto CLC.....	22
1.5.2 Transportadores sólidos de oxígeno.....	27
1.6 Estado actual de la tecnología CLC.....	38
1.7 Tecnología CLC para combustibles líquidos	46
1.7.1 Emisiones de CO ₂ procedentes de combustibles líquidos	47
1.7.2 Estado actual de la tecnología CLC aplicada a combustibles líquidos	52
2. Objetivos y plan de trabajo.....	61
3. Experimental.....	69
3.1 Combustibles líquidos	69
3.2 Transportadores sólidos de oxígeno.....	72
3.2.1 Transportadores preparados por el método de impregnación húmeda incipiente	73
3.2.2 Transportador preparado por el método de <i>spray drying</i>	74
3.2.3 Transportador de origen mineral.....	76
3.2.4 Caracterización de los transportadores sólidos de oxígeno	76
3.3 Análisis termogravimétrico	78
3.3.1 Descripción del equipo.....	78
3.3.2 Tratamiento de los datos	81
3.4 Reactor de lecho fluidizado discontinuo.....	81
3.4.1 Descripción de la instalación para combustibles gaseosos	81
3.4.2 Descripción de la instalación para combustibles líquidos	84
3.4.3 Tratamiento de datos	87
3.5 Planta piloto de combustión para líquidos en continuo de ICB-CSIC, 1 kW _t	88
3.5.1 Descripción de la instalación.....	89
3.5.2 Tratamiento de datos	94
3.6 Planta piloto de combustión para líquidos en continuo de CUT, 300 W _t	97
3.6.1 Descripción de la instalación.....	97
3.6.2 Tratamiento de datos	99

4. Resultados	103
4.1 Estudio termogravimétrico con etanol	103
4.2 Comportamiento en reactor de lecho fluidizado discontinuo de los Transportadores basados en Ni con etanol	106
4.2.1 Efecto del soporte del transportador de oxígeno	108
4.2.2 Efecto de la relación molar H ₂ O/etanol	110
4.2.3 Efecto de la temperatura de reacción	112
4.2.4 Efecto del tiempo de reducción	113
4.3. Combustión de etanol en una planta CLC en continuo de 1 kW_t con transportadores basados en Ni, Cu y Fe	114
4.3.1. Caracterización físico-química de los transportadores usados	126
4.4. Combustión de diésel en una planta CLC en continuo de 1 Kw_t	127
4.4.1. Estudio del comportamiento del transportador de oxígeno basado en Ni	130
4.4.2. Estudio del comportamiento del transportador de oxígeno basado en Cu	131
4.4.3. Estudio del comportamiento del transportador de oxígeno basado en Fe	133
4.4.4. Comparación de las eficacias de combustión con los tres transportadores ...	135
4.5 Combustión de aceite lubricante sintético y mineral en una planta CLC en continuo de 1 Kw_t.....	137
4.5.1 Estudio del comportamiento del transportador de oxígeno basado en Cu	142
4.5.2 Estudio del comportamiento del transportador de oxígeno basado en Fe..	144
4.5.2.1 Caracterización del transportador tras su uso en planta piloto	148
4.6 Optimización del sistema de inyección para líquidos pesados.....	152
4.7 Operación en un lecho fluidizado continuo de 300 W_t con queroseno como combustible y dos transportadores basados en Mn y Fe	157
4.7.1. Caracterización de los transportadores sólidos de oxígeno usados en planta piloto	162
5. Diseño de plantas CLC para combustibles líquidos	171
5.1 Características especiales de los combustibles líquidos	173
5.2 Balances de materia y energía	177
5.2.1 Balances de materia.....	178
5.2.2 Balance de calor	185
5.3 Diseño de un sistema CLC para combustibles líquidos	193
6. Conclusiones	207
Acrónimos y nomenclatura	215
Bibliografía	221



1. Introducción

1.1. Cambio climático

El Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático [IPCC, 2014] obtuvo varias conclusiones de gran relevancia en su 5º Informe: 1) la influencia humana en el sistema climático es clara, 2) las emisiones antropogénicas recientes de gases de efecto invernadero son las más altas de la historia, 3) los cambios climáticos recientes han tenido impactos generalizados en los sistemas humanos y naturales.

Tal y como puede observarse en las Figuras 1.1 y 1.2, el calentamiento en el sistema climático es inequívoco, y desde la década de 1950 muchos de los cambios observados no han tenido precedentes en los últimos decenios e incluso milenios. La atmósfera y el océano se han calentado, los volúmenes de nieve y hielo han disminuido y el nivel del mar se ha elevado.

Cada uno de los tres últimos decenios ha sido sucesivamente más cálido en la superficie de la Tierra que cualquier decenio anterior desde 1850. Es muy probable que el período comprendido entre 1983 y 2012 haya sido el período de 30 años más cálido de los últimos 800 años en el hemisferio norte y es probable que ese período haya sido el período de 30 años más cálido de los últimos 1400 años [IPCC, 2014].

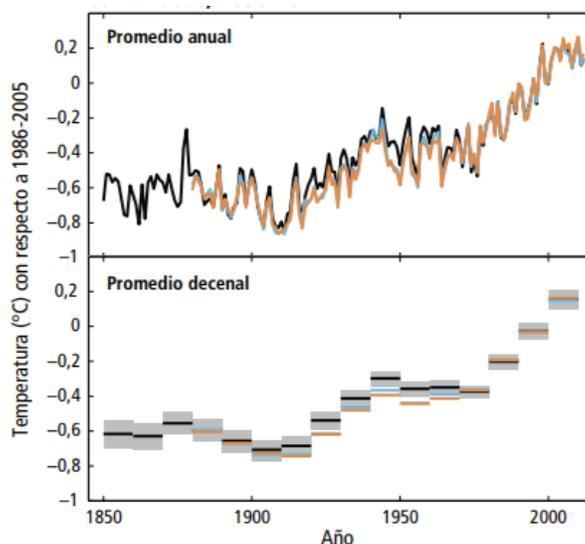


Figura 1.1. Anomalía observada en el promedio mundial de temperaturas en superficie, terrestres y oceánicas desde el año 1850 hasta 2012. El color azul representa la temperatura promedio mundial oceánica, el color naranja representa la temperatura promedio mundial terrestre y el color negro representa la temperatura promedio mundial combinada. [IPCC, 2014].

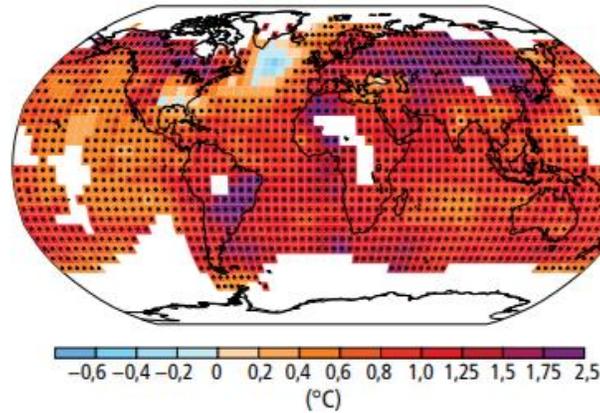


Figura 1.2. Cambio observado en la temperatura en superficie desde el año 1901 hasta 2012.

Es muy probable que las regiones con alta salinidad en la superficie, donde predomina la evaporación, se hayan vuelto más salinas, y que las regiones con baja salinidad, donde predominan las precipitaciones, se hayan desalinizado desde la década de 1950. Estas tendencias regionales en la salinidad del océano proporcionan una evidencia indirecta de que la evaporación y la precipitación sobre los océanos han cambiado y, por tanto, de que el ciclo hidrológico mundial ha cambiado.

En los dos últimos decenios, los mantos de hielo de Groenlandia y la Antártida han ido perdiendo masa tal y como se muestra en la Figura 1.3, los glaciares han continuado menguando en casi todo el mundo, y el manto de nieve en primavera en el hemisferio norte ha seguido reduciéndose en extensión. Durante el período 1901-2010, el nivel medio global del mar se elevó 0.19 [0.17 a 0.21] m. Desde mediados del siglo XIX, el ritmo de la elevación del nivel del mar ha sido superior a la media de los dos milenios anteriores.

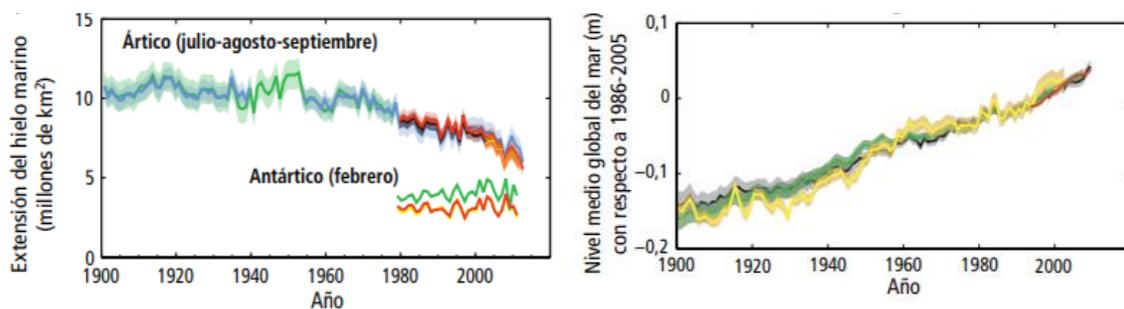


Figura 1.3. Extensión del hielo marino y cambio del nivel medio global del mar desde el año 1900 hasta el 2010 [IPCC, 2014].

Como se ha comentado, estos efectos sobre el clima se deben al aumento del efecto invernadero acrecentado por las emisiones de gases de efecto invernadero, GEI, procedentes de la actividad humana, que han crecido sin cesar desde la época preindustrial [IPCC, 2014]. Desde el año 1750, momento en el que se considera como el inicio de la era industrial, las concentraciones atmosféricas de gases como el CO_2 , CH_4 o N_2O han aumentado de manera notable debido a las actividades humanas e industriales, siendo hoy mucho mayores que las concentraciones de estos gases en la era pre-industrial. Tanto es así que muestras de hielo extraídas de los casquetes polares y que proporcionan datos que abarcan miles de años así lo confirman [Boletín de la Organización Meteorológica Mundial sobre los Gases de Efecto Invernadero, 2017]. El rápido aumento de las concentraciones de CO_2 y de otros gases de efecto invernadero en la atmósfera podría producir cambios sin precedentes en los sistemas climáticos, incluso más pronunciados a los mostrados en las Figuras 1.1 – 1.3, causando graves perjuicios económicos y medio ambientales.

La Figura 1.4 muestra la concentración de 3 de los principales gases de efecto invernadero en la atmósfera durante los últimos 250 años. Estos valores se sitúan en niveles sin precedentes en, como mínimo, 800 000 años [IPCC, 2014]. Las concentraciones de dióxido de carbono, metano y óxido nitroso han mostrado grandes aumentos desde 1750 (40%, 150% y 20%, respectivamente). Las concentraciones de CO_2 aumentaron al mayor ritmo de cambio decenal jamás observado (2.0 ± 0.1 ppm/año) durante 2002-2011. Tras casi un decenio de concentraciones estables de CH_4 desde finales de la década de 1990, las mediciones atmosféricas muestran un nuevo aumento desde 2007. Las concentraciones de N_2O han aumentado de manera estable a una tasa de 0.73 ± 0.03 ppmm/año en los tres últimos decenios.

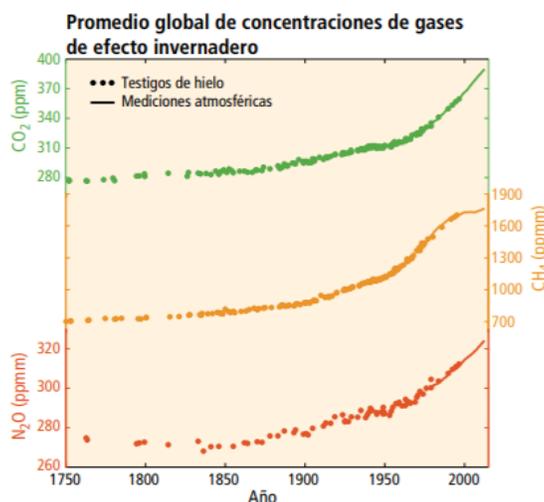


Figura 1.4. Evolución de las concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono, metano y óxido nitroso en los últimos 250 años [IPCC, 2014].

Capítulo 1

Si buscamos las causas de dichos aumentos, observamos que, por ejemplo en el caso del CO_2 , alrededor de la mitad de las emisiones de CO_2 antropogénicas acumuladas entre 1750 y 2011 se han producido en los últimos 40 años, alcanzando un valor acumulado de 2040 GtCO_2 , tal como se observa en la Figura 1.5. Desde 1970, las emisiones de CO_2 acumuladas procedentes de la combustión de combustibles fósiles, la producción de cemento y la quema en antorcha (quema de gases residuales en plantas industriales como refinerías de petróleo, plantas químicas o plantas de procesamiento del gas natural) se han triplicado, y las emisiones de CO_2 acumuladas procedentes de la silvicultura y otros usos del suelo han aumentado alrededor del 40%. En 2011 las emisiones anuales de CO_2 procedentes de la combustión de combustibles fósiles, la producción de cemento y la quema en antorcha fueron de 34.8 $\text{GtCO}_2/\text{año}$, mientras que las procedentes de la silvicultura y otros usos del suelo fueron de 3.3 $\text{GtCO}_2/\text{año}$.

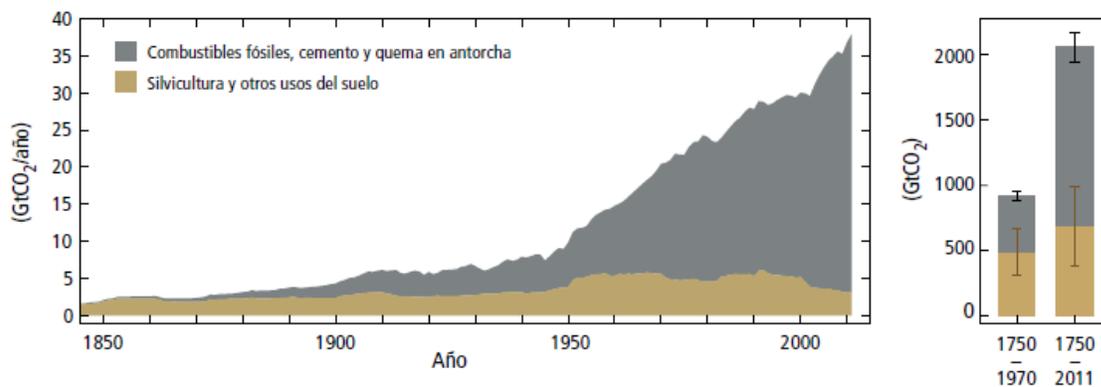


Figura 1.5. Emisiones antropogénicas globales anuales de CO_2 ($\text{Gt CO}_2/\text{año}$) de 1850 a 2011 [IPCC, 2014].

Sin embargo, aunque el CO_2 sigue siendo el principal gas de efecto invernadero también es necesario tener en cuenta la aportación de otros gases. La Figura 1.6 muestra las emisiones antropogénicas anuales totales de gases de efecto invernadero (GEI) para el periodo comprendido entre 1970 y 2010, teniendo en cuenta la aportación de los diferentes gases. En ella puede observarse que las emisiones de CO_2 procedentes de la combustión de combustibles fósiles y los procesos industriales representaron entre el 55% y el 65% del total de emisiones de gases de efecto invernadero entre 1970 y 2010. Las emisiones de CO_2 relacionadas con los combustibles fósiles alcanzaron los 32 $\text{Gt CO}_2/\text{año}$, en 2010, y han seguido aumentando en los años posteriores hasta alcanzar valores cercanos a 40 $\text{GtCO}_2/\text{año}$ en 2017. El CO_2 sigue siendo el principal gas de efecto invernadero antropogénico y representó en 2010 el 76% de las emisiones antropogénicas totales de gases de efecto invernadero. De la cifra total de emisiones de $\text{CO}_2\text{-eq}$, el 16% procedía del metano (CH_4), el 6.2% del óxido nitroso (N_2O) y el 2.0% de gases fluorados.

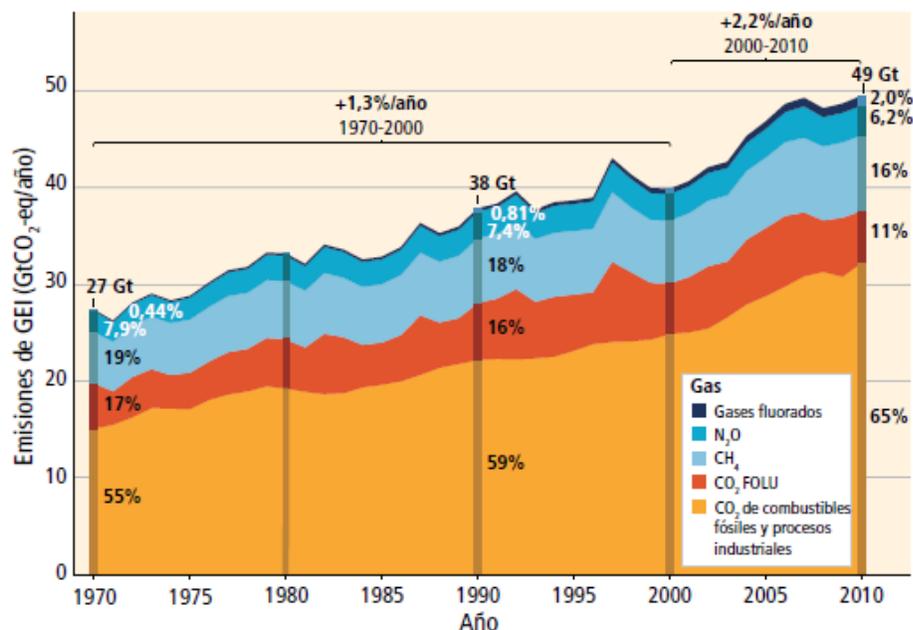


Figura 1.6. Emisiones antropogénicas anuales totales de gases de efecto invernadero (GEI) (gigatonelada de CO₂-equivalente al año, GtCO₂-eq/año) para el periodo comprendido entre 1970 y 2010, por gases abarcados en el Protocolo de Kioto: CO₂ procedente de la quema de combustibles fósiles y procesos industriales; CO₂ procedente de la silvicultura y otros usos del suelo (FOLU); metano (CH₄); óxido nitroso (N₂O); gases fluorados.

Por otro lado, la Figura 1.7 muestra la distribución de dichas emisiones en el año 2010 según los diferentes sectores económicos donde se genera. Del total de emisiones de gases de efecto invernadero normalizadas a CO₂ (49 Gt CO₂-eq en 2010), el 35% de las mismas fueron producidas por el sector de la energía, el 24% por el sector de la agricultura (FOLU, Iniciativa de Alimentación y Cambio del Uso del Suelo), el 21% por la industria, el 14% por el transporte, y el 6.4% en edificios.

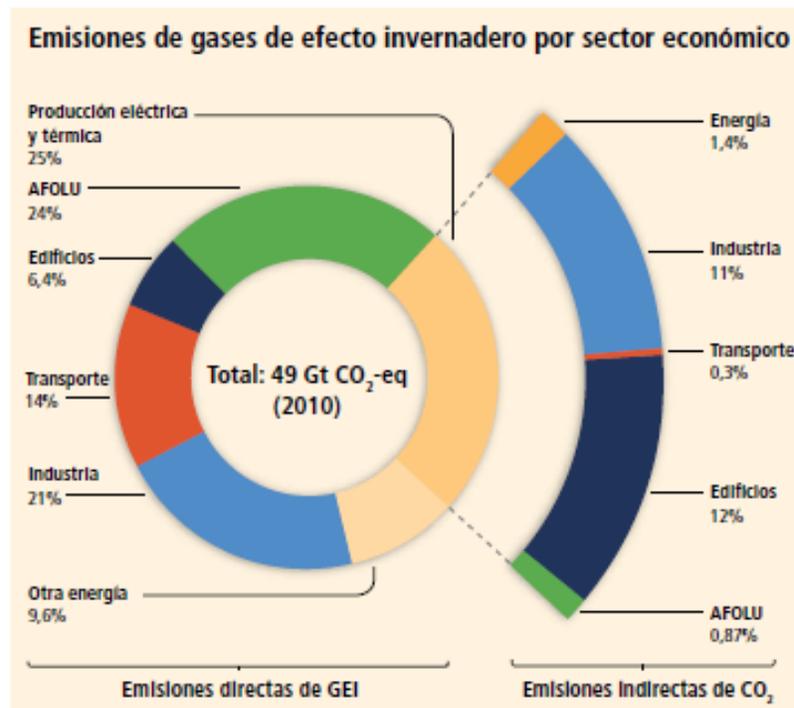


Figura 1.7. Distribución de emisiones antropogénicas totales de gases de efecto invernadero (GEI) (Gt CO₂-eq/año) procedentes de los sectores económicos en 2010. El círculo muestra las emisiones directas de GEI (como porcentaje de las emisiones antropogénicas totales de GEI) de cinco sectores económicos en 2010. El arco muestra como los porcentajes de emisiones indirectas de CO₂ (como porcentaje de las emisiones antropogénicas totales de GEI) procedentes de la producción eléctrica y térmica se atribuyen a los sectores de uso final de la energía [IPCC, 2014]

1.2. Cumbres del Clima

Dada la necesidad de tomar medidas urgentes para paliar el calentamiento del planeta, en 1988 se fundó el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC). Anteriormente ya habían existido varias Conferencias relacionadas con los problemas que la influencia humana estaba ejerciendo sobre el clima de nuestro planeta, tal como se muestra en la Figura 1.8. Este grupo de expertos publicó su primer trabajo en 1990 en el que se recogían las investigaciones llevadas a cabo por 400 científicos y con el que se trataba de concienciar a la comunidad internacional sobre la problemática del Cambio Climático. En este trabajo se advertía a la comunidad científica sobre la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero entre un 60-80% respecto a los niveles de 1990. Gracias a este primer paso, los gobiernos pusieron en marcha la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, punto de partida del conocido como Protocolo de Kioto [Naciones Unidas, 1997]



Figura 1.8. Cumbres de las Naciones Unidas sobre el cambio climático.

El Protocolo de Kioto, firmado en 1997, es el acuerdo por el que los países industrializados se comprometían a reducir sus emisiones de GEI. El Protocolo de Kioto entró en vigor en 2005, adoptando finalmente los países industrializados el compromiso de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en un 5.2%, respecto a los niveles de 1990, antes de 2012. Los países menos desarrollados se comprometían, en principio, únicamente a realizar un inventario de todas sus emisiones de GEI.

Los países firmantes del Protocolo de Kioto adoptaron distintos compromisos. En algunos casos, como Japón, se comprometieron a reducir sus emisiones hasta en un 6%; en otros casos, como Rusia, se comprometieron a estabilizar sus emisiones o se comprometieron a incrementar de manera limitada sus emisiones, como en el caso de Australia. La Unión Europea, en su conjunto, se comprometió a reducir las emisiones hasta en un 8% para el año 2012.

La fortaleza de este pacto se vio debilitada en 2001 cuando Estados Unidos tras haber firmado el Protocolo de Kioto, decidió retirarse alegando su desacuerdo en las concesiones acordadas con los países en desarrollo. Según la Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA, *European Environment Agency*), Europa en su conjunto alcanzó el objetivo propuesto ya que consiguió reducir sus emisiones en un 13.7%. Sin embargo, algunos de los países miembros sobrepasaron de manera individual los límites de emisiones establecidos por el Protocolo. Como se mostrará con más detalle posteriormente, España sobrepasó hasta en un 26.6% el límite de emisiones fijado [EEA, 2014].

Desde la 13ª Conferencia de las Partes (COP 13) de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático celebrada en Bali en 2007 se trabajó intensamente para elaborar un nuevo acuerdo que sustituyera el Protocolo de Kioto cuya vigencia finalizaba en el año 2012. En Diciembre de 2009 durante la celebración de la 15ª Conferencia (COP15) celebrada en Copenhague se esperaba alcanzar un acuerdo que comprometiese a los países firmantes a reducir sus emisiones de manera importante. Pero, a pesar de las grandes expectativas generadas, el

Capítulo 1

acuerdo de Copenhague no tuvo una gran repercusión ya que no fue posible alcanzar un acuerdo vinculante de reducción de emisiones que sustituyese al Protocolo de Kioto.

El siguiente hito importante para la lucha contra el cambio climático se produjo durante el pasado 12 de diciembre de 2015 en París durante la celebración de la 21 Conferencia de las Partes de la Convención Marco sobre el Cambio Climático (COP21) gracias a la firma del Acuerdo de París, catalogado como un acuerdo histórico [United Nations Framework Convention for Climate Change. The Paris Agreement]. Los 195 países asistentes a la COP21 lograron elaborar un marco de acción para la lucha contra el cambio climático que tenía como principales objetivos el mantener el aumento de temperatura media global del planeta por debajo de 2 °C con respecto a los niveles preindustriales e incluso hacer esfuerzos adicionales para limitarlo a 1.5 °C, todo ello mediante la promoción de un desarrollo sostenible con bajas emisiones de gases de efecto invernadero.

La firma de este acuerdo sentó un precedente histórico ya que nunca antes se había alcanzado un consenso tan amplio en un tema de preocupación global. El Acuerdo de París entró en vigor el 4 de noviembre de 2016 tras ser ratificado por más de 55 países que representaban al menos el 55% del total de emisiones de GEI. A fecha de hoy (13 Julio de 2018), el Acuerdo ha sido ratificado por 179 países que representan el 88.75% de las emisiones totales de GEI [Climate Analytics, Paris Agreement ratification tracker]. Sin embargo, el 1 de junio de 2017 el Acuerdo sufrió un contratiempo cuando el presidente Donald Trump anunció su intención de retirar a Estados Unidos del Acuerdo de París. El artículo 28 del Acuerdo de París autoriza a una Parte a retirarse mediante notificación por escrito al Secretario General de las Naciones Unidas, cuya notificación solo podrá presentarse después de tres años a partir de la fecha en que el Acuerdo de París entró en vigor para esa Parte. La retirada entra en vigencia una vez transcurrido un año a partir de la fecha de recepción. El Acuerdo de París entró en vigor para los Estados Unidos, el 4 de noviembre de 2016. Por lo tanto, Estados Unidos podría notificar por escrito su intención de abandonar el tratado el 4 de noviembre de 2019, y podrían abandonar el Acuerdo de París el 4 de noviembre de 2020. Hasta este momento, Estados Unidos seguirá formado Parte del Acuerdo de París y está obligado por el derecho internacional a no frustrar u obstruir su implementación hasta el momento en que se retire legalmente de dicho Acuerdo.

Según la Agencia Internacional de la Energía [IEA, 2015], la plena implementación de las promesas climáticas requerirá que el sector energético invierta \$13.5 billones en eficiencia energética y tecnologías bajas en carbono entre 2015 y 2030, lo que representa casi el 40% de la inversión total del sector energético. Se necesitarán alrededor de \$8.3 billones para mejorar la eficiencia energética en los sectores del transporte, los edificios y la industria, pero la mayor parte de la inversión va destinada a descarbonizar el sector de la energía, más del 60% del total.

Además, alcanzar los objetivos del Acuerdo de París requerirá algo más que una aceleración de esfuerzos para reducir las emisiones. La Figura 1.9 muestra la reducción de emisiones de CO₂ necesarias para cumplir los objetivos planteados en dicho acuerdo. Esto supone reducir las

emisiones de CO₂ desde los ~40 GtCO₂/año actuales hasta valores de emisión negativos a finales de siglo [MCC, 2016; IEA, 2016]. Para ello es necesario la adopción de diferentes medidas que incluyen las técnicas de mitigación tradicionales, como el uso de energía nuclear, la utilización de combustibles con menor contenido en carbono, el aumento de la eficiencia tanto en la producción de energía como en el consumo final de la misma, la utilización de energías renovables, etc.

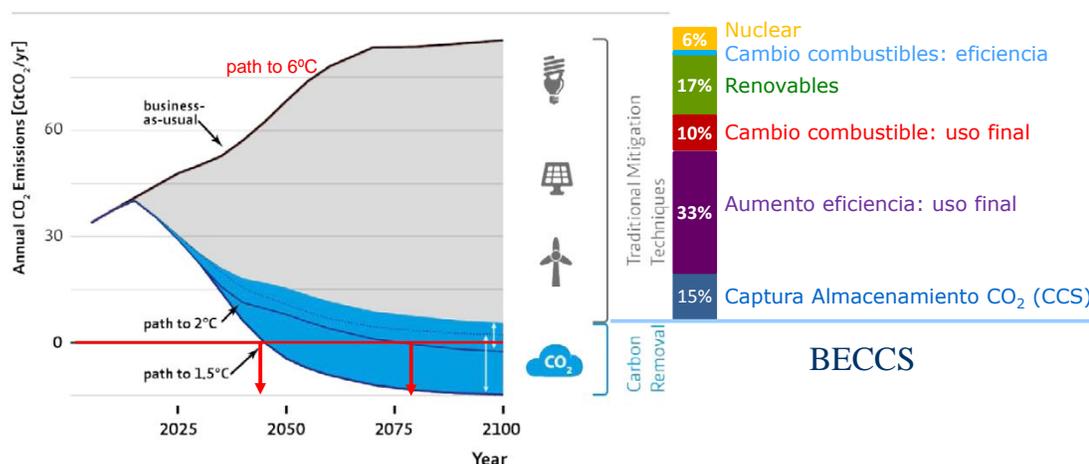


Figura 1.9. Reducción de emisiones necesarias para alcanzar los objetivos planteados en el Acuerdo de París [MCC, 2016; IEA, 2016].

Dentro de estas medidas, la utilización de sistemas de captura y almacenamiento de CO₂ en grandes centros emisores que utilicen mayoritariamente combustibles fósiles podría representar hasta un 15% del total de reducción de estas emisiones [IPCC, 2005; IEA, 2016].

Sin embargo, incluso adoptando estas medidas, sería necesaria la reducción de alrededor de 5 GtCO₂/año en el año 2100 para alcanzar el objetivo propuesto, lo que hace necesario la implementación de tecnologías capaces de reducir la cantidad de carbono en la atmósfera en lo que se denominan tecnologías de emisiones negativas (en inglés, *Negative emissions technologies, NETs*) [Gasser y cols., 2015; EASAC, 2018]. Estas medidas incluyen la repoblación forestal, la fijación del carbono en suelos, la mejora de la meteorización natural, la captura directa de CO₂ del aire con posterior almacenamiento (DACCS, direct air capture of CO₂ and carbon storage), la fertilización oceánica para aumentar el CO₂ en dicho ecosistema y el uso de bioenergía con captura de carbono y almacenamiento (BECCS, bionergy and CO₂ capture and storage). De entre todas las soluciones planteadas, la tecnología BECCS es la única opción factible para conseguir emisiones negativas en el sector energético [Gasser y cols., 2015; IEA, 2016; EASAC, 2018] y que obviamente refuerza la necesidad de realizar estudios y avanzar en el desarrollo de sistemas de captura de CO₂.

1.3. Situación de España en el marco de los acuerdos de Kioto y París

España, como miembro de la Unión Europea, ha firmado los Acuerdos de Kioto y París. La Figura 1.10 muestra las emisiones equivalentes de CO₂ en España desde el año 1990, que se toma como año de referencia, hasta la fecha actual y los compromisos adquiridos hasta el año 2040 teniendo en cuenta ambos Acuerdos. De acuerdo con el protocolo de Kioto, aunque la UE se comprometió a reducir sus emisiones totales un 8% con respecto a las de 1990, a España se le permitió incrementar dichas emisiones en un 15% teniendo en cuenta diversas variables económicas y medioambientales propias de nuestro país. Sin embargo, en 2012 España aumentó sus emisiones de CO₂ hasta el 23.7%, lo que supuso destinar más de 800 millones de euros a la compra de derechos de emisión de CO₂ de otros países [EEA 2014].

Tras la firma del Acuerdo de París, la UE se ha comprometido a reducir sus emisiones en un 40% para 2030 y en un 60% para 2040. La extrapolación de estos datos supone que España debería alcanzar unas emisiones equivalentes de CO₂ de 115.1 MtCO₂eq/año en 2040. Sin embargo, diferentes previsiones muestran que esta cifra parece difícil de alcanzar. Esta previsión pone de manifiesto que es necesaria la adopción de nuevas políticas y medidas que cumplir para alcanzar los objetivos que tiene España como miembro de la UE y país firmante del Acuerdo de París. El Gobierno español se ha comprometido a aprobar una Ley de Cambio Climático y Transición Energética con el objetivo de facilitar el cumplimiento de los compromisos internacionales y europeos adquiridos por España para la lucha contra el cambio climático.

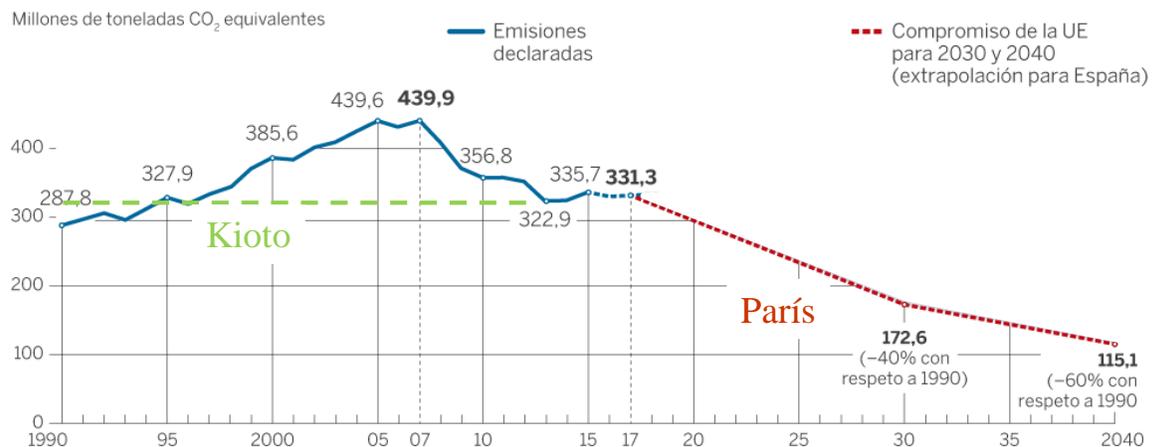


Figura 1.10. Evolución de la emisión de gases de efecto invernadero en España.

1.4. Estado del arte de la tecnología CAC

Como se ha comentado anteriormente, el cumplimiento de reducción de emisiones planteado en el Acuerdo de París necesita la utilización de la tecnología de Captura y Almacenamiento de CO₂ (CAC). De acuerdo a la hoja de ruta trazada por la Agencia Internacional de la Energía (IEA) [IEA, 2013] los objetivos en el desarrollo de las tecnologías CAC en los próximos años deberían corresponderse con:

- 2020: Existen al menos 30 proyectos de demostración a nivel mundial y en distintos sectores de actividad. La capacidad de captura y almacenamiento se sitúa en 50 Mtpa CO₂.
- 2030: Las tecnologías CAC han sido demostradas con éxito en el sector de producción de energía y gran parte de los sectores industriales. La capacidad de captura y almacenamiento se sitúa en 2000 Mtpa CO₂.
- 2050: Las tecnologías CAC se usan de manera común para la reducción de emisiones. La capacidad de captura y almacenamiento se sitúa en 7000 Mtpa CO₂.

Durante los últimos años se ha producido un gran avance a nivel mundial en el desarrollo y aplicación de la tecnología CAC, especialmente en el desarrollo de proyectos a gran escala. El *Global Carbon Capture and Storage Institute*, GCCSI, (<https://www.globalccsinstitute.com/>) y el *Massachusetts Institute of Technology*, MIT, (<https://sequestration.mit.edu/tools/projects/index.html>) llevan varios años realizando una monitorización de proyectos integrados de gran escala (*LSIP, Large Scale Integrated Project*) entendiendo como tales aquellos de una escala representativa de procesos comerciales, con capacidades de captura de varios cientos de miles de toneladas de CO₂ que se almacenan (al menos 0.4 millones de toneladas por año (Mtpa) de CO₂ para procesos industriales y 0.8 Mtpa para centrales térmicas de carbón). Según dichas bases de datos, en 2018 existen 17 grandes proyectos de CAC en operación en el mundo, con una capacidad de captura de 31.2 millones de toneladas de CO₂ por año (Mtpa) y se espera que 4 más entren en operación antes de 2020, alcanzando una capacidad de captura de CO₂ de unos 38 Mtpa. Asimismo, existen 5 proyectos en etapas avanzadas de desarrollo (capacidad de captura 13 Mtpa) y 11 más en las primeras etapas (17 Mtpa).

En la Tabla 1.1 se muestran los proyectos CAC a gran escala que están operativos a fecha Diciembre de 2017, y en la Tabla 1.2 aquellos que se espera entren en funcionamiento en los próximos años. Asimismo, en la Figura 1.11 se muestra un mapa indicando la localización de los principales proyectos, distinguiéndolos según la tecnología de captura de CO₂ utilizada. De los 17 grandes proyectos existentes actualmente, la mayoría corresponden a procesos de procesamiento de gas natural, que incluyen sistemas de separación industrial, y dos de ellos que utilizan sistemas de postcombustión en centrales térmicas.

Capítulo 1

Tabla 1.1. Proyectos CAC a gran escala operativos a fecha de Diciembre de 2017. (Fuente: GCCSI.)

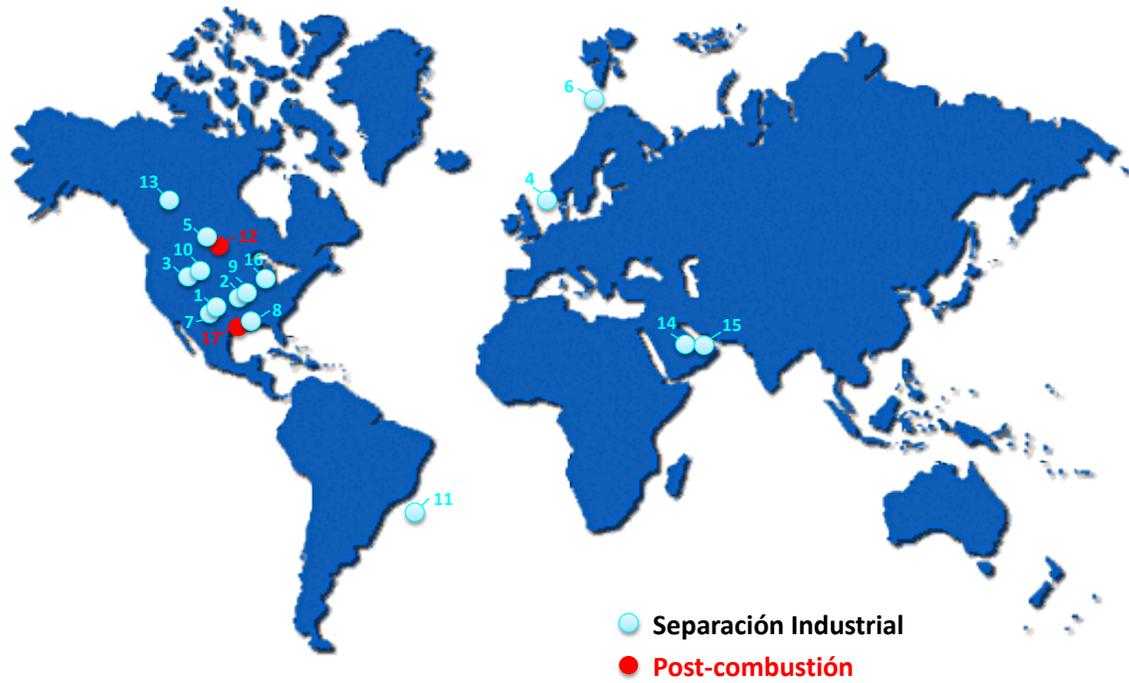
	Proyecto	Localización	Fecha operación	Sector industrial	Tipo de captura	Capacidad de captura (Mtpa)	Tipo de transporte	Almacenamiento
1	Terrell Natural Gas Processing Plant	EE.UU	1972	Procesado gas natural	Separación industrial	0.5	Tubería	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
2	Enid Fertilizer CO2-EOR	EE.UU	1982	Producción fertilizantes	Separación industrial	0.7	Tubería	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
3	Shute Creek Gas Processing Facility	EE.UU	1986	Procesado gas natural	Separación industrial	7	Tubería	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
4	Sleipner CO2 Storage	Noruega	1996	Procesado gas natural	Separación industrial	1	Inyección directa	Almacenamiento geológico
5	Great Plains Synfuel Plant and Weyburn-Midale	Canadá	2000	Gas natural sintético	Separación industrial	3	Tubería	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
6	Snøhvit CO2 Storage	Noruega	2008	Procesado gas natural	Separación industrial	0.7	Tubería	Almacenamiento geológico
7	Century Plant	EE.UU	2010	Procesado gas natural	Separación industrial	8.4	Tubería	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
8	Air Products Steam Methane Reformer EOR	EE.UU	2013	Producción hidrógeno	Separación industrial	1	Tubería	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
9	Coffeyville Gasification Plant	EE.UU	2013	Producción fertilizantes	Separación industrial	1	Tubería	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
10	Lost Cabin Gas Plant	EE.UU	2013	Procesado gas natural	Separación industrial	0.9	Tubería	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
11	Petrobras Santos basin Presalt Oil Field CCS	Brasil	2013	Procesado gas natural	Separación industrial	1	Inyección directa	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
12	Boundary Dam Carbon Capture and Storage	Canadá	2014	Sector eléctrico	Postcombustión	1	Tubería	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
13	Quest	Canadá	2015	Producción hidrógeno	Separación industrial	1	Tubería	Almacenamiento geológico
14	Uthmaniyah CO2 EOR Demonstration	Arabia Saudí	2015	Procesado gas natural	Separación industrial	0.8	Tubería	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
15	Abu Dhabi CCS	Emiratos Árabes Unidos	2016	Producción de hierro y acero	Separación industrial	0.8	Tubería	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
16	Illinois Industrial Carbon Capture and Storage	EE.UU	2017	Producción de etanol	Separación industrial	1	Tubería	Almacenamiento geológico
17	Petra Nova Carbon Capture	EE.UU	2017	Sector eléctrico	Postcombustión	1.4	Tubería	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
TOTAL						31.2		

Tabla 1.2. Proyectos CAC a gran escala que se espera estén operativos en los próximos años. (Fuente: GCCSI.)

Proyecto	Localización	Fecha operación	Sector industrial	Tipo de captura	Capacidad de captura (Mtpa)	Almacenamiento	
CONSTRUCCIÓN					5.3 – 6.4		
1	Alberta Carbon Trunk Line (“ACTL”) with Agrium CO2 Stream	Canadá	2018	Producción fertilizantes	Separación industrial	0.3 – 0.6	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
2	Alberta Carbon Trunk Line (“ACTL”) with North West Redwater Partnership’s Sturgeon Refinery CO2 Stream	Canada	2018	Refino de petróleo	Separación industrial	1.2 – 1.4	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
3	Gorgon Carbon Dioxide Injection	Australia	2018	Procesado Gas natural	Separación industrial	3.4 – 4.0	Almacenamiento geológico
4	Yanchang Integrated CCS Demonstration	China	2018-19	Producción Química	Separación industrial	0.4	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
ESTADO AVANZADO DE DESARROLLO					8.5 – 13.0		
1	CarbonNet	Australia	2020's	En evaluación	En evaluación	1.0 - 5.0	Almacenamiento geológico
2	Sinopec Qilu Petrochemical CCS	China	2021	Producción Química	Separación industrial	0.5	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
3	Norway Full Chain CCS	Noruega	2022	Varios	Varios	1.3	Almacenamiento geológico
4	Lake Charles Methanol	USA	2022 (Estimado)	Producción Química	Separación industrial	4.2	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
5	Texas Clean Energy Project	USA	2022 (Estimado)	Producción Química	Separación industrial	1.5 - 2.0	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
ESTADO TEMPRANO DE DESARROLLO					16.8		
1	China Resources Power (Haifeng) Integrated CCS Demonstration	China	2020's	Sector eléctrico	Post-combustion	1	Almacenamiento geológico
2	Huaneng GreenGen IGCC Large-scale System (Phase 3)	China	2020's	Sector eléctrico	Pre-combustion capture (gasificación)	2	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
3	Korea-CCS 1	Corea del Sur	2020's	Sector eléctrico	Post-combustion	1	Almacenamiento geológico
4	Korea-CCS 2	Corea del Sur	2020's	Sector eléctrico	Bajo evaluación	1	Almacenamiento geológico
5	Shanxi International Energy Group CCUS	China	2020's	Sector eléctrico	Oxi- combustión	2	No especificado
6	Shenhua Ningxia CTL	China	2020's	Carbón-a-líquidos (CTL)	Separación industrial	2	No especificado
7	Sinopec Shengli Power Plant CCS	China	2020's	Sector eléctrico	Post-combustión	1	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
8	Teesside Collective	Reino Unido	2020's	Varios	Varios	0.8	Almacenamiento geológico
9	Sinopec Eastern China CCS	China	2020-2021	Producción fertilizantes	Separación industrial	0.5	Recuperación mejorada de petróleo (EOR)
10	Caledonia Clean Energy	Reino Unido	2024	Sector eléctrico	Post-combustión	3	Almacenamiento geológico
11	South West Hub	Australia	2025	Producción fertilizantes y sector eléctrico	Separación industrial	2.5	Almacenamiento geológico
TOTAL					30.6 – 36.2		

Capítulo 1

Asimismo puede afirmarse que los proyectos CAC a gran escala en el sector eléctrico son ya una realidad, teniendo en cuenta que en octubre de 2014 entró en operación en Canadá la primera central eléctrica a gran escala que integra un proceso CAC, “Boundary Dam CCS Project”, con una capacidad de captura de CO₂ de 1 Mtpa, y que el proyecto “Petra Nova” entró en operación en 2017, con una capacidad de captura de 1.4 Mtpa CO₂, la cual se lleva a cabo en la central térmica de carbón WA Parish a 60 km de Houston, en Fort Bend County (Texas).



- | | |
|--|--|
| 1. Terrell Natural Gas Processing Plant | 10. Lost Cabin Gas Plant |
| 2. Enid Fertilizer CO ₂ -EOR | 11. Petrobras Santos Basin Presalt Oil Field CCS |
| 3. Shute Creek Gas Processing Facility | 12. Boundary Dam Carbon Capture and Storage |
| 4. Sleipner CO ₂ Storage Project | 13. Quest |
| 5. Great Plains Synfuel Plant and Weyburn-Midale | 14. Uthmaniyah CO ₂ EOR Demonstration Project |
| 6. Snøhvit CO ₂ Storage | 15. Abu Dhabi CCS |
| 7. Century Plant | 16. Illinois Industrial CCS |
| 8. Air Products Steam Methane Reformer EOR | 17. Petro Nova Carbon Capture |
| 9. Coffeyville Gasification Plant | |

Figura 1.11. Proyectos CAC a gran escala operativos a fecha de Diciembre de 2017. Fuente: GCCSI.

1.4.1. Captura de CO₂

El principal objetivo de las tecnologías de CAC es generar una corriente concentrada de CO₂ en condiciones adecuadas para su posterior transporte y almacenamiento de forma permanente y de manera segura [IPCC, 2005]. Esta tecnología es la más adecuada para grandes fuentes estacionarias emisoras de CO₂ tales como centrales térmicas, cementeras y refinerías de petróleo que normalmente utilizan fuentes de energía fósil como materia prima. Fuentes emisoras de CO₂ móviles y de menor tamaño se consideran fuera del campo de aplicación de las tecnologías CAC ya que su aplicación resulta más costosa y complicada. Sin embargo, estas fuentes móviles de emisiones verían reducidas sus emisiones de CO₂ de una manera considerable si se sustituyese el combustible fósil actual por otro vector energético como el hidrógeno obtenido a partir de procesos energéticos que incluyan la captura y almacenamiento de CO₂ en su proceso productivo.

La etapa de captura de CO₂ es de vital importancia en todo el sistema CAC ya que representa en torno a un 80% del coste total del proceso completo de captura, transporte y almacenamiento [Davison, 2007]. Dependiendo de en qué momento del proceso de producción de energía se captura el CO₂ se distinguen distintos tipos de tecnologías de captura de CO₂, tal y como se representa en la Figura 1.12.

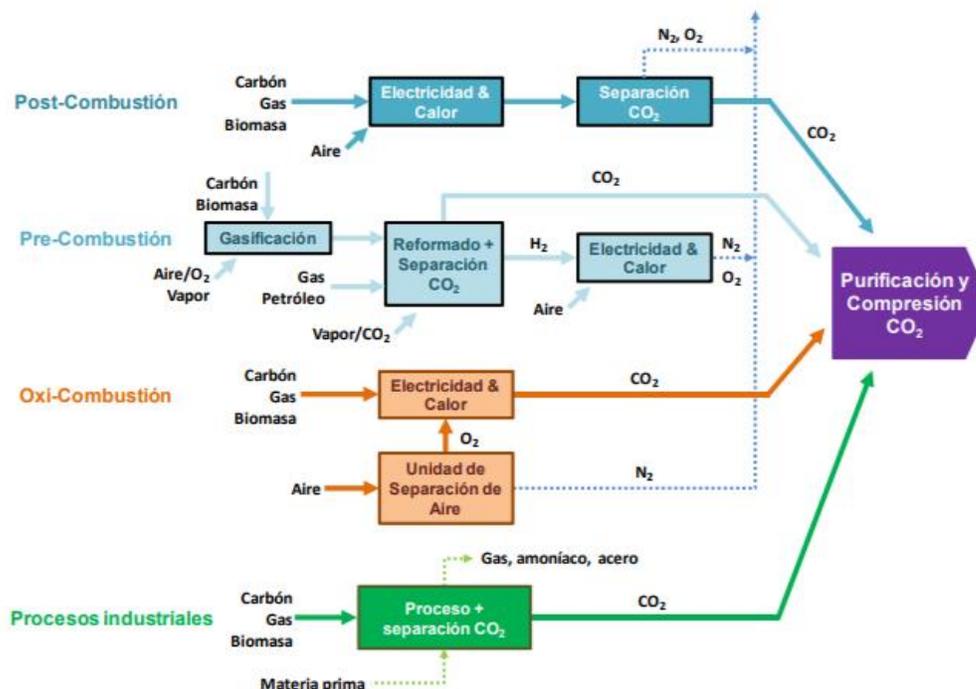


Figura 1.12. Esquema de las distintas tecnologías de captura de CO₂. [IPCC, 2005].

Tecnologías de captura posterior a la combustión. Los gases de combustión generados al quemar carbón, gas o biomasa en una caldera con aire se hacen pasar por un reactor en el que el CO_2 se separa del resto de gases producidos durante la combustión del combustible, de modo que el resto de gas separado del CO_2 , mayoritariamente N_2 , se expulsa a la atmósfera. La captura de CO_2 posterior a la combustión es la opción que menos interfiere en el sistema de producción de energía en el que se integra y por tanto resulta la opción más adecuada para instalaciones ya existentes. Sin embargo, el coste completo de un sistema de captura de CO_2 tipo post-combustión es muy elevado ya que requiere de un gran flujo de calor para su operación reduciendo así de una manera muy notable el rendimiento energético del sistema al que va acoplado [IPCC, 2005].

Hoy se están desarrollando nuevos métodos de captura del CO_2 después de la combustión con un coste menor asociado. Entre estos métodos, destacan los procesos de captura basados en carbonatos de metales, como el basado en ciclos de carbonatación-calcinación de caliza (*calcium looping cycle*), la separación selectiva de CO_2 por medio de membranas o el proceso *chilled ammonia* desarrollado por Alstom [Rubin y cols., 2012].

Tecnologías de captura previa a la combustión. Para separar el CO_2 del combustible antes del proceso de combustión, el combustible ha de ser transformado en hidrógeno en una etapa inicial. Para ello, el combustible se transforma en gas de síntesis mediante un proceso de gasificación o reformado. El gas obtenido de esta primera etapa se hace pasar por una segunda etapa en la que se lleva a cabo una reacción de tipo *Water Gas Shift*, WGS, en la que se favorece la conversión del CO a CO_2 , para facilitar la separación del CO_2 y la producción de una mayor cantidad de H_2 . Tras la separación del CO_2 , la corriente resultante es rica en H_2 y resulta adecuada para su utilización como combustible en turbinas de gas para la producción de electricidad. La aplicación de esta tecnología de captura de CO_2 en pre-combustión resulta mucho más compleja que la anterior cuando se aplica a una instalación existente, ya que implica una modificación profunda del proceso productivo. Por tanto, su aplicación resulta más adecuada para plantas de nueva construcción. Sin embargo, los bloques tecnológicos que necesita son habituales en la industria química y su grado de madurez es alto por lo que puede ser una tecnología muy competitiva, especialmente en los procesos de producción de H_2 .

En la actualidad, las líneas de investigación que estudian nuevos procesos de captura de CO_2 en pre-combustión están enfocadas en la búsqueda de nuevos y mejorados solventes y sorbentes sólidos, membranas específicas para la separación de CO_2 e H_2 y también la mejora de reactores WGS en los que se optimice la reacción de conversión y la captura del CO_2 generado en ellos [Rubin y cols., 2012].

Tecnologías de captura de CO_2 en ausencia de N_2 u oxi-combustión. Los sistemas de combustión en ausencia de N_2 u oxi-combustión se presentan como una alternativa a los procesos de captura de CO_2 posterior a la combustión en los que el aire de combustión se sustituye por O_2 puro. De

este modo, eliminando el N_2 del gas de combustión, la corriente de gases obtenida tras la combustión estará compuesta principalmente por CO_2 y H_2O , siendo éste último fácilmente separable por condensación. Esta tecnología necesita que la caldera de combustión sea modificada para adaptarse al uso de O_2 puro en vez de aire, ya que la temperatura adiabática de combustión con O_2 es mucho mayor que la alcanzada con aire. Por tanto, en los procesos de oxi-combustión se requiere que una parte de los gases de salida se recircule de nuevo a la caldera para mantener la temperatura en valores que no superen los límites seguros de operación. Por otro lado, la aplicación de esta tecnología también requiere de un sistema de separación de aire, comúnmente mediante destilación criogénica, que suministre el O_2 con la pureza adecuada (95-99 %vol) para la combustión, lo cual supone un aumento importante del coste de operación.

Hoy todos los esfuerzos relacionados con las tecnologías de oxi-combustión tratan de reducir el consumo eléctrico de las unidades de separación de aire para minimizar la penalización energética del proceso global de oxi-combustión. La aplicación de la captura de CO_2 mediante procesos de oxi-combustión sólo es posible en plantas de nueva construcción ya que su implantación en instalaciones ya existentes resulta muy costosa [Rubin y cols., 2012].

1.4.2. Transporte de CO_2

Una vez separada la corriente de CO_2 mediante alguna de las tecnologías anteriormente descritas, ésta ha de someterse a una etapa de acondicionamiento para reducir el contenido en impurezas con el objetivo de proteger los materiales de las tuberías que transportan el CO_2 [PTECO2, 2013]. El H_2O ha de ser eliminada para evitar problemas de corrosión y la formación de hidratos que podrían ocasionar taponamientos en la tubería así como la posible formación de gotas de agua en las últimas etapas de compresión que dañarían los equipos. También es importante limitar el contenido de H_2S en la corriente de CO_2 a transportar, especialmente si los conductos van a atravesar zonas pobladas, ya que una fuga con un alto contenido en H_2S podría resultar peligrosa. Finalmente y con el objetivo de conseguir un almacenamiento seguro a largo plazo, el contenido en O_2 en la corriente de CO_2 ha de limitarse cuando el almacenamiento vaya a tener lugar en yacimientos de petróleo o de gas, ya que concentraciones de O_2 superiores a 200 ppm provocarían la oxidación del combustible a recuperar. De igual modo, el contenido en N_2 ha de limitarse a un 4 %vol. cuando el CO_2 vaya a ser empleado para la extracción mejorada del petróleo, EOR - *Enhanced Oil Recovery*, ya que las características finales del producto podrían verse afectadas con contenidos superiores.

Dependiendo del tipo de almacenamiento seleccionado y de la distancia hasta el lugar de almacenamiento, el transporte de CO_2 puede realizarse mediante buques o gaseoductos. Estas opciones han demostrado ser ya económicamente viables, especialmente en el caso de los gaseoductos, los cuales ya han alcanzado un estado de madurez relevante. En el caso del

Capítulo 1

transporte de CO₂ mediante gaseoducto se puede llevar a cabo de tres maneras diferentes, 1) transporte en estado gaseoso a baja presión, P<45 bar, 2) transporte en fase densa, P>80 bar y 3) transporte en fase líquida. Entre estas alternativas, existe un amplio consenso en cuanto a que el transporte en fase densa resulta la opción más adecuada desde el punto de vista técnico y también económico.

Entre las instalaciones de transporte de CO₂ a nivel mundial existentes en la actualidad cabe destacar que las mayores extensiones se encuentran en EEUU con más de 5000 km de tuberías transportando más de 40 Mt CO₂/año a alta presión hasta pozos de petróleo para ser utilizados en el proceso EOR. En la Tabla 1.3 se muestra un resumen de las principales experiencias de transporte de CO₂ a nivel global junto a sus características más relevantes.

Tabla 1.3. Experiencias de transporte de CO₂ a nivel global. Fuente: Plataforma Tecnológica Española del CO₂. Monográfico: Transporte de CO₂. PTECO2 [2013].

Proyecto	Operador	Longitud (km)	Diámetro (pulgadas)	Capacidad (Mtpa)	País
NEJD	Denbury Resources	285	20	-	EEUU
Cortez	Kinder Morgan	808	30	19.3	EEUU
Bravo	BP	350	20	7.3	EEUU
Transpetco Bravo	Transpetco	193	123/4	3.3	EEUU
Sheep Mountain 1	BP	296	20	6.3	EEUU
Sheep Mountain 2	BP	360	24	9.2	EEUU
Central Basin	Kinder Morgan	-	16 y 26	11.5	EEUU
Este	Exxon Mobil	191	12 y 14	4.8	EEUU
West Texas	Trinity	204	8 a 10	1.9	EEUU
SACROC	-	354	16	4.2	EEUU
Weyburn	Dakota Gasification Company	330	12 a 14	4.6	EEUU
Canyou Reef Carriers	Kinder Morgan	225	16	4.6	EEUU
Bati Raman	Turkish Petroleum	90	-	1.1	Turquía
Snohvit	Statoil Hydro	153	8	0.7	Noruega

1.4.3. Almacenamiento de CO₂

Tras la captura y el transporte del CO₂, la última etapa del proceso de CAC consiste en el almacenamiento permanente y de forma segura del CO₂ en diferentes depósitos geológicos [IPCC, 2005]. Se proponen tres tipos diferentes de almacenes: 1) yacimientos agotados de petróleo o gas natural, 2) yacimientos o minas de carbón que no pueden ser explotados, 3) acuíferos salinos en tierra o mar. La Figura 1.13 muestra las diferentes opciones que existen para el almacenamiento de CO₂.

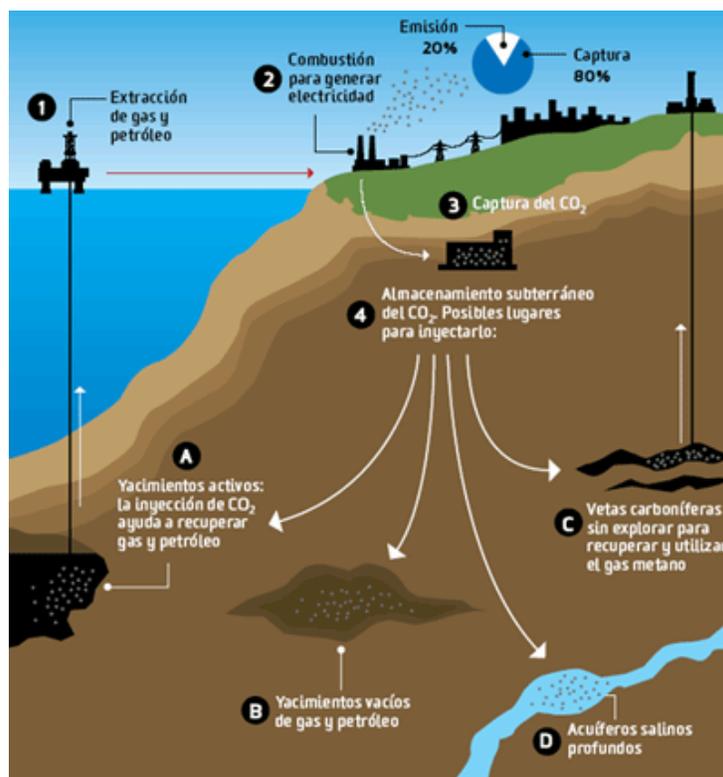


Figura 1.13. Representación de las distintas alternativas para el almacenamiento de CO₂.

El almacenamiento en yacimientos agotados de petróleo o gas natural se presenta como una de las alternativas con un mayor potencial ya que estas formaciones ya reúnen las capacidades y las condiciones requeridas para almacenar el CO₂ de forma segura ya que ya han almacenado durante miles de años gas o petróleo. Este hecho reduce de manera muy significativa los costes de las tecnologías CAC. Además, en el caso de almacenar CO₂ en yacimientos de petróleo donde se lleven a cabo procesos EOR, la ventaja es aún mayor ya que la inyección de CO₂ permite aumentar el rendimiento de extracción de hidrocarburos hasta en 15-25%. Este tipo de almacenamiento ha sido ampliamente demostrado y utilizado en aplicaciones industriales a escala comercial desde hace más de 30 años. La principal desventaja de este tipo de almacenamiento es su escasa distribución geográfica y la distancia que los separa de las fuentes de emisión.

El almacenamiento en yacimientos de o minas de carbón que no pueden ser explotados se encuentra en fase de desarrollo y el concepto se basa en inyectar CO₂ para intentar recuperar el CH₄ que queda adsorbido en el interior del carbón durante su formación. Hoy ya existen proyectos en Polonia, Canadá, China y Japón trabajando en mejorar este tipo de almacenamiento y en los que ya han logrado inyectar hasta 50 toneladas de CO₂ al día.

El almacenamiento en acuíferos salinos en tierra o mar. Los acuíferos son depósitos formados por roca porosa situados en profundidades por lo general superiores a 800 metros. Estos depósitos se encuentran tanto debajo de la superficie terrestre como en el subsuelo marino por lo que son formaciones muy abundantes y es probable que se encuentren cerca del foco de emisión de CO₂, evitando así importantes costes de transporte.

La captura de CO₂ directamente del gas natural tiene más de 10 años de experiencia en Noruega. Un impuesto sobre las emisiones establecido en 1991 fue lo que incentivó el desarrollo de estas tecnologías. La plataforma de Sleipner, en el mar del Norte es el ejemplo más conocido. En ella se extrae gas que contiene aproximadamente un 9% de CO₂ (la concentración máxima permitida en Europa para el consumo es del 2%). El proceso habitual en otras plataformas es separar el CO₂ mediante tecnologías basadas en aminas y emitirlo al aire. En cambio, en Sleipner, desde el año 1996, lo inyectan en una formación geológica de areniscas porosas a una profundidad de 2500 metros.

1.5 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno, *Chemical Looping Combustion CLC*

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 de CO₂ de entre las diferentes tecnologías presentes y en desarrollo dentro de un escenario de restricción de carbono [Kerr, 2005; Fan y cols., 2012] Esto se debe a que la captura de CO₂ es inherente al propio proceso, no siendo necesaria ninguna etapa de separación de gases, como sucede en otros procesos de captura.

La tecnología de combustión con transportadores ha experimentado un gran desarrollo durante los pasados 20 años, tal como puede observarse a través de los diferentes *reviews* y libros publicados sobre la tecnología [Hossain y de Lasa, 2008; Fan, 2010; Lyngfelt y Mattison, 2011; Adánez y cols., 2012; Lyngfelt, 2014; Linderholm y Lyngfelt, 2015; Abanades y cols., 2015; Adánez y cols., 2018; Mendiara y cols. 2018;]. A continuación se describe con más detalle las principales características del proceso incluyendo el desarrollo de transportadores de oxígeno, el estado actual de las plantas piloto utilizadas para su desarrollo, y describiendo especialmente la utilización de combustibles líquidos, que es el principal objetivo de esta tesis.

1.5.1 Concepto CLC

El proceso CLC se basa en la transferencia de oxígeno desde el aire hasta el combustible por medio de un transportador de oxígeno con el fin de evitar el contacto directo entre ambos durante el proceso de combustión [Adánez y cols., 2012]. El transportador de oxígeno circula de manera continua entre dos reactores interconectados, el reactor de reducción y el reactor de oxidación. El transportador de oxígeno está formado por un óxido metálico que aporta el oxígeno necesario

para la combustión y un material inerte que aporta la resistencia mecánica y el área superficial necesaria para el buen funcionamiento del proceso.

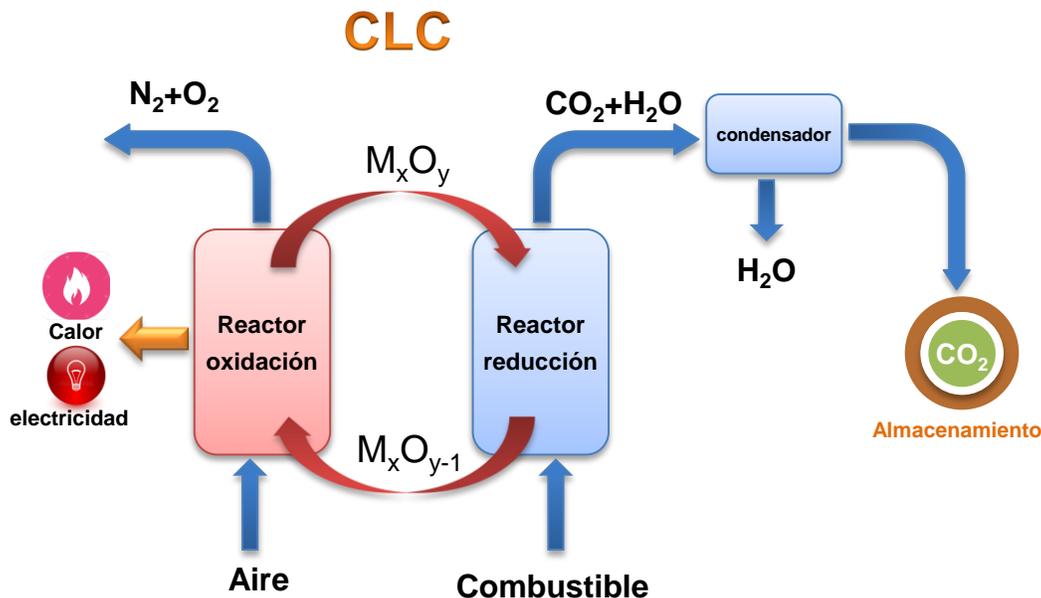


Figura 1.14. Esquema del proceso CLC, *Chemical Looping Combustion*.

Reactor de reducción



Reactor de oxidación



Reacción global de combustión



En la Figura 1.14 se representa de manera esquemática el proceso CLC para la combustión de combustibles gaseosos, por ejemplo CH₄. En el reactor de reducción, el transportador de oxígeno se reduce a metal, M, o al óxido en su forma reducida, M_xO_{y-1}, y oxida al combustible convirtiéndolo hasta CO₂ y H₂O (Reacción R1.1). Tras una etapa de condensación del H₂O es posible obtener una corriente concentrada de CO₂ lista para ser transportada y almacenada.

Capítulo 1

En el reactor de oxidación, el transportador de oxígeno recupera el oxígeno cedido en el reactor de reducción oxidándose con aire (Reacción R1.2) y quedando así listo para el comienzo de un nuevo ciclo de reducción. El gas de salida del reactor de oxidación está compuesto únicamente por N_2 y O_2 sin reaccionar ya que se trabaja con un ligero exceso sobre el O_2 estequiométricamente necesario.

La variación de entalpía para la reacción en el reactor de oxidación es siempre negativa, $\Delta H_o < 0$, ya que la reacción de oxidación del transportador de oxígeno es siempre exotérmica. En cambio, la variación de entalpía de la reacción en el reactor de reducción, ΔH_r , puede ser positiva o negativa dependiendo del transportador de oxígeno empleado. La suma de entalpías de ambas reacciones es igual a la variación de entalpía de la reacción de combustión, ΔH_c , la cual es igual a la energía producida durante un proceso convencional de combustión (Reacción R.1.3).

El hecho de que la captura de CO_2 en un proceso CLC se produzca de manera inherente al propio proceso posiciona a la tecnología CLC como una de las más ventajosas desde el punto de vista de eficiencia energética en comparación con otros métodos de captura de CO_2 [Kvamsdal y cols., 2007]. La tecnología CLC presenta la ventaja adicional de no generar emisiones significativas de NO_x ya que la alimentación de aire y combustible se lleva a cabo en diferentes reactores y además la temperatura de operación en el reactor de oxidación es relativamente baja en comparación con la existente en otras calderas de llama, lo cual disminuye la formación de NO_x térmico [Ishida y Jin, 1996].

Como ya se ha comentado, el proceso CLC ha implementado de manera muy amplia el uso de combustibles gaseosos pero en los últimos años ha crecido el interés por el uso de otros combustibles sólidos como el carbón o la biomasa. El carbón es un recurso abundante y de bajo coste y por otro lado, la biomasa permite acumular emisiones negativas de CO_2 mediante su uso como combustible [Adánez y cols., 2012; Adánez y cols. 2018; Mendiara y cols., 2018].

A diferencia de los combustibles gaseosos donde el transportador de oxígeno reacciona directamente con el gas, el uso de combustibles sólidos introduce nuevos requerimientos al proceso, tal como puede observarse en la Figura 1.15. En efecto, la combustión de combustibles sólidos, por ejemplo carbón, bajo condiciones CLC puede llevarse a cabo de dos modos diferentes: mediante la gasificación del carbón in-situ (*iG-CLC*) o mediante su combustión con transportadores capaces de generar oxígeno en fase gas, proceso denominado CLOU (*Chemical Looping with Oxygen Uncoupling*) [Adánez y cols., 2018]. La mayor diferencia entre los dos mecanismos es que en el proceso *iG-CLC* se requiere gasificar el carbón en el reactor de reducción mediante el uso de vapor de agua y/o de CO_2 , ya que el transportador de oxígeno reacciona con los gases generados en dicho proceso. Por el contrario, en el proceso CLOU no es necesaria la gasificación del carbón ya que el transportador es capaz de generar oxígeno en fase gas en las condiciones existentes en el reactor de reducción, siendo éste el que reacciona directamente con el carbón.

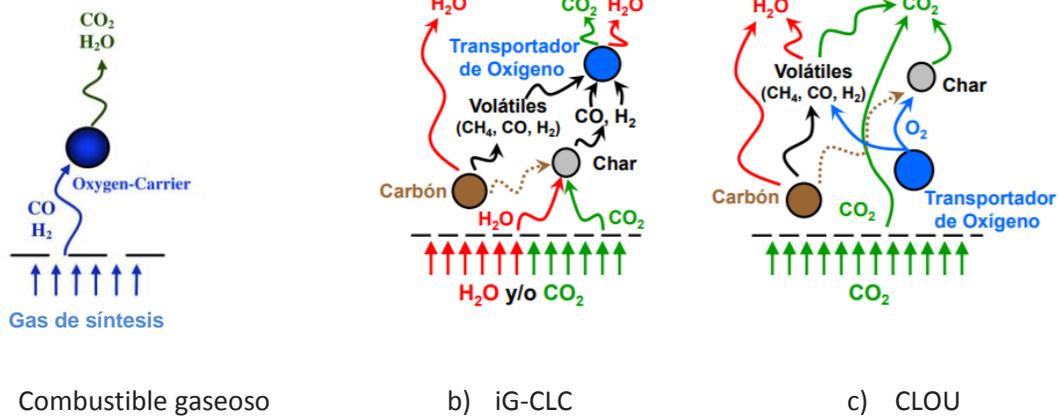
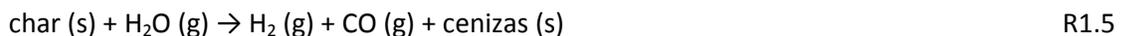


Figura 1.15. Procesos de reacción en el reactor de reducción entre el transportador de oxígeno y el combustible. Combustible gaseoso (a), combustible gaseoso: (b) iG-CLC, (c) CLOU.

Gasificación in-situ (iG-CLC)

El proceso de gasificación in-situ, iG-CLC, consiste en realizar una gasificación del combustible sólido, por ejemplo carbón, en el interior del reactor de reducción. En primer lugar se produce el secado y desvolatilización del carbón generándose vapor de agua, materia volátil (principalmente formada por CH₄, CO e H₂) y un residuo sólido denominado *char*, formado principalmente por carbono y cenizas, según la reacción R1.4. Después, tiene lugar la gasificación del char según las reacciones R1.5 – R1.6 usando como agentes gasificantes vapor de agua o CO₂. Finalmente, los productos gaseosos de la gasificación (CO e H₂) junto con la materia volátil son oxidados a CO₂ y vapor de agua por medio del transportador de oxígeno a través de las reacciones R1.7-R1.9. Además de todas estas reacciones, se ha de tener en cuenta la reacción de equilibrio en fase gas, WGS (reacción R1.10) ya que esta reacción puede tener influencia en la distribución de productos finales de la corriente de salida del reactor de reducción, sobre todo por la acción del agente gasificante introducido al sistema (H₂O y/o CO₂).



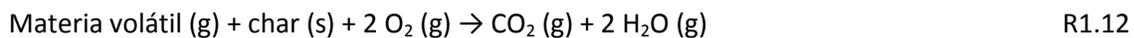
Capítulo 1



Proceso CLOU

El proceso CLOU consiste en utilizar un transportador de oxígeno capaz de generar oxígeno gaseoso en el reactor de reducción, consiguiendo la combustión directa del carbón sin necesidad de una etapa intermedia de gasificación; ver Figura 1.15. El proceso CLOU fue propuesto en 2009 por Mattisson y cols. [2009a], fundamentado en la idea original del proceso CLC [Lewis y cols., 1951; Lewis y Gilliland, 1954] de producir CO_2 a partir de combustibles sólidos usando un óxido de cobre que era capaz de reducirse produciendo oxígeno.

La primera etapa del proceso es la liberación del oxígeno gas en el reactor de reducción por parte del transportador, según la reacción R1.11. El carbón introducido en el reactor de reducción genera vapor de agua, volátiles y char según la reacción R1.4. A continuación, tiene lugar la combustión directa del char y de los volátiles con el oxígeno en forma gaseosa liberado por el transportador, generándose CO_2 y vapor de agua como productos de combustión (reacción R1.12). El reactor de reducción puede utilizar CO_2 como agente fluidizante, el cual puede ser derivado desde la corriente gaseosa de salida del sistema CLC tras la etapa de condensación, lo cual produce ventajas desde el punto de vista energético al no utilizar vapor en el proceso.



1.5.2. Transportadores sólidos de oxígeno

Un factor clave a tener en cuenta para el desarrollo de la tecnología CLC reside en la selección de un transportador de oxígeno adecuado para el proceso CLC. El transportador de oxígeno está formado normalmente por un óxido metálico y un material inerte. De entre todos los óxidos metálicos propuestos en la literatura como posibles candidatos para formar parte del transportador de oxígeno los que han demostrado mejores características para ser usados en el proceso CLC son los óxidos basados en níquel, cobre, hierro y manganeso [Adánez y cols., 2004; Cho y cols., 2004; Zafar y cols., 2006; Adánez y cols., 2012]. Los materiales inertes que acompañan al óxido metálico actúan como soportes porosos aumentando el área superficial para la reacción, así como la resistencia mecánica y la resistencia a la atrición de las partículas del transportador. Los soportes que se han empleado de manera más extendida en la preparación de los transportadores son alúmina (Al_2O_3), óxido de silicio (SiO_2), óxido de titanio (TiO_2), óxido de zirconio (ZrO_2), bentonita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sepiolita ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), óxido y aluminato de magnesio (MgO , MgAl_2O_4) y aluminatos de calcio (CaAl_2O_4) o níquel (NiAl_2O_4).

Además de los componentes del transportador de oxígeno, es muy importante seleccionar un método adecuado para la preparación del transportado ya que las características de las partículas dependen en gran medida del método utilizado. En efecto, la distribución del óxido metálico en el soporte inerte, la interacción entre ambos, la reactividad, la resistencia y la estabilidad de la partícula durante el proceso CLC son aspectos que dependen fuertemente del método de preparación. Los principales métodos que se han utilizado para la preparación de transportadores de oxígeno son: impregnación, granulación, *spray drying*, sol-gel, mezcla másica, extrusión, coprecipitación y precipitación-deposición. Una revisión detallada sobre los métodos de preparación y composición de los transportadores puede consultarse en el trabajo de Adánez y cols. [2012].

Para que resulten adecuados para el proceso CLC, los transportadores de oxígeno han de cumplir las siguientes características:

- **Elevada capacidad de transporte de oxígeno, R_o .** El parámetro R_o se define como la masa de oxígeno transferida por unidad de masa del transportador.

$$R_o = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad \text{E.1.1}$$

donde m_{ox} y m_{red} son las masas del material activo en su forma oxidada y reducida respectivamente.

En la Figura 1.16 se muestran las distintas capacidades de transporte de oxígeno para distintos sistemas redox considerados. Tal y como puede observarse, los valores más altos de capacidad de transporte se dan en los materiales basados en níquel, cobre, cobalto y especialmente el par redox CaSO_4/CaS . Esto implica un mayor aporte de oxígeno al combustible en el reactor de reducción para un mismo caudal de circulación de sólidos en el sistema.

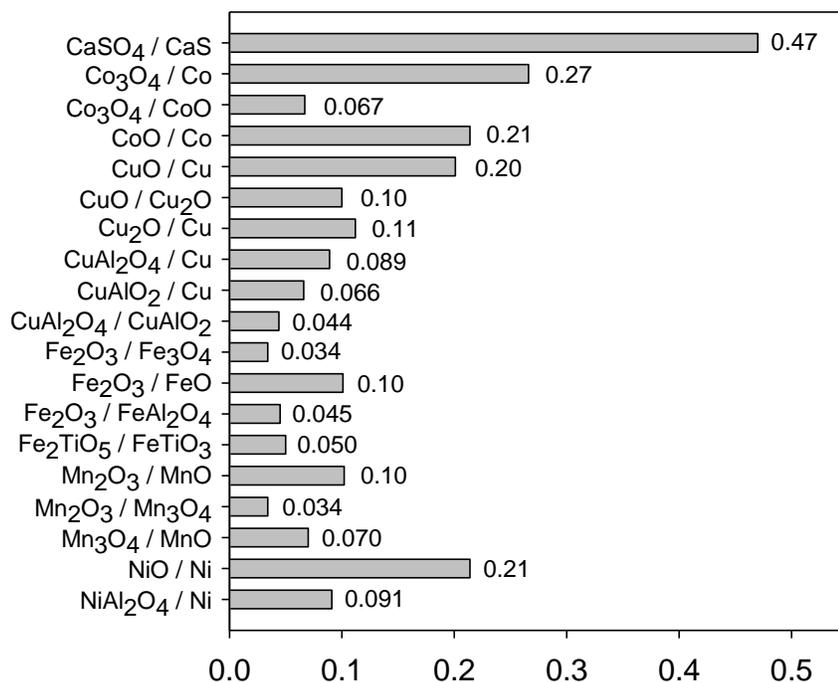


Figura 1.16. Capacidad de transporte de oxígeno para diferentes sistemas redox [Adánez y cols., 2012].

- **Elevada temperatura de fusión.** Se ha de tener en cuenta la temperatura de fusión tanto del óxido metálico como la de su forma reducida ya que si esta fuese muy baja, las partículas del transportador podrían aglomerar y causar problemas durante la operación de la planta. La Tabla 1.4 muestra las temperaturas de fusión para distintos óxidos metálicos y metales.

Tabla 1.4. Temperaturas de fusión para distintos óxidos metálicos y metales.

Sistema redox	Temperatura de fusión, ° C
CaSO ₄ /CaS	1460 / 2525
Co ₃ O ₄ /Co	895 / 1495
Co ₃ O ₄ /CoO	895 / 1830
CoO/Co	1830 / 1495
Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	1565 / 1597
CuO/Cu	1446/ 1085
CuO/Cu ₂ O	1446 / 1235
Cu ₂ O/Cu	1235/ 1085
Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄	1565 / 1597
Fe ₃ O ₄ /FeO	1597 / 1377
FeO/Fe	1377 / 1538
Fe ₂ TiO ₅ /FeTiO ₃	1395 / 1050
Mn ₂ O ₃ /Mn ₃ O ₄	1347 / 1562
Mn ₃ O ₄ /MnO	1562 / 1842
Mn ₂ O ₃ /MnO	1347 / 1842
NiO/Ni	1955 / 1455

- **Elevada reactividad durante sucesivos ciclos redox.** Los transportadores de oxígeno han de poseer alta reactividad durante las reacciones de reducción y oxidación con el objetivo de reducir en la medida de lo posible el inventario de sólidos necesario para llevar a cabo el proceso CLC. Además, es necesario que esa reactividad se mantenga durante sucesivos ciclos de reducción y oxidación.

Los óxidos metálicos basados en níquel, hierro, cobre y manganeso han demostrado poseer una alta reactividad con CO e H₂ durante las reacciones de reducción y con O₂ o aire durante las reacciones de oxidación. En el caso de usar CH₄ como combustible, ha de tenerse en cuenta que los transportadores de oxígeno basados en NiO y CuO presentan una reactividad mayor que la observada cuando se trabaja con transportadores basados en Fe y Mn [Adánez y cols., 2012].

- **Capacidad para convertir completamente el combustible en CO₂ y H₂O.** Para obtener una alta eficacia de combustión durante el proceso CLC, el transportador ha de ser capaz de convertir el

Capítulo 1

combustible completamente a CO_2 y H_2O . En la literatura existen distintos estudios termodinámicos que analizan la capacidad de distintos óxidos metálicos para convertir diferentes combustibles gaseosos como CH_4 , CO e H_2 [Jerndal y cols., 2006]. Los sistemas redox CuO/Cu , $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ no presentan limitaciones termodinámicas para quemar los combustibles a CO_2 y H_2O a las temperaturas habituales de un proceso CLC, 800 – 1000 °C. El par redox NiO/Ni sí que presenta una pequeña limitación, no siendo posible alcanzar conversiones superiores al 99%, siendo frecuente encontrar pequeñas cantidades de CO e H_2 a la salida del reactor. Este efecto es más pronunciado en el caso del hierro, donde la reducción de la hematita, Fe_2O_3 , hasta wustita, FeO , o hasta Fe metálico incrementa de manera notable las concentraciones de CO e H_2 en el medio de reacción disminuyendo la eficacia de combustión. Sin embargo este fenómeno puede evitarse utilizando Al_2O_3 como soporte ya que la formación del aluminato de hierro, FeAl_2O_4 , como especie reducida permite la combustión completa del combustible hasta CO_2 y H_2O .

- **Alta resistencia a la atrición.** Un transportador de oxígeno debe ser capaz de soportar sucesivos ciclos de reducción y oxidación circulando de manera continua entre los reactores de reducción y oxidación. La atrición debida a la abrasión de las partículas y la fragmentación de las mismas durante el proceso CLC son dos mecanismos de generación de finos durante la operación. Si el transportador de oxígeno presenta una velocidad de atrición alta, la vida media de las partículas se verá reducida y por tanto aumentarán los costes del proceso CLC.

- **Baja tendencia a la deposición de carbono.** La deposición de carbono en las partículas es un fenómeno indeseable que puede darse si ocurren las siguientes reacciones:



El carbono depositado sobre las partículas de transportador en el reactor de reducción puede ser transferido hasta el reactor de oxidación donde será quemado con el aire alimentado a este reactor, dando lugar a una corriente de CO_2 y disminuyendo así la eficacia de captura de CO_2 global del proceso.

- **Bajo coste.** Uno los principales costes de la tecnología CLC es el asociado a los transportadores de oxígeno debido al coste de los materiales necesarios para su preparación y a la propia preparación en si. Las mayores fluctuaciones en la estimación del coste de un transportador residen en el material que se emplee, ya que se estima que, si se emplean métodos de

preparación industrial para la fabricación del transportador, el coste final del material viene definido principalmente por el coste del óxido metálico elegido [Lyngfelt y cols., 2005; Lyngfelt y Leckner, 2015]. Los precios de los óxidos metálicos utilizados en procesos CLC son muy diferentes. En 2018, el precio del níquel se sitúa en torno a 12.8 \$/kg, el precio del cobre a 6.5 \$/kg y el precio del hierro a 0.1 \$/kg [London Metal Exchange. <http://www.lme.com/>].

- **Bajo impacto ambiental y baja toxicidad.** El impacto ambiental de los transportadores y los efectos que puedan ocasionar en la salud de las personas que los manipulan han de ser considerados y minimizados lo máximo posible con el objetivo de cumplir la legislación medio ambiental y las normativas de riesgos laborales. En líneas generales, los materiales basados en níquel y cobalto son los que presentan una toxicidad más elevada tanto durante su manipulación como de los residuos que se generan tras finalizar su vida útil. Por otro lado, los materiales que se consideran como más inocuos para aplicaciones CLC son aquellos basados en hierro y manganeso.

A modo de resumen, se puede concluir que la elección de un transportador de oxígeno adecuado para el proceso CLC ha de tener en cuenta el coste y reactividad del óxido metálico elegido, sus costes de preparación y su vida media. Además otros factores como la toxicidad y las limitaciones termodinámicas también han de ser evaluadas.

Gracias a la experiencia acumulada durante los últimos años en el desarrollo de transportadores de oxígeno para aplicaciones CLC se han desarrollado más de 700 transportadores de oxígeno sintéticos, la mayoría de ellos basados en níquel, cobre, hierro y manganeso [Adánez y cols., 2012; Fennell y Anthony, 2015; Adánez y cols., 2018]. Sin embargo, solo algunos de ellos han demostrado ser adecuados para un proceso CLC en continuo.

Transportadores de oxígeno basados en Níquel

Debido a la alta reactividad y estabilidad de los transportadores basados en níquel para llevar a cabo la combustión con combustibles gaseosos éstos han recibido más atención, sobre todo durante los primeros años de investigación de la tecnología CLC. El contenido en NiO en las partículas de transportador puede ser bastante elevado, incluso valores en torno a un 40-80 % en peso, sobre todo cuando se emplean métodos de preparación como el *spray drying* o *freeze granulation* con el objetivo de aumentar la dureza de las partículas. En la Universidad Tecnológica de Chalmers, CUT, el grupo del profesor A. Lyngfelt [Lyngfelt y Thunman, 2005; Johansson y cols., 2006a; Johansson y cols., 2006b] prepararon diferentes transportadores de oxígeno basados en níquel por el método de *freeze granulation* y evaluaron su comportamiento en plantas en continuo de 300 W_t y 10 kW_t. Con uno de estos transportadores, NiAl:FG, lograron completar 100 horas de operación en la planta en continuo de 10 kW_t, siendo ésta la primera demostración de la tecnología CLC.

Nuestro grupo de investigación en el Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, ha llevado a cabo un intenso trabajo de investigación y desarrollo de este tipo de materiales. En un estudio inicial, se prepararon distintos transportadores mediante el método de impregnación húmeda incipiente usando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte [Gayán y cols., 2008]. Estos transportadores mostraron una baja reactividad para la reacción de combustión de CH_4 hacia CO_2 y H_2O ya que la mayor parte del NiO presente en la partícula reaccionaba con el soporte para dar lugar al aluminato NiAl_2O_4 de escasa reactividad para el proceso CLC [Villa y cols., 2003]. Sin embargo, este transportador resultó ser adecuado para el proceso CLR, *Chemical Looping Reforming*, para la producción de H_2 . En investigaciones posteriores, se modificó el soporte mediante un tratamiento térmico para transformarlo en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; de este modo se reducía la interacción del soporte con el NiO presente en la partícula y se obtuvieron muy buenos resultados para la combustión de CH_4 y gas de síntesis bajo condiciones CLC [Gayán y cols., 2008]. Adánez y cols. [2009] y Dueso y cols. [2009] estudiaron el comportamiento de un transportador de oxígeno basado en níquel con un contenido del 18 % en peso de NiO y preparado por impregnación sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en una planta en continuo de 500 W_t usando CH_4 y gas de síntesis como combustibles. Los resultados que se obtuvieron fueron muy satisfactorios trabajando con los dos combustibles y se lograron completar 150 horas de operación en continuo sin problemas de fluidización, aglomeración, deposición de carbonilla o de atrición.

Según Fennell y Anthony [2015] hasta 2015 se habían completado 2800 h de operación en 12 plantas piloto diferentes operando en continuo con transportadores basados en níquel. Entre todos los trabajos publicados, destacan los resultados obtenidos en la Universidad Tecnológica de Viena, TUV, en una planta en continuo de 140 kW_t [Pröll y cols., 2011], siendo éstos los tests a mayor escala realizados con combustibles gaseosos.

A pesar de la alta reactividad de los transportadores de níquel, éstos también presentan algunos inconvenientes que se han de tener en cuenta tales como restricciones termodinámicas que dan lugar a pequeñas concentraciones de CO e H_2 en la corriente de salida del reactor de reducción, su alto coste o su alta toxicidad. Por estas razones, hoy en día las investigaciones se basan en desarrollar transportadores de oxígeno para aplicaciones CLC con un contenido reducido en NiO o incluso en la búsqueda de alternativas para sustituir el NiO por otros óxidos más baratos y de menor toxicidad. Por tanto, el uso de transportadores de oxígeno basados en NiO queda restringida a aquellas aplicaciones donde el efecto catalítico del Ni es relevante, como por ejemplo en procesos de reformado (Chemical Looping Reforming, CLR) para producir de gas de síntesis y posteriormente obtener H_2 .

Transportadores de oxígeno basados en Cobre

Los transportadores de oxígeno basados en cobre tienen una velocidad de reacción especialmente alta, tanto en las reacciones de reducción como de oxidación [Mattisson y cols., 2003; Adánez y cols., 2004; Corbella y cols., 2006; de Diego y cols., 2004; de Diego y cols., 2007;] lo que permite

trabajar con inventarios de sólidos relativamente bajos en el sistema CLC [Abad y cols., 2007a]. Además, estos transportadores poseen una alta capacidad de transporte de oxígeno, por lo que el caudal de sólidos que se ha de circular entre ambos reactores también es bajo. A diferencia de los materiales basados en níquel, los transportadores basados en cobre no presentan limitaciones termodinámicas para la conversión completa del CH_4 a CO_2 y H_2O . Además, las reacciones de oxidación y reducción con este tipo de transportadores son exotérmicas por lo que no existe la necesidad de suministrar calor al reactor de reducción.

La principal desventaja que presentan los transportadores basados en cobre es el bajo punto de fusión del cobre, 1085°C , que puede ocasionar problemas de fluidización y aglomeración durante la operación en planta si se opera a temperaturas elevadas. Algunos autores incluso llegaron a descartar en un principio este tipo de transportadores como materiales adecuados para el proceso CLC [Cho y cols., 2004], aunque posteriormente se demostró su viabilidad.

Aunque el coste del cobre sea menor que el del níquel, su precio sigue representando una desventaja para su uso como transportadores de oxígeno con respecto a otros basados en hierro o manganeso. Por otro lado, también existe cierta incertidumbre sobre su vida media, aunque se han reportado valores de hasta 2500 h. Varios trabajos han mencionado problemas con formación de finos tanto con materiales preparados mediante el método de *spray-drying* [Adáñez-Rubio y cols., 2012], aunque en este caso se trataba de materiales desarrollados para el proceso CLOU, que están menos desarrollados que los utilizados para combustión de gas.

En un esfuerzo por desarrollar transportadores de oxígeno basados en cobre, de Diego y cols. [2005] estudiaron distintos métodos de preparación y distintas combinaciones y proporciones de materiales para evitar los fenómenos de aglomeración en los transportadores basados en cobre. A partir de sus estudios, determinaron que el método óptimo de preparación era la impregnación sobre Al_2O_3 con un contenido en CuO menor al 20% en peso. De entre todos los transportadores preparados, seleccionaron un transportador con un contenido en CuO del 14% en peso soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para ser evaluado en dos plantas en continuo CLC de 500 W_t y 10 kW_t trabajando con CH_4 , gas de síntesis e hidrocarburos ligeros como combustibles [Adáñez y cols., 2006; de Diego y cols., 2007; Forero y cols., 2009; Gayán y cols., 2010]. Los resultados obtenidos a partir de estos experimentos fueron muy positivos ya que se alcanzaron altas eficacias de combustión además de un buen comportamiento fluidodinámico del transportador. Pero siempre se ha de tener en cuenta que para trabajar de una manera óptima con transportadores de oxígeno basados en cobre y mantener la integridad de las partículas está más indicado que la temperatura de operación no sea superior a 800°C en el reactor de reducción [Forero y cols., 2011].

Según Fennell y Anthony [2015], hasta el año 2015 se habían completado un total de 627 horas de operación en continuo con transportadores basados en cobre en 6 plantas piloto CLC diferentes.

De entre todos los trabajos publicados, destacan los llevados a cabo por la Universidad Tecnológica de Viena en una planta en continuo de 140 kW_t [Penthor y cols., 2014].

Transportadores de oxígeno basados en Hierro

El uso de transportadores basados en hierro para aplicaciones CLC está aumentando durante los últimos años debido a las numerosas ventajas que presentan este tipo de materiales. Su impacto medioambiental es relativamente bajo, su coste es reducido, tienen una alta resistencia a la rotura y su tendencia a la formación de carbonilla durante el proceso de combustión es baja. Su principal desventaja respecto a los transportadores basados en níquel o cobre, reside en su menor capacidad de transporte de oxígeno [Jerndal y cols., 2010].

Los materiales basados en hierro pueden presentar distintos estados de oxidación, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO ó Fe, y el par redox que actúe dependerá del tipo de reactor y condiciones de operación utilizadas. Para una planta CLC industrial la única transformación interesante es la de hematita hasta magnetita, Fe₂O₃ a Fe₃O₄, ya que si el óxido de hierro es reducido hasta FeO ó Fe, la pureza del CO₂ obtenido a la salida del reactor de reducción se reduce de manera importante ya que las concentraciones de CO e H₂ en equilibrio aumentan [Jerndal y cols., 2006; Adánez y cols., 2012; Adánez y cols., 2018]. Sin embargo, cuando se usan Al₂O₃ o TiO₂ como soportes, pueden formarse compuestos como FeAl₂O₄ o FeTiO₃, que sí permiten la combustión completa del combustible hasta CO₂ y H₂O. Además, gracias a estos compuestos la capacidad del transportador se multiplica por tres en comparación al par redox Fe₂O₃ / Fe₃O₄ ya que el grado de oxidación del Fe varía entre Fe⁺³ en el reactor de oxidación y Fe⁺² en el reactor de reducción [Abad y cols., 2007b; Leion y cols. 2008].

Fruto de los estudios llevados a cabo en el Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, relacionados con la búsqueda de un transportador sintético basado en hierro adecuado para la combustión de CH₄, se desarrolló un material preparado por el método de impregnación húmeda incipiente en caliente sobre γ-Al₂O₃ [Gayán y cols., 2012]. Este material se evaluó en una planta en continuo CLC de 500 W_t trabajando con CH₄, gas de síntesis e hidrocarburos ligeros como combustibles obteniendo combustión completa para todos los gases combustibles estudiados. Además, el inventario de sólidos que se estimó necesario para obtener combustión completa fue de 500 kg/MW, siendo este valor el más bajo encontrado en la literatura para transportadores de oxígeno basados en hierro.

Hasta el año 2015 se habían completado 1077 horas de operación con materiales basados en hierro en ocho plantas CLC diferentes [Fennell y Anthony, 2015]. Entre los trabajos publicados, de nuevo destacan los resultados obtenidos por la Universidad Tecnológica de Viena en una planta en continuo de 140 kW_t trabajando con combustibles gaseosos ricos en metano [Mattisson y cols., 2014].

Transportadores de oxígeno basados en Manganeso

El manganeso presenta varios estados de oxidación que permiten ser utilizado como transportador de oxígeno. El MnO_2 se descompone en aire a $500\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el Mn_2O_3 es termodinámicamente estable en aire a temperaturas inferiores a $900\text{ }^\circ\text{C}$ [Adánez y cols., 2012; Zafar y cols., 2007]. Por lo tanto, la transformación redox desde Mn_3O_4 a MnO se considera la más factible para el proceso CLC [Adánez y cols., 2012]. Además, el sistema $\text{Mn}_3\text{O}_4 / \text{MnO}$ es capaz de convertir completamente el CH_4 en CO_2 y H_2O [Jerndal y cols., 2006].

A pesar de que el manganeso presenta unas propiedades muy prometedoras para ser utilizado como transportador de oxígeno, a fecha de hoy existen pocos materiales basados en Mn que hayan sido probados bajo condiciones CLC en plantas piloto en continuo, especialmente cuando se compara la experiencia ya acumulada con níquel, cobre y hierro [Costa y cols., 2018].

Los transportadores de oxígeno sintéticos basados en manganeso son en su mayoría combinaciones de fase activa y soporte. Se ha observado en muchos casos que se producen reacciones en fase sólida entre el Mn y el soporte, lo que disminuye la reactividad de estos materiales. Por ejemplo, transportadores basados en manganeso preparados por impregnación sobre alúmina o sílice, generalmente dan lugar a la formación de aluminatos y silicatos, respectivamente. La formación de estos óxidos mixtos, reduce la reactividad del material, y por tanto la conversión del combustible [Johansson y cols., 2006c; Stobbe y cols., 1999; Mattisson y cols., 2003; Adánez y cols., 2004]. El óxido de titanio (TiO_2) también se usó como soporte para el Mn_3O_4 , mostrando el material una baja reactividad debido a la formación de titanatos durante el proceso de sinterización del material [Adánez y cols., 2004]. También existen trabajos donde se ha utilizado el ZrO_2 o ZrO_2 estabilizado con MgO para su uso como soporte en la preparación de estos transportadores basados en Mn [Johansson y cols., 2006c; Adánez y cols., 2004; Cho y cols., 2004; Zafar y cols., 2006].

Los trabajos más relevantes fueron los realizados por Abad y cols. [2006] quienes probaron el comportamiento de un transportador de oxígeno que contenía un 40% de Mn_3O_4 y un 60% de ZrO_2 estabilizada con MgO en una unidad CLC en continuo de 300 W_t . Se obtuvieron muy buenos resultados durante 70 horas de operación trabajando a temperaturas de 850 a $950\text{ }^\circ\text{C}$ quemando gas de síntesis y gas natural. Los mejores resultados se obtuvieron con gas de síntesis ya que se alcanzaron eficacias de combustión superiores al 99%. El transportador de oxígeno presentó bajos valores de pérdida por atrición, dando lugar a una vida media de las partículas de 2630 horas.

Los transportadores basados en manganeso han mostrado una reactividad muy alta con CO e H_2 , así como con metano. Además han demostrado tener un muy buen comportamiento frente a la aglomeración, lo que puede estar asociado a que el manganeso nunca llega a reducirse hasta manganeso metálico.

Hasta el año 2015, se habían reportado un total de 91 horas de operación en continuo en 2 plantas CLC diferentes [Fennell y Anthony, 2015]. Ambos trabajos se llevaron a cabo en la Universidad Tecnológica de Chalmers en una planta de 300 W_t tanto con combustibles gaseosos como combustibles líquidos [Abad y cols., 2006; Moldenhauer y cols., 2012a].

Transportadores de oxígeno naturales y residuos

Además de los transportadores de oxígeno sintéticos preparados en laboratorio y que se han mencionado anteriormente, es posible encontrar en la naturaleza minerales o incluso residuos procedentes de procesos industriales, con un alto contenido en un óxido metálico reducible que pueden resultar adecuados para el proceso CLC, y que por tanto tienen un menor coste que los materiales sintéticos. Sin embargo, suelen tener más impurezas, lo cual puede afectar a su reactividad. También habrá que considerar los aspectos medioambientales relacionados con su deposición en escombreras tras su utilización en el proceso. En cualquier caso, suelen ser recomendables en aquellos casos donde se utilice un combustible que contenga también impurezas (carbón, aceites residuales, etc.) que puedan afectar a la reactividad del material, especialmente debido a su bajo coste.

Entre los transportadores de oxígeno de origen natural, la ilmenita ha sido seleccionada por varios investigadores para su aplicación en procesos CLC con combustibles gaseosos [Leion y cols., 2008; Proll y cols. 2009; Cuadrat y cols., 2009]. Este mineral ha mostrado una elevada reactividad trabajando con gas de síntesis mientras que la mostrada con CH₄ ha sido menor. El grupo de investigación del Profesor Lyngfelt [Leion y cols., 2009; Ryden y cols., 2009; Jerndal y cols., 2010] llevaron a cabo una amplia búsqueda de minerales naturales y residuos procedentes de la industria, como el Colormax basado en manganeso o el Glödska basado en hierro, para encontrar posibles candidatos basados en hierro y manganeso para procesos CLC. Los materiales seleccionados fueron probados en un reactor de lecho fluidizado a escala de laboratorio usando CH₄ y gas de síntesis como combustibles obteniendo mayor reactividad con CO e H₂ que con CH₄.

En nuestro grupo de investigación en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) se han llevado a cabo distintos trabajos operando con transportadores de oxígeno naturales de bajo coste, incluyendo ilmenita [Cuadrat, 2012], un mineral de hierro de Tierga (España) [Mendiara y cols., 2012; Mendiara y cols., 2013a], así como un residuo enriquecido en hierro generado en el proceso de producción de la bauxita [Mendiara y cols, 2013b], o minerales basados en manganeso [Abad y cols, 2018]. De forma general, los materiales naturales o residuos suelen presentar una reactividad inferior a los sintéticos, siendo necesario mayores inventarios del transportador de oxígeno para el buen funcionamiento del proceso.

A fecha 2015 se habían completado un total de 1437 horas de operación con materiales de bajo coste, correspondiendo 404 horas con materiales basados en hierro, 810 horas con ilmenita, 148 horas con materiales basados en manganeso y 75 horas con otros materiales de bajo coste como calizas [Fennell y Anthony, 2015].

Transportadores de oxígeno con efecto CLOU

Para el proceso CLOU se han desarrollado transportadores de oxígeno capaces de generar oxígeno en forma de gas en el reactor de reducción, consiguiendo la combustión directa del carbón sin necesidad de una etapa intermedia de gasificación.

Los sistemas redox que se han identificado como los más interesantes para el proceso CLOU son: $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$. Las reacciones R1.19 – R1.20 muestran las reacciones CLOU para cada sistema [Mattisson y cols., 2009a].

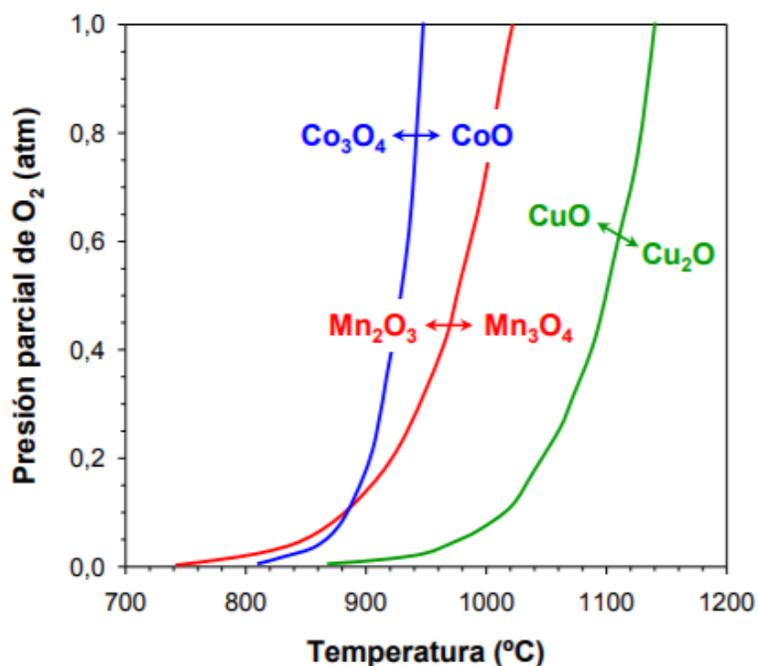


Figura 1.17. Presión parcial de equilibrio de O_2 gaseoso en función de la temperatura para los sistemas de óxidos metálicos. [Adánez-Rubio, 2014].

En la Figura 1.17 se muestran las curvas de presión parcial de oxígeno en equilibrio en función de la temperatura para los diferentes pares redox con propiedades CLOU. A partir de estas curvas, se puede conocer la máxima concentración de oxígeno gas que puede haber en el reactor de

reducción al introducir el combustible sólido al reactor y se pueden establecer las temperaturas más adecuadas para cada sistema metálico, tanto en el reactor de reducción, para que tenga lugar la liberación de oxígeno, como en el reactor de oxidación, para que se lleve a cabo la regeneración total del transportador de oxígeno.

Cabe destacar que nuestro grupo de investigación en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) realizó la demostración del proceso CLOU en continuo con un material basado en cobre en una planta en continuo de 1,5 kW_t y utilizando carbón como combustible Abad y cols. [2012]. Posteriormente, con el mismo transportador basado en cobre, Adánez-Rubio y cols. [2013b, 2014] trabajaron con distintos carbones y biomasa como combustible, obteniendo muy buenos resultados, con eficacias de combustión completa y valores de captura de CO₂ cercanos al 100%. Sin embargo, todavía es necesario investigar en el desarrollo de materiales con capacidad CLOU que presenten una mayor vida media.

1.6 Estado actual de la tecnología CLC

La tecnología con transportadores sólidos de oxígeno ha experimentado un gran desarrollo durante los últimos 20 años, en gran parte debido a su elevada versatilidad además de por sus grandes ventajas desde el punto de vista energético. En efecto, esta tecnología permite la utilización de todo tipo de combustibles (gaseosos, sólidos y líquidos) tanto de carácter fósil como renovable, así como de procesos, incluidos tanto la combustión para generar electricidad y/o vapor como reformado para obtener un gas de síntesis de gran pureza. En la Tabla 1.5 se muestra de forma resumida los principales logros que ha experimentado la tecnología hasta la fecha actual.

El elevado desarrollo que ha conseguido la tecnología con transportadores sólidos de oxígeno desde el año 2000 se ha fundamentado en la existencia de plantas piloto de operación en continuo. Esto ha permitido desde conocer el comportamiento de diferentes materiales transportadores de oxígeno en diferentes condiciones de operación incluyendo desde tests a pequeña escala hasta la demostración de diferentes procesos, tanto de combustión como de reformado, para diferentes tipos de combustibles y a diferentes escalas.

Tabla 1.5. Principales logros de la tecnología con transportadores sólidos de oxígeno. [Mendiara y cols., 2018].

Año	Hitos	Institución	Siglas	Ref.
Combustibles gaseosos				
CLC				
1951	Proceso de producción de dióxido de carbono			Lewis y cols., 1951
1954	Producción de dióxido de carbono puro	Standard Oil Development Company	SODC	Lewis y Gilliland, 1954
1983	Identificación de las ventajas del proceso para producción de energía			Ritcher y Knoche, 1983
1987	Introducción del concepto (nombre) de <i>Chemical Looping Combustion</i> (CLC)	Tokyo Institute of Technology	TIT	Ishida y cols., 1987
1994	Preparación y tests de los primeros transportadores de oxígeno	Tokyo Institute of Technology	TIT	Ishida y Jin, 1994
2001	Primera propuesta del proceso CLC para captura de CO ₂ usando la tecnología de lecho fluidizado	Chalmers University of Technology	CUT	Lyngfelt y cols., 2001
2002	"Prueba de concepto de la operación en una planta de combustión utilizando combustibles gaseosos	Tokyo Institute of Technology	TIT	Ishida y cols., 2002
2004	Primera operación en una planta de combustión de lecho fluidizado operando en continuo utilizando CH ₄ como combustible	Chalmers University of Technology	CUT	Lyngfelt y cols. 2004
2005	100 h de operación en continuo con un transportador de oxígeno basado en Ni	Chalmers University of Technology	CUT	Lyngfelt y Thunman 2005
2006	Operación de larga duración (200 h) con transportador de oxígeno basado en Cu	Instituto de Carboquímica, CSIC	ICB-CSIC	Adánez y cols. 2006
2007	Introducción del concepto de fijo aplicado al proceso CLC	University of Twente	UT	Noorman y cols. 2007
2008	Introducción del concepto de lecho móvil aplicado al proceso CLC	Ohio State University	OSU	Li y Fan 2008
2009	1000 h de operación continua con un material basado en Ni en una planta de 10 kW _t	Chalmers University of Technology	CUT	Shulman y cols., 2009
2009	Escalado del proceso CLC hasta 120 kW _t	Technical University of Viena	TUV	Kolbitsch y cols., 2009a
2010	Primera operación a presión (10 bar)	Xi'an Jiaotong University	XJU	Wang y cols., 2010
2010	Prueba de concepto de la operación en lecho fijo	University of Twente	UT	Noorman y cols., 2010
2013	Primera operación en un lecho fijo a presión	Politecnico of Milano	PM	Spallina y cols., 2013
2014	Primera operación satisfactoria utilizando gas sucio (elevados H ₂ S) sin desactivación del transportador de oxígeno, utilizando materiales sintéticos basados en Fe	Instituto de Carboquímica, CSIC	ICB-CSIC	de Diego y cols., 2014
2017	Escalado del proceso CLC a 1 MW _t con combustibles sólidos	Darmstadt University of Technology	TUD	Oleh Müller y cols., 2017
CLR				
2003	Introducción del concepto de reformado, Chemical Looping Reforming (CLR)	BOC Group	BOC	Zeng y cols., 2003

Capítulo 1

2004	Primera propuesta del proceso CLR mediante lechos fluidizados	Chalmers University of Technology	CUT	Ryden y cols., 2004
2006	Prueba de concepto del proceso CLR en lechos fluidizados	Chalmers University of Technology	CUT	Ryden y cols., 2006
2010	Primeros tests del proceso CLR a presión (10 bar)	Instituto de Carboquímica, CSIC	ICB-CSIC	Ortiz y cols., 2010
2010	Escalado del proceso CLR a 140 kW _t	Technical University of Viena	TUV	Pröll y cols., 2010
Combustibles sólidos				
iG-CLC, CLOU				
2006	Introducción del concepto de CLC para combustibles sólidos	Western Kentucky University	WKU	Cao y Pan, 2006
2008	Primera operación en planta en continuo del proceso <i>in situ</i> Gasification CLC (iG-CLC)	Chalmers University of Technology	CUT	Berguerand y cols., 2008
2009	Primera operación del proceso iG-CLC en planta en continuo utilizando biomasa	Southeast University	SU	Shen y cols., 2009a
2009	Introducción del concepto CLOU (Chemical Looping with Oxygen Uncoupling)	Chalmers University of Technology	CUT	Mattisson y cols., 2009b
2009	Introducción del par redox CaSO ₄ /CaS en sistemas CLC de carbón	ALSTOM Power	AP	Andrus y cols., 2009
2012	Prueba de concepto del proceso CLOU en lechos fluidizados	Instituto de Carboquímica, CSIC	ICB-CSIC	Abad y cols., 2012
2012	Escalado del proceso CLC a 1 MW _t para carbón	Darmstadt University of Technology	TUD	Orth y cols., 2012
2012	Escalado del proceso a 3 MW _{th} para el par redox CaSO ₄ /CaS	ALSTOM Power	AP	Abdullaly y cols., 2012
2014	Primera operación del proceso CLOU en una planta en continuo utilizando biomasa	Instituto de Carboquímica, CSIC	ICB-CSIC	Adánez-Rubio y cols., 2014
2015	Escalado del proceso CLC a 1 MW _{th} utilizando biomasa	Darmstadt University of Technology	TUD	Strohle y cols., 2015
Combustibles líquidos				
CLC, CLR				
2009	Primera operación del proceso CLC con combustibles líquidos	IFP	IFP	Forret y cols., 2009
2012	Primera operación del proceso CLOU en una planta en continuo	Chalmers University of Technology	CUT	Moldenhauer y cols., 2012b
2012	Primera operación del proceso CLR en una planta en continuo	Chalmers University of Technology	CUT	Moldenhauer y cols., 2012a
2014	Escalado del proceso CLC a 10 kW _t	Chalmers University of Technology	CUT	Moldenhauer y cols., 2014b
2015	Primera operación del proceso CLR con biocombustibles en una planta en continuo	Instituto de Carboquímica, CSIC	ICB-CSIC	García Labiano y cols., 2015
2016	Primera operación del proceso CLC con biocombustibles en una planta en continuo	Instituto de Carboquímica, CSIC	ICB-CSIC	de Diego y cols., 2016
2017	Primera operación del proceso CLC con residuos pesados de petróleo en una planta en continuo de 10 kW _t	Chalmers University of Technology	CUT	Moldenhauer y cols., 2017

En la Tabla 1.6 se muestra un resumen de las plantas piloto operando en continuo basada en la tecnología de *Chemical Looping*. Actualmente se contabilizan 11 plantas piloto para combustibles gaseosos con potencias desde 300 W_t hasta 140 kW_t, 23 plantas piloto de combustibles sólidos con potencias desde 1 kW_t hasta 4 MW_t, y 3 plantas piloto de combustibles líquidos con potencias hasta de 10 kW_t. La mayoría de las instalaciones se basan en la utilización de reactores de lecho fluidizado interconectados y operando a presión atmosférica. Asimismo, la mayoría de los reactores de reducción operan en régimen de lecho burbujeante. Sin embargo, también existen algunas plantas que incluyen la operación en lecho fluidizado circulante dentro del reactor de reducción con el fin de aumentar el tiempo de residencia de las partículas en el mismo, o en lecho fluidizado burbujeante en dos etapas con el fin de permitir una mejor combustión de los volátiles en el caso de utilizar combustibles sólidos. Finalmente, también existen algunas plantas piloto cuyo reactor de reducción se basa en la utilización de lechos móviles. La ventaja de utilizar este tipo de reactores sobre los de lecho fluidizado son la menor atrición de las partículas, un mejor control del tiempo de residencia y la mayor conversión tanto del combustible como del transportador de oxígeno. Sin embargo, presenta también ciertos inconvenientes como la necesidad de controlar que no se supere la velocidad de mínima fluidización en el reactor, o la de controlar el tamaño de las partículas para que no suponga un excesivo coste de arrastre de las mismas en el reactor de oxidación. Además, es más complicado el control de las temperaturas en los reactores, pudiendo existir importantes gradientes de temperatura.

Normalmente las plantas que operan bajo condiciones CLC lo hacen a presión atmosférica pero SINTEF y NTNU (Noruega) propusieron una segunda generación de planta CLC de 150 kW_t trabajando a presión [Bischi y cols., 2011]. La unidad consta de lechos fluidizados circulantes interconectados. Este diseño a presión se desarrolló con el objetivo de integrar la unidad CLC en un ciclo de potencia con turbina de gas. Sin embargo, por el momento sólo se ha construido una primera versión y se han propuesto distintas soluciones para mejorar el diseño inicial.

En la Figura 1.18 se muestran las mismas plantas piloto en función del tamaño y año de operación. Se observa que las primeras plantas en continuo se desarrollaron para la utilización de combustibles gaseosos, posteriormente las de sólidos y finalmente las de líquidos.

Capítulo 1

Tabla 1.6. Resumen de las plantas piloto basadas en la tecnología *Chemical Looping*. [Mendiara y cols., 2018]

	Año	Siglas	Centro/Empresa	Ciudad	País	Tipo FR	Potencia (kW)	Operación (h)	Referencia	
* Gases										
1	2006	CUT	Chalmers Univ Technol	Goteborg	Suecia	SE	LF burbujeante	0.3	1040	Mattisson y cols., 2007
2	2009	ICB-CSIC	ICB	Zaragoza	España	ES	LF burbujeante	0.5	950	Adánez y cols., 2009
3	2004	CUT	Chalmers Univ Technol	Goteborg	Suecia	SE	LF burbujeante	10	1618	Lyngfelt y cols., 2005
4	2005	ICB-CSIC	ICB	Zaragoza	España	ES	LF burbujeante	10	200	Adánez y cols., 2006
5	2010	IFP-TOTAL	IFPEN	Lyon	Francia	FR	LF burbujeante	10	90	Riffart y cols., 2010
6	2010	XJU	Xi'an Jiatong University	Shaanxi	China	CN	A presión	10	15	Wang y cols., 2010
7	2009	APB	ALSTOM power boilers	-	Francia	FR	LF circulante	15	100	Mattisson y cols., 2009
8	2004	KIER 1	Korean Inst Energy Research	Daejeon	Korea	KR	LF burbujeante	50	31	Ryu y cols., 2004a
9	2010	KIER 2	Korean Inst Energy Research	Daejeon	Korea	KR	LF burbujeante	50	450	Ryu y cols., 2010
10	2014	NETL	NETL / U.S DOE	Morgantown, WV	USA	US	-	50	n.a.	Lighty y cols., 2012
11	2009	TUV	Tuwien	Viena	Austria	AT	LF burbujeante	120	519	Kolbitsch y cols., 2009a
Sólidos										
12	2010	SU	Southeast University	Nanjing	China	CN	"Spouted"	1	260	Gu y cols., 2014
13	2011	ICB-CSIC	ICB	Zaragoza	España	ES	LF burbujeante	1.5	450	Cuadrat y cols., 2011
14	2012	OSU	Ohio State University	Columbus, OH	USA	US	L Móvil	2.5	300	Tong y cols., 2014
15	2015	HUST	Huazhong	Wuhan	China	CN	LF circulante	5	6	Ma y cols., 2015
16	2008	CUT	Chalmers Univ Technol	Goteborg	Suecia	SE	LF burbujeante	10	253	Schmitz y cols., 2016
17	2009	SU	Southeast University	Nanjing	China	CN	"Spouted"	10	260	Shen y cols., 2009a
18	2012	IFPEN	IFPEN	Solaize	Francia	FR	LF burbujeante	10	52	Sozinho y cols., 2012
19	2012	WKU	Western Kentucky Univ	Bowling Green, KY	USA	US	LF burbujeante	10	240	Cao y cols., 2011
20	2014	GIEC	Guangzhou	Guangzhou	China	CN	LF burbujeante	10	> 60	Wei y cols., 2015
21	-	IFK	Stuttgart	Stuttgart	Alemania	DE	2-etapas	10	-	Mayer y cols., 2012
22	2012	HUT	Hamburg Univ Technol	Hamburgo	Alemania	DE	LF burbujeante 2-etapas	25	80	Thon y cols., 2014
23	2012	OSU	Ohio State University	Columbus, OH	USA	US	L móvil	25	680	Bayham y cols., 2013
24	2014	ICB-CSIC	ICB	Zaragoza	España	ES	LF circulante	50	50	Abad y cols., 2015a
25	2012	SU	Southeast University	Nanjing	China	CN	A presión	50	19	Xiao y cols., 2012
26	2016	VTT	VTT	Espoo	Finlandia	FI	LF burbujeante	50	16	Pikkarainen y cols., 2016
27	2016	HUST	Huazhong	Wuhan	China	CN	LF circulante	50	-	Ma y cols., 2016
28	2012	CUT	Chalmers Univ Technol	Goteborg	Suecia	SE	LF circulante	100	116	Linderholm y cols., 2015

29	2017	JCOAL	Japan Coal Energy Center	Tokyo	Japón	JP	LF circulante	100	-	Lin y cols., 2016
30	2017	UU	University of Utah	Salt Lake City, UT	USA	US	LF circulante	225	-	Lighty y cols., 2012
31	2017	B&W	Babcock & Wilcox	-	USA	US	L móvil	250	2017	Velazquez – Vargas y cols., 2015
32	2012	TUD	Darmstadt Univ Technol	Darmstadt	Alemania	DE	LF circulante	1000	> 100	Ströhle y cols., 2014b
33	2011	Alstom	Alstom	Bloomfield, CT	USA	US	LF circulante	3000	> 500	Abdulally y cols., 2012
34	2016	CUT	Chalmers Univ Technol	Goteborg	Suecia	SE	LF burbujeante	4000	1000	Berdugo Vilches y cols., 2017
Líquidos										
35	2011	CUT	Chalmers Univ Technol	Goteborg	Suecia	SE	LF burbujeante	0.3	199	Moldenhauer y cols., 2012a
36	2015	ICB-CSIC	ICB	Zaragoza	España	ES	LF burbujeante	1	>100	de Diego y cols., 2016
37	2014	CUT	Chalmers Univ Technol	Goteborg	Suecia	SE	LF burbujeante	10	67	Moldenhauer y cols., 2017

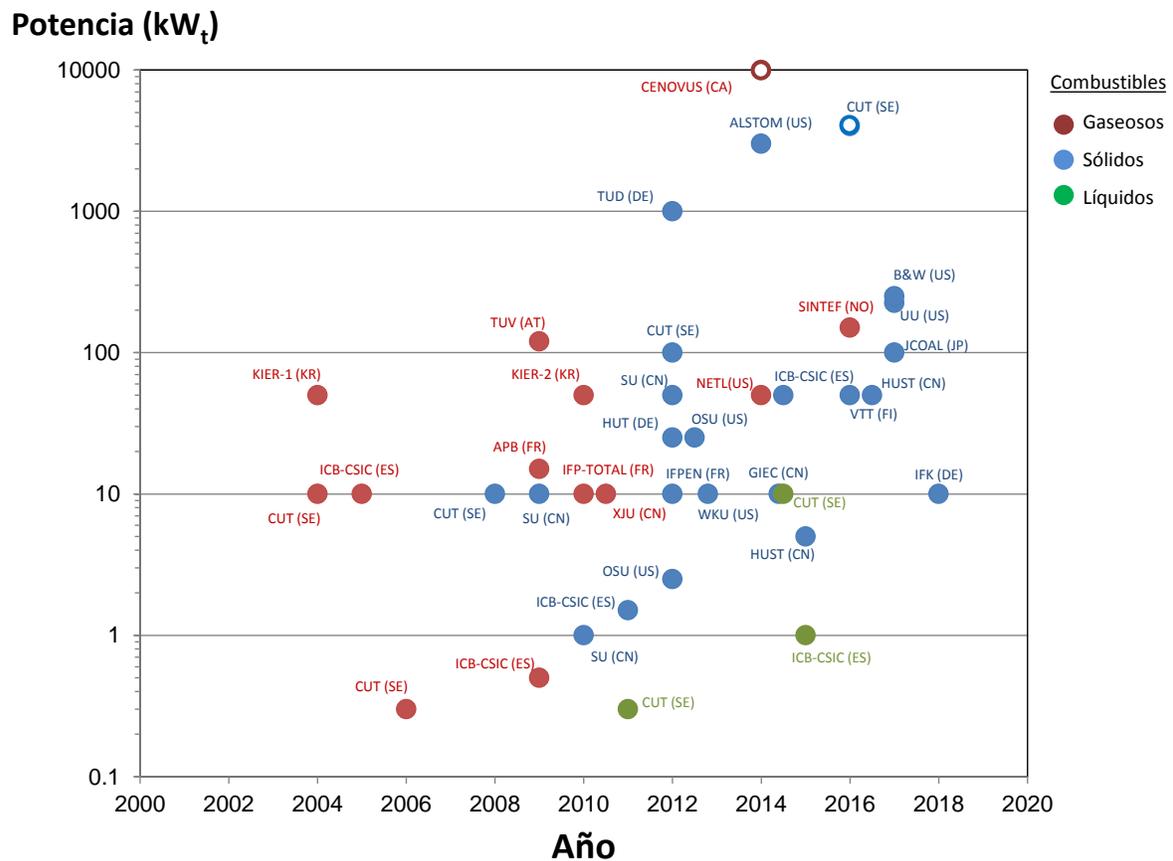


Figura 1.18. Plantas basadas en la tecnología de *Chemical Looping* en función de la potencia y año de instalación.

La mayoría de las plantas CLC que existen a nivel mundial trabajan con combustibles gaseosos empleando la configuración basada en dos lechos fluidizados operando a presión atmosférica. Los combustibles gaseosos son más sencillos de utilizar y operar que los combustibles líquidos o sólidos. Además, éstos pueden utilizarse para la fluidización del transportador de oxígeno en la planta. Por estas razones, fueron los primeros combustibles en ser probados cuando la tecnología CLC se encontraba en sus primeras fases de desarrollo.

Hoy en día, la tecnología CLC para combustibles gaseosos ha sido demostrada con resultados satisfactorios a escala de planta piloto en distintas unidades para potencias comprendidas entre 10 kW_t y 140 kW_t . En 2004, la Universidad Tecnológica de Chalmers (CUT) construyó una planta en continuo CLC de 10 kW_t en la que se han acumulado más de 1000 horas de experiencia empleando

gas natural como combustible y transportadores de oxígeno basados en níquel [Lyngfelt y Thunman, 2005; Linderholm y cols., 2008; Linderholm y cols., 2009a,b; Shulman y cols., 2009].

En 2005, en el Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, se construyó una planta en continuo CLC de 10 kW_t de potencia en la que se lograron completar de manera satisfactoria 200 horas de operación trabajando con CH₄ como combustible y un transportador de oxígeno basado en cobre [Adánez y cols., 2006; de Diego y cols., 2007]. Posteriormente, el Instituto Coreano de Investigación sobre Energía (KIER) construyó dos plantas CLC de 50 kW_t con las que han logrado completar más de 300 horas de operación empleando gas natural y gas de síntesis como combustibles y trabajando con transportadores de oxígeno basados en níquel y cobalto [Ryu y cols. 2004a; Ryu y cols., 2004b; Ryu y cols., 2010].

En la Universidad Tecnológica de Viena (TUW) se construyó una planta piloto de 140 kW_t con una configuración de doble lecho fluidizado circulante que logró operar con resultados satisfactorios trabajando con CH₄ y gas de síntesis como combustibles y transportadores de oxígeno basados en níquel, cobre e ilmenita, y abarcando diferentes procesos tanto de combustión como de reformado [Kolbistch y cols., 2009a; Kolbistch y cols., 2009b; Pröll y cols., 2010; Pröll y cols., 2011]. A día de hoy la planta piloto de la Universidad Tecnológica de Viena es la de mayor potencia a nivel mundial para combustibles gaseosos. Los resultados que se han obtenido durante su operación sugieren que es posible extrapolar el conocimiento adquirido a plantas comerciales CLC de mayor potencia [Adánez y cols., 2012]. Aunque en el proyecto Cenovus (Canadá) se propuso la construcción de una planta CLC de 10 MW_t de gas natural para obtener vapor a utilizar en la extracción de pizarras subbituminosas, el proyecto fue finalmente descartado [Sit y cols., 2013].

Tradicionalmente, la tecnología CLC ha sido investigada para su uso con combustibles gaseosos pero en los últimos años debido a la abundancia y bajo coste del carbón, el proceso CLC también ha sido investigado para combustibles sólidos [Adánez y cols., 2018]. Además no sólo el carbón resulta interesante, si no que otros combustibles sólidos como la biomasa son candidatos atractivos para ser utilizados en el proceso CLC ya que su uso lleva asociado emisiones negativas de CO₂ [Mendiara y cols., 2018].

Existen distintas posibilidades de utilizar combustibles sólidos en procesos CLC pero la más viable es la alimentación directa del carbón al reactor de reducción para llevar a cabo el proceso de gasificación in-situ (iG-CLC) o el proceso CLOU tal como se ha explicado en apartados anteriores. Actualmente existen distintas instalaciones para operar con combustibles sólidos bajo condiciones CLC con distintas configuraciones y potencias desde los 1 kW_t hasta los 4 MW_t. La mayoría de plantas utilizan la tecnología de iG-CLC mientras que operando en condiciones CLOU sólo se ha trabajado con una potencia de hasta 1.5 kW_t [Abad y cols., 2012]. La mayor diferencia entre las distintas instalaciones reside en la configuración del reactor de reducción y en su modo de operar o régimen de fluidización durante la experimentación. Además algunas de las plantas disponen ya

Capítulo 1

de un sistema de separación de carbono o “*carbon stripper*” para aumentar la eficacia de captura de CO₂ de la planta [Markström y cols., 2013; Berguerand y cols., 2008; Abad y cols., 2015a].

1.7 Tecnología CLC para combustibles líquidos.

En la actualidad existen gran cantidad de combustibles líquidos. En la Tabla 1.7 y en la Figura 1.18, se presentan los principales combustibles líquidos junto a sus propiedades, considerando desde los combustibles más ligeros hasta los que presentan un mayor contenido en carbono, e incluyendo tanto los combustibles fósiles como los de carácter renovable.

Tabla 1.7. Propiedades de los principales combustibles líquidos. [Argonne National Laboratory]

Combustible líquido	Densidad	Poder Calorífico Inferior
	Kg/m ³	MJ/m ³
Petróleo	846.7	36.141
Gasolina	744.7	32.356
Gasolina con bajo contenido en azufre	747.5	31.663
Gasolina reformulada CA	747.1	31.753
Diesel	836.6	35.801
Diesel con bajo contenido en azufre	846.9	36.091
Nafta	725.2	32.588
Aceite residual	700.3	39.119
Metanol	794.1	15.957
Etanol	789.3	21.275
Butanol	809.7	27.826
Acetona	783.0	23.169
Aditivos del diésel	744.7	32.356
LPG	508.0	23.677
LNG	428.2	20.826
Dimetil éter, DME	665.2	19.212
Dimetox metano, DMM	859.9	20.123
Biodiesel	887.9	33.321
Diesel Fischer-Tropsch	797.0	34.469
Diesel renovable I	748.9	32.626
Diesel renovable II	778.8	34.251
Gasolina renovable	747.6	32.326
MTBE	742.6	26.071
ETBE	742.3	26.958
TAME	769.5	28.006
Butano	584.6	26.470
Isobutano	559.5	25.101
Isobutileno	595.2	26.679
Propano	507.2	23.482
Hidrógeno líquido	70.8	8.501

La mayoría de los combustibles líquidos se utilizan en el sector transporte para su combustión en motores, dando lugar a emisiones difusas de CO₂. Sin embargo, la reducción de estas emisiones está fuera del objetivo de la presente Tesis. En este trabajo se plantea el uso de la tecnología CLC para evitar las emisiones de CO₂ derivadas de la combustión de líquidos pesados producidos en refinerías así como de la utilización de residuos como aceites industriales y de automoción usados como un medio de obtener calor a partir de un residuo de forma no perjudicial para el medioambiente. Hay que tener en cuenta que en ambos casos la combustión convencional con aire produciría grandes emisiones de CO₂ a la atmósfera.

Los residuos pesados obtenidos a partir del proceso de refino y los aceites usados son una mezcla compleja de compuestos orgánicos altamente viscosa, con bajo contenido en cenizas, inferior al 1%. Algunos de ellos pueden contener azufre en elevadas concentraciones, hasta un 6%, y metales pesados, tales como níquel, vanadio, etc. En cualquier caso, las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de combustión son similares a las que tienen lugar cuando se trabaja con combustibles sólidos, proceso del que ya se posee una gran experiencia.

Finalmente cabe resaltar que aunque esta tesis se centra en el proceso de combustión mediante el uso de transportadores sólidos de oxígeno, los combustibles líquidos también pueden utilizarse para producir hidrógeno mediante la utilización de la tecnología de reformado con transportadores sólidos de oxígeno, CLR (Chemical Looping Reforming), la cual incluye finalmente un proceso de captura de CO₂. En este caso resulta más indicado la utilización de combustibles de carácter renovable, como por ejemplo, bioetanol. Además, la ausencia de azufre en su composición los hace idóneos para dicha aplicación ya que en el proceso es necesario utilizar materiales basados en níquel con el fin de promover el proceso de reformado. En nuestro grupo de investigación se ha realizado una tesis en la que se desarrolló el proceso CLR a partir de bioetanol en la que se obtuvieron resultados muy prometedores [García-Díez, 2017; García-Díez y cols., 2016; García-Díez y cols., 2017a; García-Díez y cols., 2017b;]

1.7.1 Emisiones de CO₂ procedentes de combustibles líquidos.

Como se ha mencionado anteriormente, los combustibles líquidos con mayor potencial para ser utilizados en procesos de combustión con transportadores sólidos de oxígeno, evitando de esta manera la emisión de CO₂ a la atmósfera son los residuos pesados de petróleo y los aceites de motor usados. A continuación se detallan algunos de los aspectos más destacables de cada uno de ellos.

Refinerías – productos y emisiones

Las refinerías son una de las industrias que mayor cantidad de CO₂ emiten a la atmósfera debido a la combustión de combustibles fósiles y a la producción de calor y vapor que son necesarias para

Capítulo 1

realizar el proceso de refino. Tal y como se observa en la Figura 1.19, la primera etapa de procesamiento del crudo consiste en una separación física de los hidrocarburos presentes en el petróleo, en función de sus puntos de ebullición. Para ello, se introduce en una columna de destilación donde se aplican temperaturas elevadas. Los componentes más ligeros, como el gas butano o propano, se concentran en la parte más alta de la columna y son los primeros productos que se obtienen durante la destilación. Las naftas son el siguiente producto del destilado y sirven de base para elaborar gasolina y una gran variedad de productos químicos. El queroseno se obtiene en tercer lugar y su uso básico es el de combustible para aviones, una vez enriquecido. A continuación se obtiene el gasóleo, el cual pasa por un proceso de desulfuración que da como resultado el conjunto de gasóleos empleados tanto en automoción como en la calefacción doméstica. Después, los fuelóleos tienen su origen en la parte más pesada del petróleo y se utiliza como combustible en calderas o plantas de energía. Por último, se obtienen los asfaltos, la parte más pesada del petróleo, la que queda en el fondo de la torre de destilación y que puede emplear junto con grava para el pavimento de carreteras.

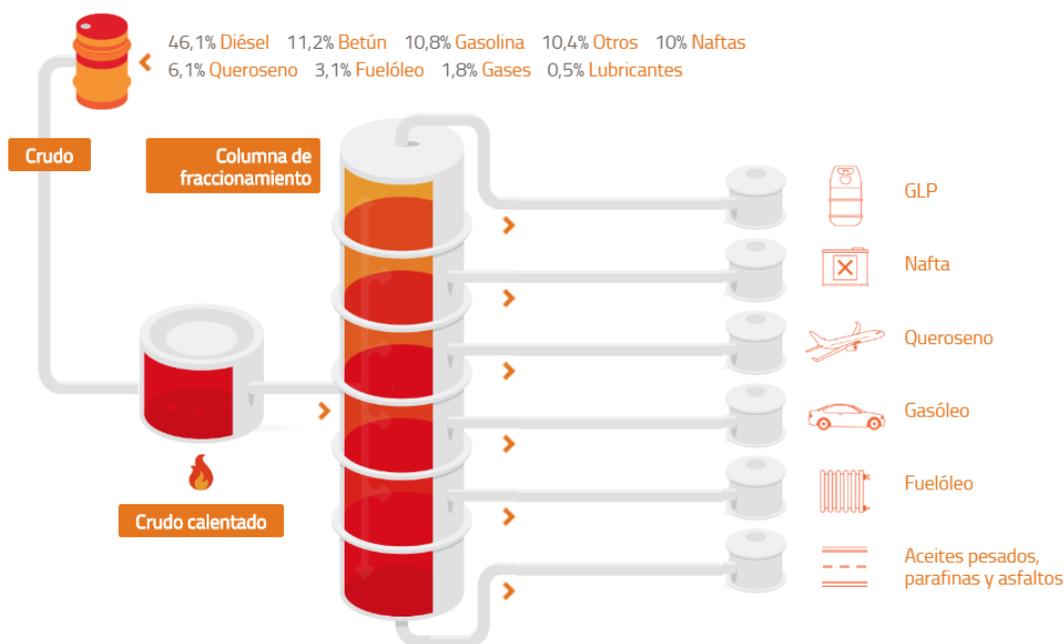


Figura 1.19. Esquema y productos obtenidos durante el proceso de refino del petróleo.

A nivel mundial, las refinerías se sitúan como la tercera fuente emisora de CO₂ entre los productores estacionarios, tan sólo por detrás del sector energético y cementero. Para una refinería tipo con una producción de 300.000 barriles/día, las emisiones de CO₂ se sitúan entre 0.8-4.2 millones de toneladas de CO₂ al año dependiendo de la configuración de la instalación. A

modo de ejemplo puede decirse que una refinería tipo en Europa emplea aproximadamente entre el 6-7% del crudo consumido como combustible.

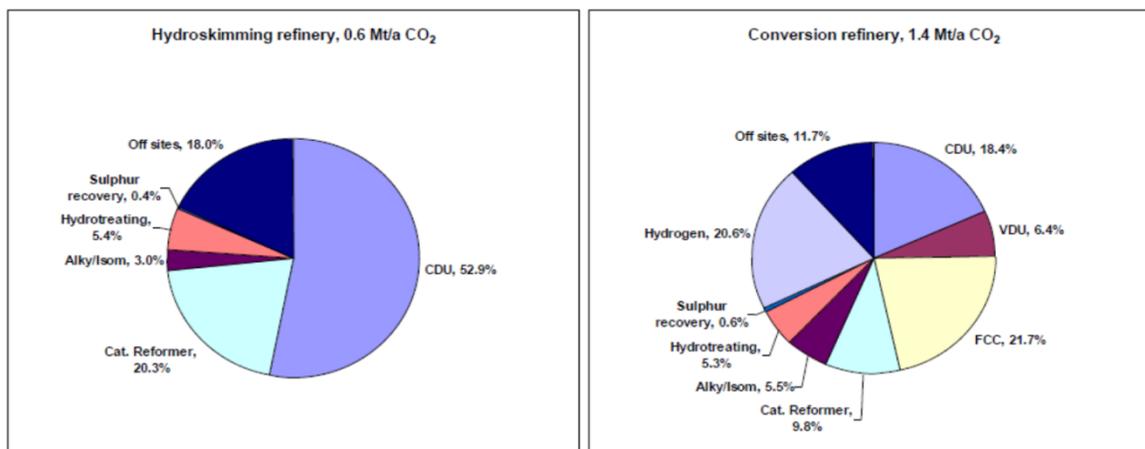


Figura 1.20. Emisiones de CO₂ en refinерías [CONCAWE, 2011].

Las refinерías son instalaciones complejas y pueden presentar distintas configuraciones. Las emisiones de CO₂ se generan en distintas cantidades y en distintos lugares dependiendo de cada planta. Las refinерías emiten CO₂ tanto durante el proceso de generación de calor necesario para el proceso de refino como durante los procesos de transformaciones químicas, tales como la regeneración del catalizador en la unidad de fraccionamiento catalítico. A modo de ejemplo, en la Figura 1.20 se muestra la distribución de emisiones para dos tipos de refinería. A la izquierda una más sencilla de *hydroskimming* y a la derecha otra de máxima conversión, ambas con una capacidad de 150.000 bbl/d [CONCAWE, 2011].

Para implementar la captura de CO₂ en una refinería se pueden seguir distintas estrategias. De manera inicial se podría pensar en capturar el CO₂ directamente de los emisores de gases de combustión donde la concentración de CO₂ está muy diluida utilizando procesos típicos de post-combustión. Con las tecnologías actuales de captura mediante absorción química con aminas, este proceso presenta elevados consumos en energía y elevados costes. Además, la instalación de un equipo de post-combustión en la corriente de salida de los gases de las calderas está limitada por la extensa distribución de éstas a lo largo de todo el proceso de refino. Por otro lado, la implementación de una nueva tecnología de combustión, como por ejemplo la oxi-combustión, requiere de una gran inversión en equipos y desarrollo ya que sería necesario el rediseño de los hornos y calderas ya existentes en la refinería.

Capítulo 1

Como se ha comentado, las refinerías de petróleo producen una gran variedad de sub-productos que difieren enormemente en calidad y precio. Los sub-productos de escaso valor como los residuos de vacío podrían ser un combustible interesante para la producción de calor y vapor bajo condiciones CLC, especialmente si el proceso de combustión CLC se encuentra próximo o incluso integrado en el propio proceso de refino de petróleo. Tal y como se muestra en la Tabla 1.8, la producción de calor y vapor en una refinería de petróleo representa entre el 30 y el 60% del total de las emisiones de CO₂ que se emiten, por lo que integrar la tecnología CLC en una refinería para satisfacer las demandas de calor y vapor podría representar una reducción muy importante de las emisiones globales de CO₂ [van Straelen y cols., 2010].

Tabla 1.8. Fuentes emisoras de CO₂ en una refinería de petróleo [van Straelen y cols., 2010].

Fuente emisora de CO ₂	Descripción	% del total de las emisiones en la refinería
Hornos y calderas de vapor	Calor necesario para llevar a cabo los procesos en la refinería tales como las reacciones de reformado o craqueo	30-60%
Accesorios	CO ₂ proveniente de la producción de electricidad	20-50%
Unidad de craqueo catalítico	Proceso para convertir una corriente con baja concentración en H ₂ en un producto de mayor valor	20-35%
Producción de H₂	Las refinerías necesitan H ₂ para llevar a cabo distintos procesos	5-20%

Aceite usado como combustible

El aceite de motor, o aceite industrial, es aceite utilizado para la lubricación de distintas piezas de un motor de combustión interna. Si bien la función principal es lubricar las piezas móviles, el aceite del motor también limpia, inhibe la corrosión, mejora el sellado y enfría el motor aliviando el calor de las piezas móviles. Estos aceites están principalmente compuestos de hidrocarburos, polialfaolefinas (PAO) y olefinas poliinternas (PIO), es decir, compuestos orgánicos que consisten en su totalidad en carbono e hidrógeno. Los aceites base de algunos aceites de motor de alto rendimiento contienen hasta 20% en peso de ésteres. El aceite usado es cualquier aceite sintético o derivado del petróleo que se haya utilizado y haya sido contaminado por impurezas físicas o químicas como suciedad, agua, virutas de metal u otros productos químicos. Hoy en día, los aceites industriales usados se consideran uno de los contaminantes más importantes.

En la Figura 1.21 se muestra un mapa de España en el que se muestra la generación del aceite usado en el territorio de acuerdo a tres niveles: grandes áreas metropolitanas y/o industriales donde se concentra la generación, focos algo más aislados de generación, y resto de municipios. Una distribución que responde a factores tanto demográficos como de presencia de tejido empresarial, especialmente industrial.

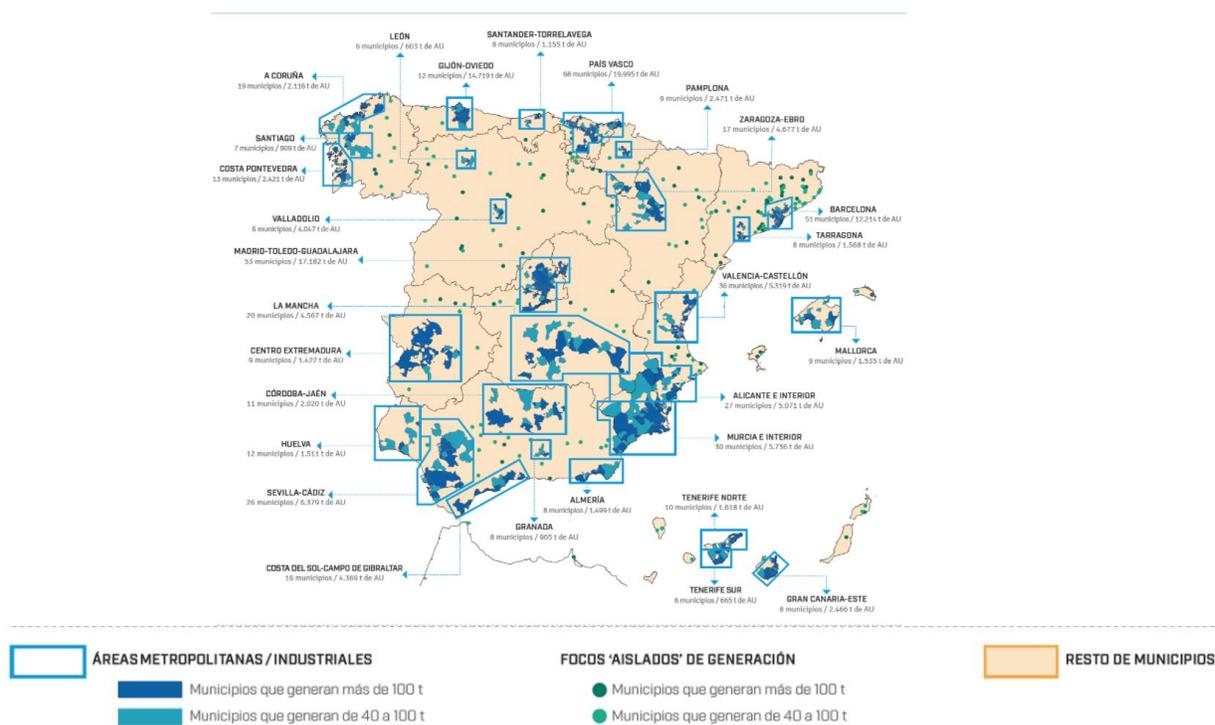


Figura 1.21. Generación de aceites usados: áreas de concentración, focos ‘aislados’ de generación y resto de municipios [SIGAUS, <http://www.observatoriodelaceiteusado.sigaus.es/index.php>]

En España se generan alrededor de 200.000 toneladas/año de aceite industrial usado. Desde 2007 (Real Decreto 679/2006, de 2 de junio), los productores de petróleo deben controlar los residuos generados por estos aceites. Por esta razón, en 2008, el Sistema Integrado de Gestión de Aceites Usados, SL (SIGAUS) recuperó 180.000 toneladas de aceites industriales usados para reciclar. Alrededor del 70% de los aceites recuperados se manipulan y convierten en aceites nuevos (que generan aproximadamente 80.000 toneladas/año de lubricantes nuevos) y el resto (30%) se utiliza principalmente como combustible para la producción de energía en centrales eléctricas, hornos de cemento, etc. A modo de ejemplo puede mencionarse que las 30.760 t de aceites usados valorizadas energéticamente a través de SIGAUS en 2016 generaron 333 GWh, cantidad equivalente al consumo anual de 78.000 hogares españoles de tipo medio.

Como puede apreciarse, el aceite usado es un residuo de gran riqueza. En su composición aparecen importantes recursos materiales y energéticos, que permiten al aceite usado ser valorizado en su totalidad o también ser utilizado como materia prima para la fabricación de nuevos productos. Esta última opción es la que se pretende investigar en el presente trabajo, en el que se evaluará la posibilidad de utilizar estos aceites usados industriales como combustible líquido en un proceso CLC sin emisiones de CO₂.

1.7.2. Estado actual de la tecnología CLC aplicada a combustibles líquidos

Como ya se ha comentado anteriormente, la mayoría de plantas CLC que existen a nivel mundial trabajan con combustibles gaseosos o sólidos y sólo una pequeña parte de las investigaciones se han centrado en el posible uso de combustibles líquidos para aplicaciones CLC. Los combustibles gaseosos son más sencillos de operar y de alimentar que los combustibles líquidos y además pueden ser usados como agente fluidizante en los reactores. Por estas razones, fueron los primeros combustibles en ser utilizados en procesos CLC cuando el conocimiento y la experiencia con esta tecnología eran escasos. Posteriormente, se desarrolló la tecnología CLC con combustibles sólidos debido principalmente al gran potencial de uso del carbón y las grandes emisiones derivadas de su combustión en grandes centrales térmicas, que las hacen adecuadas para los sistemas de captura y almacenamiento de CO₂. Finalmente, a principios de la presente década se observó el potencial de utilizar combustibles líquidos para procesos CLC debido principalmente a las elevadas emisiones de CO₂ generadas en refinerías [van Straelen y cols, 2010]. Además de los residuos del petróleo, de entre todos los combustibles líquidos que pueden ser usados como combustibles para el proceso CLC, el aceite usado constituye uno de los residuos con mayor potencial para ser empleado como combustible por la industria para producción de vapor debido a su elevada potencia calorífica.

Sin embargo, los combustibles líquidos presentan unas características muy diferentes tanto de los combustibles gaseosos como de los sólidos cuando se utilizan en un proceso CLC. Hay que tener en cuenta que los combustibles líquidos pueden evaporarse/descomponerse al introducirse en el reactor de reducción y reaccionar con el transportador de oxígeno una vez se encuentra en estado gaseoso, lo cual implica una gran expansión de gas que puede afectar al comportamiento fluidodinámico del reactor.

En el momento en el que se comenzó esta tesis, la experiencia que existía relacionada con procesos CLC con combustibles líquidos era muy limitada. Los trabajos publicados bajo condiciones CLC empleando combustibles líquidos se habían realizado en reactores discontinuos a escala de laboratorio con cantidades de transportador de oxígeno inferiores a 50 gramos y pequeñas cantidades alimentadas de combustible. Posteriormente, se ha avanzado en la investigación de esta tecnología mediante la realización de experimentos en plantas en continuo con diferentes combustibles líquidos. A modo de resumen, en la Tabla 1.9 se muestra una relación actualizada de los trabajos realizados en plantas CLC operando en continuo. Como puede observarse, la mayoría corresponden a trabajos realizados en el marco de esta tesis o trabajos publicados durante el periodo de realización de esta Tesis por la Universidad Tecnológica de Chalmers, con la que se ha colaborado en múltiples ocasiones y que incluso ha dado lugar a una publicación conjunta derivada del trabajo realizado durante mi estancia en dicha Universidad [Moldenhauer y cols., 2018].

Tabla 1.9. Resumen de los trabajos utilizando combustibles líquidos bajo condiciones CLC.

Autores	Combustible	Transportador de oxígeno	Potencia	Operación (h)
Forret y cols., 2009	Dodecano	NiAl _{0.44} O _{1.67}		
Hoteit y cols., 2011	Dodecano, aceite doméstico, fuel-oil pesado	NiAl _{0.44} O _{1.67}		
Cao y cols., 2011	Asfalto	Basado en Cobre con Lantano como promotor		
Bao y cols., 2013	n-Heptano	Fe90Al		
Chiu y cols., 2014	Isopropanol	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃		
PLANTAS EN CONTINUO				
Moldenhauer y cols., 2012a	Queroseno	40wt% NiO y 60wt% MgO-ZrO ₂	300 Wt	34
Moldenhauer y cols., 2012b	Queroseno	M4MZ-1200, C2Z-1050	300 Wt	62
Moldenhauer y cols., 2014a	Queroseno libre de azufre y Queroseno con 0.57% S en peso	Ilmenita	300 Wt	80
Moldenhauer y cols., 2014b	Fuel oil	CaMn _{0.9} Mg _{0.1} O ₃₋₅ e Ilmenita	10 kWt	66
Moldenhauer y cols., 2017	Residuos pesados del petróleo	CaMn _{0.9} Mg _{0.1} O ₃₋₅ e Ilmenita	10 kWt	10
García-Labiano y cols., 2014	Etanol	Ni18-αAl	1 kWt	72
García-Labiano y cols., 2015	Etanol	Ni18-αAl y Ni21-γAl	1 kWt	78
De Diego y cols., 2016	Etanol	Cu14-γAl, Ni21-γAl, Ni18-αAl y Fe20-γAl	1 kWt	127
Serrano y cols., 2017	Diesel, aceite lubricante mineral y aceite lubricante sintético	Fe20-γAl	1 kWt	52
García-Labiano y cols., 2017	Diesel, aceite lubricante mineral y aceite lubricante sintético	Cu14-γAl y Ni18-αAl	1 kWt	191
Moldenhauer y cols., 2018	Queroseno	Mn28Fe58-Al y Metmin	300 Wt	11

A continuación se comentan brevemente los trabajos mostrados en la Tabla 1.17, con la excepción de los realizados en esta Tesis doctoral.

Los primeros estudios sobre el uso de combustibles líquidos aplicados a CLC fueron los realizados por Forret y cols. [2009] y Hoteit y cols. [2011], en el Instituto Francés del Petróleo, IFP, en Lyon (Francia). Estos autores estudiaron la posibilidad de alimentar un combustible líquido a un reactor discontinuo, tal y como se muestra en la Figura 1.22. En dicho trabajo utilizaron un transportador basado en Níquel y varios combustibles líquidos (dodecano, aceite doméstico, fueloil pesado). Tras analizar los resultados concluyeron que el combustible reaccionaba completamente con conversiones a CO₂ mayores al 99%, confirmando la posibilidad de utilizar combustibles líquidos bajo condiciones CLC en una planta experimental. Además, nunca observaron la formación de carbono sólido y la operación siempre fue estable.

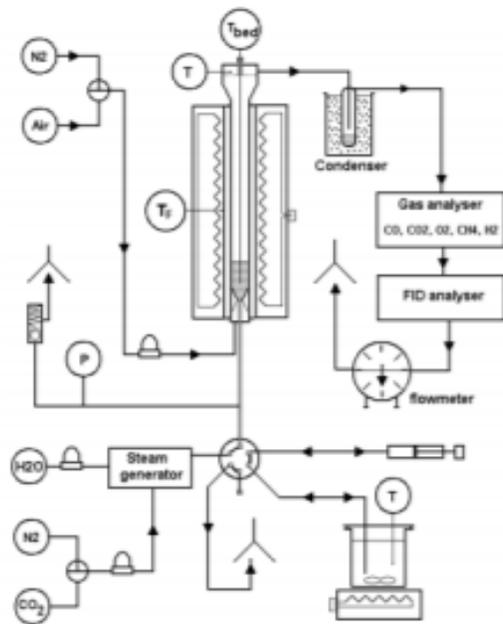


Figura 1.22. Esquema del reactor discontinuo construido en el IFP-Lyon en Francia. [Forret y cols., 2009; Hoteit y cols., 2011].

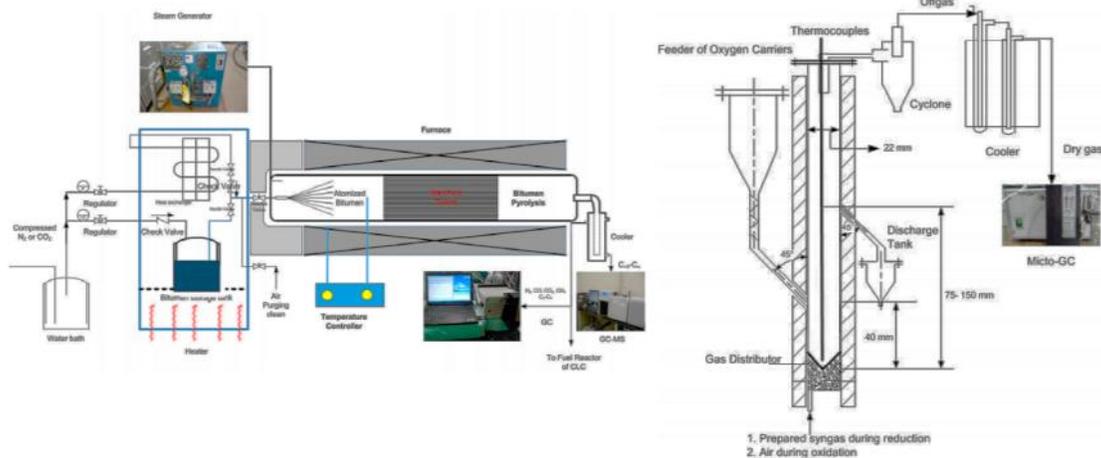


Figura 1.23. Esquema del sistema de alimentación del combustible y reactor de lecho fluidizado construido en el *Institute for Combustion Science and Environmental Technology, ICSET*, en Kentucky [Cao y cols., 2011].

Posteriormente, Cao y cols. [2011] estudiaron, en el *Institute for Combustion Science and Environmental Technology*, ICSET, en Kentucky (USA), la posibilidad de utilizar asfalto como combustible para aplicaciones CLC en un reactor de lecho fluidizado discontinuo a escala de laboratorio con un transportador de oxígeno basado en cobre. En la Figura 1.23 se muestra el esquema del sistema de alimentación del combustible y reactor de lecho fluidizado construido. Este trabajo abordó varios de los mayores retos a los que se enfrenta la tecnología CLC aplicada a combustibles líquidos, incluyendo la atomización y pirólisis del combustible durante su alimentación.

Bao y cols. [2013] estudiaron, en la Universidad de Tsinghua en Beijing, China, la reacción entre un transportador basado en hierro y n-heptano como combustible en un reactor de lecho fluidizado discontinuo a escala de laboratorio y un analizador termogravimétrico, TGA. Los experimentos tenían el objetivo de caracterizar la descomposición térmica del n-heptano y controlar la deposición de carbono en presencia del transportador de oxígeno. Los resultados concluyeron que el transportador analizado era adecuado para su futuro uso en aplicaciones CLC.

Chiu y cols. [2014] estudiaron, en la Universidad de Ciencia y Tecnología de Taipei, Taiwan, el posible uso de isopropanol como combustible líquido para aplicaciones CLC con un transportador basado en hierro en un reactor de lecho móvil. El esquema de la instalación empleada se muestra en la Figura 1.24. Los resultados mostraron que era posible alcanzar rendimientos a CO₂ del 100% para valores del ratio transportador de oxígeno/combustible de 7.94 y una temperatura de 900 °C.

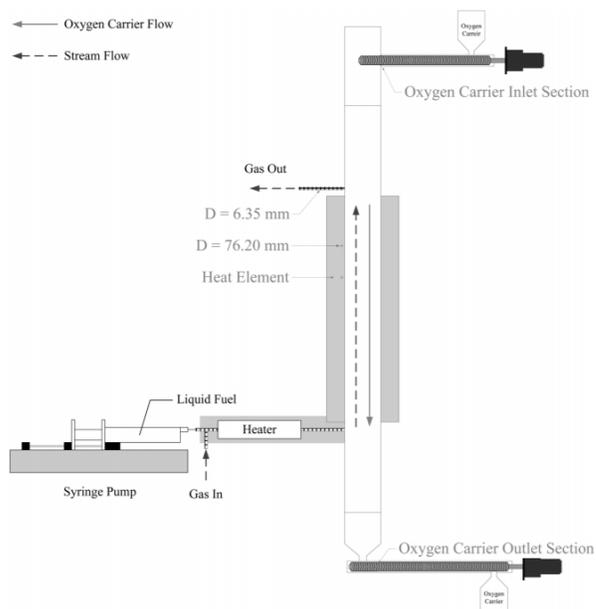


Figura 1.24. Esquema del reactor de lecho móvil construido en Universidad de Ciencia y Tecnología de Taipei en Taiwan [Chiu y cols., 2014].

Capítulo 1

Más adelante, la Universidad Tecnológica de Chalmers, Suecia, llevó a cabo un intenso trabajo de investigación sobre la tecnología CLC aplicada a combustibles líquidos en distintas plantas experimentales de diferentes potencias, con distintos transportadores de oxígeno y combustibles líquidos de diferente naturaleza. Con la publicación de los trabajos que se detallan a continuación han logrado acumular alrededor de 300 horas de experiencia de operación en plantas operando en continuo.

Moldenhauer y cols. [2012a] estudiaron en un reactor CLC con circulación continua de partículas mostrado en la Figura 1.25, la reacción entre un transportador basado en níquel y queroseno como combustible. Para ello, construyeron un sistema de inyección para el combustible líquido en el que era evaporado, mezclado con vapor e inyectado directamente en el reactor. Con este trabajo se lograron completar 34 horas de operación estable y se alcanzaron conversiones del combustible a CO_2 en el rango 95-99% (base seca).

Después, Moldenhauer y cols. [2012b] estudiaron en el mismo reactor la posibilidad de emplear dos transportadores de oxígeno basados en manganeso y cobre con queroseno como combustible bajo condiciones CLC y CLOU. Los resultados mostraron que el combustible era capaz de convertirse en CO_2 hasta en un 99% (base seca) a temperaturas de entre $800\text{ }^\circ\text{C}$ y $950\text{ }^\circ\text{C}$ trabajando con ambos transportadores.

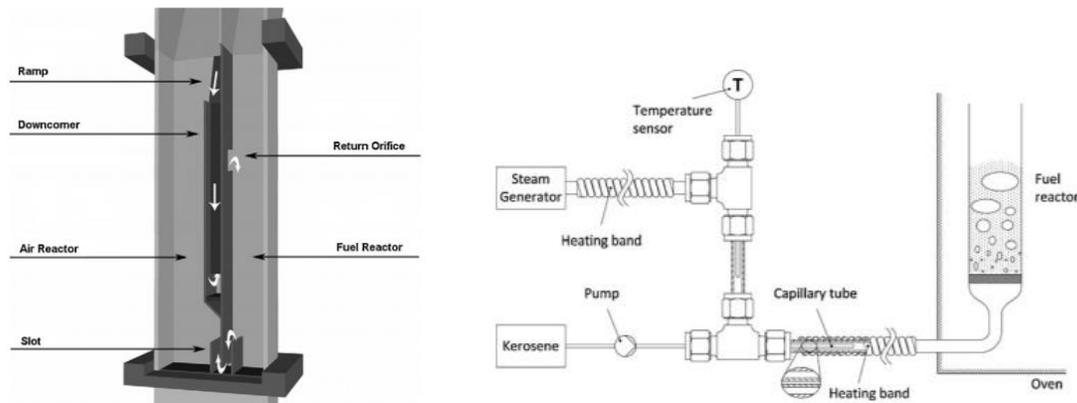


Figura 1.25. Esquema del reactor con circulación continua de partículas de 300 Wt_h y detalle del sistema de inyección de combustibles construidos en la Universidad Tecnológica de Chalmers, Suecia. [Moldenhauer y cols., 2012a]

En el esfuerzo por avanzar en el conocimiento de transportadores de oxígeno capaces de reaccionar con combustibles líquidos, Moldenhauer y cols. [2014a] trabajaron con ilmenita como transportador de oxígeno en el mismo reactor de 300 W_t con dos tipos de queroseno como combustibles, el primero libre de azufre y el segundo con una concentración de azufre del 0.57% en peso. Tras completar 80 horas de operación, demostraron que ambos combustibles eran capaces de alcanzar rendimientos a CO₂ mayores al 99% (base seca) y que el azufre no representaba un problema para mantener una operación estable.

Más tarde, Moldenhauer y cols. [2014b] diseñaron y contruyeron para el uso específico de combustibles líquidos un reactor CLC de 10 kW_t, cuyo esquema se muestra en la Figura 1.26. En este reactor, en primer lugar, llevaron a cabo experimentos con un transportador de manganato de calcio y fuel oil para demostrar la posibilidad del uso de este combustible bajo condiciones CLC. Después, llevaron a cabo una campaña experimental más extensa durante 66 horas en la que estudiaron parámetros clave para el proceso CLC, tales como: temperatura, flujo de combustible, flujo de vapor y flujo de aire alimentado a la instalación. Los resultados mostraron que el transportador de oxígeno era capaz de convertir el combustible hasta en un 88% a CO₂. Además no se observaron problemas de fluidización o aglomeración durante la etapa experimental.



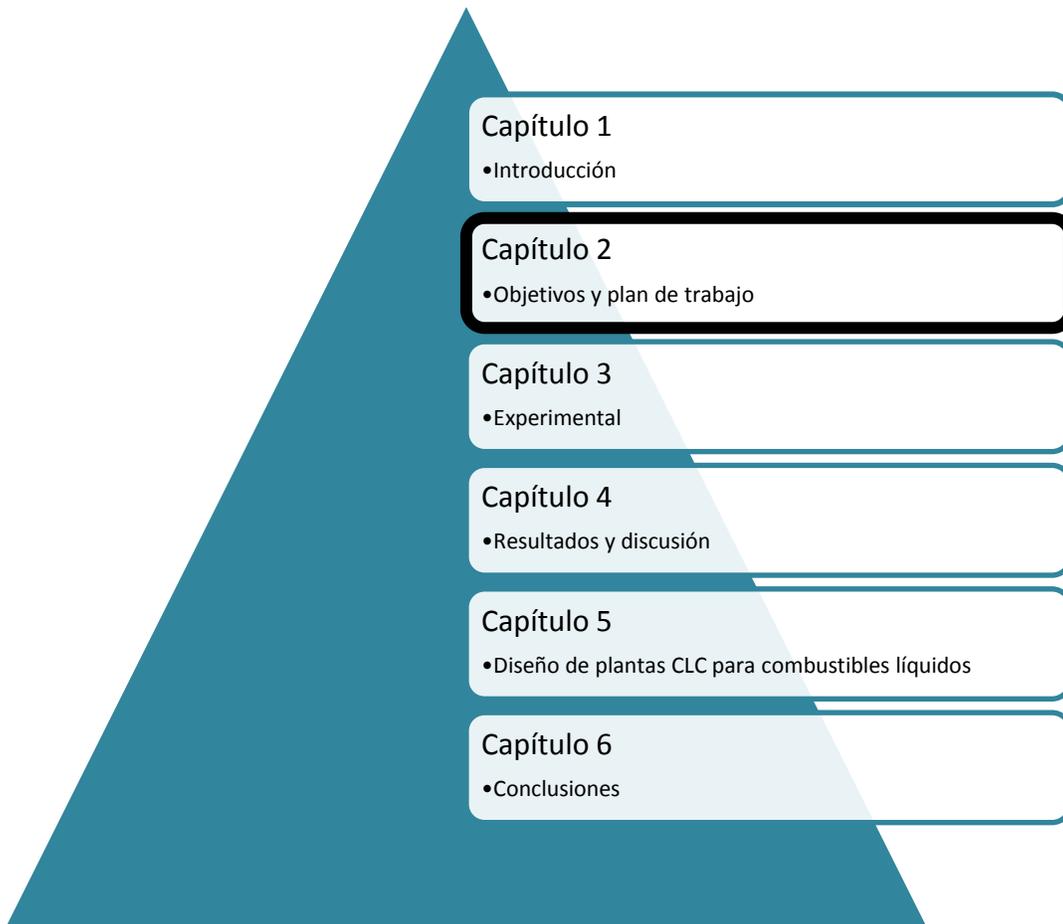
Figura 1.26. Esquema del reactor CLC de 10 kW_t y sistema de inyección de combustibles construidos en la Universidad Tecnológica de Chalmers, Suecia, [Moldenhauer y cols., 2014a]

Recientemente, Moldenhauer y cols. [2017] evaluaron la posibilidad de trabajar con residuos pesados del petróleo como combustibles en la planta CLC de 10 kW_t con el transportador basado en manganato de calcio e ilmenita. En primer lugar trabajaron con distintas mezclas del residuo pesado con combustibles fósiles más ligeros y estudiaron las tendencias de los principales parámetros que gobiernan el proceso CLC, tales como flujo de combustible alimentado,

Capítulo 1

temperatura y corriente de aire alimentada al reactor. Los resultados llevados a cabo con el residuo pesado sin diluir demostraron que a una temperatura de 1000 °C más del 93% del carbono que abandonaba el reactor lo hacía en forma de CO₂. Por otro lado, observaron que la actividad del transportador disminuía con el tiempo, muy probablemente debido a que estaba siendo envenenado con el azufre presente en el combustible. Durante la campaña experimental no se observaron problemas de aglomeración ni de fluidización.

A lo largo de los siguientes capítulos se va a describir el trabajo realizado en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) de Zaragoza en esta área. Hasta el día de hoy, los trabajos realizados en esta tesis y aquellos llevados a cabo en la Universidad de Chalmers en plantas en continuo CLC representan la experiencia a mayor escala a nivel mundial para la tecnología CLC aplicada a combustibles líquidos. La obtención de resultados satisfactorios en estos trabajos ha supuesto un punto de inflexión para avanzar en el conocimiento, diseño y operación de plantas CLC a mayor escala.



2. Objetivos y plan de trabajo

La combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno, también conocida como *Chemical Looping Combustion*, CLC, representa una de las opciones tecnológicas más prometedoras para la captura del CO₂ generado en un proceso de producción de energía. La separación del CO₂ es inherente al propio proceso por lo que permite reducir de forma considerable los costes asociados a la captura del CO₂ [Rubin, 2012, Adanez, 2012]. El proceso CLC, tal y como se explica en el **Capítulo 1**, se basa en la transferencia de oxígeno desde el aire hasta el combustible por medio de un óxido metálico que actúa como transportador de oxígeno evitando así el contacto directo entre ambos.

El objetivo principal de esta tesis doctoral es el estudio del aprovechamiento energético sin emisiones de CO₂ de combustibles líquidos como aceites usados y residuos procedentes del refino del petróleo, los cuales representan actualmente una fuente importante de emisiones de CO₂, mediante la tecnología CLC con distintos transportadores sólidos de oxígeno. La aplicación de la tecnología CLC para este tipo de combustibles líquidos aún no ha sido estudiada en profundidad y puede representar un modo de aprovechar energéticamente estos combustibles o residuos y reducir de manera importante las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

El desarrollo de esta tesis se enmarca en el Subprograma de Formación de Personal Investigador (FPI) dentro del Proyecto “Combustión de líquidos y biomasa con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno” (ENE2011-26354) financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad.

Para conseguir el objetivo general de la tesis se plantearon los siguientes objetivos parciales:

- Evaluar el comportamiento de diferentes transportadores sólidos de oxígeno, basados principalmente en Cu, Ni y Fe, en la combustión de combustibles líquidos.
- Evaluar las eficacias de combustión y de captura de CO₂ mediante el proceso CLC utilizando diferentes combustibles líquidos en una planta de 1 kW_t operando en continuo.
- Optimizar las condiciones de operación y diseño del proceso CLC con diferentes combustibles líquidos para maximizar las eficacias de combustión y de captura de CO₂.

Capítulo 2

En el momento en que se planteó la realización de esta tesis doctoral nuestro grupo de investigación no poseía experiencia en el manejo de este tipo de combustibles bajo condiciones CLC. Además, en la literatura científica tampoco existían publicaciones relevantes que hubieran trabajado con combustibles líquidos mediante la tecnología CLC. Por esta razón, en primer lugar se seleccionó el etanol como compuesto modelo, por ser un combustible de fácil manejo para la experimentación, por su bajo contenido en carbono, su baja viscosidad y bajo punto de ebullición. Con este combustible se llevaron a cabo pruebas de reactividad con distintos transportadores de oxígeno en una termobalanza y más tarde se estudió su comportamiento en un reactor de lecho fluidizado discontinuo. A partir de los resultados obtenidos y la experiencia adquirida, se diseñó y construyó una planta piloto en continuo de 1 kW_t de potencia nominal con dos lechos fluidizados interconectados, denominados reactor de reducción y reactor de oxidación. En dicha instalación se usó inicialmente etanol como combustible bajo condiciones CLC utilizando distintos transportadores sólidos de oxígeno basados en Cu, Ni y Fe. Esta etapa experimental sirvió para seleccionar los transportadores de oxígeno más prometedores para el proceso CLC con combustibles líquidos y para adquirir experiencia en la operación de la planta con dichos combustibles.

A continuación, para avanzar en el conocimiento del comportamiento en CLC con combustibles líquidos, se seleccionó el diésel, ya que este combustible tiene un mayor contenido en carbono y mayor viscosidad. Con este combustible y los transportadores de oxígeno seleccionados, se estudió el efecto de las condiciones de operación (temperatura de operación y relación combustible/transportador) sobre la distribución de productos gaseosos obtenida y sobre la eficacia de combustión.

Después de analizar el comportamiento de los transportadores de oxígeno en el proceso CLC utilizando diésel como combustible y habiéndose observado un buen comportamiento tanto de los transportadores como del propio proceso CLC, en la siguiente etapa se avanzó en el conocimiento del proceso de utilización de combustibles líquidos más complejos y de mayor interés de cara a su aprovechamiento energético. Para ello, en esta etapa se seleccionaron dos aceites lubricantes con un mayor contenido en carbono que el diésel para estudiar su posible uso como combustibles en una instalación CLC en continuo. Además, hay que destacar que estos combustibles contienen impurezas, como azufre y cenizas, que podían afectar a los transportadores de oxígeno y por tanto al proceso CLC. Con uno de los transportadores, el basado en Fe, se analizó el efecto de las impurezas del combustible (azufre, metales pesados, etc.) sobre el comportamiento del transportador de oxígeno con el tiempo de operación, así como su posible desactivación.

Asimismo, gracias a la estancia realizada en la Universidad Tecnológica de Chalmers (Suecia), se analizó el comportamiento del queroseno como combustible en una instalación de dos lechos fluidizados interconectados de 300 W_t de potencia con circulación continua de partículas entre los

lechos. Como transportadores de oxígeno se utilizaron dos transportadores diferentes basados en Mn y Fe, uno sintético y otro natural.

Sin embargo, uno de los mayores retos a afrontar a la hora de trabajar con combustibles líquidos es el operar con combustibles líquidos pesados, ya que estos tienen elevada viscosidad, lo que dificulta su alimentación en continuo de manera estable a las instalaciones. Por ello, una vez que se adquirió el conocimiento necesario sobre cómo operar la planta en continuo con combustibles líquidos, como el diésel o los aceites lubricantes, se diseñó y construyó un lecho fluidizado discontinuo para su uso específico con combustibles líquidos más pesados como el fuel oil, para probar distintos sistemas de alimentación de líquidos viscosos y asegurar una alimentación de combustible estable y continua. A partir de este estudio se optimizó el sistema de alimentación de combustibles líquidos pesados.

Finalmente, con el objetivo de determinar un marco general de las condiciones de operación para el proceso CLC con combustibles líquidos se llevó a cabo un estudio teórico sobre este proceso. Gracias a este estudio, se determinó el intervalo y los parámetros de diseño y operación, válidos para la utilización de diferentes combustibles líquidos y transportadores de oxígeno.

Esta tesis doctoral se ha estructurado en los siguientes capítulos:

En el **Capítulo 1** se describe el ámbito general en el que se enmarca el presente trabajo y se comenta el estado de actual de la tecnología de Captura y Almacenamiento de CO₂, y más concretamente el proceso de Chemical Looping Combustion (CLC) utilizando combustibles líquidos.

En el **Capítulo 2** se indica el objetivo principal y los objetivos parciales de esta tesis, así como los trabajos publicados en revistas y presentados en diferentes congresos a partir de los resultados obtenidos en esta tesis.

En el **Capítulo 3** se describen los procedimientos experimentales llevados a cabo durante la realización de la presente tesis. Se describen los combustibles utilizados y las técnicas empleadas para determinar sus principales características. Se presentan los transportadores de oxígeno testados así como sus métodos de preparación y principales propiedades. Se describen todas las instalaciones experimentales y plantas CLC empleadas para obtener los datos experimentales

En el **Capítulo 4** se presentan los resultados obtenidos a partir del trabajo experimental llevado a cabo en esta tesis, tanto con combustibles de carácter renovable como el etanol como con combustibles fósiles de mayor contenido en carbono realizados a diferentes escalas, incluyendo desde reactores a tamaño de laboratorio hasta plantas CLC en continuo de 1 kW_t de potencia.

Capítulo 2

En el **Capítulo 5** se presenta un estudio teórico para determinar las condiciones óptimas de operación para un proceso CLC con combustibles líquidos, así como el diseño del proceso para diferentes combustibles líquidos.

Finalmente, en el **Capítulo 6** se muestra un breve resumen del trabajo realizado en la tesis y las principales conclusiones obtenidas a partir del estudio y análisis de los resultados.

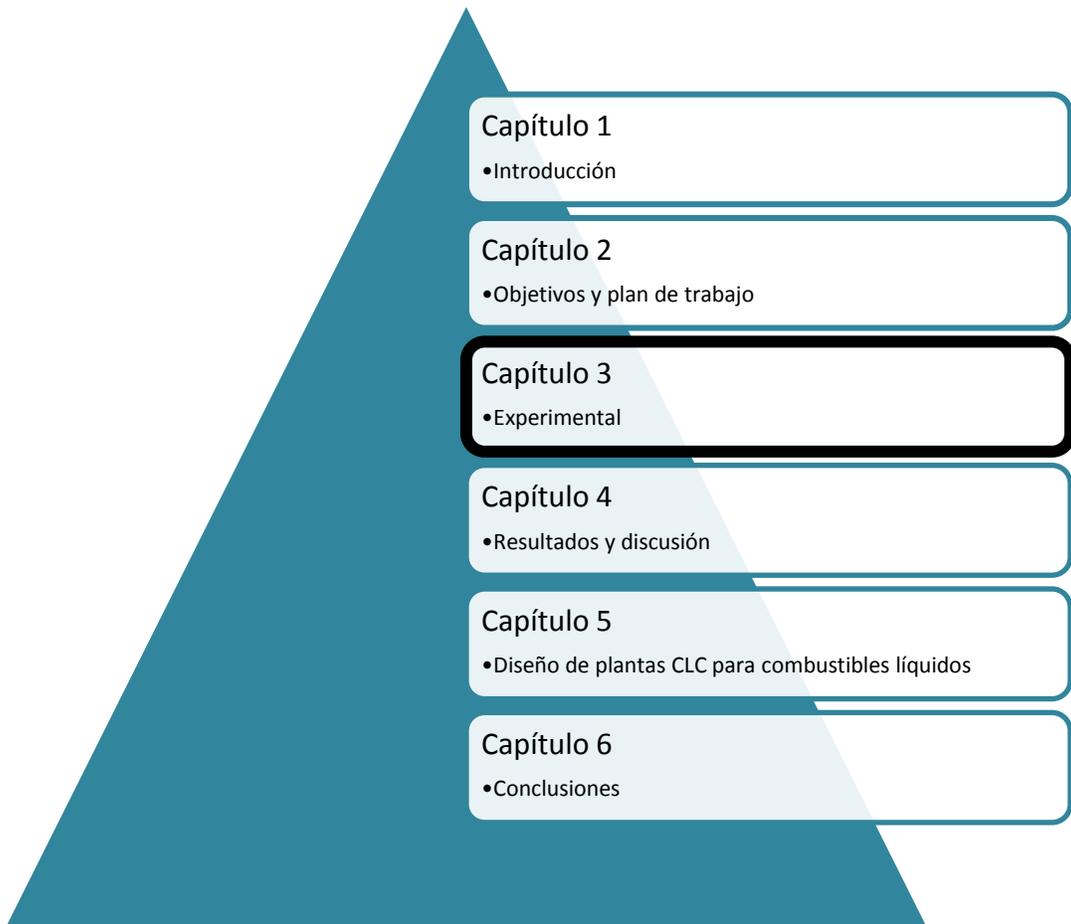
Los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis doctoral han dado lugar a las siguientes publicaciones y aportaciones a congresos:

Publicaciones:

- I. García-Labiano, F., De Diego, L.F., García-Díez, E., Serrano, A., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J. Combustion and reforming of ethanol in a chemical looping continuous unit (2014) *Energy Procedia*, 63, pp. 53-62
- II. García-Labiano, F., García-Díez, E., De Diego, L.F., Serrano, A., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J., Ruíz, J.A.C. Syngas/H₂ production from bioethanol in a continuous chemical-looping reforming prototype (2015) *Fuel Processing Technology*, 137, pp. 24-30
- III. de Diego, L.F., Serrano, A., García-Labiano, F., García-Díez, E., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J. Bioethanol combustion with CO₂ capture in a 1kW_{th} Chemical Looping Combustion prototype: Suitability of the oxygen carrier (2016) *Chemical Engineering Journal*, 283, pp. 1405-1413
- IV. A. Serrano, F. García-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayán, A. Abad, J. Adánez. Chemical Looping Combustion with liquid fuels in a 1 kW_{th} unit using a Fe- based oxygen carrier. (2017) *Fuel Processing Technology*, 160, pp. 47-54
- V. García-Labiano, F., De Diego, L.F., García-Díez, E., Serrano, A., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J. Combustion and Reforming of Liquid Fossil Fuels through Chemical Looping Processes: Integration of Chemical Looping Processes in a Refinery (2017) *Energy Procedia*, 114, pp. 325-333.
- VI. Moldenhauer, P., Serrano, A., Garcia-Labiano, F., De Diego, L.F., Biermann, M., Mattisson, T.P., Lyngfelt, A. Chemical Looping Combustion of Kerosene and Gaseous Fuels with a Natural and a Manufactured Mn-Fe-based Oxygen Carrier (2018) *Energy and Fuels*, 32, pp. 8803-8816.

Asistencia a congresos:

1. F. García-Labiano, A. Serrano, L.F. de Diego, P. Gayán, A. Abad, J. Ethanol combustion in a CLC unit using Ni- and Cu- based oxygen carriers. Adánez. 3rd International Conference on Chemical Looping (CLC3). Göteborg, Suecia. Septiembre, 2014.
2. F. García-labiano, L.F. de Diego, E. García-Díez, A. Serrano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. Combustion and reforming of ethanol in a chemical looping continuous unit. 12th International Conference on Greenhouse Gas Technologies (GHGT-12). Austin, Texas, USA. Octubre, 2014.
3. A. Serrano, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, A. Abad, J. Adánez. Combustión de etanol por medio de transportadores sólidos de oxígeno basados en Níquel y Cobre. 6ª Jornada de Jóvenes Investigadores en Aragón. Zaragoza, España. Noviembre 2014.
4. A. Serrano; F. Garcia-Labiano; L.F. de Diego; P. Gayán;A. Abad; J. Adánez. Chemical Looping Combustion of liquid fuels with a Fe-based oxygen carrier in a 1 kW facility. [6th High Temperature Solid Looping Cycles Network Meeting](#). Milán, Italia. Septiembre, 2015.
5. A. Serrano, F. García-Labiano L. F. de Diego. Combustión de etanol y diésel con transportadores sólidos de oxígeno basados en cobre, hierro y níquel. XII reunión del grupo español del carbón. Alicante, España. Octubre, 2015.
6. F. García-Labiano, A. Serrano, L. F. De Diego, P. Gayán, A. Abad, J. Adánez. Mapping of the Range of Operating Conditions for Chemical Looping Combustion of Liquid Fuels. 4th international conference on Chemical Looping. Nanjing, China. Septiembre, 2016
7. F Garcia-Labiano, A Abad, LF de Diego, E Garcia-Diez, A Serrano, P Gayan, J Adánez. Combustion and reforming of ethanol in a chemical looping continuous unit. The Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT) conference 13. Lausanne, Suiza. Noviembre, 2016.
8. A. Serrano, F. García-Labiano, L. F. de Diego. Combustión Chemical Looping con combustibles fósiles para aplicaciones en refinerías. 7ª Jornada de Jóvenes Investigadores en Aragón. Zaragoza, España. Noviembre, 2016.



3. Experimental

3.1 Combustibles líquidos

En esta tesis doctoral se ha trabajado con diferentes combustibles líquidos, tanto de origen renovable como de origen fósil. Se seleccionaron para su estudio etanol, diésel, aceite lubricante mineral, aceite lubricante sintético y un residuo pesado procedente del refinado del petróleo. En la literatura científica apenas existen trabajos que hayan operado con estos combustibles bajo condiciones CLC, por lo que su uso en la presente tesis doctoral pretende avanzar en el conocimiento del comportamiento de estos combustibles líquidos en el proceso CLC. En este apartado se describirán las principales propiedades de los combustibles líquidos objeto de estudio.

En cuanto a la estructura molecular de cada combustible, el etanol, C_2H_5-OH , se seleccionó como compuesto modelo por su bajo contenido en carbono y fácil manejo para la operación. El diésel y el aceite lubricante mineral, con un contenido en carbono notablemente mayor, presentan una estructura molecular bastante heterogénea ya que están compuestos por una mezcla compleja de hidrocarburos líquidos que se forman naturalmente en yacimientos subterráneos y sus propiedades varían enormemente dependiendo del yacimiento y el proceso de refinado seguido. Por otro lado, el aceite lubricante sintético muestra una composición mucho más homogénea ya que los aceites sintéticos son sustancias prácticamente puras obtenidas a partir de etileno. El queroseno presenta una densidad intermedia entre la gasolina y el diésel y al igual que otros combustibles de aviación son una mezcla de diversas corrientes de refinería. Son mezclas de hidrocarburos: parafinas lineales, parafinas ramificadas, cicloparafinas, hidrocarburos aromáticos (principalmente alquilbencenos y alquilnaftalenos) y olefinas. El número de átomos de carbono puede variar en el intervalo de C9 a C17. Por último, el *fuel oil* o residuo pesado del petróleo es una mezcla compleja de distintos hidrocarburos que se obtiene a partir de los residuos obtenidos en los procesos de refinación, mezclados con fracciones provenientes de la destilación atmosférica, destilación al vacío y componentes de craqueo catalítico. Está compuesto por moléculas con más de 20 átomos de carbono. Contiene mezclas complejas de componentes con un peso molecular relativamente elevado. Contiene hidrocarburos aromáticos policíclicos (fenantrenos, benzopirenos, antracenos) y en pequeña proporción hidrocarburos aromáticos menos pesados (tolueno, etilbenceno, etileno). También puede contener impurezas como el azufre y la composición química exacta de cada uno de los fuel-oils variará dependiendo principalmente del origen. El fuel oil se usa como combustible para plantas de energía eléctrica, calderas y hornos. El fuel oil ligero se usa de combustible para buques, locomotoras, etc. Mientras que el fuel oil pesado se usa como materia prima para lubricantes, ceras, cremas y aceites.

Capítulo 3

En la Tabla 3.1 se muestran las principales propiedades de los combustibles líquidos con los que se ha trabajado en esta tesis. El análisis elemental de cada combustible se llevó a cabo en un analizador Thermo Flash 1112; la determinación del poder calorífico superior se evaluó siguiendo la norma ISO 1928 en una bomba calorimétrica isoperibólica PARR 6400 CALORIMETER y el contenido en cenizas se determinó siguiendo la norma ASTM D482. El contenido metálico en las cenizas se determinó por medio de espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción, ICP-OES, tras haber preparado la muestra siguiendo la norma ASTM D3682-92.

A partir de los resultados obtenidos, se observó que el etanol y el diésel, tal y como se esperaba, no contenían ni impurezas ni azufre en su composición. Por el contrario, los dos aceites lubricantes estudiados presentaban cantidades de cenizas y contenidos de azufre significativos debido a los aditivos que se añaden durante el proceso de producción de estos aceites. Los aditivos son compuestos químicos como detergentes, dispersantes o inhibidores de la corrosión que otorgan a los aceites propiedades mejoradas pero también añaden trazas de impurezas y de metales pesados a su composición. El proceso CLC puede verse afectado por la presencia de estas impurezas de dos modos. Desde un punto de vista medioambiental, compuestos de azufre o de impurezas podrían ser emitidos a la salida del reactor de oxidación, lo que puede acarrear problemas con el cumplimiento de la legislación en materia de emisiones o también podrían ser emitidos a la salida del reactor de reducción, lo que podría afectar a la calidad del CO₂ capturado. Por otro lado, la presencia de impurezas en el combustible también podría ocasionar problemas operacionales ya que las impurezas pueden reaccionar con el transportador sólido de oxígeno ocasionando el envenenamiento del mismo y por tanto la reducción en su reactividad [Mansour y cols., 2016]. A partir de la Tabla 3.1 puede observarse que el Mg, Zn y P son las impurezas con mayor presencia en el aceite mineral mientras que Ca y Zn lo son en el aceite sintético.

Las curvas de destilación para cada combustible se determinaron a presión atmosférica de acuerdo a la norma ISO 3405:2011 [AENOR, 2011] sobre productos petrolíferos. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.1. Las curvas de destilación corroboraron el hecho de que el etanol y el aceite sintético tienen una composición molecular mucho más homogénea que las que presentan el diésel y el aceite mineral. Las curvas obtenidas para el diésel y el aceite mineral siguen una tendencia lineal ascendente con la temperatura debido a que ambos combustibles están compuestos por una amplia variedad de hidrocarburos con distintas volatilidades. Por el contrario, el aceite sintético dio lugar a una curva de destilación con dos zonas muy diferenciadas. En la primera zona se recuperó el 30% de la muestra y después, tras superar 375 °C, la curva de destilación siguió una tendencia vertical, lo que sugiere la presencia de hidrocarburos con una estructura molecular muy similar con puntos de ebullición similares. Por último, la curva de destilación obtenida para el queroseno revela una composición molecular media entre el combustible más ligero estudiado y los más pesados. La curva de destilación para el residuo pesado del petróleo no fue posible determinarla debido a la alta viscosidad que presenta este combustible.

Tabla 3.1. Propiedades de los combustibles líquidos estudiados.

	Etanol	Diésel	Aceite lubricante mineral	Aceite lubricante sintético	Fuel oil	Queroseno
Análisis elemental, % peso						
C	52.14	86.53	84.92	85.10	87.80	86.20
H	13.13	13.70	13.67	13.60	10.86	13.50
N	0	0	0.25	0.50	0.60	<0.10
S	0	0	0.95	0.70	0.62	0
O	34.73	0	0	0	0	0
Poder calorífico superior, kJ/kg	26790	45019	45823	44693	42735	46200
Contenido en cenizas, % peso	0	<0.01	0.45	1.05	<0.01	<0.01
Composición cenizas, % peso						
Mg			18.37	0.02		
Ca			2.49	31.33		
Zn			14.93	22.09		
Ba			0.15	0.13		
Pb			0.03	0.57		
P			13.78	6.78		
S			3.84	5.56		
Curvas de destilación						
5% destilado, °C		150	225	230	90	140
95% destilado, °C		350	395	395	690	225

Capítulo 3

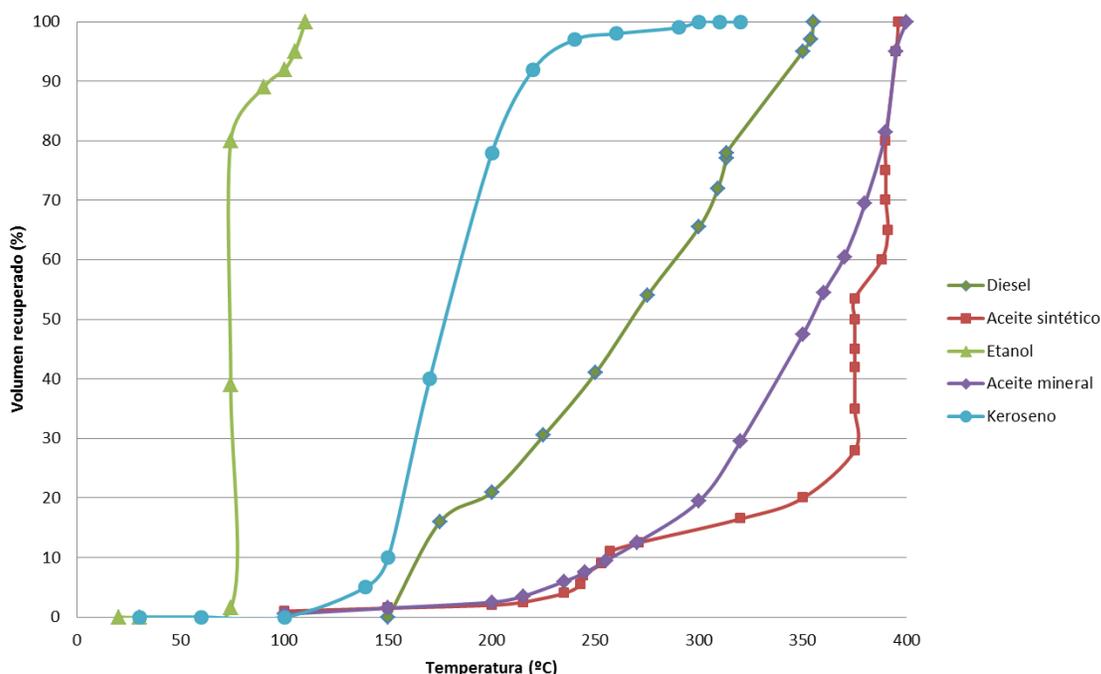


Figura 3.1. Curvas de destilación para los combustibles estudiados.

Para facilitar los cálculos, se determinaron fórmulas empíricas para cada combustible. El diésel y los aceites lubricantes son mezclas complejas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos de bajo y alto peso molecular, en el rango C7-C20 para el diésel y C11-C25 para los aceites lubricantes. De acuerdo con el análisis elemental, se estableció que el ratio molar H:C era de 1.9:1 para el diésel, los aceites lubricantes y el queroseno. Por tanto y teniendo también en cuenta los resultados obtenidos a partir de las curvas de destilación, se consideró que la fórmula empírica para el diésel era $C_{15}H_{28}$, para el aceite mineral era $C_{19}H_{38}$, para el aceite sintético era $C_{23}H_{46}$ y para el queroseno era $C_{11}H_{21}$. Para el fuel oil se consideró que su fórmula empírica para el diésel era $C_{50}H_{102}$, de acuerdo a la bibliografía publicada [Petitjean y cols., 2002].

3.2 Transportadores sólidos de oxígeno

En la presente tesis doctoral se ha trabajado con seis transportadores sólidos de oxígeno basados en níquel, cobre, hierro, manganeso o una mezcla de estos metales. Cinco de los materiales utilizados se desarrollaron de manera previa a este trabajo obteniendo resultados satisfactorios para el proceso CLC con combustibles gaseosos [Adánez y cols., 2012; Azimi y cols., 2015]. En esta tesis doctoral fueron utilizados con el objetivo de analizar su comportamiento bajo condiciones CLC con combustibles líquidos. Estos cinco materiales son de carácter sintético y en el siguiente apartado se describe el proceso de preparación de los mismos.

Además, en esta tesis doctoral también se trabajó con un transportador sólido de oxígeno de origen mineral compuesto principalmente por MnO_2 y Fe_2O_3 y otros compuestos minoritarios como Al_2O_3 , SiO_2 and TiO_2 .

Los transportadores de oxígeno se designan según el metal que conforme su óxido metálico, seguido del contenido en peso de la fase activa y el soporte que se ha utilizado para su preparación. Por ejemplo, el transportador Ni18- α Al está basado en Ni, contiene un 18% en peso de la fase activa, NiO, y está preparado sobre $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

3.2.1 Transportadores preparados por el método de impregnación húmeda incipiente

Los transportadores de oxígeno basados en níquel, Ni18- α Al y Ni21- γ Al, el transportador basado en cobre, Cu14- γ Al, y el transportador basado en hierro, Fe20- γ Al, se prepararon mediante el método de impregnación húmeda incipiente.

Estos transportadores constan de un soporte y una fase activa (óxido metálico). Para la preparación de tres de los transportadores (Ni21- γ Al, Cu14- γ Al y Fe20- γ Al) se seleccionó como soporte partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Puralox NWA-155 Sasol Germany GmbH) con una densidad de 1300 kg/m^3 y una porosidad de 55.4% y con una distribución de tamaño específica para cada transportador. Para la preparación del transportador Ni18- α Al se utilizó como soporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una densidad de 2000 kg/m^3 y una porosidad de 47.3%, la cual se obtuvo por calcinación en una mufla de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Puralox NWA-155 Sasol Germany GmbH) a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas la temperatura y tiempo son correctos [Gayán y cols., 2009]. Para la obtención de la fase activa se añadió sobre el soporte, el cual se mantenía con agitación constante, un volumen de solución saturada de nitrato de níquel, cobre o hierro de igual al volumen total de poros de las partículas del soporte. Este proceso se realizó bien a temperatura ambiente o bien a una temperatura determinada (impregnación en caliente) como en el caso de la preparación del Ni18- α Al y de Fe20- γ Al. En el caso de la impregnación en caliente, el soporte se mantenía a una temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y la disolución de nitrato de níquel o hierro se calentaba a una temperatura de $60\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$. De este modo la solubilidad de la disolución de nitrato de níquel o hierro aumentaba y la cantidad de metal depositado en cada etapa de impregnación era mayor que la cantidad depositada a temperatura ambiente. En la Tabla 3.2 se muestran los principales parámetros del proceso de preparación de los distintos transportadores y las molaridades de las soluciones de nitrato utilizadas en la impregnación.

Después de cada impregnación las partículas se calcinaron a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos para descomponer los nitratos impregnados y generar el óxido metálico y el proceso se repetía de nuevo si eran necesarias más impregnaciones. Finalmente, las partículas se calcinaron durante una hora a una temperatura de $950 \text{ }^\circ\text{C}$, excepto para el caso del Cu14- γ Al que se calcinó a $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

Capítulo 3

Tabla 3.2. Parámetros específicos para cada transportador preparado por el método de impregnación con humedad incipiente.

	Ni18- α Al	Ni21- γ Al	Cu14- γ Al	Fe20- γ Al
Soporte	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
dp, μm	100-300	100-300	300-500	100-300
Molaridad de la disolución saturada, M	4.2	4.2	5.4	3.8
Temperatura impregnación	60–80°C	Ambiente	Ambiente	60–80°C
Etapas de impregnación	2	2	1	2
Primera etapa de calcinación	550°C , 30 min	550°C , 30 min	550°C , 30 min	550°C , 30 min
Segunda etapa de calcinación	950°C , 60 min	950°C , 60 min	850°C , 60 min	950°C , 60 min
Aspecto físico de las partículas del transportador de oxígeno				
Patente del transportador de oxígeno	Patente CSIC WO2009/022046	Patente CSIC WO2009/101233		

3.2.2 Transportador preparado por el método de *spray drying*

El transportador Mn28Fe58-Al se preparó mediante el método de *spray-drying* por la compañía VITO (Flemish Institute for Technical Research in Mol, Belgium).

El *spray drying* [Jing y cols., 2013] es uno de los procesos más antiguos utilizados para encapsular agentes activos, en este caso, el óxido metálico. Este proceso es capaz de transformar una disolución, una emulsión, una suspensión o una dispersión líquida en un producto seco y estable, tal y como puede observarse en la Figura 3.2. Básicamente el proceso consiste en mezclar los

óxidos metálicos con aditivos orgánicos aglomerantes y tensoactivos y diluirlo todo en agua desionizada. La suspensión, tras ser homogeneizada en un reactor, se introduce en una cámara de secado a través de una boquilla de pulverización para producir pequeñas gotas de la suspensión sólida altamente dispersa en el agua. Al mismo tiempo, en la cámara de secado se introduce una corriente de aire caliente para que interactúe con las gotas de suspensión generando la vaporización del agua. Gracias a la alta relación entre la superficie y el volumen de cada gota, la evaporación se produce de manera uniforme y se forman unas partículas esféricas de la mezcla de óxidos de un tamaño variable dependiendo de la boquilla seleccionada. Finalmente, las partículas ya deshidratadas son arrastradas de la cámara de secado y recogidas en un ciclón. Tras la obtención del material, las partículas deben ser calcinadas.

Para la preparación del transportador de oxígeno utilizado en este trabajo se partió de la siguiente composición de síntesis en peso: 58.2% Fe_2O_3 , 27.8% Mn_3O_4 y 13.9% AlOOH . Las partículas obtenidas mediante este método fueron posteriormente calcinadas a una temperatura de 1200°C durante 4 horas para obtener partículas con suficiente dureza. Finalmente se tamizaron para obtener un tamaño de partícula de 90-250 μm .

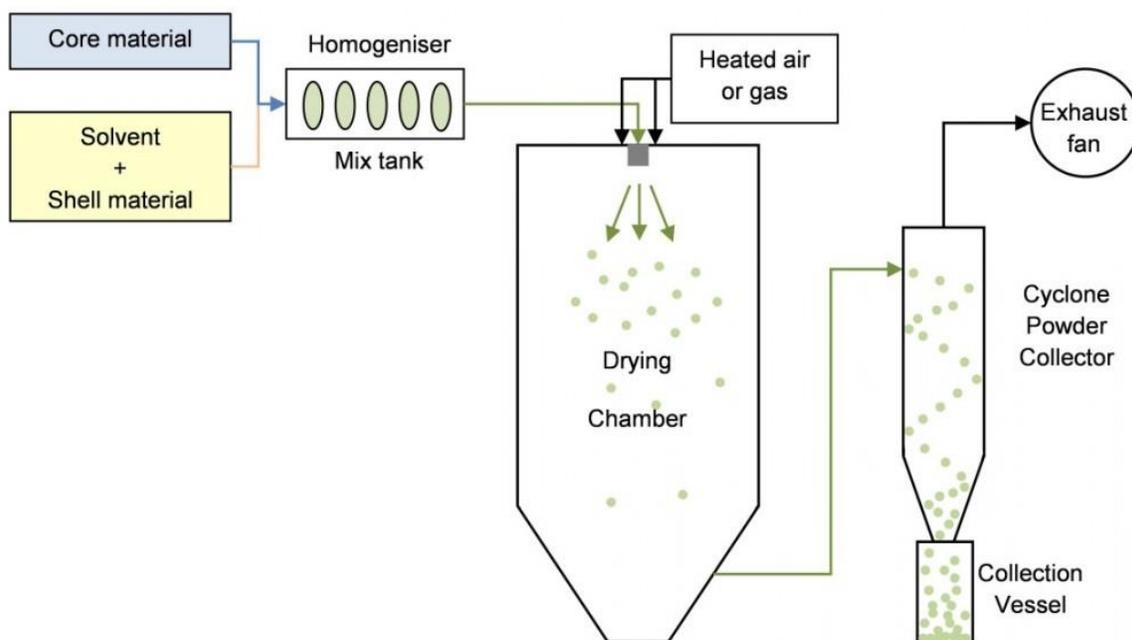


Figura 3.2. Esquema de una instalación para la preparación de partículas de transportador de oxígeno por el método de *spray drying*.

Capítulo 3

3.2.3 Transportador de origen mineral

El transportador “Metmin” es un transportador de origen mineral compuesto principalmente por MnO_2 y Fe_2O_3 . Su preparación consistió en tratarlo térmicamente durante 24 horas a una temperatura de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ para que el material alcanzase la dureza adecuada para el proceso CLC. Después, el material se trituró y tamizó para obtener partículas de tamaño 90-250 μm .

3.2.4 Caracterización de los transportadores sólidos de oxígeno

Muestras de partículas de transportador sólido de oxígeno frescas y de partículas usadas, sometidas a reacción química, se caracterizaron física y químicamente mediante distintas técnicas con el objetivo de estudiar los cambios que las partículas hayan podido sufrir durante cada uno de los tests experimentales. A continuación, se describen las principales propiedades determinadas para la caracterización de las partículas de los transportadores sólidos de oxígeno.

- La dureza mecánica o fuerza necesaria para fracturar una partícula se determinó mediante un dinamómetro Shimpco FGN-5X. La resistencia a la rotura se toma como un indicador orientativo para determinar la resistencia a la atrición de las partículas. Cuanto mayor sea el valor de la resistencia a la rotura, mayor será el esfuerzo que pueda soportar la partícula y, por tanto, se presupone una menor atrición del material durante la operación. Aunque no está claramente establecida una relación directa entre la resistencia a la rotura y el tiempo medio de vida de las partículas, se ha observado que valores de dureza mecánica inferiores a 1 N son demasiados bajos y las partículas presentan velocidades de atrición muy elevadas llegando a generar problemas de fluidización y de circulación de sólidos por la cantidad de finos generados [Johansson y cols., 2004].
- La distribución de tamaños de las partículas finas generadas durante la realización de los experimentos se determinó con un equipo LS 13 320 Beckman Coulter.
- La porosidad y la distribución del tamaño de poros se determinaron mediante porosimetría de mercurio en un porosímetro Quantachrome PoreMaster 33.
- El área superficial de las partículas se determinó mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) en un equipo Micrometrics ASAP 2020 de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- La densidad específica de las partículas se determinó mediante picnometría de helio a partir de la cantidad de helio desplazada en cada ensayo en un equipo AccuPyc II I 1340 Micrometrics.
- Las especies cristalinas se identificaron mediante difracción de rayos X en un difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2.
- Con el objetivo de estudiar la microestructura de las partículas se llevaron a cabo microanálisis elementales sobre las partículas en un microscopio electrónico de barrido (*SEM*, Scanning Electron

Microscope) Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa con un detector acoplado de Si/Li para captar la energía dispersiva de rayos X (*EDX*, Energy Dispersive X-Ray). En la Tabla 3.3 se muestran las principales propiedades físico-químicas de las partículas frescas de los transportadores de oxígeno con los que se ha trabajado en esta tesis doctoral.

Tabla 3.3. Propiedades físico-químicas de los transportadores de oxígeno frescos.

	Ni18- α Al	Ni21- γ Al	Cu14- γ Al	Fe20- γ Al	Mn28Fe58-Al	Metmin
Contenido en óxido metálico (%peso)	18.0	21.0	14.0	20.0	58.2 % Fe ₂ O ₃ 27.8 % Mn ₃ O ₄ y 13.9 % AlOOH	
Capacidad de transporte de oxígeno, R_{OC} (%)	3.8	4.4	2.8	2.0	3.1	3.9
Tamaño de partícula (μm)	100-300	100-300	300-500	100-300	90-250	90-250
Densidad del sólido (kg/m³)	2470	1700	1560	3950	1720	1290
Porosidad (%)	42.5	50.7	53.7	50.5	10.1	41.3
Superficie específica BET (m²/g)	7.0	83.4	77.3	39.1		
Resistencia a la rotura (N)	4.1	2.6	2.9	1.5	2.0	1.8
Compuestos cristalinos (XRD)	NiO NiAl ₂ O ₄ α -Al ₂ O ₃	NiAl ₂ O ₄ γ -Al ₂ O ₃	CuO CuAl ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃ α -Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄ MnFeAlO ₄ Mn ₂ Al ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃ FeMnO ₃ SiO ₂

3.3 Análisis termogravimétrico

Una reactividad elevada del transportador de oxígeno es fundamental para el buen funcionamiento del proceso CLC. El transportador ha de ser capaz de convertir completamente el combustible y además ser altamente reactivo tanto en la etapa de reducción como en la de oxidación.

Uno de los métodos para determinar la reactividad de los transportadores es mediante el análisis termogravimétrico que se basa en la medida de la variación de masa que experimenta el transportador, bien con el tiempo y con la temperatura o bien con el tiempo a temperatura constante, cuando reacciona con un gas o mezcla de gases. La variación de peso observada en cada caso se debe a la reacción de reducción u oxidación que tiene lugar entre el óxido metálico presente en el transportador de oxígeno y los gases de reacción.

En esta tesis doctoral se llevaron a cabo ensayos mediante análisis termo-gravimétrico, usando etanol o combustibles gaseosos como reactivos, con muestras de transportador de oxígeno frescas y usadas.

3.3.1 Descripción del equipo

El equipo experimental utilizado para llevar a cabo el estudio de reactividad por termogravimetría de los transportadores de oxígeno constaba de un sistema de alimentación de gases, una termobalanza CI Electronics y un sistema de recogida de datos. La termobalanza estaba formada por una microbalanza situada en la parte superior o cabeza, un reactor de cuarzo, un horno eléctrico donde estaba situado el reactor y un sistema de medición y control de la temperatura en el interior del horno. En la Figura 3.3 puede verse un esquema y una fotografía de la instalación.

El reactor de cuarzo consistía en dos tubos concéntricos, cuyos diámetros internos eran de 24 mm y 10 mm, emplazados en el interior de un horno eléctrico que podía operar a temperaturas hasta 1200 °C y se calentaba por medio de resistencias eléctricas. La muestra sólida se colocaba en una cestilla suspendida de un brazo de la TGA y se situaba en el interior en la parte inferior del tubo de reacción. La cestilla utilizada tenía 8 mm de altura, 14 mm de diámetro y estaba construida con una malla de platino para prevenir su corrosión y para reducir la resistencia a la transferencia de materia en torno al sólido. La masa de muestra que se empleaba en cada ensayo era de 50 mg aproximadamente, la cual era suficientemente grande para que la TGA fuese capaz de detectar la variación de peso durante las reacciones (sensibilidad significativa ~0.05 mg) y a la vez lo más pequeña posible para disminuir la resistencia del gas a la difusión interparticular.

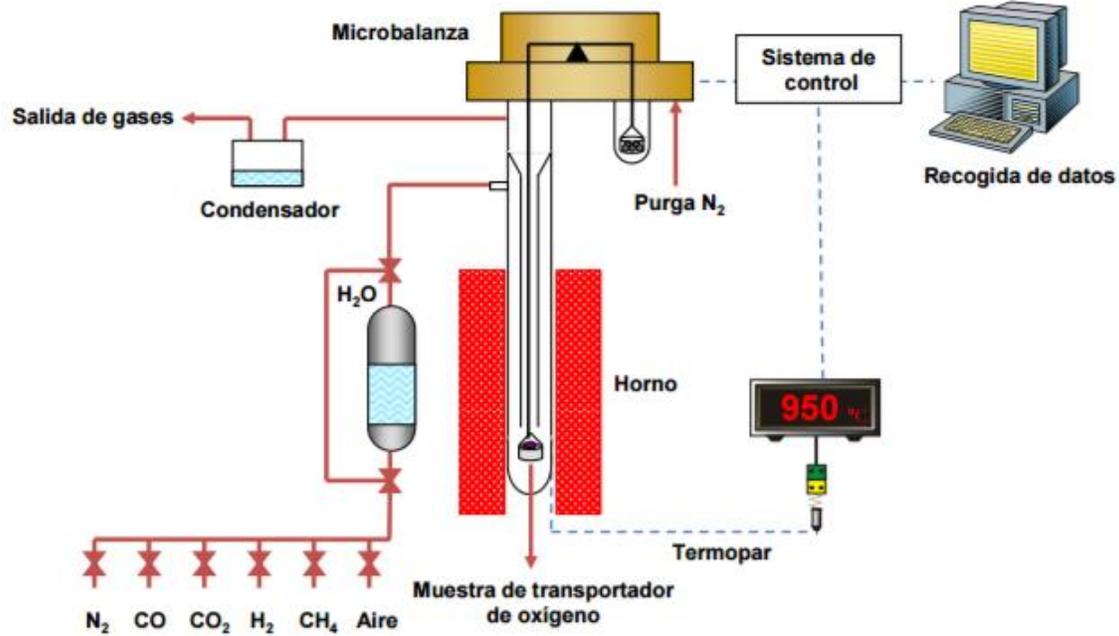


Figura 3.3. Esquema y fotografía del equipo termo-gravimétrico.

Capítulo 3

La instalación constaba de un sistema de válvulas y controladores de flujo másico que permitían fijar la composición y caudal de los gases que se introducían en la termobalanza. El caudal total de gases empleado en todos los experimentos realizados en TGA fue de 25 l_N/h, ya que era el caudal adecuado para minimizar la resistencia del gas a la difusión en la capa límite alrededor de las partículas.

En algunos casos, junto con los gases reactivos se alimentaba vapor de agua al reactor para evitar la deposición de carbono. El vapor de agua es capaz de gasificar el carbono que se pueda formar durante los experimentos (Reacción 3.1). Para alimentar el vapor de agua al sistema, los gases de reducción pasaban a través de un depósito con agua destilada a una determinada temperatura. De este modo, los gases se saturaban con la cantidad de agua correspondiente a la presión de vapor a la temperatura fijada. Además, cuando se trabajaba con CO como gas reactivo, era necesaria la adición de CO₂ para evitar la formación de carbonilla por la reacción de Boudouard (Reacción 3.2).



En todos los casos se alimentaba un flujo constante de N₂ al interior de la cabeza de la termobalanza (microbalanza) para evitar que las piezas internas de la microbalanza quedaran expuestas a los gases de reacción y así prevenir la corrosión de las partes eléctricas. Este flujo de N₂ únicamente se mezclaba con los gases de reacción a la salida del reactor de cuarzo por lo que no afectaba a la reacción.

El procedimiento experimental consistía en colocar en la cestilla ~50 mg de transportador de oxígeno y calentar el sistema con ayuda del horno en atmósfera de aire hasta la temperatura deseada. Después de estabilizarse la pesada comenzaban los experimentos exponiendo la muestra de forma alternante a las condiciones reductoras y oxidantes que se querían estudiar. Cada condición experimental se repetía al menos durante tres ciclos para comprobar que los resultados eran repetitivos y evitar errores experimentales. Para impedir mezclas explosivas de oxígeno y combustible se alimentaba durante 2 minutos una corriente de N₂ después de cada período de oxidación y reducción.

El ensayo termo-gravimétrico se comenzaba con la alimentación de los gases reactivos al reactor de cuarzo. Estos gases descendían por la zona anular de los tubos concéntricos hasta llegar a la cestilla donde estaba colocada la muestra de transportador de oxígeno. Durante este recorrido los gases alcanzaban la temperatura de reacción deseada. Una vez que los gases de reacción llegaban a la cestilla, reaccionaban con el transportador y abandonaban el reactor por el interior del tubo de cuarzo de menor diámetro.

El peso de la muestra y la temperatura del horno en función del tiempo de operación eran recogidos de forma continua en un ordenador.

3.3.2 Tratamiento de datos

En esta tesis todos los ensayos se realizaron en condiciones isoterma, es decir, a temperatura constante, por lo que de los datos que se registraron los que se utilizaron para el cálculo de las reactividades fueron las variaciones del peso de muestra en función del tiempo de reacción.

Con los datos registrados de variación de peso del sólido en función del tiempo de la reacción se obtuvo la conversión de los transportadores de oxígeno para el proceso de reducción y oxidación a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Para la etapa de reducción: } X = \frac{m_{ox}-m}{m_{ox}-m_{red}} \quad (\text{E. 3.1})$$

$$\text{Para la etapa de oxidación: } X = \frac{m_{ox}-m}{m_{ox}-m_{red}} \quad (\text{E. 3.2})$$

donde m , m_{ox} , m_{red} son las masas de transportador de oxígeno en un tiempo determinado, en su forma completamente oxidada y en su forma completamente reducida respectivamente.

3.4 Reactor de lecho fluidizado discontinuo

Los experimentos multi-ciclo llevados a cabo en el reactor de lecho fluidizado discontinuo durante la presente tesis doctoral tenían como objetivo simular las condiciones de reacción a las que posteriormente los transportadores de oxígeno estarán sometidos durante el proceso CLC en una planta en continuo. Este tipo de experimentos en lecho discontinuo permiten conocer la influencia de las principales variables de operación sobre la distribución de productos gaseosos y selectividad de la combustión a CO_2 y H_2O y la tendencia de los transportadores de oxígeno a la aglomeración, deposición de carbono y su velocidad de atrición.

3.4.1 Descripción de la instalación para combustibles gaseosos

En la Figura 3.4 se muestra un esquema y una fotografía de la instalación de lecho fluidizado discontinuo que se utilizó para estudiar el comportamiento de los distintos transportadores de oxígeno con combustibles gaseosos.

La instalación constaba de un sistema de alimentación del combustible líquido, un sistema de alimentación de gases, un reactor de lecho fluidizado, un horno eléctrico, dos filtros en caliente

Capítulo 3

para recoger los sólidos finos elutriados y un sistema de análisis de gases. El sistema de alimentación de gases estaba formado por varias válvulas y distintos medidores-controladores de flujo másico. El sistema de alimentación de combustibles líquidos constaba de una bomba peristáltica que proporcionaba un caudal estable del combustible líquido y un evaporador que suministraba el calor necesario para evaporar el combustible. El combustible líquido en fase vapor se introducía junto con nitrógeno, que actuaba como gas portador, en la base del reactor en fase gas. Tras el evaporador, las líneas de alimentación de los gases al reactor estaban calefactadas para evitar una posible condensación.

El reactor de lecho fluidizado construido en Kanthal tenía un diámetro interno de 5.4 cm y una altura de 80 cm y se situaba en el interior de un horno eléctrico que podía alcanzar hasta 1000 °C. La placa distribuidora se encontraba a una altura de 30 cm, dejando así una zona inferior para el precalentamiento de los gases que se alimentaban al reactor. La temperatura del lecho se medía con un termopar de tipo K y la pérdida de carga del lecho con un manómetro de agua. La medida de la pérdida de carga en el lecho permitía determinar si el lecho fluidizaba correctamente o no. Los dos filtros en caliente situados a la salida del reactor permitían recoger los sólidos elutriados desde el lecho durante los sucesivos ciclos de oxidación – reducción. A partir de la masa de sólidos recogida se calculaba la velocidad de atrición del transportador de oxígeno. Este parámetro resulta fundamental para determinar la vida útil y el coste de un transportador. Se disponía de dos filtros para poder trabajar con uno de ellos operativo y el otro a modo de reservar para poder obtener datos a diferentes tiempos o distintos ciclos. El sistema de análisis de gases medía en continuo la composición del gas de salida del reactor. En primer lugar, se analizaba el contenido en H₂O en un analizador FTIR (Gasmeter CX-4000). Después, tras la condensación del agua, se medían las concentraciones de CO, CO₂ y CH₄ en un analizador de infrarrojos 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).

Los experimentos se llevaron a cabo a temperaturas en el intervalo 800 – 950 °C, con relaciones molares H₂O/EtOH de 0 a 1, con cargas de aproximadamente 250 gramos de transportador de oxígeno y con una velocidad superficial del gas alimentado de 0.10 m/s que aseguraba una buena fluidización sin arrastre de partículas. La composición en volumen del gas de alimentación durante la reducción fue 85% de N₂ y 15% de la mezcla EtOH y H₂O. Por otro lado, la composición en volumen del gas de alimentación durante la oxidación fue 10% O₂ y el resto N₂. Esta composición del gas de oxidación, en lugar de aire, se utilizó para disminuir la velocidad de reacción y evitar así un aumento de la temperatura en el reactor, ya que la reacción de oxidación es muy exotérmica. Entre cada ciclo de reducción-oxidación se purgaba el reactor durante 2 minutos con un caudal de N₂ para evitar la mezcla entre combustible y oxígeno.

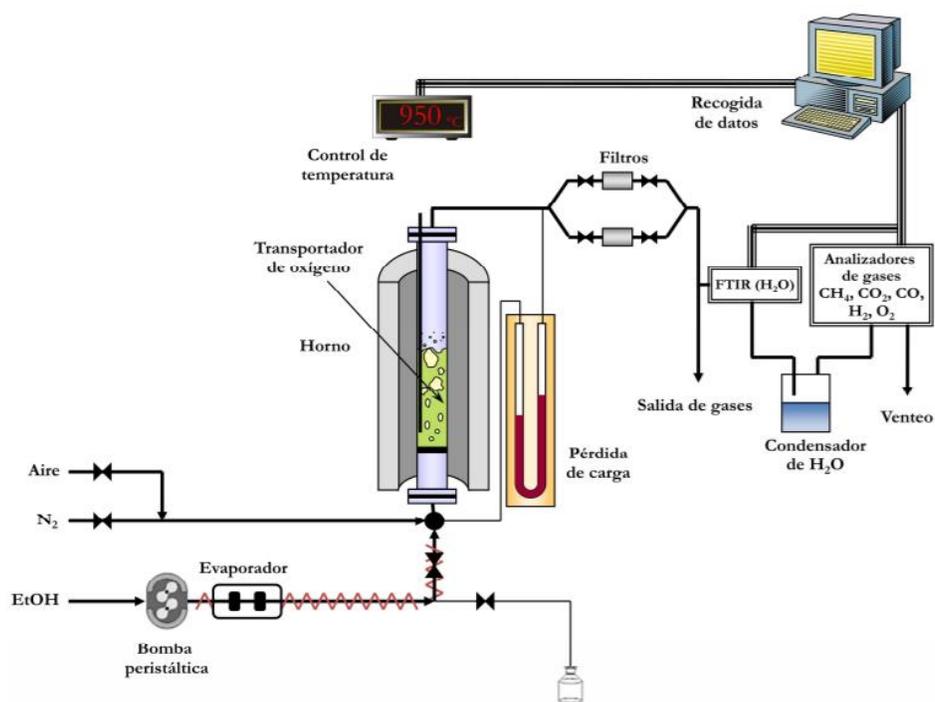


Figura 3.4. Esquema y fotografía de la instalación de lecho fluidizado discontinuo

3.4.2 Descripción de la instalación para combustibles líquidos

La alimentación de combustibles líquidos pesados con un alto índice de viscosidad representa una de las mayores dificultades cuando se trabaja con combustibles líquidos en instalaciones pequeñas. Por esta razón, durante el desarrollo de la presente tesis doctoral se diseñó, construyó y operó un reactor de lecho fluidizado discontinuo para el uso específico de combustibles líquidos, especialmente líquidos pesados viscosos. El diseño de esta instalación se basó en el diseño realizado para el reactor de reducción de la planta en continuo de 1 kW_t, la cual se describirá posteriormente, y tenía como objetivo principal probar distintos sistemas de alimentación de líquidos viscosos para conseguir y asegurar una alimentación de combustible estable y continua. Posteriormente, el sistema de alimentación optimizado se colocaría en la planta en continuo de 1 kW_t.

Tras establecer y optimizar el método de inyección en el reactor discontinuo, se llevaron a cabo una serie de experimentos multi-ciclo que permitieron, por un lado, el análisis de los gases y compuestos volátiles y semi-volátiles generados durante la descomposición térmica del combustible usando una atmósfera de N₂ y, por otro lado, el análisis del comportamiento del transportador de oxígeno con combustibles líquidos en unas condiciones similares a las de un proceso CLC en continuo.

En la Figura 3.5 se muestra un esquema y una fotografía de la instalación de lecho fluidizado discontinuo para combustibles líquidos que se utilizó para estudiar la inyección de los combustibles líquidos y el comportamiento de los distintos transportadores de oxígeno con estos combustibles. En la Figura 3.6 se muestra un esquema más detalle del sistema de inyección.

Dicha instalación constaba de un sistema de alimentación e inyección del combustible líquido, un sistema de alimentación de gases, un reactor de lecho fluidizado, un horno eléctrico y un sistema de análisis de gases. El reactor de lecho fluidizado tenía una parte con forma cónica para evitar la elutriación. Hay que tener en cuenta que cuando se trabaja con combustibles líquidos las partículas de transportador pueden ser elutriadas debido al aumento de la velocidad del gas que se produce por el caudal de gas generado por la combustión del combustible líquido. El diseño cónico del reactor permitía compensar el aumento de la velocidad del gas como consecuencia del gas generado en la combustión del combustible líquido. El reactor tenía una altura total de 0.65 m, estaba situado en el interior de un horno eléctrico y constaba de tres partes. La inferior de 0.25 m de altura y 2.6 cm de diámetro interior, que llegaba hasta la placa distribuidora, y se utilizaba para el precalentamiento de los gases de fluidización que se alimentaban al reactor. La parte central, con forma tronco-cónica que alojaba los sólidos del lecho, tenía una altura de 0.15 m y un diámetro interno de 2.6 cm en la parte inferior y de 8.5 cm en la parte superior. La parte superior con una altura de 0.25 m y un diámetro interno de 8.5 cm actuaba como *freeboard*.

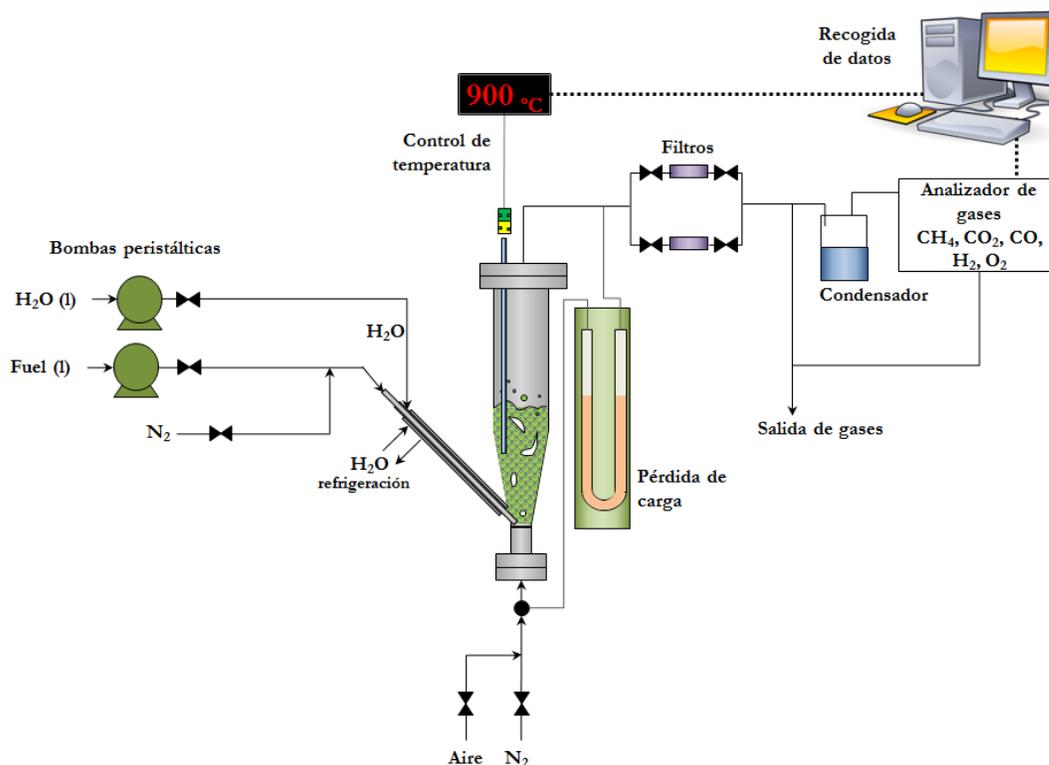


Figura 3.5. Esquema y fotografía de la instalación de lecho fluidizado discontinuo para combustibles líquidos.

La temperatura del lecho se medía con un termopar de tipo K y la pérdida de carga con un manómetro de agua. La medida de la pérdida de carga en el lecho permitía conocer el estado de fluidización del mismo.

El sistema de análisis de gases permitía conocer de forma continua la composición del gas a la salida del reactor. El sistema de análisis utilizado es el mismo al descrito para el reactor de lecho fluidizado discontinuo para gases. El sistema de alimentación de gases estaba formado por distintos medidores-controladores de flujo másico. El combustible líquido se alimentaba mediante una bomba peristáltica que proporcionaba un caudal estable del combustible y para su inyección en el lecho fluidizado se probaron varios diseños. A continuación se describen los distintos sistemas probados y el que dio los mejores resultados con el fuel-oil que era el combustible más pesado y viscoso.

Inicialmente se probó la alimentación del combustible líquido a través de una tubería de acero inoxidable, de 1/8" de diámetro exterior, conectada a la bomba peristáltica y soldada a la pared

Capítulo 3

del reactor justo encima de la placa distribuidora. Dicho sistema rápidamente se descartó ya que los sólidos del lecho se introducían en la tubería y obstruían la salida del combustible.

Para evitar el problema de taponamiento de la tubería, el segundo sistema de alimentación utilizado consistió en la utilización de dos tubos concéntricos de 1/4" y 1/8" de pulgada. Por el interior del tubo de 1/8" se introducía el combustible líquido junto con un gas de arrastre que mejoraba el paso del combustible y por la zona anular un gas que impedía que los sólidos del lecho se introdujeran en los tubos. Este sistema dio buenos resultados de alimentación con los combustibles líquidos más ligeros (etanol, diésel y aceites) pero en el caso de la alimentación del fuel oil, más pesado y viscoso, se observó que éste sufría una descomposición térmica en la tubería de alimentación como consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas en la zona más cercana al reactor. Como consecuencia de esta descomposición térmica se iba formando y depositando carbono en la tubería de alimentación hasta llegar a taponarse.

Finalmente se diseñó el sistema de alimentación que se muestra en la Figura 3.6. El principio de funcionamiento de este sistema de alimentación e inyección de combustibles líquidos se basa en la introducción del combustible en fase líquida junto con una corriente de N_2 , que actúa como gas portador, en la parte superior de la placa distribuidora.

El sistema de inyección consta de 3 tubos concéntricos situados a 45° del reactor, por los que se alimenta una corriente de agua en fase líquida, una corriente de N_2 y la mezcla compuesta por combustible y N_2 . El sistema de inyección se colocó a 45° del reactor para evitar el taponamiento del tubo de inyección por partículas de transportador de oxígeno existente en el lecho fluidizado.

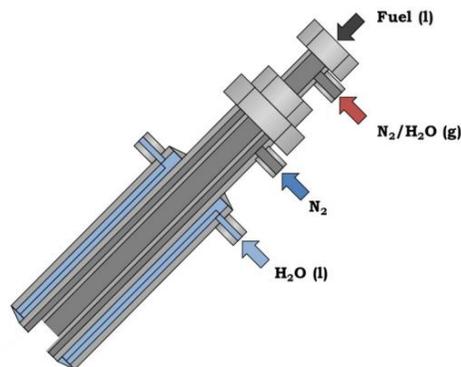


Figura 3.6. Esquema del sistema de inyección para combustibles líquidos

El combustible líquido se alimentaba junto con una corriente de N_2 a través de un tubo de 1/8" hasta la base del lecho. Dicho tubo se encuentra en el interior de un tubo de 1/4" por el cual se alimentó N_2 al reactor. Ambos tubos están rodeados por una camisa de agua líquida de refrigeración que evita que la temperatura aumente de manera descontrolada en las zonas más calientes y cercanas al reactor evitando así la pirólisis del combustible y la formación de carbono en el tubo de inyección.

Durante los experimentos realizados en este reactor se observó que una velocidad de inyección del combustible baja promovía la formación de carbono en los tubos del sistema de inyección, por lo que el caudal de N_2 se adaptaba a cada condición experimental para mantener una velocidad de la corriente de alimentación suficientemente alta, evitando así la deposición de carbono en el extremo del sistema de inyección de combustible.

La corriente de N_2 que circula por el tubo exterior previene que las partículas de transportador de oxígeno accedan al sistema de inyección y lo obstruyan. Durante el apagado y enfriamiento de la instalación, la bomba de alimentación del combustible se apagaba y una corriente de aire fluía a través del sistema de inyección para evitar un posible ensuciamiento o deposición de carbono en los tubos de inyección durante el apagado del sistema.

Con este sistema de inyección se llevaron a cabo un total de 100 h de operación, en las cuales se estudió la descomposición térmica de distintos combustibles y se estudió el comportamiento del transportador de oxígeno con distintos combustibles.

3.4.3 Tratamiento de datos

El registro continuo de las concentraciones de los gases a la salida del reactor permite el cálculo de la conversión del transportador de oxígeno en función del tiempo, tanto durante la reacción de reducción como de oxidación, mediante un balance de materia con las siguientes ecuaciones:

Reducción:

$$X_{S,red} = \int_{t_0}^{t_{red}} \frac{Q_s}{n_o P_{total}} \left(2P_{CO_2,s} + P_{CO,s} + P_{H_2O,s} - \frac{Q_e}{Q_s} P_{H_2O,e} - \frac{Q_e}{Q_s} P_{C_2H_5OH,e} \right) dt \quad (E. 3.3)$$

$$Q_s = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{P_{N_2,s}} \right) = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{1 - P_{CH_4,s} - P_{CO_2,s} - P_{CO,s} - P_{H_2,s} - P_{H_2O,s}} \right) \quad (E. 3.4)$$

Oxidación:

$$X_{S,oxid} = \int_{t_0}^{t_{oxid}} \frac{2 Q_s}{n_o P_{total}} \left(\frac{Q_e}{Q_s} P_{O_2,e} - P_{O_2,s} - \frac{1}{2} P_{CO,s} - P_{CO_2,s} \right) dt \quad (E. 3.5)$$

Capítulo 3

$$Q_s = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{P_{N_2,s}} \right) = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{1 - P_{CO_2,s} - P_{CO,s} - P_{O_2,s}} \right) \quad (E. 3.6)$$

donde término X_s es la conversión del transportador de oxígeno, t es el tiempo de reacción, t_{red} y t_{oxid} los tiempos totales de reducción y oxidación respectivamente, 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 transportador de oxígeno en su estado completamente oxidado, P_{total} es la presión total, $P_{i,e}$ y $P_{i,s}$ son las presiones parciales del gas i a la entrada y salida del reactor respectivamente y $P_{O_2-Fuel,e}$ es la presión parcial de oxígeno generada por el oxígeno contenido en el combustible.

Además, con la Ecuación 3.7 se ha evaluado la formación de carbono sólido durante el periodo de reducción procedente de la descomposición de los combustibles carbonosos (R. 3.3 y R. 3.4). El cálculo se ha hecho a partir de las concentraciones de CO_2 y CO medidas durante el periodo de oxidación, ya que el carbono formado durante la reacción de reducción se deposita en la superficie del transportador de oxígeno y se quema posteriormente durante el periodo de oxidación.



$$C = \frac{\int_{t_o}^{t_{oxid}} \frac{Q_s}{P_{total}} (P_{CO_2,s} + P_{CO,s}) dt}{\int_{t_o}^{t_{red}} Q_{fuel} \left(\frac{X_{c,fuel}}{12} \right) dt} * 100 \quad (E. 3.7)$$

En la Ecuación 3.7, P_i es la presión parcial del compuesto i en la corriente de salida del reactor, Q_s es el caudal de los gases a la salida del reactor, Q_{Fuel} es el caudal de combustible que se alimenta durante el periodo de reducción, $X_{c,Fuel}$ es la fracción en peso de carbono del combustible y el resto de variables son las mismas que en las ecuaciones anteriores.

3.5. Planta piloto de combustión de líquidos en continuo de ICB-CSIC, 1 kW_t

En las instalaciones descritas anteriormente, termobalanza y lechos fluidizados discontinuos, se ha realizado una caracterización de los transportadores sólidos de oxígeno para conocer su comportamiento con respecto a la combustión de combustibles líquidos. Sin embargo, en estas instalaciones las condiciones de operación difieren de las que se darán en una planta CLC a escala industrial. Así por ejemplo, el régimen de fluidización puede ser diferente, existe una distribución de tiempos de residencia que afecta a la reactividad de las partículas y la circulación del sólido entre los reactores puede producir mayor atrición.

Ante estas diferencias en las condiciones de operación es importante comprobar la idoneidad o validez de los transportadores sólidos de oxígeno en un sistema cuyo funcionamiento sea más parecido a una planta a escala industrial, antes de probarlo en una de éstas.

Los experimentos llevados a cabo en una planta piloto en continuo permiten evaluar el comportamiento de los transportadores de oxígeno en unas condiciones similares a las que existen en una planta de tamaño industrial CLC pero de un modo mucho más flexible ya que en una planta piloto se pueden evaluar de manera relativamente sencilla los principales parámetros de operación como temperatura, potencia, caudal de gases alimentados, velocidad de circulación de sólidos, etc.

En esta sección y en la sección 3.6 se describen las instalaciones experimentales que trabajan en continuo, usadas en esta tesis doctoral para analizar el comportamiento de los transportadores sólidos de oxígeno. Además, la experimentación realizada en las plantas piloto servirá para analizar la viabilidad de este sistema de combustión con transportadores sólidos de oxígeno con captura inherente de CO₂ trabajando con combustibles líquidos.

3.5.1. Descripción de la instalación

En la Figura 3.7 se muestra una imagen y un esquema de la planta piloto CLC de 1 kW_t utilizada para analizar el comportamiento de los transportadores de oxígeno en condiciones de operación en continuo. La planta fue diseñada y construida en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) para operar con combustibles líquidos y su diseño se basó en la experiencia previa adquirida durante el diseño, construcción y operación de plantas piloto CLC en continuo con combustibles gaseosos.

La instalación está compuesta principalmente por dos reactores de lecho fluidizado, el reactor de reducción (1) y el reactor de oxidación (3), interconectados por un reactor de cierre o loop-seal (2) que evita la mezcla entre aire y combustible, un riser (4) que transporta los sólidos desde el reactor de oxidación hasta el reactor de reducción, un ciclón (5), una válvula de sólidos para controlar la velocidad de circulación de las partículas en el sistema (7) y otra válvula de sólidos para medir el caudal de circulación de sólidos (6). Filtros (8) por donde pasa la corriente de gas, compuesta por N₂ y el O₂ sin reaccionar, antes de ser enviados a la atmósfera.

El reactor de reducción (1) consiste en un lecho fluidizado burbujeante de 0.15 m de altura de lecho y forma tronco-cónica con un diámetro interno de 0.026 m en la parte inferior y 0.085 m en la parte superior. El diseño tronco-cónico del reactor permite reducir la velocidad de los gases hasta en 10 veces en condiciones normales de operación trabajando con un amplio rango de combustibles, desde etanol hasta combustibles más pesados como el fuel oil y se diseñó para evitar que los sólidos fueran elutriados por el aumento de velocidad en el reactor de reducción cuando se lleva a cabo la reacción de combustión de combustible líquidos, lo cual producen un aumento importante del caudal de gases en el reactor.

En el reactor de reducción, se lleva a cabo la reacción de combustión entre el transportador de oxígeno y el combustible obteniendo como productos CO₂ y H₂O. A continuación, las partículas de

Capítulo 3

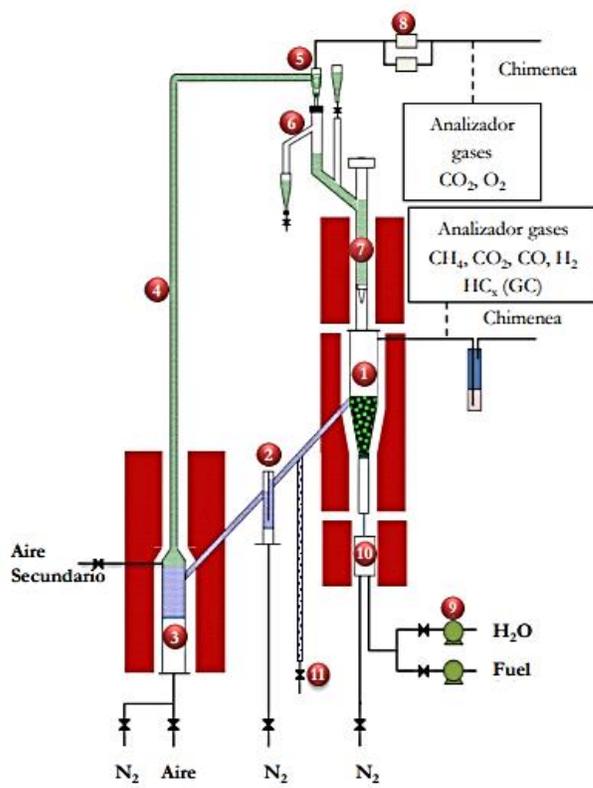
transportador de oxígeno reducidas atraviesan el reactor de cierre (2) y alcanzan el reactor de oxidación.

El reactor de oxidación (3) es un lecho fluidizado burbujeante de forma cilíndrica con un diámetro interno de 0.052 m y una altura de lecho de 0.15 m. Esta altura de lecho es suficiente para que los tiempos de residencia sean lo suficientemente grandes para que el transportador de oxígeno pueda ser oxidado con aire desde su forma totalmente reducida. El reactor de oxidación además dispone de una entrada de aire secundario en la parte superior del lecho para favorecer el arrastre de las partículas hasta el *riser* (4), el cual tiene un diámetro interno de 0.026 m. El N_2 y O_2 sin reaccionar que abandonan el reactor de oxidación y riser pasan a través de un ciclón (5) de alta eficacia y un filtro (8) antes de abandonar el sistema. Las partículas de transportador de oxígeno que son recuperadas por el ciclón son enviadas a un depósito (7) situado sobre el reactor de reducción el cual actúa como reactor de cierre para evitar la mezcla entre aire y combustible. Las partículas de transportador caen por el efecto de la gravedad desde el reactor de cierre hasta el reactor de reducción atravesando una válvula de sólidos. Esta válvula de control de sólidos permite ajustar el caudal de sólidos en circulación en el sistema en cualquier momento de la operación. Además, entre el ciclón y el depósito de sólidos hay instalada otra válvula de sólidos (6) que permite medir el caudal de sólidos en circulación.

El diseño de la planta piloto permite extraer muestras de transportador de oxígeno durante la operación en dos puntos diferentes. Se pueden extraer muestras de transportador de oxígeno completamente oxidadas a la salida del reactor de oxidación (6) y se pueden extraer muestras de transportador de oxígeno reducido a la salida del reactor de reducción (11) antes de entrar las partículas al reactor de cierre. Además, las partículas de finos producidas debido a fenómenos de fragmentación y atrición se recuperan en los filtros (8) que se encuentran a la salida de los reactores de reducción y oxidación.

Los caudales de alimentación de gases a los reactores (aire, N_2 y combustibles gaseosos) se controlan mediante medidores-controladores de flujo másico. La medida de presión se realiza mediante medidores de presión diferencial colocados en varios puntos de la instalación y permiten conocer la pérdida de carga en cada lecho. Además, permiten detectar problemas de operación durante la experimentación. La temperatura en cada uno de los reactores y en diferentes puntos de la planta piloto se mide con termopares tipo K.

La alimentación del combustible líquido se lleva a cabo gracias a una bomba peristáltica (9) colocada en la entrada del reactor de reducción. La planta piloto también permite la alimentación de agua junto con el combustible al reactor de reducción mediante una bomba peristáltica adicional. Tras la bomba, el combustible pasa por un horno (10) donde es completamente evaporado antes de alcanzar el reactor de reducción. De este modo, el combustible líquido se alimenta en forma gaseosa al reactor.



Elemento	Número
Reactor de reducción	1
Reactor de cierre	2
Reactor de oxidación	3
Riser	4
Ciclón	5
Válvula medida caudal circulación sólidos	6
Válvula medida velocidad circulación partículas	7
Filtros	8
Bomba peristáltica	9
Horno	10
Recogida muestras de transportador de oxígeno reducido	11



Figura 3.7. Esquema y fotografía de la planta piloto CLC de 1 kW_t para combustibles líquidos.

Capítulo 3

La composición de las corrientes de gases de salida de ambos reactores se mide en continuo en distintos analizadores de gases. Tras condensar el agua, las concentraciones de CO_2 , CO y CH_4 a la salida del reactor de reducción se miden de manera continua en un analizador infrarrojo no dispersivo (Siemens/Ultramat 23) mientras que la concentración de H_2 se mide en un analizador de conductividad térmica (Maihak S710). Por otro lado, las concentraciones de CO y CO_2 a la salida del reactor de oxidación se miden en un analizador infrarrojo no dispersivo (Siemens/Ultramat 22P) mientras que la concentración de O_2 se mide por medio de un analizador paramagnético (Siemens/Oxymat 5E).

Con el objetivo de medir hidrocarburos en la corriente de salida del reactor de reducción se instaló un cromatógrafo de gases (Clarus 580 Arnel 4016 PPc and Haye Sep columns). Para ello, una parte de la corriente de salida del reactor de reducción se hacía pasar por una trampa fría para condensar el combustible líquido que no había reaccionado y después la corriente gaseosa se analizaba en el cromatógrafo, el cual era capaz de identificar individualmente hidrocarburos de hasta 5 átomos de carbono.

Para llevar a cabo un test típico en la planta piloto CLC de 1 kW_t se ha seguido la metodología experimental que se detalla a continuación. Una vez que se ha cargado el material en la instalación y se han cerrado los reactores, comienza la etapa de calentamiento en la que se fijan unos caudales de $150 \text{ L}_N/\text{h}$ en el reactor de reducción, de $80 \text{ L}_N/\text{h}$ de N_2 en la zona de cierre del *loop seal* y de 700 y $400 \text{ L}_N/\text{h}$ como caudales de aire primario y secundario en el reactor de oxidación.

En esta primera fase de calentamiento la temperatura de los hornos en los reactores de oxidación y reducción se fija en $900 - 950^\circ\text{C}$ para un experimento típico. Durante los primeros minutos del calentamiento la temperatura del *riser* aumenta muy lentamente debido a que la temperatura no es suficientemente alta durante los primeros momentos como para conseguir un flujo arrastrado en el *riser*. Cuando la temperatura aumenta, el sólido consigue circular desde el reactor de oxidación hasta el reactor de reducción atravesando en su recorrido el *riser* y el ciclón. Como consecuencia de este flujo arrastrado, en el *riser* comienza a aumentar la temperatura hasta que alcanza un perfil similar al que se origina en el reactor de oxidación. Una vez que las temperaturas alcanzan un valor aproximadamente constante y la circulación de sólidos es estable, comienza la alimentación del combustible.

Tras fijar las condiciones de temperatura y de caudales de entrada a la planta piloto deseadas para cada experimento, se alimenta combustible al reactor de reducción durante al menos 45 minutos para cada condición experimental. Una vez completados 45 minutos de operación estable en cada condición de operación, el dato de concentración de cada gas se toma el valor medio de las concentraciones de salida durante esos minutos.

En la Figura 3.8 se muestran los perfiles de temperatura y concentración de gas a la salida de los reactores de reducción y oxidación que se obtienen para un test típico durante la primera etapa de calentamiento y una vez alcanzado el estado estacionario.

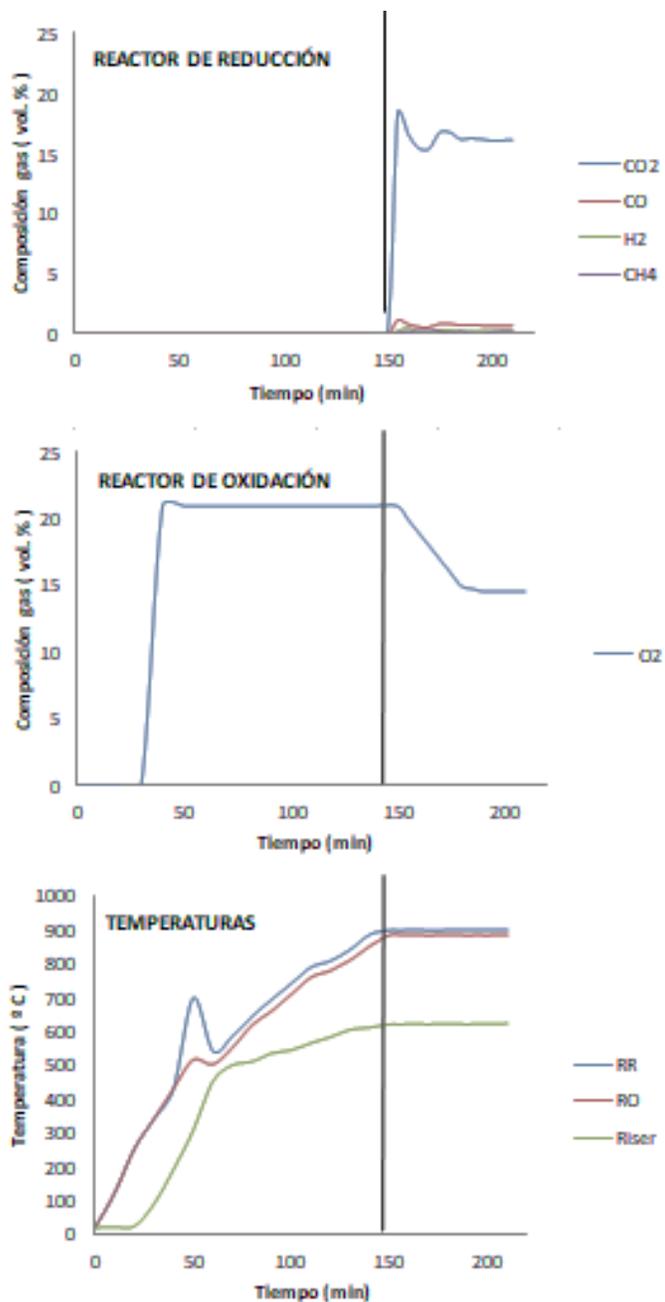


Figura 3.8. Perfil de concentración y temperatura de gas a la salida de los reactores de reducción y oxidación durante un test típico.

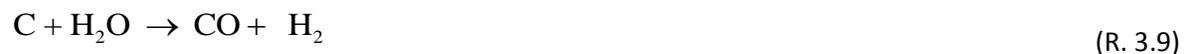
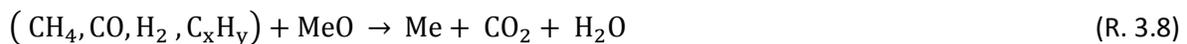
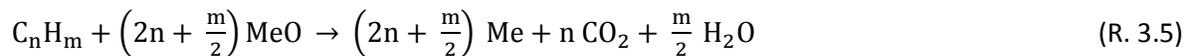
Capítulo 3

3.5.2. Tratamiento de datos

Para analizar correctamente los resultados obtenidos en las plantas piloto es importante conocer las reacciones que pueden tener lugar en los reactores de reducción y oxidación con los distintos combustibles. Los mecanismos de reacción de combustión que siguen los hidrocarburos son complejos y el conocimiento que se tiene sobre ellos es escaso [Chakir y cols., 1992]. Además, las reacciones que pueden tener lugar bajo condiciones CLC pueden diferir considerablemente respecto a las reacciones de combustión tradicional. Fuentes y cols. [2007] investigaron la descomposición térmica de distintos aceites lubricantes en un reactor de laboratorio tipo discontinuo y observaron que los compuestos volátiles presentes en la corriente de salida eran principalmente CH_4 , CO , C_2H_4 y C_3H_6 . Por tanto, consideraron que el mecanismo de reacción de este tipo de aceites ocurría mediante la descomposición térmica del combustible en una mezcla de CH_4 , CO , C_2H_4 y C_3H_6 y su posterior combustión.

Teniendo en cuenta estos resultados, a continuación se presentan las reacciones que pueden tener lugar en los reactores de reducción y oxidación:

Reactor de reducción



Reactor de oxidación



El combustible, C_nH_m , en fase gaseosa puede reaccionar directamente con el transportador de oxígeno para formar CO_2 y H_2O de acuerdo con la Reacción 3.5. Pero si el contacto entre el combustible y el transportador de oxígeno no es suficientemente bueno, pueden existir zonas reductoras en el reactor de reducción que favorecen la oxidación parcial del combustible según la Reacción 3.6. En el caso de que el combustible se descomponga térmicamente según la Reacción 3.7, los productos generados pueden reaccionar con el transportador de oxígeno según la Reacción 3.8 para finalizar la combustión. La formación de carbono sólido supone un grave problema en el reactor, pero si ésta ocurre, el carbono puede gasificarse con la mezcla de vapor y CO_2 procedente de la combustión, según las Reacciones 3.9 y 3.10. Además, también hay que considerar el equilibrio en fase gas *Water Gas Shift*, Reacción 3.11.

La regeneración del transportador de oxígeno tiene lugar en el reactor de oxidación según la Reacción 3.12. Si existe formación de carbono sólido en el reactor de reducción y además éste consigue alcanzar el reactor de oxidación, allí será quemado con el oxígeno procedente del aire, según la reacción 3.13, disminuyendo la eficacia de captura de CO_2 en el sistema.

Los parámetros básicos de diseño de un proceso CLC son la velocidad de circulación de sólidos entre los reactores de reducción y oxidación y el inventario de sólidos del que se dispone entre ambos reactores. La velocidad de circulación de sólidos debe ser lo suficientemente alta para transferir el oxígeno necesario para llevar a cabo la reacción de combustión. Por otro lado, la cantidad de transportador de oxígeno presente en ambos reactores ha de ser la mínima posible para tratar de reducir los costes derivados de su preparación. Tanto la velocidad de circulación de sólidos como el inventario de sólidos son parámetros que dependen de la variación de conversión de reducción del transportador de oxígeno y del parámetro ϕ que representa la relación óxido metálico/combustible.

En esta tesis, para evaluar el comportamiento de los transportadores de oxígeno con los distintos combustibles se han tomado como principales parámetros de referencia la eficacia de combustión y la eficacia de captura de CO_2 , ambos en función del parámetro ϕ .

La eficacia de combustión, η_c , se define como la relación entre el oxígeno consumido por los gases a la salida del reactor de reducción y el oxígeno necesario para convertir completamente el combustible en CO_2 y H_2O según la reacción R.3.5. Cuando la eficacia de combustión alcanza el valor 1, se asume que se consigue combustión completa del combustible. Para su cálculo, suponiendo que la concentración de hidrocarburos parcialmente oxidados, $C_xH_yO_z$, a la salida del reactor de reducción es prácticamente cero, se ha utilizado la ecuación E. 3.8.

$$\eta_c = \frac{(2x_{CO_2} + x_{CO} + x_{H_2O})F_{out}}{(2n + m/2)x_{C_nH_m} F_{in}} \quad (E. 3.8)$$

Capítulo 3

donde F_{in} y F_{out} son los caudales molares de entrada y salida en el reactor de reducción y x_i es la fracción molar de cada gas i . El flujo molar de la corriente de gases de salida del reactor de reducción, F_{out} , se calcula realizando un balance de masa de N_2 a partir del conocimiento de las concentraciones de este gas en los flujos de entrada y salida del reactor.

La eficacia de captura de CO_2 , η_{CC} , se define como la fracción de carbono convertido a CO_2 , CO o CH_4 en el reactor de reducción frente al total de carbono convertido a CO_2 , CO o CH_4 en el proceso global.

$$\eta_{CC} = \frac{(X_{CO_2} + X_{CO} + X_{CH_4})F_{out,RR}}{(X_{CO_2} + X_{CO} + X_{CH_4})F_{out,RR} + (X_{CO_2})F_{out,RO}} \quad (E. 3.9)$$

donde $F_{out,RR}$ y $F_{out,RO}$ son los caudales molares de salida en los reactores de reducción y oxidación y x_i es la fracción molar de cada gas i . El flujo molar de las corrientes de gases de salida de ambos reactores se calcula realizando un balance de masa de N_2 a partir del conocimiento de las concentraciones de este gas en los flujos de entrada y salida de los reactores de reducción y oxidación.

El parámetro ϕ que representa la relación óxido metálico/combustible, se ha calculado con la ecuación E.3.10, donde F_{MeO} es el flujo molar de óxido metálico, F_{fuel} es el flujo molar de combustible alimentado a la entrada del reactor de reducción y b es el coeficiente estequiométrico de la reacción de oxidación completa del combustible con el transportador de oxígeno considerado. Cuando este parámetro ϕ toma el valor 1, corresponde con la cantidad estequiométrica de óxido metálico necesario para obtener una conversión completa del combustible a CO_2 y H_2O .

$$\phi = \frac{F_{MeO}}{b F_{fuel}} \quad (E. 3.10)$$

El efecto del parámetro ϕ sobre la eficacia de combustión y eficacia de captura de CO_2 puede analizarse de dos modos diferentes. Puede optarse por variar el flujo de combustible alimentado y mantener constante la velocidad de circulación de sólidos o bien se puede variar la velocidad de circulación de sólidos regulando la válvula de paso de los sólidos y mantener constante las demás condiciones experimentales. Ambos métodos son válidos pero tienen distintas implicaciones ya que afectan de manera diferente al funcionamiento del sistema CLC. Si varía el flujo de combustible alimentado manteniendo constantes las demás condiciones experimentales, el inventario específico en el reactor de reducción varía. En cambio si se varía la velocidad de circulación de sólidos, varía el tiempo de residencia pero la potencia generada por el sistema permanece constante. Los experimentos mostrados en la presente tesis se han realizado utilizando este último método, es decir, se ha mantenido constante el flujo de combustible alimentado y se ha variado la velocidad de circulación de sólidos.

3.6. Planta piloto de combustión de líquidos en continuo de CUT, 300 W_t

Durante mi estancia en la Universidad de Chalmers (Suecia) tuve la oportunidad de trabajar con un reactor CLC de 300 W_t de potencia con circulación continua de sólidos. En esta instalación se estudió el comportamiento de dos transportadores de oxígeno, uno de origen mineral y otro sintético, trabajando con combustibles líquidos y gaseosos: queroseno, metano y gas de síntesis.

3.6.1. Descripción de la instalación

En la Figura 3.9 se muestra un esquema del sistema CLC de lecho fluidizado en continuo utilizado en la experimentación. La instalación constaba de un reactor de reducción de sección transversal cuadrada de 25x25 mm y un reactor de oxidación de sección transversal rectangular de 25x42 mm en la parte inferior y 25x25 mm en la parte superior.

Los flujos de entrada de combustible y aire a los reactores de reducción y oxidación eran alimentados de manera independiente a través de dos cámaras de aire situadas en la parte inferior de los reactores y nunca se mezclaban. El reactor de oxidación era un lecho fluidizado circulante donde los sólidos eran oxidados con una corriente de aire y transportados hasta la parte superior del reactor donde la corriente exhausta de aire y las partículas eran separadas mediante un separador gravitacional. De esta manera, las partículas alcanzaban el reactor de reducción. Este reactor era un lecho fluidizado burbujeante donde las partículas eran reducidas por reacción con el combustible y de nuevo transportadas a través de un orificio hasta el reactor de oxidación para comenzar un nuevo ciclo de reducción-oxidación. La instalación tenía incorporadas varias tomas de presión y temperatura que permitían en todo momento conocer el comportamiento del sistema y especialmente el comportamiento de la fluidización.

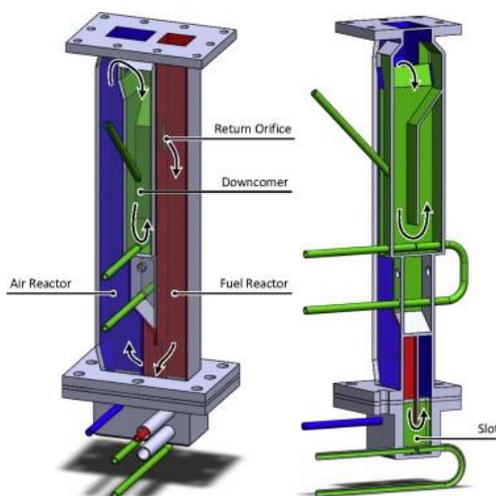


Figura 3.9. Esquema del reactor CLC de 300 W_t de CUT.

Capítulo 3

Este reactor de lecho fluidizado continuo fue inicialmente diseñado para trabajar con combustibles gaseosos, por lo que fue necesario diseñar y construir un sistema de inyección y alimentación de combustibles líquidos, el cual se muestra en la Figura 3.10. En este sistema el combustible líquido era alimentado junto con vapor recalentado. El vapor recalentado se obtenía mediante un generador de vapor. El caudal de combustible líquido se alimentaba con una bomba de diafragma, era evaporado y continuamente inyectado al reactor a través de un tubo capilar situado de manera concéntrica en la tubería que alimentaba el vapor recalentado. Una banda calefactora rodeaba las tuberías de alimentación del vapor y combustible para mantenerlas a las temperaturas adecuadas para evitar condensaciones.

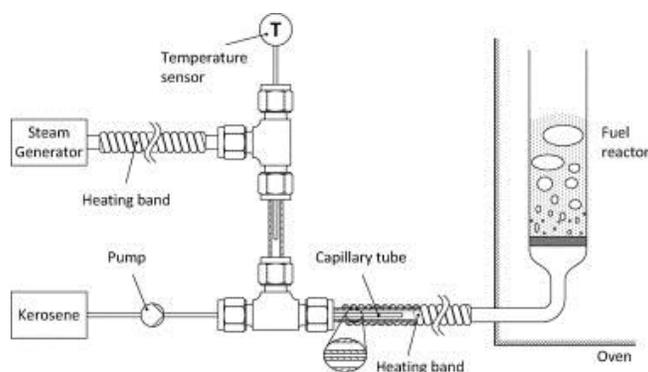


Figura 3.10. Sistema de inyección para combustibles líquidos.

Durante los experimentos se midieron de forma continua los datos de presión, temperatura, caudales de entrada y concentraciones gaseosas a la salida de ambos reactores. Con el objetivo de conocer la distribución de producto a la salida de la instalación, se desviaba un pequeño caudal desde los reactores de reducción y de oxidación, $\approx 1 \text{ L}_n/\text{min}$, y tras ser filtradas y enfriadas hasta aproximadamente 4°C eran enviadas hasta los analizadores de gases. Las concentraciones de O_2 fueron determinadas de manera continua y para ambos reactores gracias a un analizador paramagnético mientras que las concentraciones de CO , CO_2 y CH_4 fueron analizadas en un analizador de concentración de gases por radiación infrarroja. Además una fracción de la corriente de salida del reactor de reducción era analizada en un micro cromatógrafo de gases, GC, equipado con dos columnas paralelas y un detector de conductividad térmica (Molsive MS5Á, $10\text{m} \times 0.32 \text{ mm}$ y PoraPLOT Q, $10 \text{ m} \times 0.15 \text{ mm}$). Gracias al cromatógrafo de gases se determinaron las concentraciones de H_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_n y C_3H_n . Otro pequeño caudal de la corriente de salida se desvió y calentó hasta 155°C para ser analizada de manera continua en un detector de Ionización de Llama (FID) para medir el contenido total de carbono en los compuestos orgánicos presentes en la corriente de salida del reactor de reducción, $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

3.6.2. Tratamiento de datos

La concentración de los gases de salida de los reactores de reducción y oxidación se midió y recogió continuamente para calcular la conversión del combustible a CO₂. El análisis de los datos se basó en el estudio de la evolución de los compuestos carbonosos durante el proceso CLC. Las ecuaciones 3.11-3.15 se aplicaron para cuantificar la cantidad de compuestos carbonosos en la corriente de salida del reactor.

$$C_{CO_2,RO} = \frac{\dot{n}_{CO_2,RO}}{\dot{n}_{C_{fuel},in}} \quad (E. 3.11)$$

$$C_{CO_2,RR} = \frac{\dot{n}_{CO_2,RR}}{\dot{n}_{C_{fuel},in}} \quad (E. 3.12)$$

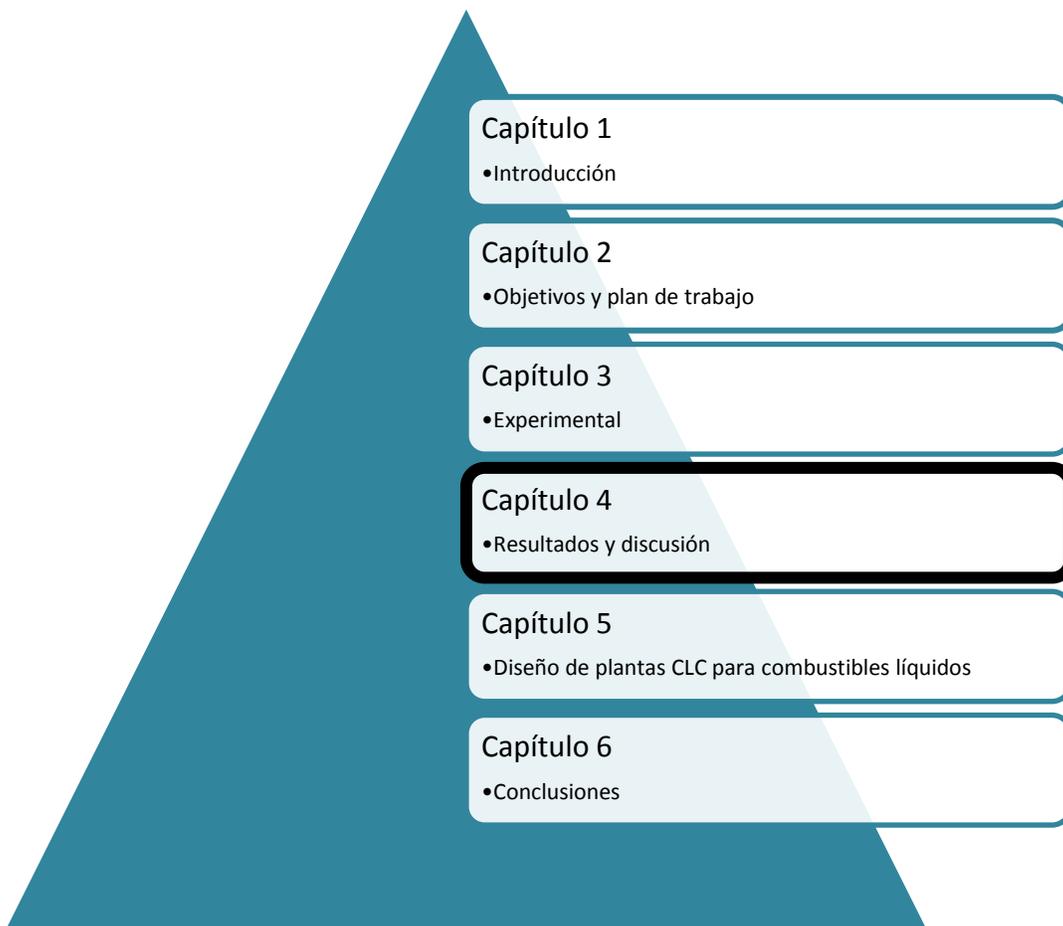
$$C_{CO,RR} = \frac{\dot{n}_{CO,RR}}{\dot{n}_{C_{fuel},in}} \quad (E. 3.13)$$

$$C_{CH_4,RR} = \frac{\dot{n}_{CH_4,RR}}{\dot{n}_{C_{fuel},in}} \quad (E. 3.14)$$

$$C_{>CH_4,RR} = \frac{\sum m \cdot \dot{n}_{C_m H_n,RR} - \dot{n}_{CH_4,RR}}{\dot{n}_{C_{fuel},in}} \quad (E. 3.15)$$

Donde $\dot{n}_{C_{fuel},in}$ es el flujo molar de combustible alimentado al reactor y $\dot{n}_{i,RO/RR}$ es el flujo molar de la especie *i* a la salida del reactor de oxidación o de reducción. El comportamiento del proceso CLC se evaluó mediante el parámetro, γ_{CO_2} , que representa la cantidad de combustible que ha sido oxidada en el reactor de reducción hasta CO₂ sin tener en cuenta la cantidad de carbono que se pudiera transportar hasta el reactor de oxidación. El parámetro γ_{CO_2} se define como la relación entre el flujo molar de CO₂ a la salida del reactor de reducción entre la suma de flujos molares de especies carbonosas a la salida del reactor de reducción, tal y como se muestra en la Ecuación 3.16. Cabe destacar que la cantidad de carbono quemado en el reactor de oxidación fue en la mayoría de casos despreciable.

$$\gamma_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2,RR}}{\dot{n}_{CO_2,RR} + \dot{n}_{CO,RR} + \sum (m \cdot \dot{n}_{C_m H_n,RR})} \quad (E. 3.16)$$



4. Resultados

Como se ha comentado en el Capítulo 2 de la presente memoria, el objetivo principal de esta tesis doctoral es el aprovechamiento energético sin emisiones de CO₂ de aceites usados y residuos procedentes del refino del petróleo mediante la tecnología CLC.

Dado que nuestro grupo de investigación, previamente al desarrollo de esta tesis, no había trabajado con combustibles líquidos y que en la literatura científica no existían apenas trabajos que hubieran operado con este tipo de combustibles bajo condiciones CLC, en primer lugar se seleccionó el etanol como compuesto de referencia por ser un combustible líquido de fácil manejo para la operación por su baja viscosidad, su bajo punto de ebullición y su contenido relativamente bajo en carbono. Con este combustible se realizaron pruebas de reactividad de los transportadores sólidos de oxígeno en termobalanza, se analizó su comportamiento en un reactor de lecho fluidizado discontinuo y finalmente se estudió su utilización en la instalación en una planta de 1 kW_t operando de forma continua. A partir de la experiencia adquirida con este combustible, se pasó a trabajar con combustibles líquidos más complejos, de mayor contenido en carbono y mayor viscosidad, como el diésel, los aceites lubricantes y el residuo pesado de petróleo.

Uno de los mayores retos que implica la operación con combustibles pesados es la alimentación del combustible a la instalación experimental de manera estable y continua. Por esa razón, se diseñó y construyó un nuevo sistema de inyección de combustibles líquidos que se basa en la introducción del combustible en fase líquida junto con una corriente de N₂, que actúa como gas portador, en la parte superior de la placa distribuidora.

4.1 Estudio termogravimétrico con etanol

El comportamiento del transportador de oxígeno es de vital importancia para el buen funcionamiento del proceso CLC. Los transportadores han de ser capaces de convertir completamente el combustible y ser altamente reactivos durante los ciclos de reducción y oxidación. En este estudio, se llevaron a cabo dos tipos de experimentos en una balanza termogravimétrica, TGA, con los transportadores Ni₁₈-αAl, Ni₂₁-γAl, Cu₁₄-γAl y Fe₂₀-γAl. En primer lugar se estudió el efecto de la concentración de etanol sobre la formación de carbono para fijar una concentración de etanol que no promueva la deposición de carbono durante los ensayos

Capítulo 4

en la balanza termogravimétrica. Después, se estudió la reactividad de cada transportador usando etanol como combustible.

El combustible líquido seleccionado para los primeros ensayos fue el etanol que, como se acaba de comentar, se utilizó como compuesto de referencia para este estudio por su bajo contenido en carbono, bajo punto de ebullición y fácil manejo para la operación. La alimentación de combustibles más pesados, como los aceites lubricantes o los residuos procedentes del refinado del petróleo, a una instalación de estas características resulta muy complicada ya que no es posible mantener un caudal de combustible estable, continuo y controlado. Además, debido a sus elevados puntos de ebullición es difícil evitar condensaciones del combustible, una vez evaporado, en diferentes puntos del sistema experimental que se encuentran a temperaturas inferiores al punto de ebullición del combustible.

Los experimentos se llevaron a cabo en la termobalanza a 900 °C con los transportadores basados en Ni y Fe (Ni18- α Al, Ni21- γ Al y Fe20- γ Al) y a 800 °C para el transportador basado en Cu (Cu14- γ Al). Estas temperaturas fueron elegidas por ser las mismas a las que posteriormente se trabajará en la planta en continuo de 1 kW_t.

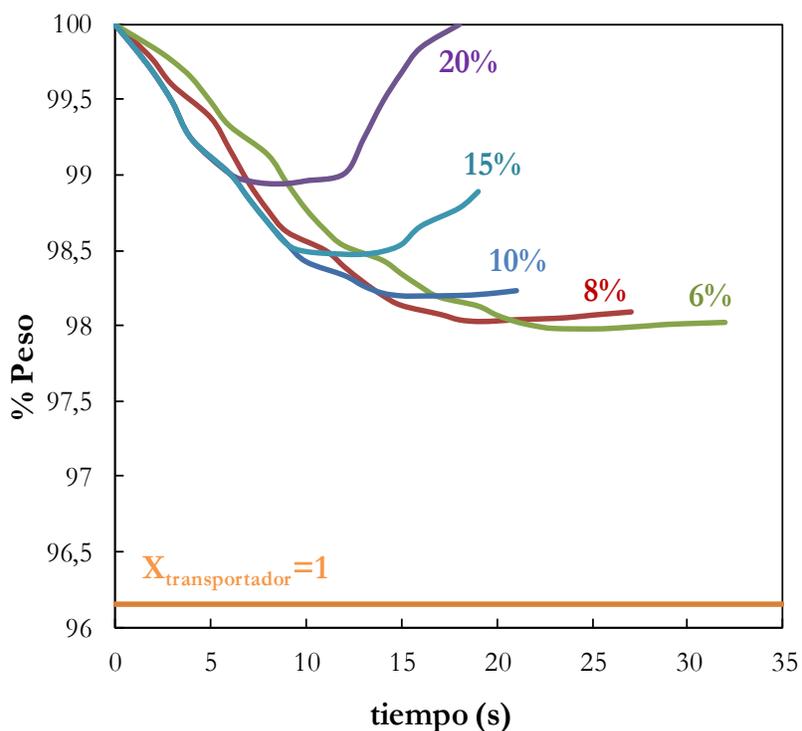


Figura 4.1. Efecto de la concentración de etanol en la alimentación a la termobalanza sobre la formación de carbono. T=900 °C, Ni18- α Al.

El etanol se alimentó a la termobalanza junto con una corriente de N_2 . Para ello, la corriente de N_2 pasaba a través de un depósito que contenía etanol a una temperatura determinada y constante. De este modo, el N_2 se saturaba con la cantidad de etanol correspondiente a la presión de vapor a la temperatura fijada.

Cada transportador de oxígeno se expuso a tres ciclos sucesivos de reducción-oxidación. Durante el periodo de reducción, la concentración en volumen de etanol en el gas reductor se varió entre el 6 y el 20% y N_2 hasta cerrar el balance. Como puede verse en la Figura 4.1, concentraciones de etanol mayores al 10 vol.% promovían la rápida formación de carbono durante la reacción de reducción, por lo que finalmente se seleccionó una concentración de etanol del 8% para analizar la reactividad de los transportadores de oxígeno. Durante el periodo de oxidación, se usó aire como gas reactivo.

La Figura 4.2 muestra las curvas de conversión de los transportadores frente al tiempo de reacción para los cuatro materiales estudiados usando etanol como combustible. Ni18- α Al, Cu14- γ Al y Fe20- γ Al mostraron las velocidades de reacción más altas dado que en menos de 30 segundos se alcanzaron conversiones del transportador cercanas a 1. Por el contrario, la reactividad observada con el transportador Ni21- γ Al fue mucho menor. Los experimentos llevados a cabo con Ni18- α Al y Cu14- γ Al se detuvieron un poco antes de alcanzar conversión completa del transportador para evitar la formación de carbono en el reactor al alcanzar la conversión completa. Los resultados obtenidos con el transportador, Fe20- γ Al, requieren un análisis más exhaustivo ya que los transportadores basados en Fe pueden alcanzar distintos estados de oxidación durante las reacciones de reducción ($Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - FeO - Fe$). Además cuando se usa alúmina como soporte, puede aparecer el compuesto $FeAl_2O_4$ como especie reducida. Este compuesto es equivalente al Fe(II) y es capaz de convertir completamente el combustible hasta CO_2 y H_2O [Abad y cols., 2007b]. En este estudio se consideró que las variaciones de peso estaban asociadas a la transformación $Fe_2O_3/FeAl_2O_4$. Tal y como se observa en la Figura 4.2, el transportador Fe20- γ Al mostró una velocidad de reacción alta durante los primeros 15 segundos y después reaccionó de manera más lenta hasta sobrepasar valores de conversión completa. El hecho de obtener valores de conversión por encima de 1 implica que el transportador se redujo más allá del estado Fe (II) hasta Fe. Este comportamiento se observó en trabajos previos trabajando con H_2 como combustible y sin adición de agua [Cabello y cols., 2014a]. De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio termogravimétrico puede concluirse que de los 4 materiales analizados, Ni18- α Al, Cu14- γ Al y Fe20- γ Al parecen adecuados para poder ser usados como transportadores de oxígeno en un proceso CLC con etanol, mientras que el transportador Ni21- γ Al posee baja reactividad pudiendo dificultar la conversión completa a CO_2 y H_2O .

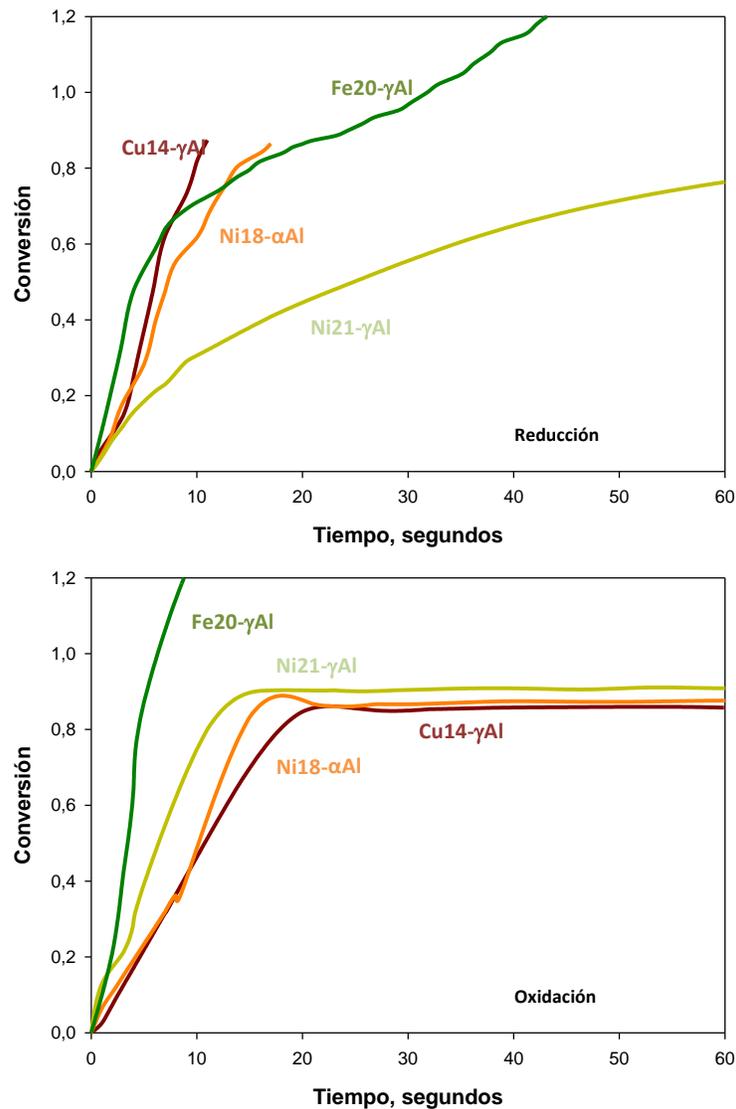


Figura 4.2. Comparación de las velocidades de reacción, reducción y oxidación, de los transportadores sólidos de oxígeno en termobalanza: Ni18- α Al, Ni21- γ Al, Cu14- γ Al y Fe20- γ Al. Reducción: 8 vol.% etanol. Oxidación: aire. T= 900 °C, excepto para el Cu14- γ Al (800 °C)

4.2 Comportamiento en reactor de lecho fluidizado discontinuo de los transportadores basados en Ni con etanol

Los experimentos multi-ciclo reducción-oxidación en un reactor de lecho fluidizado discontinuo se aproximan más que los experimentos realizados en termobalanza a las condiciones a las cuáles el transportador de oxígeno está sometido en un proceso CLC en continuo y permiten obtener

información sobre la evolución de la distribución de productos, la aglomeración y la tendencia a la deposición de carbono en función de la conversión del transportador.

Tabla 4.1. Carbono depositado en los experimentos llevados a cabo en el reactor de lecho fluidizado discontinuo.

	Temperatura, °C	Tiempo reducción, s	relación molar H ₂ O/EtOH	C depositado, %
Transportador de oxígeno				
Ni21-γAl	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
Ni18-αAl	850	45	0	18.2
	850	90	0	26.3
	950	45	0	12.1
	950	90	0	20.1
	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

Capítulo 4

En esta etapa experimental se trabajó con etanol como combustible líquido de referencia y con los transportadores de oxígeno basados en Ni. Se seleccionaron estos transportadores basados en Ni porque previamente el grupo de investigación había realizado un estudio similar con estos transportadores utilizando metano como combustible [de Diego y cols., 2008; Dueso, 2010; Ortiz, 2011], lo que permitirá en el presente trabajo realizar una comparación entre ambos tipos de combustibles.

En el reactor de lecho fluidizado discontinuo se estudió el efecto del soporte del transportador, la temperatura de reducción, el tiempo de reducción y la relación molar $H_2O/EtOH$ sobre la composición del gas de salida del reactor y sobre la formación de carbono. La formación de carbono durante el proceso de reducción se detectó como CO_2 y CO generados en el proceso de oxidación. En la Tabla 4.1 se resumen los principales resultados.

4.2.1 Efecto del soporte del transportador de oxígeno

La primera de las variables analizadas fue el efecto del soporte del transportador de oxígeno. Para ello, como se ha comentado anteriormente, se trabajó con los dos transportadores de oxígeno basados en Ni y preparados sobre distintos soportes: Ni21- γ Al soportado sobre γ - Al_2O_3 y Ni18- α Al soportado sobre α - Al_2O_3 , obtenida por calcinación de γ - Al_2O_3 a 1150 °C durante 2 horas.

La Figura 4.3 muestra la distribución de productos gaseosos obtenida con cada transportador de oxígeno para un ciclo completo de reducción-oxidación a una temperatura de 850 °C, una relación molar $H_2O/EtOH = 0$ y un tiempo de reducción de 45 segundos.

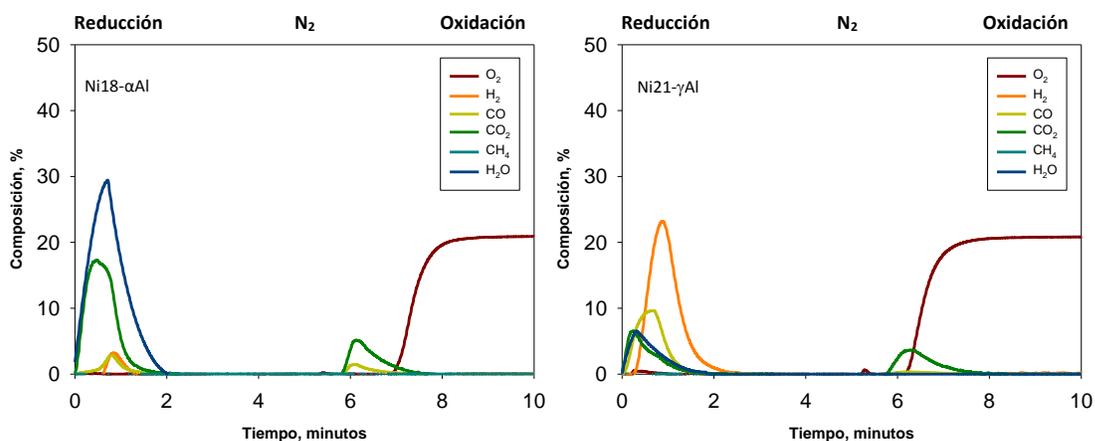


Figura 4.3. Distribución de productos en fase gas durante un ciclo redox. Ni18- α Al y Ni21- γ Al, T = 850 °C, $H_2O/EtOH = 0$, $t_{red} = 45s$.

Analizando las distribuciones de productos obtenidas con los dos transportadores se observan diferencias notables. El transportador de oxígeno preparado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ forma como productos una mezcla de CO , H_2 , CO_2 y H_2O 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 H_2 durante la mayor parte del tiempo de reducción. Este hecho permite afirmar que las reacciones de reducción con el transportador de oxígeno Ni21- γAl son mayoritariamente selectivas hacia la formación de CO e H_2 . Por otro lado, cuando se trabaja con el transportador de oxígeno preparado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se obtiene una mezcla de CO_2 y H_2O inmediatamente después de la alimentación del etanol al reactor. Esta mezcla es el producto predominante durante la mayor parte del periodo de reducción y únicamente cuando el transportador está muy reducido y por tanto la disponibilidad de oxígeno es baja las concentraciones de CO_2 y H_2O disminuyen y aumentan las de H_2 y CO . A partir de estos resultados se puede afirmar que con este último transportador las reacciones de reducción son principalmente selectivas hacia la formación de CO_2 y H_2O .

Destacar que para ambos transportadores de oxígeno, 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_2 , CO y C . Por tanto, se puede concluir que la totalidad del etanol alimentado reacciona, bien por reacción con el transportador de oxígeno 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.

Comparando las conversiones del transportador para un mismo tiempo de reducción se observó que cuando se trabaja con el transportador de oxígeno preparado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ éste reacciona lentamente, la conversión de reducción del NiO del transportador de oxígeno es aproximadamente 3 veces menor que la conversión del NiO del transportador de oxígeno preparado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este hecho se debe a que en el transportador de oxígeno preparado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el NiO está en forma de espinela, NiAl_2O_4 , y ésta es mucho menos reactiva que el NiO libre. Esta tendencia se repite para todas las condiciones experimentales expuestas en la Tabla 4.1.

Por tanto, se puede concluir que la selectividad de las reacciones de reducción depende fuertemente del soporte utilizado en la preparación del transportador de oxígeno. Resultados similares, trabajando con metano como combustible, fueron obtenidos por Gayán y cols. [2009], quienes comprobaron que la selectividad de la combustión de metano dependía fuertemente del soporte del transportador de oxígeno, siendo los métodos de preparación y/o el contenido en NiO factores de menor influencia. La diferencia en los valores de conversión de los transportadores de oxígeno durante el periodo de reducción está de acuerdo con los resultados de reactividad anteriormente observados en termobalanza e implica que para obtener la misma composición de productos en un proceso CLC en continuo, sería necesario un mayor caudal de circulación de

Capítulo 4

sólidos para el transportador de oxígeno 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 la Figura 4.3 se observa que con ambos transportadores de oxígeno 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. Resultados muy similares se obtuvieron en el grupo de investigación trabajando con metano como combustible [Dueso, 2010; Ortiz, 2011].

4.2.2 Efecto de la relación molar H_2O /etanol

Otra de las variables analizadas con ambos transportadores de oxígeno ha sido la influencia de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ alimentada al reactor sobre la distribución de productos gaseosos obtenidos y en la tendencia a la deposición de carbono.

de Diego y cols. [2008] estudiaron la relación entre el fenómeno de deposición de carbono y la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ alimentada a un reactor en un proceso CLC en continuo usando metano como combustible. Para ello, en primer lugar realizaron un estudio termodinámico del proceso y determinaron que para evitar la deposición de carbono trabajando con transportadores de oxígeno basados en níquel, la relación molar oxígeno/carbono, O/C, según la Ecuación 4.1, debía ser mayor que uno.

$$\frac{O}{C} = \frac{O_{\text{NiO}} + O_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{combustible}}} \quad (\text{E.4.1})$$

El término O_{NiO} hace referencia a la cantidad de oxígeno disponible en el transportador de oxígeno y depende principalmente de la reactividad y del contenido en NiO del transportador de oxígeno. Por tanto, para un determinado transportador de oxígeno y una temperatura dada, un incremento en la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ produce un aumento en la relación O/C y disminuye la deposición de carbono. De acuerdo con el análisis termodinámico expuesto y como se muestra en las Figuras 4.4 y 4.5 y en la Tabla 4.1, se ha observado que para ambos transportadores de oxígeno, a una temperatura dada, un aumento en la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ se traduce en una disminución en la cantidad de carbono depositado de manera muy similar a la observada utilizando metano como combustible [de Diego y cols., 2008].

Además, se ha observado que con el transportador soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ un aumento de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ produce en todos los casos un aumento de las concentraciones de CO e H_2 . Dicho aumento se debe a que un incremento en la relación molar implica que las reacciones de reformado con vapor de etanol y la reacción *Water Gas Shift* se vean favorecidas. Lea-Langton y cols. [2012] también observaron que las concentraciones de H_2 aumentaban conforme mayor era la relación molar vapor/carbono, trabajando en condiciones de reformado (*Chemical Looping Reforming*, CLR), con un transportador de oxígeno basado en níquel y con aceite de pirólisis de pino y de palma como combustible.

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

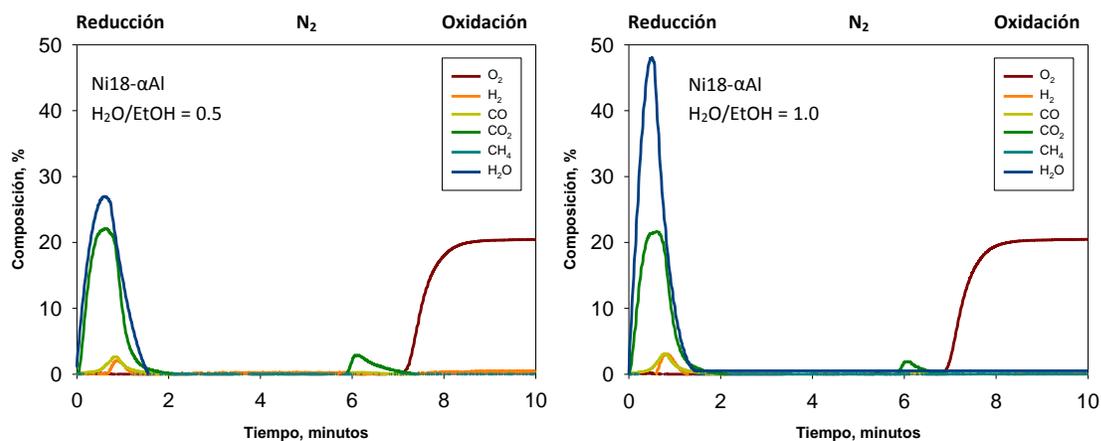


Figura 4.4. Distribución de productos en fase gas durante un ciclo redox. Ni18- α Al, $T = 850^\circ C$, $t_{red} = 45$ s y $H_2O/EtOH = 0.5$ y 1.0 .

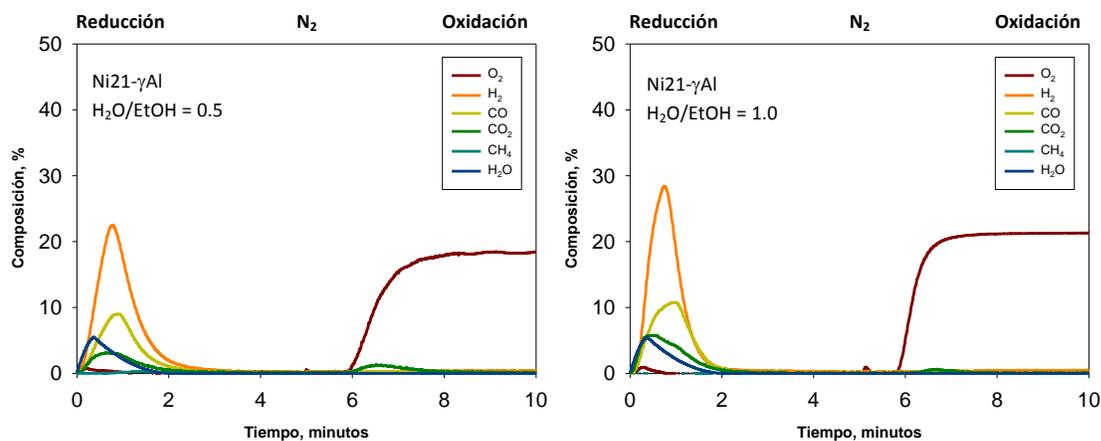


Figura 4.5. Distribución de productos en fase gas durante un ciclo redox. Ni21- γ Al, $T = 850^\circ C$, $t_{red} = 45$ s y $H_2O/EtOH = 0.5$ y 1.0 .

Capítulo 4

4.2.3 Efecto de la temperatura de reacción

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

En las Figuras 4.6 y 4.7 se muestran algunos ejemplos de la distribución de gases a la salida del reactor obtenidas con los dos transportadores de oxígeno a diferentes temperaturas de reacción. Como se puede observar, con ambos transportadores de oxígeno se sigue cumpliendo la tendencia general de que los productos de reacción obtenidos trabajando con Ni18- α Al son mayoritariamente CO₂ y H₂O mientras que los obtenidos trabajando con Ni21- γ Al 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 transportadores de oxígeno se observó un ligero aumento del valor de ésta al aumentar la temperatura. Finalmente, como puede observarse en las Figuras 4.6 y 4.7 y en la Tabla 4.1, la tendencia a la deposición de carbono disminuye al aumentar la temperatura de reacción con ambos transportadores de oxígeno. Estos resultados están de acuerdo con el análisis termodinámico comentado en el apartado anterior, ya que un incremento en la temperatura de reacción implica un aumento de la reactividad de los transportadores de oxígeno [Adánz y cols., 2012] y por tanto un aumento en el término O_{NiO} de la ecuación E.4.1. y como consecuencia también en el ratio O/C. Además, al aumentar la temperatura de reacción aumenta la velocidad de gasificación con CO₂ y H₂O del posible carbono formado, disminuyendo así la cantidad depositada sobre el transportador de oxígeno.

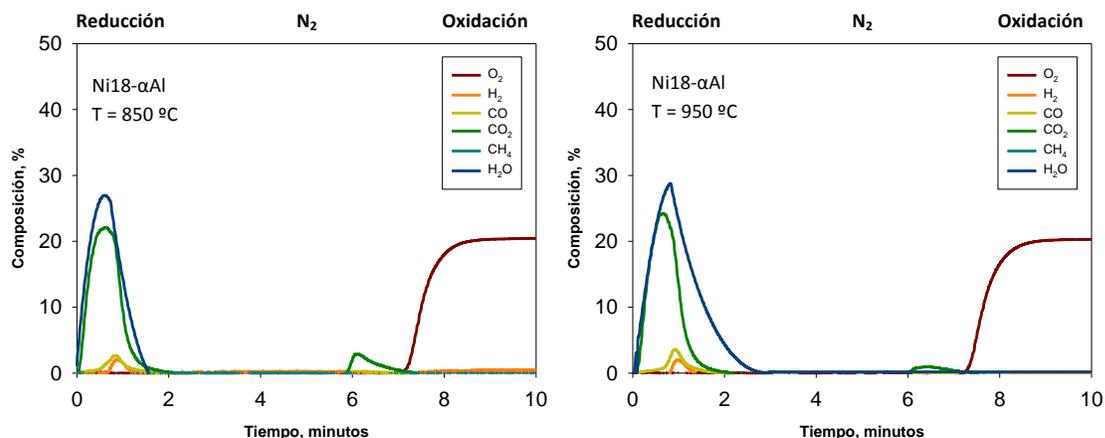


Figura 4.6. Distribución de productos en fase gas durante un ciclo redox. Ni18- α Al, $t_{red} = 45$ s y H₂O/EtOH = 0.5 y T = 850 °C y 950 °C.

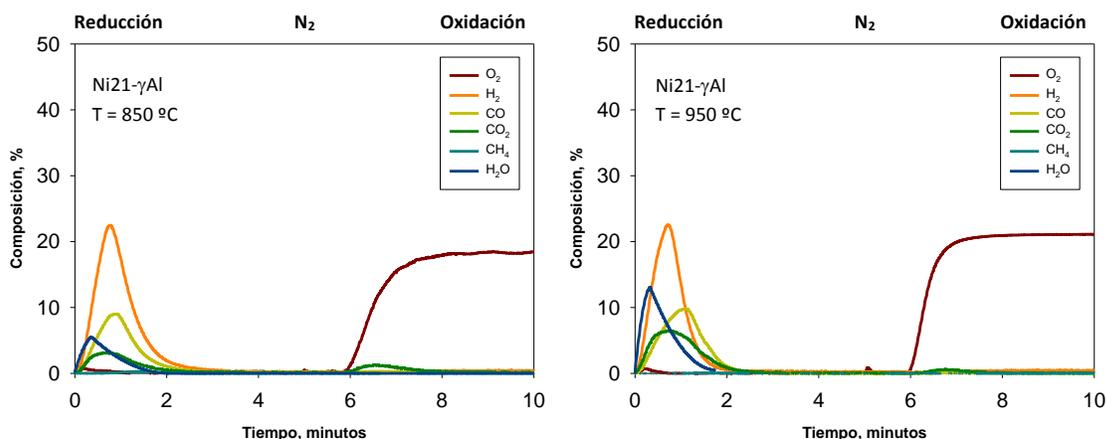


Figura 4.7. Distribución de productos en fase gas durante un ciclo redox. Ni21- γ Al, $t_{\text{red}} = 45$ s y $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 0.5$ y $T = 850^\circ\text{C}$ y 950°C .

4.2.4 Efecto del tiempo de reducción

Finalmente, se ha analizado con ambos transportadores de oxígeno la influencia del tiempo de reducción, en el intervalo 45 – 90 segundos, sobre 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 anteriores. Lógicamente, al aumentar el tiempo de reacción, aumenta la conversión de reducción de los transportadores de oxígeno.

La deposición de carbono se determinó, como en apartados anteriores, a partir de los perfiles de concentración de CO y CO_2 medidos durante el periodo de oxidación. En la Tabla 4.1 se muestra el porcentaje de carbono depositado respecto al total alimentado para los dos tiempos de reacción y las distintas condiciones de operación. Puede verse en la Tabla que en todas las condiciones de operación, la deposición de carbono aumenta al aumentar el tiempo de reducción, ya que al aumentar la conversión de los transportadores disminuye la disponibilidad de oxígeno para oxidar el combustible.

Del análisis realizado con los transportadores en el lecho fluidizado discontinuo se puede afirmar que el comportamiento de los transportadores de oxígeno basados en Ni usando etanol (combustible líquido) ha sido muy similar al observado usando metano (combustible gaseoso), tanto en la distribución de productos generados en el proceso como en la deposición de carbono durante el proceso de reducción. La deposición de carbono (reacción indeseada) puede disminuirse aumentando la temperatura del reactor de reducción, disminuyendo el tiempo de

Capítulo 4

residencia del transportador en este mismo reactor y/o alimentando vapor de agua junto con el combustible líquido. Sin embargo, cabe destacar que puesto que en el propio proceso de combustión se genera vapor de agua y CO₂, estos gases generados pueden ser capaces de evitar la formación de carbono y/o gasificar el carbono formado evitando su combustión en el reactor de oxidación. Este hecho ha sido observado previamente utilizando metano como gas combustible y en este estudio se ha observado que los combustibles líquidos pueden tener un comportamiento similar a los gaseosos.

4.3 Combustión de etanol en una planta CLC en continuo de 1 kW_t con transportadores basados en Ni, Cu y Fe

Los experimentos realizados en sistemas discontinuos, como la termobalanza y el reactor de lecho fluidizado discontinuo, ofrecen una información importante pero limitada sobre el comportamiento de la reacción entre distintos transportadores de oxígeno y combustibles debido a las diferencias en las condiciones de operación respecto a una planta CLC a mayor escala.

Tras el análisis del comportamiento de los transportadores basados en Ni, Cu y Fe usando etanol como combustible en una balanza termogravimétrica y en un reactor de lecho fluidizado discontinuo y observándose que el comportamiento había sido muy similar al mostrado usando metano como combustible, se investigó el comportamiento de estos transportadores bajo condiciones de combustión en una planta CLC en continuo de 1 kW_t. Hay que tener en cuenta que para evaluar la viabilidad del uso de un determinado transportador de oxígeno con un combustible se han de realizar experimentos en unidades que permitan simular de la manera más fiel posible el proceso CLC, donde el combustible se alimenta de forma continua y donde los sólidos circulan de manera continua entre los reactores de reducción y oxidación. Además, la información que aportan los experimentos en una planta en continuo es muy valiosa para su posterior escalado a una planta CLC de tamaño industrial.

Por tanto, se llevaron a cabo una serie de experimentos en la planta piloto CLC en continuo descrita en el apartado 3.5 para evaluar el comportamiento de distintos transportadores de oxígeno basados en Ni, Cu y Fe y utilizando etanol como combustible. En ellos se analizó el efecto de las principales variables de operación, tales como la relación transportador de oxígeno/combustible, tipo de transportador y temperatura del reactor de reducción sobre la eficacia de combustión y captura de CO₂.

La combustión convencional de etanol con aire se lleva a cabo mediante la siguiente reacción:



En un proceso CLC, la reacción global de combustión, al igual que la energía generada, se distribuye entre los reactores de reducción y oxidación. En la Tabla 4.2 se muestran las principales reacciones que tienen lugar en el reactor de reducción y oxidación con los distintos transportadores de oxígeno considerados en este trabajo. Ha de tenerse en cuenta que incluso para un mismo transportador, la entalpía de reacción de reducción depende del compuesto presente, del estado de oxidación del metal y de la presencia de aluminatos.

Tabla 4.2. Entalpía de reacción en kJ por mol de etanol o por mol de O₂.

	ΔH_r°
Óxido de cobre	kJ/mol
$C_2H_5OH_{(l)} + 6 CuO \leftrightarrow 6 Cu + 2 CO_2 + 3 H_2O$	-299.1 (R.4.2)
$C_2H_5OH_{(l)} + 6 CuAl_2O_4 \leftrightarrow 6 Cu + 6 Al_2O_3 + 2 CO_2 + 3 H_2O$	391.2 (R.4.3)
$2 Cu + O_2 \leftrightarrow 2 CuO$	-312.1 (R.4.4)
$2 Cu + 2 Al_2O_3 + O_2 \leftrightarrow 2 CuAl_2O_4$	-542.2 (R.4.5)
Óxido de níquel	
$C_2H_5OH_{(l)} + 6 NiO \leftrightarrow 6 Ni + 2 CO_2 + 3 H_2O$	202.7 (R.4.6)
$C_2H_5OH_{(l)} + 6 NiAl_2O_4 \leftrightarrow 6 Ni + 6 Al_2O_3 + 2 CO_2 + 3 H_2O$	205.7 (R.4.7)
$2 Ni + O_2 \leftrightarrow 2 NiO$	-479.4 (R.4.8)
$2 Ni + 2 Al_2O_3 + O_2 \leftrightarrow 2 NiAl_2O_4$	-480.4 (R.4.9)
Óxido de hierro	
$C_2H_5OH_{(l)} + 6 Fe_2O_3 + 12 Al_2O_3 \leftrightarrow 12 FeAl_2O_4 + 2 CO_2 + 3 H_2O$	-125.5 (R.4.10)
$4 FeAl_2O_4 + O_2 \rightarrow 2 Fe_2O_3 + 4 Al_2O_3$	-370.0 (R.4.11)

Además, en la Tabla 4.3 se muestran otras reacciones que pueden tener lugar durante la combustión del etanol en los reactores de reducción y oxidación. MeO/Me representa el par redox formado por la forma oxidada y reducida del transportador de oxígeno. Tal y como se observa en la Tabla, la descomposición del etanol (R.4.12-16), la oxidación parcial del etanol (R.4.17-18) o la oxidación de productos intermedios gaseosos de la reacción de combustión, CH₄, CO e H₂ (R.4.19-21) son posibles reacciones que pueden darse con el transportador de oxígeno. Los mecanismos de reacción y cinéticas para la descomposición del etanol todavía hoy no están bien definidas en la literatura. Bajo condiciones de combustión, el etanol podría descomponerse siguiendo distintas rutas dependiendo de las condiciones de operación, siendo C₂H₄, C₂H₄O, CH₄, CO, H₂, etc. los principales productos intermedios de reacción [Fatsikostas y Verykios, 2004]. Además, también han de tenerse en cuenta las reacciones de reformado catalizadas por Ni (R.4.22 – R.4.27), la gasificación del carbono formado en las zonas reductoras del reactor de reducción (R.4.28 – R.4.29) y la reacción *Water Gas Shift* (R.30).

Capítulo 4

Tabla 4.3. Reacciones que pueden tener lugar durante la combustión del etanol bajo condiciones CLC.

En el reactor de reducción		
Descomposición del etanol	$C_2H_5OH \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O$	(R.4.12)
	$C_2H_4 \leftrightarrow 2 C + 2 H_2$	(R.4.13)
	$C_2H_5OH \leftrightarrow C_2H_4O + H_2$	(R.4.14)
	$C_2H_4O \leftrightarrow CH_4 + CO$	(R.4.15)
	$CH_4 \leftrightarrow C + 2 H_2$	(R.16)
Oxidación parcial	$C_2H_5OH + MeO \leftrightarrow Me + 2 CO + 3 H_2$	(R.4.17)
	$CH_4 + MeO \leftrightarrow Me + CO + 2 H_2$	(R.4.18)
Oxidación	$CH_4 + 4 MeO \leftrightarrow 4 Me + CO_2 + 2 H_2O$	(R.4.19)
	$H_2 + MeO \leftrightarrow Me + H_2O$	(R.4.20)
	$CO + MeO \leftrightarrow Me + CO_2$	(R.4.21)
Reformado de vapor catalizado por Ni	$C_2H_5OH + H_2O \leftrightarrow 2 CO + 4 H_2$	(R.4.22)
	$C_2H_5OH + 3 H_2O \leftrightarrow 2 CO_2 + 6 H_2$	(R.4.23)
	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$	(R.4.24)
	$CH_4 + 2 H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4 H_2$	(R.4.25)
Reformado seco catalizado por Ni	$C_2H_5OH + CO_2 \leftrightarrow 3 CO + 3 H_2$	(R.4.26)
	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2 CO + 2 H_2$	(R.4.27)
Gasificación de carbono	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	(R.4.28)
	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$	(R.4.29)
<i>Water-gas shift</i>	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	(R.4.30)
En el reactor de oxidación		
Oxidación del transportador de oxígeno	$Me + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow MeO$	(R.4.32)
Combustión de carbono	$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$	(R.4.31)

En la Tabla 4.4 se muestran las principales condiciones de operación utilizadas en los experimentos en continuo llevados a cabo con etanol y los transportadores de oxígeno Ni18- α Al y Ni21- γ Al, Cu14- γ Al y Fe20- γ Al.

Tabla 4.4. Condiciones de operación en los experimentos en continuo llevados a cabo con etanol y los transportadores de oxígeno.

	Ni18- α Al	Ni21- γ Al	Cu14- γ Al	Fe20- γ Al
Temperatura reactor de reducción, °C	850-950	800-900	800	800-900
Temperatura reactor de oxidación, °C	880-950	880-900	800	900
Potencia, W_t	437	386	612	624
Flujo combustible, IN/h	30	26	42	43
Caudal de circulación de sólidos, kg/h	4 -16	4 - 11	6 - 11	3.0-18.1
Ratio transportador de oxígeno/combustible, ϕ	0.6 – 4.8	1.4 – 4.1	0.9 – 1.9	0.7-4.8
Horas de operación, h	72	6	25	24

Durante la campaña experimental trabajando con los cuatro transportadores en la planta en continuo se completaron un total de 127 horas de operación bajo condiciones de combustión. La temperatura de trabajo en el reactor de reducción para los experimentos llevados a cabo con el transportador Ni18- α Al se varió entre 850-950 °C, para los transportadores Ni21- γ Al y Fe20- γ Al entre 800-900 °C, mientras que para el Cu se mantuvo constante en 800 °C para aumentar el tiempo de vida media de las partículas de este transportador [Forero y cols., 2011]. La relación molar transportador de oxígeno/combustible, ϕ , fue modificado en cada experimento mediante la variación de la velocidad de la circulación de los sólidos entre los dos reactores de reducción y oxidación, manteniendo constante el flujo de etanol alimentado. Cada punto experimental se mantuvo y estudió durante al menos una hora una vez alcanzado el estado estacionario. El efecto de la relación molar transportador de oxígeno/combustible se evaluó principalmente a través del parámetro de la eficacia de combustión, η_c .

En la Figura 4.8 se muestra el efecto de la relación molar transportador de oxígeno/ combustible sobre la eficacia de combustión trabajando con el transportador Fe20- γ Al a diferentes temperaturas en el intervalo 800-900 °C. Como puede observarse, un aumento de la temperatura en el reactor de reducción produce un aumento de la eficacia de combustión para un valor de ϕ dado, como consecuencia del aumento de la reactividad del transportador de oxígeno. Esta misma tendencia se observó con todos los transportadores utilizados en este trabajo.

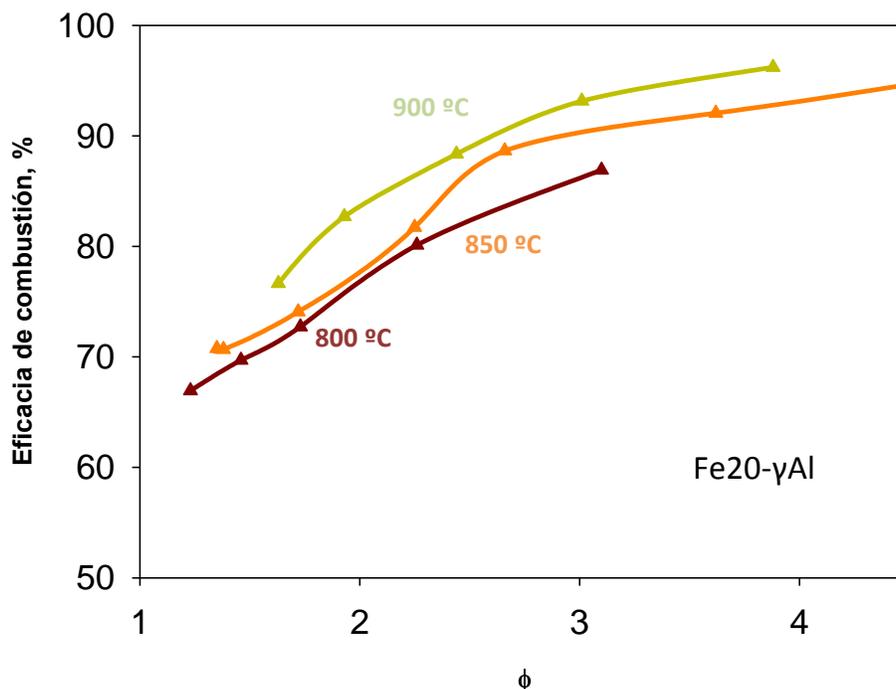


Figura 4.8. Efecto de la temperatura de reacción en el reactor de reducción sobre la eficacia de combustión en función de la relación molar transportador de oxígeno/combustible. Fe₂O- γ Al.

Con el fin de realizar una comparación entre los diferentes transportadores de oxígeno, en la Figura 4.9 se muestra el efecto de la relación molar transportador de oxígeno/combustible sobre la eficacia de combustión operando a 900 °C con los transportadores basados en Ni y Fe y de 800 °C con el transportador basado en Cu. Cabe destacar que se obtuvieron eficacias de combustión del 100% trabajando con el transportador de oxígeno basado en Cu, Cu₁₄- γ Al, incluso operando a una menor temperatura que el resto de transportadores. Los dos materiales basados en Ni, Ni₁₈- α Al y Ni₂₁- γ Al, exhibieron un comportamiento muy diferente; mientras que el Ni₁₈- α Al fue capaz de alcanzar eficacias de combustión elevadas y cercanas al 100%, el transportador Ni₂₁- γ Al nunca superó una eficacia de combustión del 85%. Finalmente, el transportador Fe₂O- γ Al mostró un comportamiento intermedio entre los dos materiales basados en Ni.

Cabe destacar que la conversión del etanol fue siempre completa, ya que nunca se detectó etanol en la corriente de salida del reactor de reducción. También hay que destacar que no se detectó formación de carbono, por lo que siempre se alcanzó una eficacia de captura de CO₂ del 100%. Los principales compuestos inquemados medidos a la salida del reactor de reducción fueron siempre CO, H₂ y CH₄.

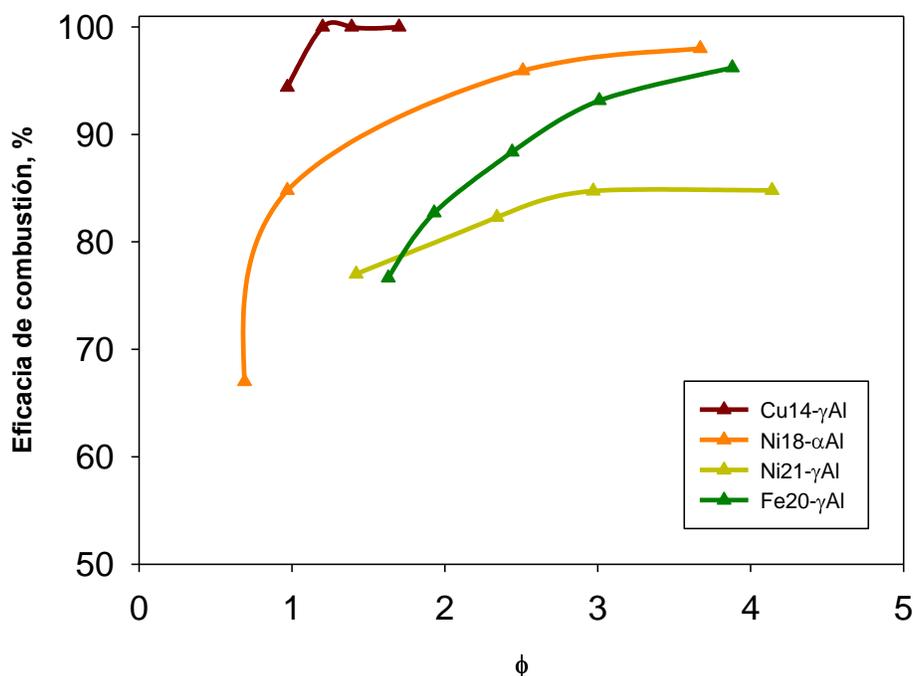


Figura 4.9. Eficacias de combustión obtenidas en la planta piloto con los 4 transportadores de oxígeno en función de la relación molar transportador de oxígeno/combustible. $T_{red}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ con Ni18- α Al, Ni21- γ Al y Fe20- γ Al y $T_{red}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ con Cu14- γ Al.

Analizando con más detalle los datos de la Figura 4.9, puede observarse como el transportador Cu14- γ Al fue capaz de alcanzar eficacias de combustión prácticamente del 100% a valores del parámetro $\phi > 1.2$, es decir, a valores relativamente bajos de ϕ . La conversión del etanol fue completa y los únicos compuestos inquemados que se detectaron a la salida del reactor de reducción fueron CO, H₂ y CH₄, tal como se muestra en la Figura 4.10. La presencia de CH₄ en la corriente de salida sugiere que este compuesto es un intermedio de reacción en la reacción de descomposición del etanol según la reacción R.4.15. El buen comportamiento del material Cu14- γ Al puede deberse a la elevada reactividad de este material tanto con etanol como con los compuestos intermedios de reacción CO, H₂ y CH₄. Para corroborar este hecho se realizaron test de reactividad en termobalanza con muestras de transportador extraídas durante la operación en la planta piloto en continuo y utilizando como gases reactivos EtOH, CH₄, H₂ y CO.

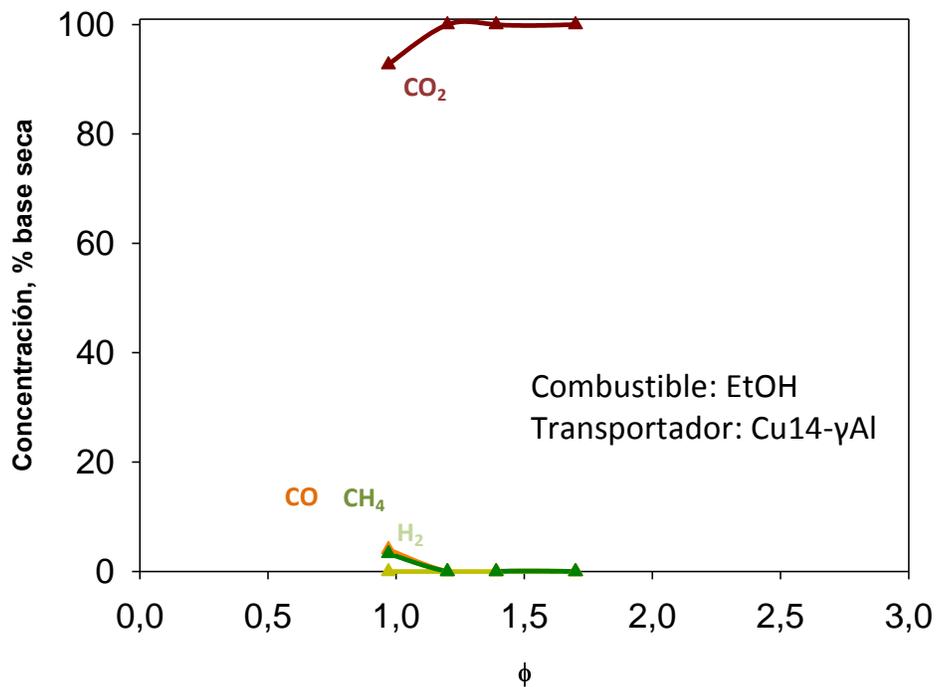


Figura 4.10. Distribución de productos gaseosos a la salida del reactor de reducción en función del parámetro ϕ trabajando con el transportador Cu14- γ Al a 800 °C.

En la Figura 4.11 se presentan los resultados obtenidos en termobalanza con una muestra del transportador usado basado en Cu, Cu14- γ Al. Con este material se observó una velocidad de reacción muy alta con todos los combustibles utilizados, de tal manera que el sólido alcanzaba conversión completa en menos de 40 segundos en todos los casos. La velocidad de reacción mostrada con el etanol era incluso mayor que con H₂ mientras que CH₄ y CO fueron los combustibles con los que el transportador demostró una ligera menor velocidad de reacción. La alta reactividad exhibida con todos los combustibles explicaría el excelente comportamiento observado con este transportador en la planta en continuo de 1 kW_t con etanol. Asimismo estarían de acuerdo con que únicamente en condiciones muy desfavorables del proceso, es decir con valores de ϕ muy bajos, los compuestos quemados que aparecen a la salida del reactor de reducción sean CH₄ y CO, las especies menos reactivas.

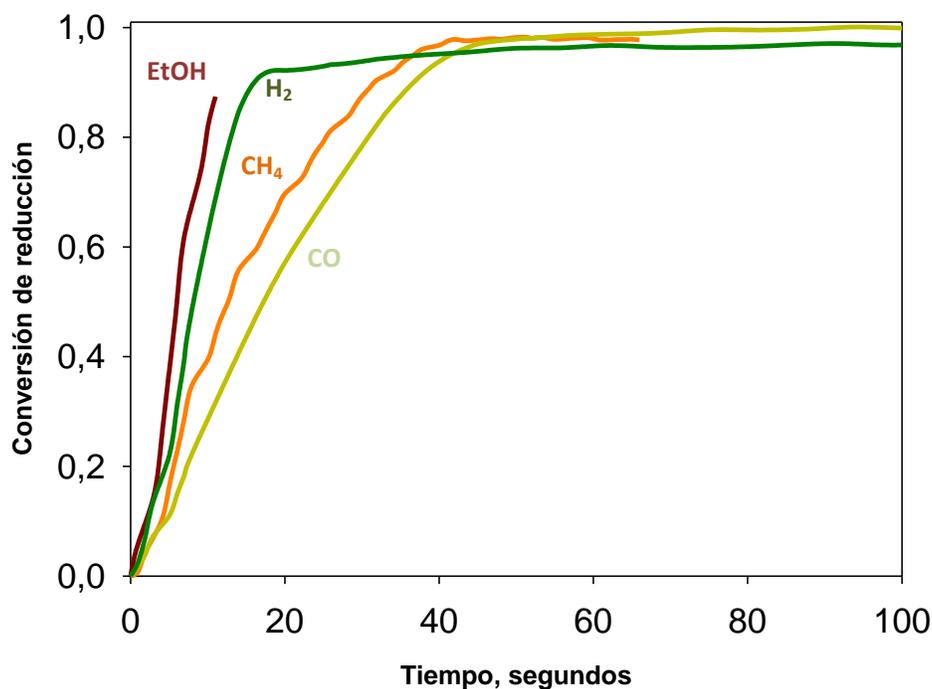


Figura 4.11. Reactividad en termobalanza con diferentes gases de reacción del transportador Cu14- γ Al extraído tras la operación en planta piloto. Reducción: 8 vol.% etanol, CH₄, CO e H₂. Oxidación: aire. T= 800 °C.

El análisis de los resultados obtenidos en los experimentos realizados con los dos transportadores basados en Ni, Ni18- α Al y Ni21- γ Al, revela una gran influencia del soporte del transportador sobre su comportamiento bajo condiciones CLC. Como se ha mostrado en la Figura 4.9, el material Ni18- α Al fue capaz de alcanzar eficacias de combustión casi completas (\approx 98%) mientras que el Ni21- γ Al nunca superó eficacias de combustión del 85% incluso a valores elevados del parámetro ϕ . Esta diferencia se debe a que los materiales preparados sobre Al₂O₃ presentan en su composición NiO libre y NiAl₂O₄ como fases cristalinas. El NiO libre presenta una gran reactividad mientras que, por el contrario, la espinela NiAl₂O₄ tiene una escasa reactividad en procesos CLC [Dueso y cols., 2012]. Además, la cantidad de espinela presente en el transportador depende del soporte utilizado (α -Al₂O₃ o γ -Al₂O₃) y de las condiciones de operación utilizadas en la planta experimental. El uso de γ -Al₂O₃ como soporte implica la aparición de mayores cantidades de la fase espinela, NiAl₂O₄, respecto a cuándo se utiliza α -Al₂O₃ durante la preparación de la partícula [Gayán y cols., 2008]. Además, la relación NiO/NiAl₂O₄ depende del valor usado del parámetro ϕ durante la experimentación [Dueso y cols. 2012].

Capítulo 4

Analizando la composición de gases obtenida a la salida del reactor de reducción, la cual se muestra en la Figura 4.12, se observa que con el material Ni18- α Al la conversión de etanol a CO₂ y H₂O fue casi completa para valores de $\phi > 4$, siendo CO el compuesto inquemado con mayor concentración. Para valores de $\phi < 4$, la cantidad de oxígeno disponible era menor y por tanto la concentración de CO₂ disminuía mientras que las de CO e H₂ aumentaban. Trabajando con el transportador Ni18- α Al, nunca se detectaron concentraciones de etanol, CH₄ u otros hidrocarburos a la salida del reactor de reducción.

Por otro lado, cuando se trabajó con el transportador Ni21- γ Al, siempre se identificaron concentraciones relevantes de CO e H₂ en la corriente de salida del reactor de reducción para todo el rango de ϕ estudiado. La selectividad hacia CO₂ y H₂O fue escasa debido a una mayor presencia de la espinela NiAl₂O₄ en este material. El compuesto NiAl₂O₄ es capaz de ceder oxígeno de manera más lenta que el NiO libre y por tanto existe una cantidad menor de oxígeno disponible en el medio de reacción. Al igual que en el caso del material Ni18- α Al, nunca se detectó la presencia de CH₄ a la salida del reactor de reducción debido a que los materiales basados en Ni son excelentes catalizadores de reformado de CH₄ mediante las reacciones R.24 y R.25.

Estos resultados están de acuerdo con lo observado anteriormente en los ensayos realizados en termobalanza y en el lecho fluidizado discontinuo, donde se había visto que el transportador Ni18- α Al tenía una alta reactividad y era selectivo a CO₂ y H₂O mientras que el transportador Ni21- γ Al tenía una menor reactividad y una mayor selectividad a H₂ y CO.

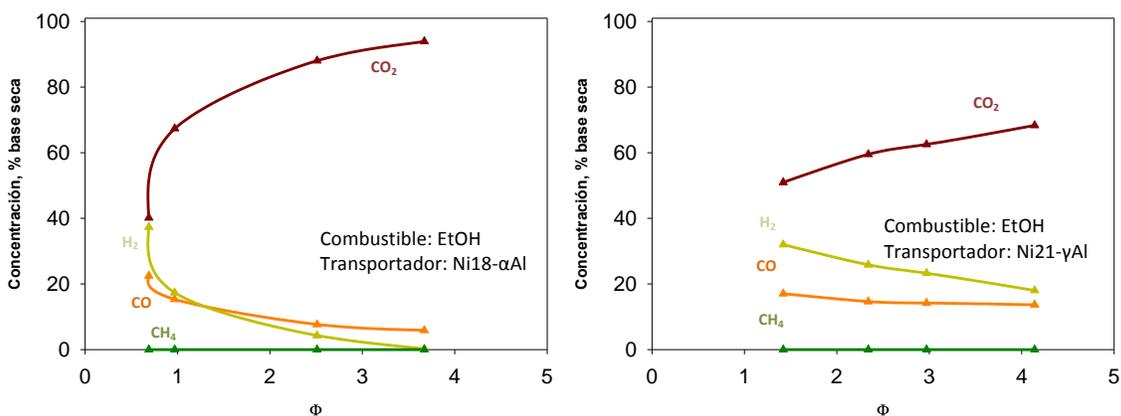


Figura 4.12. Distribución de productos gaseosos a la salida del reactor de reducción en función del parámetro ϕ trabajando con los transportadores Ni18- α Al y Ni21- γ Al a 900 °C.

Adicionalmente, también se realizaron tests de reactividad en la termobalanza con muestras de transportador extraídas durante la operación en la planta piloto en continuo y utilizando como gases reactivos EtOH, CH₄, H₂ y CO. En la Figura 4.13 se muestran los resultados de reactividad

obtenidos con los dos transportadores, Ni18- α Al y Ni21- γ Al. Se puede observar una influencia clara del soporte de cada transportador sobre la velocidad de reacción. Ambos materiales mostraron dos zonas diferenciadas de reactividad, una zona de alta reactividad debida a la presencia de NiO libre en el transportador y una zona de baja reactividad debida a la presencia de la espinela NiAl₂O₄. A partir de estas Figuras se deduce que la cantidad de NiO libre en el transportador Ni18- α Al es mucho mayor que en el Ni21- γ Al y esto hace que con el transportador Ni18- α Al se obtengan mayores eficacias de combustión durante la operación en planta. De nuevo se observa que la reactividad con etanol fue superior a la mostrada con el resto de los gases estudiados. Finalmente cabe destacar la baja reactividad que se observó con el material Ni21- γ Al trabajando con CO e H₂, lo que justifica las altas concentraciones de CO e H₂ sin convertir obtenidas a la salida del reactor de reducción en la planta en continuo de 1 kW_t.

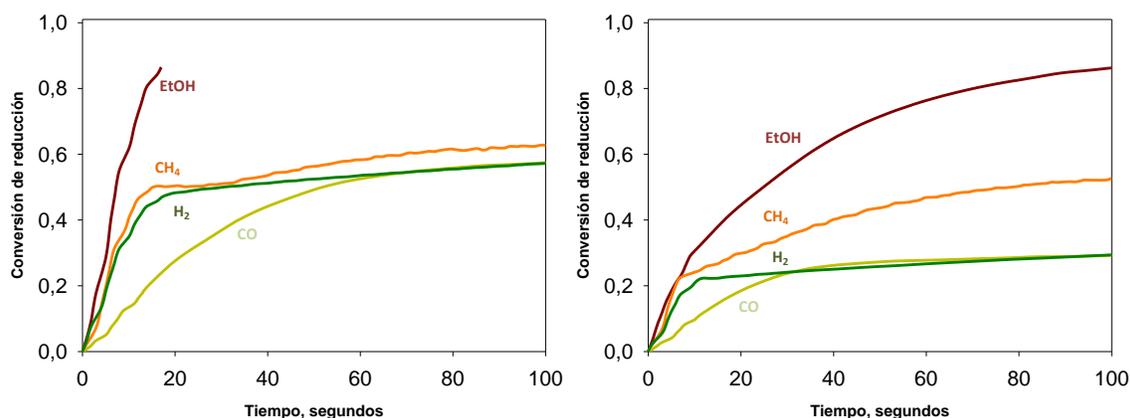


Figura 4.13. Reactividad en termobalanza con diferentes combustibles de los transportadores Ni18- α Al y Ni21- γ Al extraídos tras operación en planta piloto. Reducción: 8 vol.% etanol, CH₄, CO e H₂. Reducción: 8 vol.% etanol, CH₄, CO e H₂. Oxidación: aire. T= 900 °C.

Los resultados obtenidos durante los experimentos llevados a cabo con el transportador basado en Fe, Fe20- γ Al, se han mostrado en las Figuras 4.8 y 4.9. El transportador Fe20- γ Al fue capaz de alcanzar eficacias de combustión mayores del 95% para valores de $\phi > 4$ a 900 °C. A partir de la distribución de productos gaseosos medidos a la salida del reactor de reducción, la cual se muestra en la Figura 4.14, se observó que CH₄, CO e H₂ fueron los únicos compuestos que disminuían la eficacia de combustión y aparecían como inquemados en la corriente de salida. De nuevo con este transportador se observó la presencia de CH₄ en la corriente de salida, y además en una concentración relativamente importante, sugiriendo que este compuesto es un intermedio de reacción en la reacción de descomposición del etanol según la reacción R.15.

Las elevadas eficacias de combustión observadas con este transportador en la planta en continuo están de acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente en el estudio llevado a cabo en

Capítulo 4

termobalanza donde se había visto la alta reactividad de este transportador con etanol. Sin embargo, dichas eficacias de combustión son inferiores a las obtenidas con el transportador de oxígeno basado en Cu, debido a su menor reactividad. Además, también las eficacias de combustión fueron menores que las obtenidas con el transportador Ni18- α Al debido a la ausencia de efecto catalítico del transportador sobre la reacción de reformado de CH₄, como ocurre con los transportadores basados en Ni.

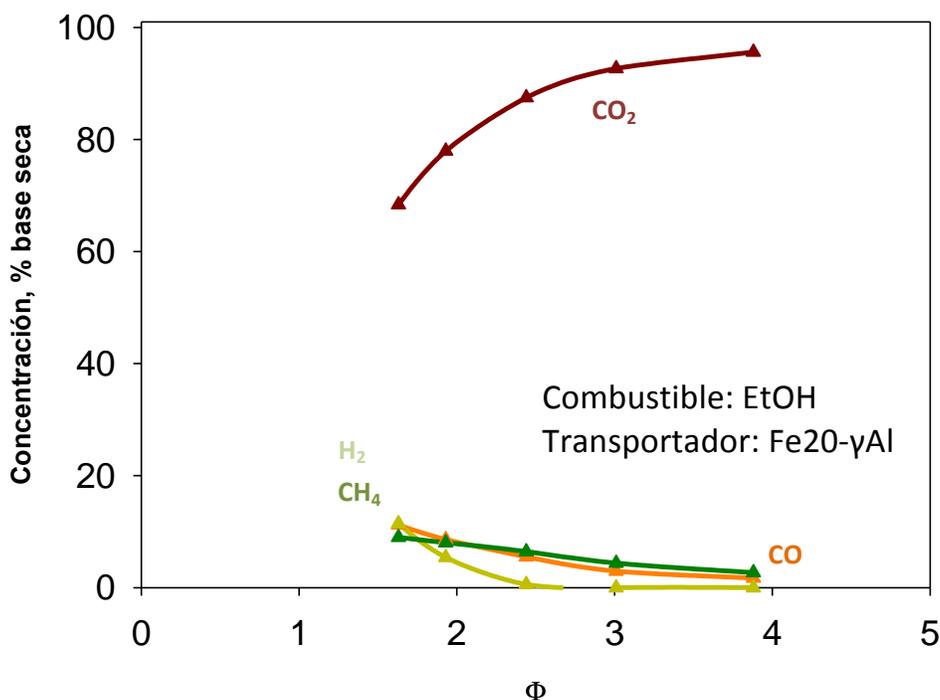


Figura 4.14. Distribución de productos gaseosos a la salida del reactor de reducción trabajando con el transportador Fe20- γ Al a 900 °C.

Adicionalmente, también se realizaron tests de reactividad en termobalanza con muestras de transportador Fe20- γ Al extraídas durante la operación en la planta piloto y utilizando como gases reactivos EtOH, CH₄, H₂ y CO. En la Figura 4.15 se presentan los resultados obtenidos. Como puede verse, con los tres combustibles gaseosos, CH₄, CO e H₂, se observan dos etapas de reactividad muy diferenciadas. Durante la primera etapa, los primeros 20 segundos, la velocidad de reacción es elevada pero después en la segunda etapa la velocidad disminuye rápidamente y permanece prácticamente constante y en valores bajos. Este comportamiento ha sido observado en trabajos anteriores [Cabello y cols.; 2014a] y fue atribuido a la presencia de dos resistencias en la reacción de reducción. En la primera etapa la reacción está controlada por la reacción química y después en la segunda etapa por la difusión del gas a través de la capa de FeAl₂O₄. Por tanto, cuando se

trabaja con este transportador en la planta piloto en continuo, se ha de operar bajo las condiciones en las que la reacción de reducción está controlada principalmente por la reacción química para alcanzar altas eficacias de combustión. Esto requiere aumentar la velocidad de circulación de los sólidos en el sistema, es decir, trabajar a valores de ϕ elevados, lo cual justifica su diferencia respecto al transportador basado en Cu.

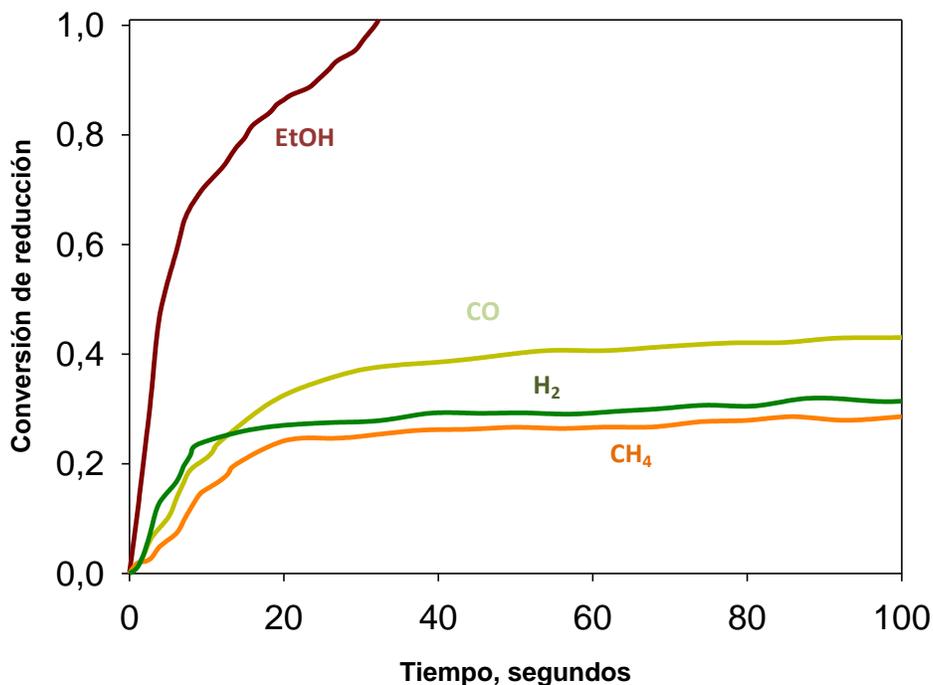


Figura 4.15. Reactividad en TGA con diferentes gases de reacción del transportador Fe20- γ Al extraído de la planta piloto. Reducción: 8 vol.% etanol, CH₄, CO e H₂. Oxidación: aire. T= 900 °C.

En cuanto a los resultados obtenidos con etanol como combustible, de nuevo se observó una alta reactividad y el sólido fue capaz de alcanzar conversión completa en menos de 40 segundos. Al igual que en los experimentos llevados a cabo con muestras de transportador frescas, el sólido se redujo desde Fe₂O₃ hasta Fe y es por eso que la conversión alcanzada fue mayor que uno. La baja reactividad de este transportador con CH₄ y la ausencia de efecto catalítico para la reacción de reformado de CH₄ de este transportador justifica la aparición de concentraciones significativas de CH₄ a la salida del reactor de reducción cuando se opera en la planta en continuo de 1 kW_t.

Capítulo 4

4.3.1. Caracterización físico-química de los transportadores usados.

Muestras de todos los transportadores de oxígeno extraídos tras su operación en planta piloto fueron caracterizadas física y químicamente, mediante las distintas técnicas descritas en el apartado 3.2.4, con el fin de analizar los posibles cambios que pudiesen haber experimentado los transportadores tras su uso en la planta piloto. En la Tabla 4.5 se muestra un resumen de las principales propiedades de los transportadores tanto frescos como usados.

Como puede verse, la distribución del tamaño de partícula no ha variado de manera importante después de la operación en planta piloto por lo que estos transportadores resultan adecuados para su uso en lechos fluidizados.

La porosidad de las partículas ha disminuido ligeramente en todos los casos, siendo mucho más acusada la variación en la superficie específica BET que ha disminuido de forma apreciable tras su uso en la planta piloto debido a procesos de sinterización. Además, debido a esta sinterización la densidad de las partículas ha aumentado ligeramente.

Tabla 4.5. Caracterización físico-química de los transportadores de oxígeno.

	Ni18- α -Al ₂ O ₃		Ni21- γ -Al ₂ O ₃		Cu14- γ -Al ₂ O ₃		Fe20- γ -Al ₂ O ₃	
	Fresco	Usado	Fresco	Usado	Fresco	Usado	Fresco	Usado
Tamaño de partícula, μ m	100-300	100-300	100-300	100-300	300-500	300-500	100-300	100-300
Fase activa, %	18.0	17.2	21.0	21.0	14.0	13.5	20.0	19.1
Capacidad de transporte, R _{OC} , %	3.8	3.6	4.4	4.4	2.8	2.7	2.0	1.9
Porosidad, %	42.5	38.2	50.7	50.0	53.7	52.7	50.5	49.9
Densidad aparente, kg/m ³	2470	2490	1700	1800	1560	1654	3950	4063
Superficie específica BET, m ² /g	7.0	5.5	83.4	27.7	77.3	38.9	39.1	10.5
Fases cristalinas XRD	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃
	NiO	NiO	NiAl ₂ O ₄	NiO	CuO	α -Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	NiAl ₂ O ₄	NiAl ₂ O ₄		NiAl ₂ O ₄	CuAl ₂ O ₄	CuO		
								CuAl ₂ O ₄

Los resultados obtenidos mediante XRD revelan un cambio de fase del soporte desde la forma γ - Al_2O_3 hasta la forma más estable, α - Al_2O_3 . Esto se ha producido durante el proceso de preparación (calcinación) con el transportador Fe20- γ Al y durante la operación en planta piloto con el transportador Cu14- γ Al. Tanto en los transportadores frescos como usados se observa la presencia de óxidos mixtos, como la espinela formada por el óxido de níquel, NiAl_2O_4 , especialmente en el transportador Ni21- γ Al.

En los transportadores usados apenas se observó pérdida de fase activa durante la experimentación. Por tanto, la capacidad de transporte de oxígeno, R_o , definida como la fracción másica de oxígeno que puede ser utilizada durante el proceso de transferencia de oxígeno se mantiene en valores prácticamente constantes.

En general, las variaciones observadas en las propiedades físico-químicas de las partículas de los transportadores no fueron relevantes, a excepción de la superficie específica. Estos pequeños cambios en las partículas no produjeron una disminución de su rendimiento en el proceso CLC en la planta piloto.

Con el estudio realizado con los cuatro transportadores basados en Cu, Ni y Fe utilizando etanol como combustible líquido se ha llegado a la conclusión de que los transportadores Cu14- γ Al, Ni18- α Al y Fe20- γ Al pueden ser apropiados para operar con combustible líquidos más complejos bajo condiciones CLC. Por el contrario, el transportador Ni21- γ Al no muestra la reactividad ni la selectividad suficiente para su uso en aplicaciones CLC. Este transportador podría ser más apropiado para el reformado de combustibles, proceso CLR.

4.4 Combustión de diésel en una planta piloto en continuo de 1 Kw_t

Completada con éxito la campaña experimental en planta piloto utilizando etanol como combustible líquido, en la siguiente etapa experimental se planteó avanzar en el conocimiento sobre el posible aprovechamiento energético de combustibles líquidos fósiles. Para esta segunda etapa se seleccionó el diésel, combustible líquido más complejo que el etanol pero de fácil manejo, ya que su baja viscosidad permitía una fácil alimentación a la planta piloto.

Para analizar el comportamiento de la tecnología CLC con diésel se seleccionaron los transportadores de oxígeno que habían mostrado mejores resultados operando con etanol, es decir, Ni18- α Al, Cu14- γ Al y Fe20- γ Al. En esta etapa de la investigación el transportador Ni21- γ Al fue descartado por su menor reactividad en condiciones de combustión CLC.

Como se ha comentado en el capítulo 3 (Experimental), a partir del análisis elemental realizado al diésel y del estudio de su curva de destilación se ha considerado la fórmula $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ como fórmula representativa de dicho combustible.

Capítulo 4

Para explicar y entender mejor los resultados experimentales obtenidos, en la Tabla 4.6 se muestran las posibles reacciones químicas que pueden tener lugar en un proceso CLC entre el diésel y el transportador de oxígeno.

Tabla 4.6. Reacciones que pueden tener lugar durante la combustión del diésel bajo condiciones CLC.

Combustible: Diésel	
Reactor de reducción:	
Oxidación completa:	
$C_{15}H_{28} + 44 MeO \rightarrow 44 Me + 15 CO_2 + 14 H_2O$	(R.4.32)
$CH_4 + 4 MeO \rightarrow 4 Me + CO_2 + 2 H_2O$	(R.4.33)
$H_2 + MeO \rightarrow Me + H_2O$	(R.4.34)
$CO + MeO \rightarrow Me + CO_2$	(R.4.35)
Oxidación parcial:	
$C_{15}H_{28} + 15 MeO \rightarrow 15 Me + 15 CO + 14 H_2$	(R.4.36)
Reformado con vapor catalizado por Ni:	
$C_{15}H_{28} + 15 H_2O \rightarrow 15 CO + 29 H_2$	(R.4.37)
$C_{15}H_{28} + 30 H_2O \rightarrow 15 CO_2 + 44 H_2$	(R.4.38)
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 H_2$	(R.4.39)
Reformado seco catalizado por Ni:	
$C_{15}H_{28} + 15 CO_2 \rightarrow 30 CO + 14 H_2$	(R.4.40)
$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2 CO + 2 H_2$	(R.4.41)
Descomposición térmica:	
$C_{15}H_{28} \leftrightarrow 15 C + 14 H_2 (+CH_4)$	(R.4.42)
Gasificación de carbono:	
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	(R.4.43)
$C + CO_2 \rightarrow 2 CO$	(R.4.44)
<i>Water-gas shift</i>	
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	(R.4.45)
Reactor de oxidación:	
$Me + \frac{1}{2} O_2 \text{ (aire)} \rightarrow MeO (+ N_2)$	(R.4.46)
Combustión de carbono:	
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	(R.4.47)

En el reactor de reducción, el combustible en fase gaseosa puede reaccionar directamente con el transportador de oxígeno para formar CO_2 y H_2O de acuerdo con la reacción R.4.32, pero si el contacto entre el combustible y el transportador de oxígeno no es suficientemente bueno o si el contenido en oxígeno del transportador no es suficiente para producir la oxidación completa se favorece la oxidación parcial del combustible, según la reacción R.4.36, formándose CO e H_2 . Asimismo, el combustible también puede descomponerse térmicamente según la reacción R.4.42, generando otros gases combustibles, C_xH_y , CH_4 , CO e H_2 , y generando carbono sólido, el cual a su vez puede ser gasificado con H_2O o CO_2 , reacciones R.4.43 y R.4.44. Además, y especialmente cuando se trabaja con transportadores basados en Ni, las reacciones de reformado catalítico (con vapor o seco), reacciones R.4.37 a R.4.41, pueden tener especial importancia. Los principales productos generados en el proceso de reformado son CO e H_2 . Los productos intermedios formados por las reacciones de oxidación parcial, descomposición térmica o reformado pueden reaccionar con el transportador de oxígeno, según las reacciones R.4.33 a R.4.35, para formar CO_2 y H_2O . Finalmente, conjuntamente con todas estas reacciones hay que tener siempre en cuenta la reacción *Water Gas Shift*, reacción R.4.45.

En el reactor de oxidación, la principal reacción que ocurrirá será la oxidación del metal u óxido metálico reducido, reacción R.4.46. Ahora bien, si se genera carbono sólido en el reactor de reducción (reacción R.4.42) y éste pasa al reactor de oxidación se producirá su combustión con el oxígeno del aire, reacción R.4.47, generando CO_2 y disminuyendo la eficacia de captura de CO_2 en el proceso CLC.

En la Tabla 4.7 se muestran las condiciones de operación usadas en los experimentos en continuo llevados a cabo con diésel como combustible en la planta en continuo CLC de 1 kW_t . Estas condiciones experimentales fueron muy similares a las utilizadas trabajando con etanol. La temperatura de operación para los experimentos llevados a cabo con los transportadores basados en Ni y Fe se fijó en 900°C , mientras que en los experimentos realizados con el transportador basado en Cu se trabajó a 800°C . Cada punto experimental se mantuvo durante al menos una hora en estado estacionario. El principal parámetro evaluado fue la eficacia de combustión, η_c , en función de la relación molar transportador de oxígeno/combustible (parámetro ϕ). Asimismo, también se analizó con detalle la distribución de productos en función del parámetro ϕ para cada transportador de oxígeno estudiado.

Durante esta campaña experimental, trabajando con los transportadores basados en Ni, Cu y Fe en la planta en continuo CLC de 1 kW_t y diésel como combustible, se completaron un total de 118 horas de operación bajo condiciones CLC de combustión. Cabe destacar que para esta campaña experimental no se utilizaron nuevas cargas de transportadores sino que las cargas de los diferentes transportadores utilizadas fueron las mismas que se habían utilizado anteriormente usando etanol como combustible. Por ello, en la Tabla 4.7 se ha incluido el dato de tiempo acumulado de uso del transportador en la planta piloto CLC.

Capítulo 4

Tabla 4.7. Condiciones de operación utilizadas en los experimentos llevados a cabo con diésel como combustible en la planta en continuo CLC de 1 kW_t.

	Ni18- α Al	Cu14- γ Al	Fe20- γ Al
Temperatura reactor de reducción, °C	900	800	900
Temperatura reactor de oxidación, °C	900	800	900
Potencia, W _t	500	500	254 - 776
Flujo combustible, g/h	42	42	20 - 62
Caudal de circulación de sólidos, kg/h	4.8 – 11.2	4.5 – 7.9	5.2 – 20.0
Relación transportador de oxígeno/combustible, ϕ	0.9 – 2.5	0.9 - 1.6	1.0 - 4.1
Tiempo de operación con diésel, h	30	52	36
Tiempo de operación acumulado del transportador, h	102	77	60

4.4.1 Estudio del comportamiento del transportador de oxígeno basado en Ni

En la Figura 4.16 se muestra la composición de la corriente gaseosa obtenida a la salida del reactor de reducción en función del parámetro ϕ trabajando con diésel como combustible. La conversión de diésel a CO₂ y H₂O fue casi completa para valores de $\phi > 2.5$, siendo CO e H₂ los compuestos inquemados con mayor concentración. Conforme el valor de ϕ disminuyó, la cantidad de oxígeno disponible fue menor y, por tanto, la concentración de CO₂ disminuyó mientras que las concentraciones de CO e H₂ aumentaron. Trabajando con el transportador Ni18- α Al, incluso a valores de $\phi < 2.5$, nunca se detectaron concentraciones de diésel ni de ningún otro hidrocarburo distinto del CH₄ a la salida del reactor de reducción por lo que el combustible se convirtió de forma completa.

Asimismo, nunca se detectó formación de carbono sólido en el reactor de reducción durante los ensayos de combustión en continuo, ya que nunca se detectó CO ni CO₂ en la corriente de salida del reactor de oxidación. Por tanto, en todos los experimentos se alcanzó una eficacia de captura de CO₂ prácticamente del 100%.

A la vista de estos resultados se puede concluir que el uso de diésel como combustible resulta apropiado para su uso en un proceso CLC utilizando Ni18- α Al como transportador de oxígeno ya que se pueden obtener altas eficacias de combustión y de captura de CO₂ en planta en continuo CLC en un intervalo de condiciones de operación habituales para un proceso CLC.

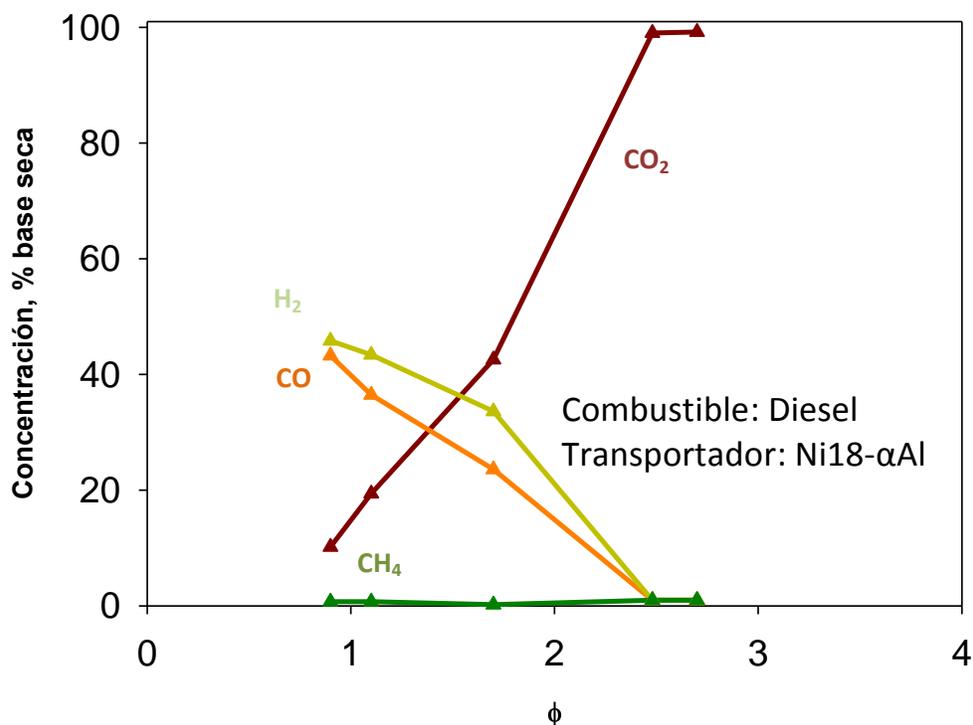


Figura 4.16. Distribución de productos gaseosos a la salida del reactor de reducción trabajando con el transportador Ni18- α Al a T=900 °C.

4.4.2 Estudio del comportamiento del transportador de oxígeno basado en Cu

En la Figura 4.17 se muestra la composición de la corriente gaseosa obtenida a la salida del reactor de reducción en función del parámetro ϕ trabajando con diésel como combustible y el transportador de oxígeno Cu14- γ Al. Puede observarse como el transportador Cu14- γ Al fue capaz de producir la combustión prácticamente completa del diésel a valores del parámetro ϕ ligeramente superiores a 1.1, es decir, a valores muy bajos de ϕ . Asimismo, puede observarse que durante los ensayos de combustión a ϕ muy bajos, los principales compuestos inquemados detectados fueron una mezcla de CH₄, CO e H₂. A excepción del CH₄, nunca se detectó ningún otro hidrocarburo en la composición de salida del reactor de reducción y la conversión del combustible fue completa en todos los casos estudiados. Este comportamiento demuestra de nuevo la elevada reactividad del transportador basado en cobre, y que no se perdido a lo largo de las horas de

Capítulo 4

operación en continuo. También, y tal cómo se había visto cuando se utilizó etanol como combustible, se observa la presencia de pequeñas cantidades de CH_4 indicando que este gas es un intermedio en la reacción del diésel con los transportadores basados en Cu.

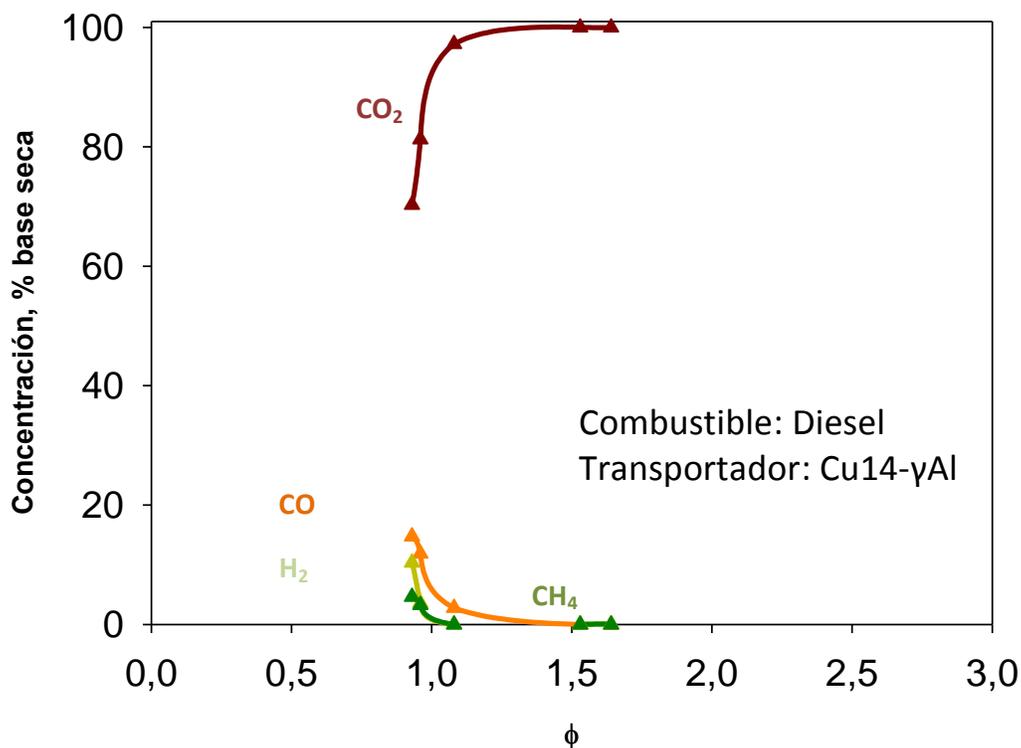


Figura 4.17. Distribución de productos gaseosos a la salida del reactor de reducción trabajando con el transportador Cu14- γ Al a $T=800^\circ\text{C}$.

Debido a los excelentes resultados obtenidos con este transportador Cu14- γ Al y con el objetivo de analizar con más detalle la evolución de su comportamiento en el proceso de combustión CLC con combustibles líquidos, se alargó el tiempo de su uso en la planta piloto hasta completar un tiempo de operación total de 52 horas con diésel (77 horas incluyendo los experimentos con etanol).

Tras completar un total de 52 horas de operación en la planta en continuo CLC bajo distintas condiciones de combustión con diésel, se replicó durante 2 horas bajo las mismas condiciones iniciales de trabajo el experimento realizado a las 3 horas de operación para analizar si el tiempo de operación habían alterado el comportamiento del transportador. En la Figura 4.18 se muestran las eficacias de combustión alcanzadas con el transportador en ambos casos. Puede verse como tras 52 horas de operación la eficacia de combustión disminuyó ligeramente, lo cual fue debido a una pequeña pérdida de CuO en la superficie del transportador. Este resultado fue muy similar al observado por nuestro grupo de investigación trabajando con CH_4 [de Diego y cols., 2007] y

sugiere que el transportador basado en Cu es capaz de trabajar con diésel como combustible sin apenas perder su reactividad durante numerosas horas de operación.

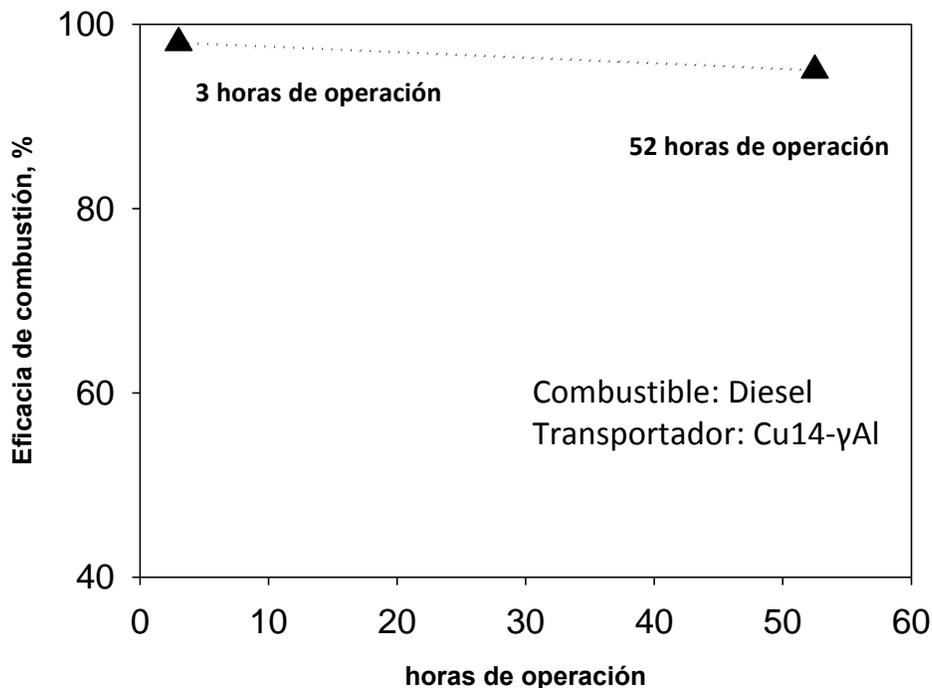


Figura 4.18. Eficacia de combustión en función del tiempo de operación usando diésel como combustible. Cu14- γ Al, T=800°C, relación transportador de oxígeno/combustible =1.6.

Considerando los resultados anteriores, se puede concluir que el transportador Cu14- γ Al es un material adecuado para la operación en continuo bajo condiciones CLC con los combustibles líquidos estudiados.

4.4.3 Estudio del comportamiento del transportador de oxígeno basado en Fe

Al igual que con los anteriores transportadores, posteriormente se estudió el comportamiento del material basado en Fe, Fe20- γ Al, en la planta piloto en continuo CLC de 1 kW_t usando diésel como combustible.

En la Figura 4.19 se muestran las concentraciones de productos gaseosos obtenidos a la salida del reactor de reducción en función de la relación transportador de oxígeno/combustible que se obtuvieron trabajando a 900°C. Para valores del ratio $\phi > 3.5$, el combustible se convirtió de forma mayoritaria hacia CO₂ y H₂O con menor presencia de CO y CH₄. Conforme el valor de ϕ disminuyó, la concentración de CO₂ disminuyó y la concentración de los compuestos inquemados aumentó

Capítulo 4

debido a una menor cantidad de oxígeno disponible en el transportador de oxígeno. Como compuestos inquemados se detectaron únicamente CO, H₂ y CH₄, como en el caso con el transportador Cu14- γ Al. La cantidad de hidrocarburos con un número de carbonos entre C2 y C10 detectada por el cromatógrafo de gases fue siempre inferior a 0.2 % en volumen. Por tanto, la conversión del combustible se puede considerar siempre completa.

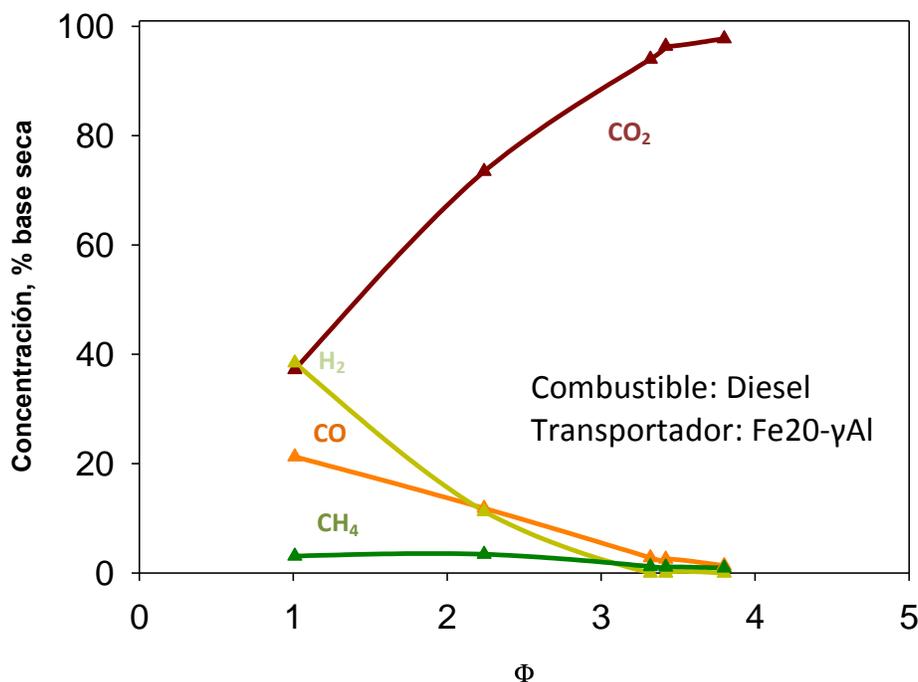


Figura 4.19. Distribución de productos gaseosos a la salida del reactor de reducción trabajando con el transportador Fe20- γ Al a T=900 °C

Entre los compuestos inquemados detectados a la salida del reactor de reducción, el compuesto con mayor presencia en la mayoría de los casos fue el CO junto al H₂, debido probablemente a la reacción de descomposición térmica del combustible R.4.42 y a la combustión parcial del combustible R.4.43 y R.4.44. La concentración de CH₄ permaneció en valores aproximadamente constantes, \approx 5%, para valores de $\phi < 3$ en todo el intervalo estudiado y disminuyó ligeramente para valores de $\phi > 3$. Estas observaciones sugieren de nuevo que el CH₄ es un compuesto intermedio durante la reacción de combustión del diésel y que además el CH₄ es bastante estable durante la conversión del combustible hasta CO₂ con transportadores basado en Fe, estando de acuerdo con los resultados publicados por Moldenhauer y cols. [2014a, 2014b]. Esta estabilidad es consecuencia de la baja reactividad del transportador con CH₄ y de la ausencia de efecto catalítico para la reacción de reformado de CH₄, tal y como se ha observado también con el etanol.

Finalmente, hay que indicar que durante los experimentos nunca se detectó formación de carbono ya que nunca se midió CO_2 a la salida del reactor de oxidación por lo que la eficacia de captura fue en todos los casos próxima al 100%.

4.4.4. Comparación de las eficacias de combustión con los tres transportadores.

A partir de los caudales de combustible y gases alimentados en la planta piloto y de los caudales y concentraciones de gases medidos a la salida de los reactores se determinaron las eficacias de combustión del diésel en función relación molar transportador de oxígeno/combustible para los tres transportadores de oxígeno estudiados. En todos los casos se realizaron los balances de carbono, hidrógeno y oxígeno, observándose que los balances se cerraban con un error inferior al 5%.

En la Figura 4.20 se muestran las eficacias de combustión obtenidas en función de la relación molar transportador de oxígeno/diésel con los tres transportadores utilizados, $\text{Cu}_{14}\text{-}\gamma\text{Al}$, $\text{Ni}_{18}\text{-}\alpha\text{Al}$ y $\text{Fe}_{20}\text{-}\gamma\text{Al}$. Como puede verse, con todos ellos fue posible alcanzar eficacias de combustión elevadas, superiores al 97%. Sin embargo, se observa que para alcanzar estas eficacias de combustión la necesidad de circulación de transportador de oxígeno, es decir, de la relación molar transportador de oxígeno/diésel, ϕ , fue diferente para cada uno de los transportadores de oxígeno. Con el transportador $\text{Cu}_{14}\text{-}\gamma\text{Al}$ se alcanzaron eficacias cercanas al 100% con valores de ϕ ligeramente superiores a 1.1, con el transportador $\text{Ni}_{18}\text{-}\alpha\text{Al}$ se alcanzaron eficacias superiores al 97% con valores de $\phi > 2.5$ y con el transportador $\text{Fe}_{20}\text{-}\gamma\text{Al}$ se alcanzaron eficacias superiores al 95-97% con valores de $\phi > 3.5$. Además, como ya se ha comentado anteriormente, se observó que la conversión del combustible líquido fue siempre completa ya que los únicos compuestos inquemados medidos en la corriente de salida del reactor de reducción fueron siempre una mezcla compuesta por CO , H_2 y CH_4 .

La eficacia de captura de CO_2 fue en todos los casos próxima al 100%, ya que nunca se detectó CO_2 ni CO en el reactor de oxidación, indicando que o bien no se produjo formación de carbono en el reactor de reducción o que si se produjo éste se gasificó con el vapor de H_2O y CO_2 . Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que el combustible líquido, diésel, resulta apropiado para su uso en un proceso CLC utilizando $\text{Ni}_{18}\text{-}\alpha\text{Al}$, $\text{Cu}_{14}\text{-}\gamma\text{Al}$ y $\text{Fe}_{20}\text{-}\gamma\text{Al}$ como transportadores de oxígeno.

Por otro lado, se realizó una comparación entre combustibles para estos tres materiales. La Figura 4.21 muestra las eficacias de combustión obtenidas con los tres transportadores utilizados en función de la relación molar transportador de oxígeno/combustible usando etanol y diésel como combustibles líquidos. Para esta comparación, obviamente, se han utilizado las mismas condiciones de operación en la planta piloto, las cuales han sido mostradas en las Tablas 4.4 y 4.7.

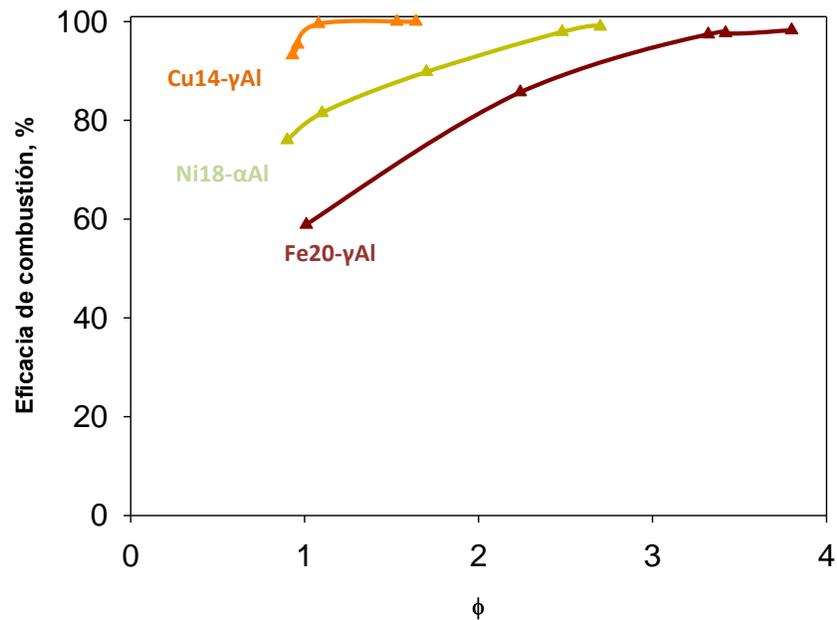


Figura 4.20. Eficacias de combustión obtenidas en la planta piloto con los 3 transportadores de oxígeno en función de la relación molar transportador de oxígeno/combustible. $T_{red}=900^{\circ}\text{C}$ con Ni18- α Al y Fe20- γ Al y $T_{red}=800^{\circ}\text{C}$ con Cu14- γ Al.

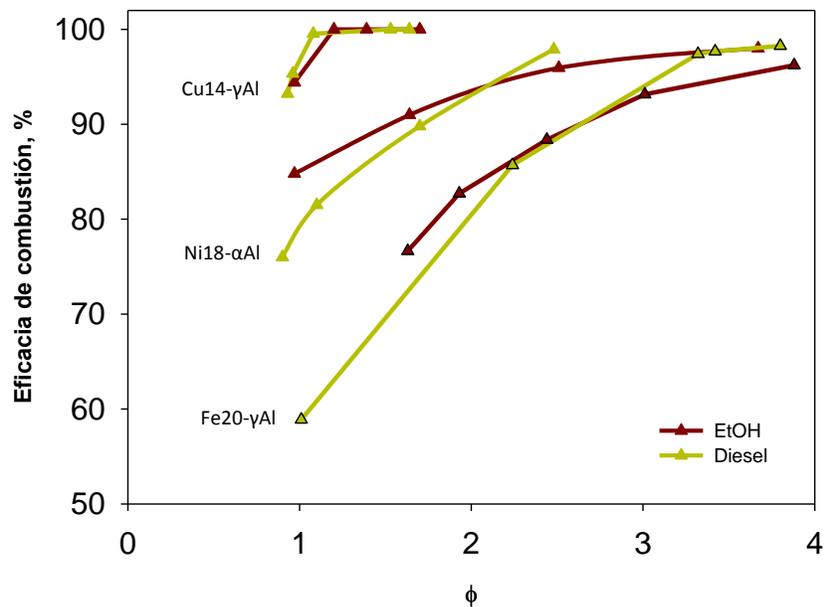


Figura 4.21. Eficacias de combustión obtenidas en la planta piloto usando etanol y diésel como combustibles líquidos con los 3 transportadores de oxígeno en función de la relación molar transportador de oxígeno/combustible. $T_{red}=900^{\circ}\text{C}$ con Ni18- α Al y Fe20- γ Al y $T_{red}=800^{\circ}\text{C}$ con Cu14- γ Al.

Puede observarse como, para unas mismas condiciones de operación y un determinado transportador, las eficacias de combustión alcanzadas fueron muy similares con ambos combustibles, lo que demostraría que el comportamiento del transportador no depende en gran medida del combustible líquido utilizado, a pesar del mayor contenido en carbono del combustible fósil, diésel. Así, se pudieron obtener eficacias de combustión cercanas al 100% con el transportador basado en Cu con valores de $\phi > 1.1-1.2$. Para el transportador Ni18- α Al las eficacias de combustión fueron mayores del 95% para valores de $\phi > 2.5-3.5$ y para el transportador Fe20- γ Al se necesitaron valores de $\phi > 3.5-4.0$ para obtener eficacias de combustión superiores al 95%. Esto nos indica que el orden de reactividad de los transportadores de oxígeno con combustibles líquidos sigue el orden Cu14- γ Al > Ni18- α Al > Fe20- γ Al.

4.5 Combustión de aceite lubricante sintético y mineral en una planta en continuo de 1 Kw_t

Después de analizar el comportamiento de los transportadores de oxígeno en el proceso CLC utilizando etanol y diésel como combustibles y habiéndose observado un buen comportamiento tanto de los transportadores como del propio proceso CLC, en la siguiente etapa se avanzó utilizando combustibles líquidos más complejos y de mayor interés de cara a su aprovechamiento energético. Para ello, en esta etapa se seleccionaron dos aceites lubricantes, que obviamente presentan un mayor contenido en carbono que el diésel, para estudiar su posible uso como combustibles líquidos en una instalación CLC en continuo. Además, hay que destacar que estos combustibles ya contienen impurezas en su composición, como azufre y cenizas, que pueden afectar al comportamiento de los transportadores de oxígeno y por tanto al proceso CLC durante su operación a largos tiempos.

La experimentación en esta tesis se realizó con aceites nuevos, sin haber sido utilizados antes en ningún motor de combustión. Sin embargo, hay que remarcar que desde el punto de vista de utilización industrial del proceso el combustible líquido serían aceites usados.

Los aceites lubricantes utilizados en esta etapa experimental están compuestos por una mezcla de hidrocarburos entre C13 y C25. De acuerdo con los resultados obtenidos a partir del análisis elemental de los combustibles descritos en el Capítulo 3 y la curva de destilación obtenida para estos aceites se han considerado las formulas C₁₉H₃₈ y C₂₃H₄₆ como representativas del aceite lubricante mineral y sintético, respectivamente.

Aunque el transportador Ni18- α Al ha tenido un buen comportamiento con los combustibles líquidos utilizados previamente, etanol y diésel, para esta nueva etapa experimental se descartó su uso y en general el uso de todos los transportes basados en Ni, ya que este tipo de materiales se desactivan y pierden su reactividad cuando se trabaja con combustibles que contienen azufre en su composición [García-Labiano y cols., 2009].

Capítulo 4

El material basado en Cu, Cu14- γ Al, sólo se utilizó durante la campaña experimental llevada a cabo con el aceite lubricante sintético. El aceite sintético presentaba una mayor cantidad de impurezas, cenizas y azufre, por lo que se seleccionó este combustible para probar el transportador con el combustible que mayor contenido de impurezas presentaba. El comportamiento del transportador basado en Fe, Fe20- γ Al, fue estudiado en profundidad en la planta piloto en continuo CLC de 1 kW_t usando aceite lubricante sintético y aceite lubricante mineral como combustibles. Con ambos transportadores se completaron un total de 125 horas de operación en la planta en continuo.

Las condiciones de operación que se aplicaron con cada combustible se muestran en la Tabla 4.8. Como puede verse estas condiciones de operación son muy similares a las condiciones de operación empleadas anteriormente con etanol y diésel, lo cual servirá a efectos comparativos. La campaña experimental con cada uno de los transportadores se realizó con la misma carga de transportador utilizada anteriormente usando etanol y diésel como combustibles. Por ello, en la Tabla 4.8 se ha incluido el dato de tiempo acumulado de uso del transportador en la planta piloto CLC con cada uno de ellos.

Tabla 4.8. Condiciones de operación utilizadas en los experimentos llevados a cabo con aceites lubricantes como combustibles en la planta en continuo CLC de 1 kW_t.

	Cu14- γ Al	Fe20- γ Al	Fe20- γ Al
	Aceite lubricante sintético	Aceite lubricante sintético	Aceite lubricante mineral
Temperatura reactor de reducción, °C	800	900	900
Temperatura reactor de oxidación, °C	800	800	900
Potencia, W _t	500	500	254 - 776
Flujo combustible, g/h	42	36 - 42	29 - 43
Caudal de circulación de sólidos, kg/h	4.0 – 7.3	8.3 – 29.4	6.7 – 23.3
Relación transportador de oxígeno/combustible, ϕ	0.8 – 1.5	1.3 - 4.6	1.2 - 4.5
Tiempo de operación con aceite, h	11	98	16
Tiempo de operación acumulado del transportador, h	88	174	174

El inventario de sólidos en la planta piloto siempre fue constante e igual a 1.8 kg, de los cuales 0.8 kg permanecían en el reactor de reducción. Con cada combustible se estudió el efecto de la relación transportador de oxígeno/combustible sobre la eficacia de combustión y sobre la distribución de productos gaseosos a la salida del reactor de reducción. Cada punto experimental se mantuvo y estudió durante al menos una hora en el estado estacionario.

Además, para estudiar con mayor detalle el comportamiento del transportador de oxígeno basado en Fe con combustibles que contienen impurezas se completaron 98 horas de operación en la planta en continuo CLC utilizando aceite lubricante sintético como combustible.

En las Tablas 4.9 y 4.10 se muestran las reacciones que pueden ocurrir en los reactores de reducción y oxidación durante el proceso CLC en continuo trabajando con este tipo de combustibles líquidos. La explicación de las mismas es similar a las mostradas anteriormente con diésel como combustible.

Capítulo 4

Tabla 4.9. Reacciones químicas en el reactor de reducción y oxidación trabajando con aceite lubricante mineral como combustible.

Aceite lubricante mineral	
Reactor de reducción:	
Oxidación completa:	
$C_{19}H_{38} + 57 MeO \rightarrow 57 Me + 19 CO_2 + 19 H_2O$	(R.4.48)
$CH_4 + 4 MeO \rightarrow 4 Me + CO_2 + 2 H_2O$	(R.4.49)
$H_2 + MeO \rightarrow Me + H_2O$	(R.4.50)
$CO + MeO \rightarrow Me + CO_2$	(R.4.51)
Oxidación parcial:	
$C_{19}H_{38} + 19 MeO \rightarrow 19 Me + 19 CO + 19 H_2$	(R.4.52)
Descomposición térmica:	
$C_{19}H_{38} \leftrightarrow 19 C + 19 H_2 (+CH_4)$	(R.4.53)
Gasificación de carbono:	
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	(R.4.54)
$C + CO_2 \rightarrow 2 CO$	(R.4.55)
<i>Water-gas shift</i>	
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	(R.4.56)
Reactor de oxidación:	
$Me + \frac{1}{2} O_2 (aire) \rightarrow MeO (+ N_2)$	(R.4.57)
Combustión de carbono:	
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	(R.4.58)

Tabla 4.10. Reacciones químicas posibles en el reactor de reducción y oxidación trabajando con aceite lubricante sintético como combustible.

Aceite lubricante sintético	
Reactor de reducción:	
Oxidación completa:	
$C_{23}H_{46} + 69 MeO \rightarrow 69 Me + 23 CO_2 + 23 H_2O$	(R.4.59)
$CH_4 + 4 MeO \rightarrow 4 Me + CO_2 + 2 H_2O$	(R.4.60)
$H_2 + MeO \rightarrow Me + H_2O$	(R.4.61)
$CO + MeO \rightarrow Me + CO_2$	(R.4.62)
Oxidación parcial:	
$C_{23}H_{46} + 23 MeO \rightarrow 23 Me + 23 CO + 23 H_2$	(R.4.63)
Descomposición térmica:	
$C_{23}H_{46} \leftrightarrow 23 C + 23 H_2 (+CH_4)$	(R.4.64)
Gasificación de carbono:	
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	(R.4.65)
$C + CO_2 \rightarrow 2 CO$	(R.4.66)
<i>Water-gas shift</i>	
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	(R.4.67)
Reactor de oxidación:	
$Me + \frac{1}{2} O_2 (aire) \rightarrow MeO (+ N_2)$	(R.4.68)
Combustión de carbon:	
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	(R.4.69)

4.5.1 Estudio del comportamiento del transportador de oxígeno basado en Cu

En primer lugar se estudió el comportamiento del transportador basado en Cu, Cu14- γ Al, en la planta piloto en continuo CLC de 1 kW_t usando aceite lubricante sintético como combustible. La temperatura de reacción en el reactor de reducción se mantuvo en 800 °C. Como se ha comentado, el transportador había sido utilizado en experimentos anteriores durante un total de 77 horas de operación en continuo en la planta CLC.

La Figura 4.22 muestra las eficacias de combustión obtenidas en función de la relación molar transportador de oxígeno/combustible trabajando con el aceite lubricante sintético como combustible. Para relaciones superiores a 1 ($\phi > 1.0$), las eficacias de combustión alcanzadas fueron en todos los casos superiores al 95%, alcanzándose combustión completa del aceite para valores de $\phi \approx 1.5$. Comparando estos resultados con los obtenidos con este mismo material trabajando con etanol y diésel como combustibles líquidos, puede observarse que a pesar del mayor contenido en carbono y de las impurezas del aceite lubricante no fue necesario utilizar relaciones transportador/combustible, ϕ , mucho más elevados que para el etanol y el diésel para alcanzar una eficacia de combustión del 100%. Estos resultados son consecuencia de la elevada reactividad del transportador de oxígeno basado en Cu empleado.

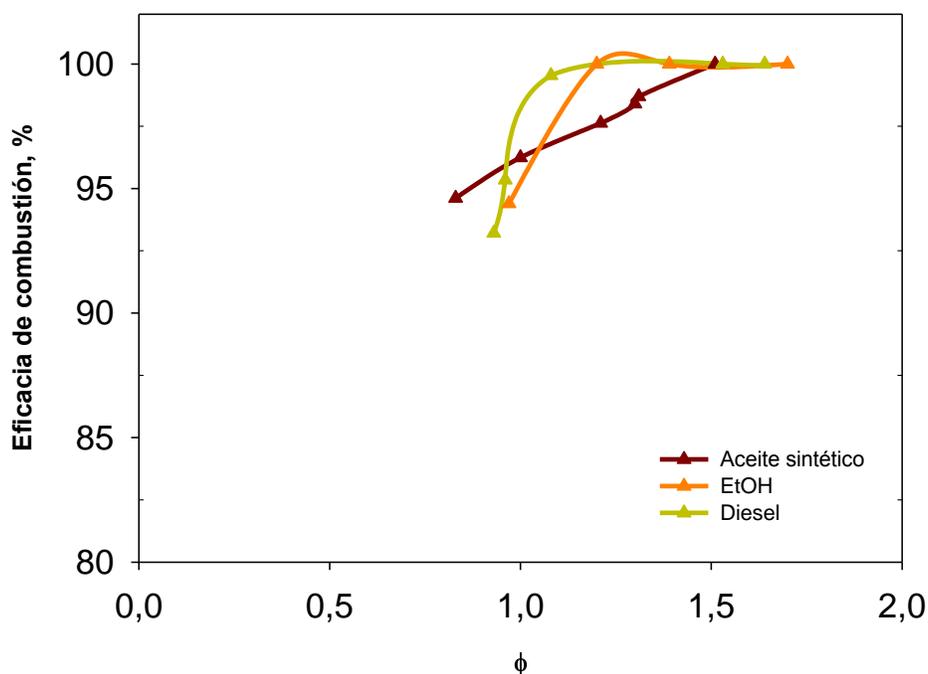


Figura 4.22. Efecto del ratio molar transportador de oxígeno/combustible sobre la eficacia de combustión usando diésel y aceite lubricante sintético como combustibles Cu14- γ Al, T=800 °C.

De manera análoga a cuando se utilizó etanol o diésel como combustibles, para analizar de manera más detallada el comportamiento del transportador basado en Cu trabajando con aceite lubricante, se estudió la composición de la corriente de gaseosa obtenida a la salida del reactor de reducción en función del parámetro ϕ . En la Figura 4.23 puede observarse que durante los ensayos de combustión los principales compuestos inquemados fueron una mezcla de CH_4 , CO e H_2 . A excepción del CH_4 , nunca se detectó ningún otro hidrocarburo en la composición de salida del reactor de reducción. Además la conversión del combustible fue completa en todos los casos estudiados.

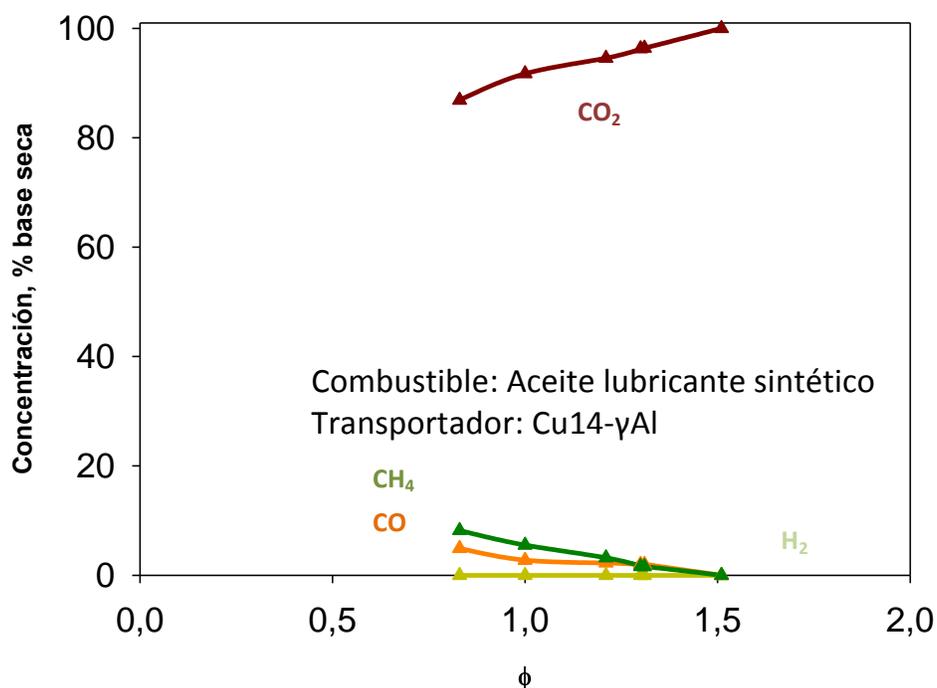


Figura 4.23. Distribución de productos gaseosos a la salida del reactor de reducción trabajando con el transportador Cu14- γ Al a $T=800^\circ\text{C}$ y aceite lubricante sintético como combustible.

A la vista de los resultados obtenidos, el transportador basado en Cu, Cu14- γ Al, resulta un candidato adecuado para la operación bajo condiciones CLC con combustibles líquidos como el diésel o combustibles de mayor contenido en carbono como el aceite lubricante sintético estudiado en este apartado.

4.5.2 Estudio del comportamiento del transportador de oxígeno basado en Fe

El comportamiento del transportador basado en Fe, Fe₂O₃- γ -Al, fue estudiado de una manera más exhaustiva que la realizada con el material basado en cobre, en la planta piloto en continuo CLC de 1 kW_t ya que en este caso se utilizó tanto aceite lubricante sintético como mineral como combustibles líquidos. Además, con el fin de realizar una comparación entre combustibles, en este apartado se contrastarán los resultados obtenidos con este transportador usando diésel y etanol como combustibles bajo unas condiciones de operación similares en la planta piloto.

La Figura 4.24 muestra las eficacias de combustión alcanzadas en función del parámetro ϕ para los cuatro combustibles estudiados. De acuerdo a los resultados obtenidos, el etanol, el diésel y el aceite lubricante mineral siguen una misma tendencia y son capaces de alcanzar eficacias de combustión mayores del 95% para valores de $\phi > 3.5$. El aceite sintético mostró un comportamiento diferente ya que fue capaz de alcanzar eficacias de combustión mayores del 90% a valores de $\phi \approx 1.6$ pero posteriores incrementos del ratio ϕ por encima de 1.6 tenían poca influencia en la eficacia de combustión.

Durante los experimentos nunca se detectó formación de carbono ya que nunca se midió CO₂ a la salida del reactor de oxidación por lo que la eficacia de captura fue en todos los casos $\approx 100\%$. Además, para todos los experimentos se calcularon los balances de carbono, hidrógeno y oxígeno a partir de las concentraciones gaseosas obtenidas a la salida del reactor de reducción y de los datos obtenidos por cromatografía. En todos los casos, los balances presentaban un error inferior al 5%.

Considerando que el principal objetivo de un proceso CLC es alcanzar eficacias de combustión cercanas al 100%, es probable que si la temperatura de trabajo se incrementase por encima de 900 °C las eficacias de combustión aumentarían, tal y como se ha observado en trabajos anteriores operando con este transportador basado en Fe y CH₄ como combustible [Cabello y cols., 2014a]. Sin embargo, esto no fue posible corroborarlo experimentalmente ya que no fue posible aumentar la temperatura en el reactor de reducción por encima de 900 °C.

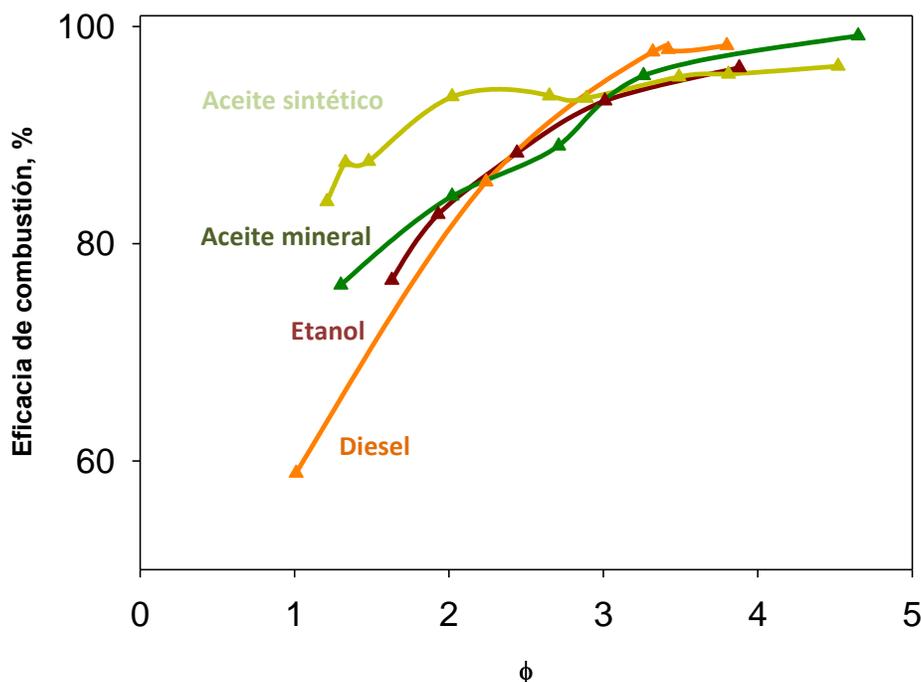


Figura 4.24. Eficacias de combustión obtenidas en la planta piloto usando etanol, diésel, aceite lubricante mineral y aceite lubricante sintético como combustibles, Fe20- γ Al, T=900°C.

En un esfuerzo por comprender la diferencia entre la reactividad del aceite sintético y el resto de los combustibles, se tomó en consideración la estructura molecular de los combustibles estudiados. El diésel y el aceite lubricante mineral están compuestos por un 60-75% de hidrocarburos saturados (principalmente parafinas) y un 25-40% de compuestos aromáticos (principalmente naftalenos y alquilbencenos). Por otro lado, el aceite sintético está compuesto de forma mayoritaria por polialfaolefinas, que son hidrocarburos lineales con un doble enlace al final de la molécula y que pertenecen al grupo de los alquenos [Fall y cols., 2001].

En términos de reactividad, ésta depende de la naturaleza de los enlaces presentes en las moléculas de cada combustible. Los alcanos son compuestos menos reactivos que los alquenos debido a que sus moléculas están constituidas por enlaces sencillos particularmente fuertes y poco reactivos. Los alquenos son más reactivos debido a la presencia de enlaces dobles en su estructura [Zboray y cols., 2009]. Por tanto, el comportamiento tan llamativo del aceite sintético observado durante la experimentación puede deberse a su estructura molecular y a la naturaleza de sus enlaces. Observando los resultados obtenidos en la Figura 4.24, puede comprobarse que efectivamente el orden de reactividad de los distintos hidrocarburos estudiados se cumple conforme a lo descrito anteriormente. La eficacia de combustión para valores de $\phi < 3$ fue mayor para los alquenos (aceite lubricante sintético) que para los compuestos alcanos (diésel y aceite lubricante mineral).

Capítulo 4

Para analizar con mayor detalle el comportamiento del transportador basado en Fe y la diferencia de comportamiento entre el aceite sintético y el resto de los combustibles, en la Figura 4.25 se muestran las concentraciones de productos gaseosos a la salida del reactor de reducción que se obtuvieron con cada combustible trabajando a 900 °C. Las concentraciones se representan en función de la relación transportador de oxígeno/combustible.

Para valores del ratio $\phi > 3-3.5$, el combustible se convertía de forma mayoritaria hacia CO_2 y H_2O con menor presencia de CO y CH_4 . Conforme el valor de ϕ disminuía, la cantidad de compuestos inquemados aumentaba debido a una menor cantidad de oxígeno disponible en el transportador de oxígeno. Sin embargo, puede observarse que este aumento de compuestos inquemados fue menor en el aceite sintético que en el resto de los combustibles lo que originó mayores eficacias de combustión a valores del ratio ϕ bajos. Como compuestos inquemados se detectaron únicamente CO , H_2 y CH_4 . La cantidad de hidrocarburos con un número de carbonos entre C_2 y C_{10} detectada por el cromatógrafo de gases fue siempre inferior a 0.2% en volumen. Por tanto, la conversión del combustible puede considerarse prácticamente completa.

En cuanto a los compuestos inquemados detectados a la salida del reactor de reducción, el compuesto con mayor presencia en la mayoría de los casos fue el CO , debido probablemente a la combustión parcial del combustible R.4.52 o debido al efecto de la reacción *Water Gas Shift* R.4.56. La concentración de CH_4 permaneció en valores aproximadamente constantes, $\approx 5\%$, para valores de $\phi < 3$ en todo el intervalo estudiado. Para valores de $\phi > 3$, la concentración de CH_4 disminuyó hasta valores cercanos a cero trabajando con diésel y aceite sintético pero permaneció prácticamente constante trabajando con el aceite sintético, lo cual es la causa de que la eficacia de combustión permanezca prácticamente constante con este combustible. Además, la presencia de CH_4 vuelve a demostrar que éste es un compuesto intermedio estable durante la conversión de los combustibles líquidos con transportadores basados en Fe.

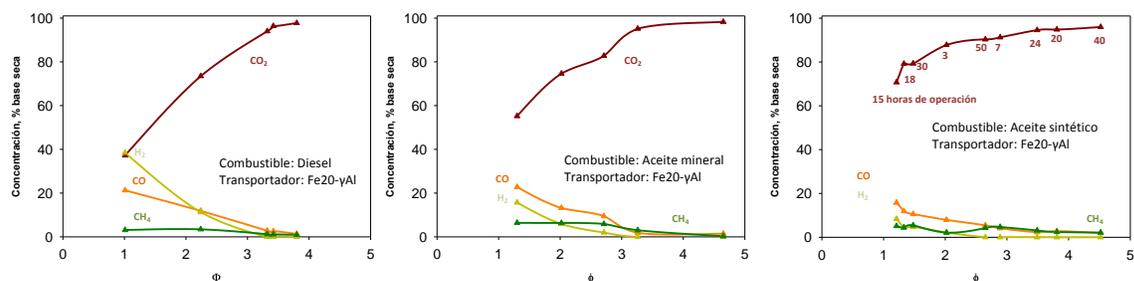


Figura 4.25. Concentraciones de CO_2 , CO , H_2 y CH_4 medidas a la salida del reactor de reducción durante los ensayos de combustión usando diésel, aceite lubricante mineral y aceite lubricante sintético como combustibles, Fe20- γ Al, $T=900^\circ\text{C}$.

En la Figura 4.26 se muestra la concentración de los diferentes compuestos gaseosos medida a la salida del reactor de reducción junto a las horas de operación acumuladas en las que se obtuvo cada composición. Algunas condiciones de operación se repitieron y volvieron a testear después de varias horas de operación y, tal y como puede observarse en la figura, no se detectó apenas efecto del tiempo de operación sobre los resultados obtenidos. Por tanto, se puede afirmar que la presencia de cenizas o azufre provenientes del combustible no afectó al comportamiento del transportador de oxígeno. Hay que resaltar que nunca se detectaron problemas en la estabilidad de operación durante los ensayos CLC y que para un test típico la concentración de H₂S o SO₂ que podría alcanzarse en el reactor de reducción era de ≈600 vppm, 800 vppm para el caso de máxima alimentación de combustible. Asimismo, hay que destacar que no se detectaron emisiones de SO₂ en el reactor de oxidación.

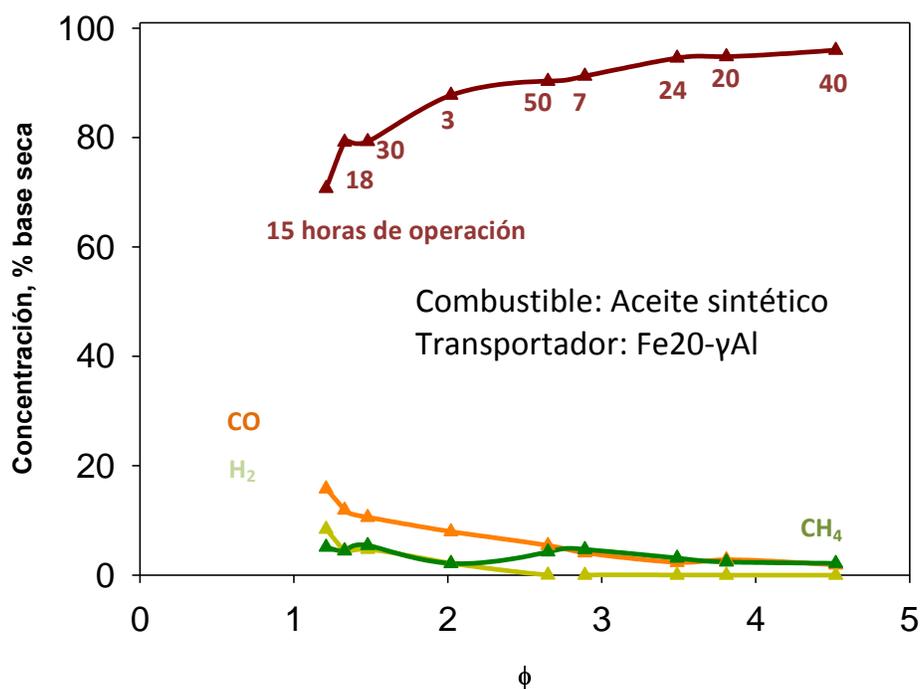


Figura 4.26. Concentraciones de CO₂, CO, H₂ y CH₄ medidas a la salida del reactor de reducción detallando las horas de operación durante los ensayos de combustión con aceite lubricante sintético como combustible, Fe₂O₃- γ -Al, T=900 °C.

Moldenhauer y cols. [2014b] observaron que trabajando con ilmenita como transportador de oxígeno y queroseno con un alto contenido en azufre (0.57% en peso) como combustible se producía un aumento de la reactividad del transportador con las horas de operación. Por el contrario, en un trabajo anterior del grupo de investigación en el Instituto de Carboquímica, en el

que se había estudiado el comportamiento de este mismo transportador de oxígeno, Fe₂O₃- γ -Al, trabajando con CH₄ como combustible bajo condiciones CLC y altas concentraciones de azufre [Cabello y cols., 2014b], se había observado que la presencia de 2000 vppm de H₂S no afectaba a la eficacia de combustión del proceso. Este hecho confirma lo observado en el presente trabajo, en el que la reactividad del transportador de oxígeno permaneció prácticamente constante a lo largo de toda la campaña experimental.

4.5.2.1. Caracterización del transportador tras su uso en planta piloto.

Tras la extensa campaña experimental completada con el transportador Fe₂O₃- γ -Al (174 horas alimentado combustibles líquidos), se llevó a cabo una caracterización físico-química y un estudio de reactividad de muestras extraídas tras la operación en la planta piloto CLC. Además, a las muestras se les realizó análisis elemental y de SEM-EDX para analizar la posible influencia tanto de su tiempo de utilización en planta piloto como de la presencia de cenizas y azufre sobre la microestructura de las partículas de transportador.

En la Tabla 4.11 se muestran las principales propiedades físico-químicas del transportador fresco y tras las 174 horas de operación. Puede observarse que las principales propiedades físico-químicas se mantuvieron prácticamente constantes durante la operación en planta a excepción de la superficie específica BET que disminuyó considerablemente, pasando de 39.1 m²/g a 5.1 m²/g. Este hecho es habitual cuando se trabaja con transportadores sólidos de oxígeno, ya que durante las primeras horas de operación a alta temperatura siempre se observa una disminución importante de dicho parámetro [Adánz y cols., 2012]. Sin embargo, la disminución de la superficie específica BET no afectó de manera significativa al comportamiento del transportador en la planta piloto.

Para analizar con más detalle este hecho, se determinó mediante análisis termogravimétrico la reactividad del transportador fresco y tras su uso en la planta piloto. Las partículas se sometieron a sucesivos ciclos redox a 950 °C, presión atmosférica, 15% CH₄ en volumen como gas reductor (resto N₂) y aire como gas oxidante. En la Figura 4.27 se muestra las conversiones de reducción y oxidación obtenidas tanto para el material fresco como del usado tras 174 horas de operación con combustibles líquidos. Como puede observarse, ambas muestras exhibieron una reactividad muy similar, tanto durante la reducción como durante la oxidación, lo cual confirma que las horas de operación y la presencia de cenizas y azufre en los combustibles no tenían una gran influencia sobre la reactividad de las partículas. Estas observaciones están de acuerdo con los resultados obtenidos en la planta CLC en continuo ya que nunca se observó ningún signo de desactivación o disminución de la reactividad de las partículas de transportador.

Tabla 4.11. Propiedades físico químicas del transportador de oxígeno Fe₂O₃- γ -Al₂O₃ fresco y después de la operación.

	Fresca	Después de la operación*
Tamaño de partícula, μm	100 - 300	100 - 300
Contenido en Fe ₂ O ₃ , % peso	20.0	20.0
Capacidad de transporte de oxígeno, % peso	2.0	2.0
Dureza	1.5	1.1
Densidad aparente,	3950	4036
Porosidad, %	50.5	49.8
Superficie específica BET, m ² /g	39.1	5.1
Fases cristalinas EDX	Fe ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃

* Tras ser utilizado durante 174 horas alimentado combustibles líquidos, 24 horas de operación con etanol y 150 horas con combustibles de origen fósil.

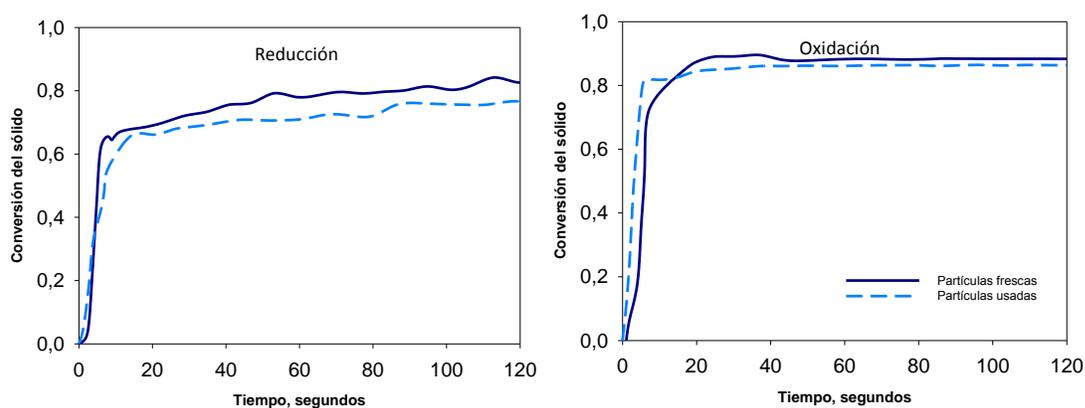


Figura 4.27. Tests de reactividad llevados a cabo en termobalanza con partículas frescas y usadas de Fe₂O₃- γ -Al₂O₃. Gas de reducción: 15% CH₄, Oxidación: Aire, T=950 °C.

Capítulo 4

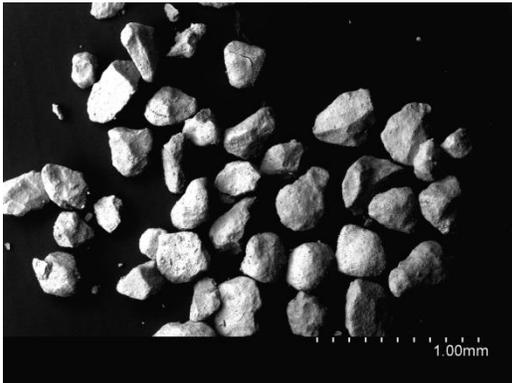
Posteriormente se analizó la microestructura de las partículas del transportador Fe₂O₃- γ -Al mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y rayos X (EDX) con el objetivo de detectar posibles cambios en la estructura y composición del material. La Figura 4.28a muestra imágenes de partículas de transportador frescas y de partículas tras 174 horas de operación. Se observa que las partículas frescas muestran una forma irregular, característica de la alúmina que se usó como soporte para la preparación del transportador, mientras que las partículas usadas muestran una forma más redondeada debido a la atrición que sufren las partículas durante la circulación entre los lechos fluidizados.

Para determinar la distribución del hierro (fase activa) y la posible deposición de impurezas en el interior de las partículas de transportador, las partículas se embebieron en resina epoxi, se cortaron a lo largo de su diámetro y se pulieron. A modo de ejemplo en la Figura 4.28b se muestra la imagen SEM de la sección transversal de una partícula fresca y de una partícula extraída de la planta piloto CLC después de 174 horas de operación. Los perfiles EDX (Figura 4.28c) e imágenes SEM (Figura 4.28b) de las partículas frescas muestran que la distribución del Fe en el interior de las partículas es homogénea y que existe una pequeña acumulación de Fe en la parte exterior a consecuencia del método de preparación. Por otro lado, las partículas extraídas tras la operación en planta presentan pequeños puntos blancos distribuidos de forma homogénea que pueden atribuirse a la presencia de pequeñas acumulaciones de Fe de acuerdo con los análisis EDX. Estas acumulaciones pueden ser el resultado de migraciones de Fe durante la operación. De cualquier modo, estos pequeños cúmulos de Fe no afectaron a la reactividad de las partículas, tal y como se observó durante la operación y también durante los ensayos de reactividad en termobalanza. Además, gracias a los perfiles EDX obtenidos a partir de las partículas usadas se confirmó que no existía presencia de cenizas ni azufre provenientes del combustible en el interior de las partículas. Por último, nunca se observaron partículas aglomeradas en las imágenes SEM tomadas, lo que resulta consistente con el buen comportamiento fluidodinámico observado en la planta en continuo durante la operación.

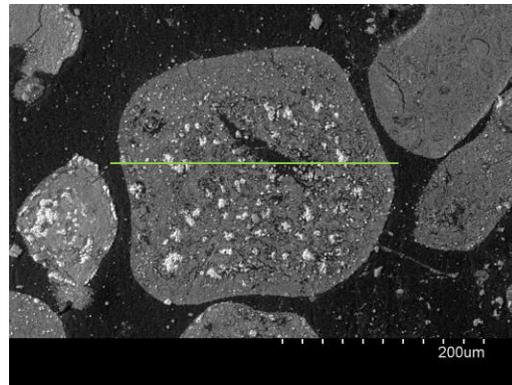
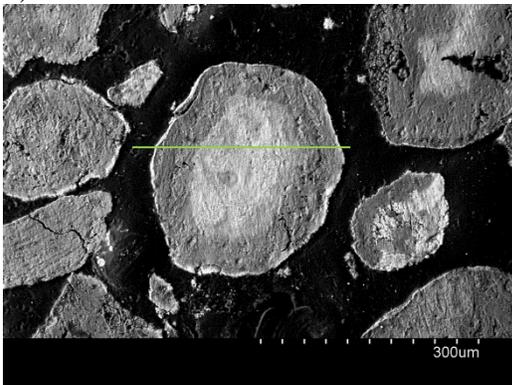
Partículas frescas

Después de la operación

a)



b)



c)

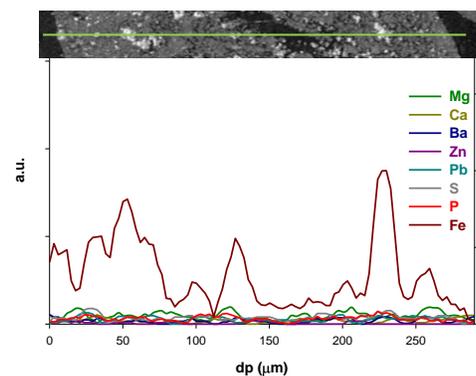
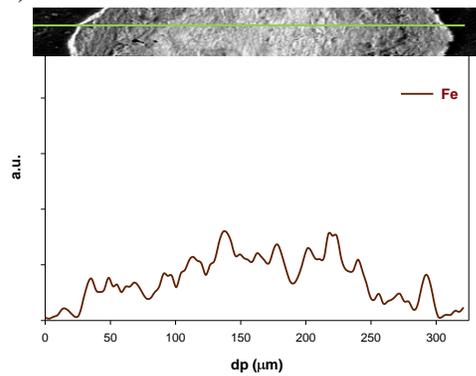


Figura 4.28. Imágenes SEM-EDX de partículas del transportador Fe₂O₃- γ -Al₂O₃ frescas y tras 174 horas de operación, a) partículas enteras, b) sección transversal, c) perfil EDX a lo largo de la sección transversal.

Capítulo 4

Por tanto, una vez analizados todos los resultados obtenidos empleando aceites lubricantes como combustibles líquidos para el proceso CLC, puede concluirse que es posible alcanzar eficacias de combustión elevadas, mayores del 95%, trabajando con valores del ratio transportador de oxígeno/aceite, ϕ , mayores de 1.5 con el transportador Cu14- γ Al y mayores de 3.5 ($\phi > 3.5$) con el transportador Fe20- γ Al. Al igual que en el estudio realizado con diésel, la conversión de los aceites usados como combustibles siempre fue completa ya que los compuestos inquemados detectados a la salida de la corriente del reactor de reducción siempre fueron una mezcla en distintas proporciones de CO, H₂ y CH₄. Durante la operación nunca se detectó formación de carbono en el reactor de reducción por lo que la eficacia de captura de CO₂ fue cercana al 100%.

4.6 Optimización del sistema de inyección para líquidos pesados

Uno de los mayores retos a afrontar a la hora de trabajar con combustibles líquidos es el operar con combustibles líquidos pesados, ya que estos tienen elevada viscosidad, lo que dificulta su alimentación en continuo de manera estable a las instalaciones, especialmente si estas son de pequeño tamaño y por lo tanto el flujo de combustible a alimentar es también pequeño. Por ello, una vez que se adquirió el conocimiento necesario sobre cómo operar la planta en continuo con combustibles líquidos como el diésel o los aceites lubricantes, durante el desarrollo de la presente tesis doctoral se diseñó y construyó un lecho fluidizado discontinuo (descrito en el Capítulo 3 Experimental) para su uso específico con combustibles líquidos más pesados como el fuel-oil. El diseño de esta instalación se basó en el realizado para el reactor de reducción de la planta en continuo de 1 kW_t y tenía como principal objetivo probar distintos sistemas de alimentación de líquidos viscosos para conseguir y asegurar una alimentación de combustible estable y continua. En el reactor de lecho fluidizado discontinuo se llevaron a cabo tests multiciclo con el transportador de oxígeno basado en Fe, Fe20- γ Al, usando diésel, aceite lubricante mineral, aceite lubricante sintético, un residuo pesado procedente del refino del petróleo y mezclas del residuo pesado con diésel como combustibles. Esta etapa experimental de optimización representaba el paso previo al diseño y construcción de un sistema de inyección para combustibles pesados en la planta en continuo de 1 Kw_t.

Como se ha descrito en la Sección Experimental, se estudiaron distintos métodos de alimentación siguiendo distintas configuraciones de tubería y fijando distintos caudales y velocidades de alimentación, con el objetivo de adquirir el conocimiento necesario para diseñar y operar una instalación con un sistema de inyección adaptado para la alimentación de combustibles líquidos pesados mucho más viscosos que los empleados hasta el momento en el presente trabajo y también para estudiar la posible deposición de carbono trabajando con combustibles pesados de origen fósil en unas condiciones similares a las de un proceso CLC en continuo.

A partir de la experiencia adquirida y los resultados observados con los distintos métodos de alimentación, el sistema de inyección final constó de 3 tubos concéntricos, por los que se alimentó una corriente de agua en fase líquida, una corriente de N_2 y la mezcla compuesta por combustible y N_2 (ver Sección Experimental). El sistema de inyección se colocó a 45° del reactor para evitar el taponamiento del tubo de inyección por partículas de transportador de oxígeno existente en el lecho fluidizado.

Tras establecer y optimizar el método de inyección, se llevó a cabo una serie de experimentos multi-ciclo que permitió por un lado, el análisis de los gases y compuestos volátiles y semi-volátiles generados durante la descomposición térmica del combustible usando una atmósfera de N_2 y por otro lado, el análisis del comportamiento del transportador de oxígeno con combustibles líquidos en unas condiciones similares a las de un proceso CLC en continuo.

Como se muestra en la Tabla 4.12, los primeros experimentos se llevaron a cabo empleando diésel y aceites lubricantes como combustibles líquidos, ya que ya se había trabajado con estos combustibles en distintas instalaciones y se poseía la experiencia y conocimiento sobre cómo operar con ellos. Después se mezcló el residuo pesado con diésel en distintas proporciones hasta un máximo del 65% en peso de residuo pesado + 35% diésel. Mezclas con un mayor contenido en el residuo pesado no resultaron adecuadas para operar en esta instalación ya que resultó imposible mantener una alimentación estable al reactor.

Las Figuras 4.29 a 4.33 muestran la composición del gas a la salida del reactor para tres ciclos completos de reducción-oxidación trabajando con los distintos combustibles fósiles mostrados en la Tabla 4.12 y con tiempos de reducción de 60 segundos. Con cada combustible se estudió la influencia de la temperatura de reacción (800, 850 y 900 °C) sobre la distribución de productos gaseosos y la deposición de carbono.

Tabla 4.12. Combustibles y mezclas de combustibles empleadas en los experimentos de optimización del sistema de inyección de combustibles líquidos pesados.

Experimento	Combustible
1	Diésel
2	Aceite sintético
3	Aceite mineral
4	25% residuo pesado + 75% diésel
5	65% residuo pesado + 35% diésel

Capítulo 4

Como puede verse en las Figuras, con todos los combustibles y a las tres temperaturas se observó que inmediatamente después de la introducción del combustible en el reactor se produjo la reacción del combustible formándose principalmente CO_2 y H_2O . Después de este primer periodo, la concentración de CO_2 disminuyó y las concentraciones de CH_4 , CO e H_2 aumentaron ya que el transportador no era capaz de oxidar completamente el combustible hasta CO_2 y H_2O . Esto fue debido a una menor velocidad de transferencia de oxígeno del transportador al combustible como consecuencia de una menor disponibilidad de oxígeno en el transportador conforme este va reaccionando.

Durante el periodo de oxidación se detectó CO y CO_2 a la salida del reactor, formados por la combustión del carbono generado por descomposición de los distintos combustibles durante el periodo de reducción. Tal y como era de esperar, la cantidad de carbono generado y quemado durante la oxidación fue mayor cuanto mayor era el contenido en carbono de combustible, pero el carbono generado y quemado nunca fue mayor del 1% respecto a la cantidad total del carbono del combustible alimentado.

Con todos los combustibles se observó que un aumento de la temperatura de reacción favorecía la oxidación completa del combustible hasta CO_2 y H_2O , tal y como se esperaba, ya que un incremento en la temperatura de reacción implica un aumento de la reactividad del transportador de oxígeno [Adánez y cols., 2012]. Por otro lado, un aumento de temperatura produjo en la mayoría de los casos un aumento de la deposición de carbono, bien debido a que el grado de reducción del transportador de oxígeno fue mayor cuanto mayor fue la temperatura o bien debido a un aumento de la velocidad de la reacción de descomposición térmica.

Hay que destacar que en ninguno de los tests multiciclo llevados a cabo en el reactor discontinuo se detectó problemas de aglomeración durante la operación y por tanto en ninguno de los casos estudiados se observó problemas de fluidización.

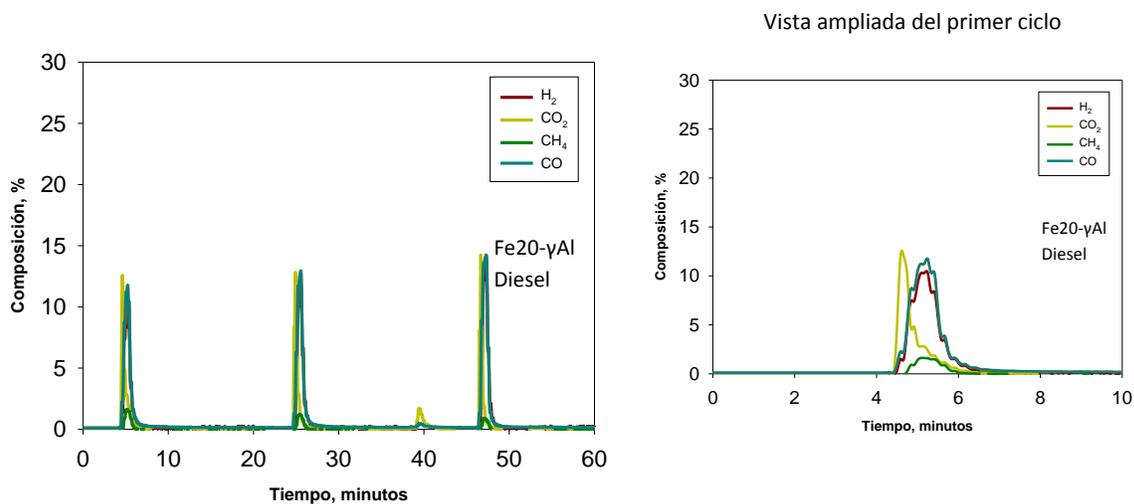


Figura 4.29. Distribución de productos en fase gas durante los ciclos redox utilizando diésel como combustible. Fe2O- γ Al, T = 800 – 850 – 900 °C, relación molar H₂O/combustible = 0, t_{red} = 60 s.

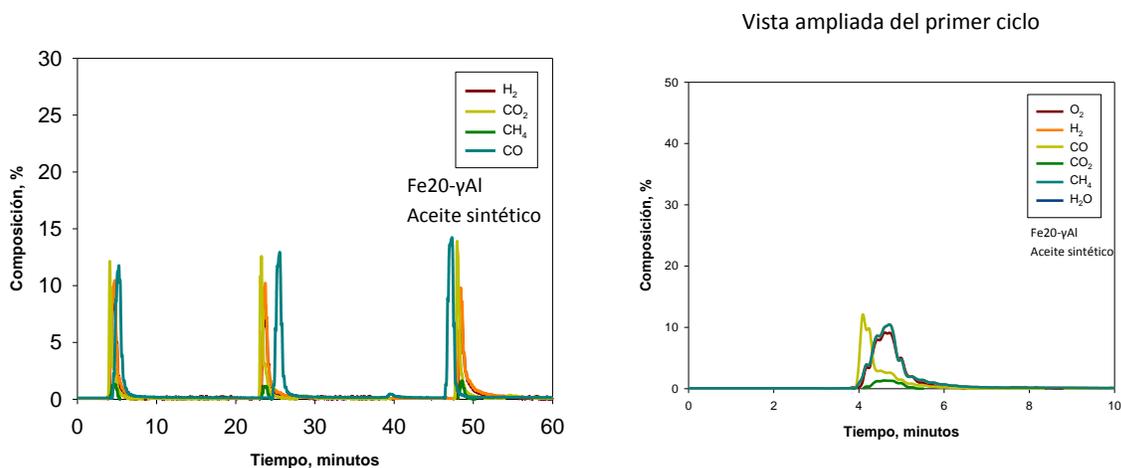


Figura 4.30. Distribución de productos en fase gas durante los ciclos redox utilizando aceite sintético como combustible. Fe2O- γ Al, T = 800 – 850 – 900 °C, relación molar H₂O/combustible = 0, t_{red} = 60 s.

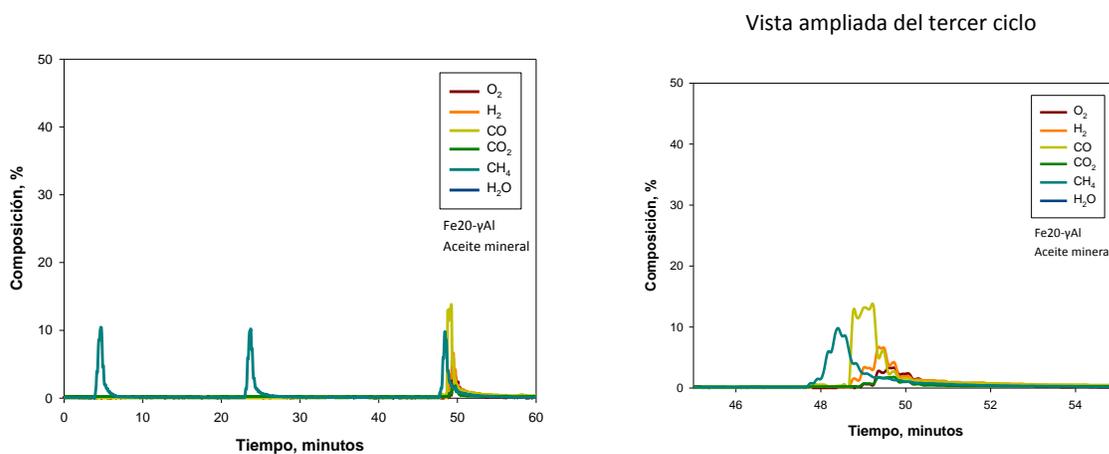


Figura 4.31. Distribución de productos en fase gas durante los ciclos redox utilizando aceite mineral como combustible. Fe2O- γ Al, T = 800 – 850 – 900 °C, relación molar H₂O/combustible = 0, t_{red} = 60s.

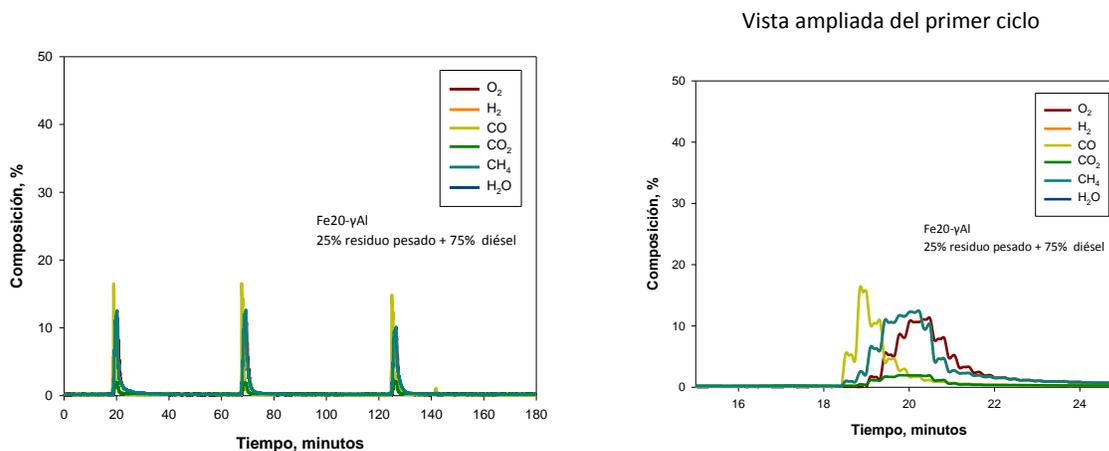


Figura 4.32. Distribución de productos en fase gas durante los ciclos redox utilizando una mezcla de 25% residuo pesado + 75% diésel como combustible. Fe2O- γ Al, T = 800 – 850 – 900 °C, relación molar H₂O/combustible = 0, t_{red} = 60s.

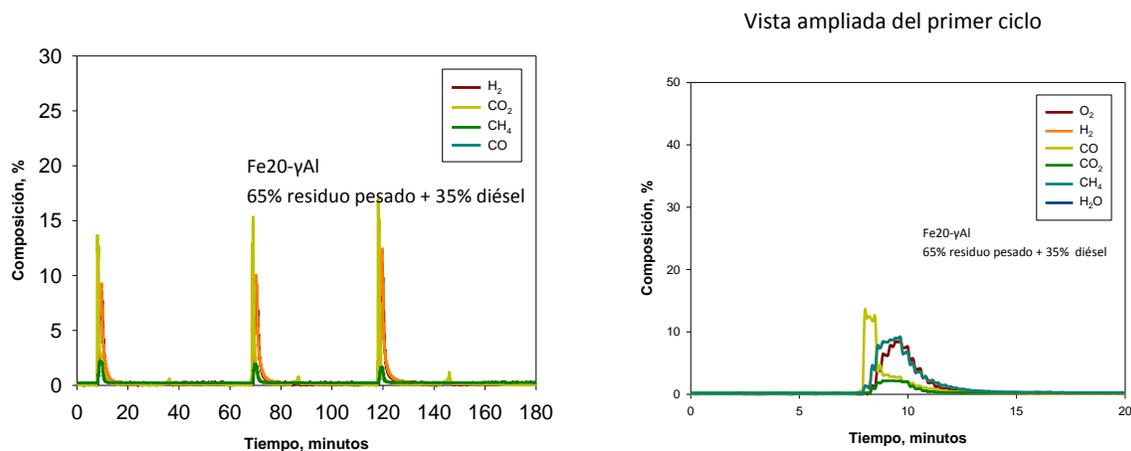


Figura 4.33. Distribución de productos en fase gas durante los ciclos redox utilizando una mezcla de 65% residuo pesado + 35% diésel como combustible. Fe20- γ Al, T = 800 – 850 – 900 °C, relación molar H₂O/combustible = 0, t_{red} = 60s.

A partir de los resultados obtenidos en el reactor de lecho fluidizado discontinuo, con el nuevo sistema de alimentación diseñado para la alimentación de combustibles líquidos, se adquirió el conocimiento necesario para diseñar y operar el sistema de alimentación de la planta piloto en continuo de 1 kW_t con combustibles más viscosos, hasta poder alimentar una mezcla de 65% de residuo pesado de petróleo y 35% de diésel. En el futuro se prevé aplicar este conocimiento en la planta piloto en continuo CLC de 1 kW_t usando residuos pesados procedentes del refinado del petróleo como combustibles. Es de esperar que, puesto que en el lecho fluidizado discontinuo no ha habido grandes diferencias en el comportamiento de los diferentes combustibles, tampoco haya grandes diferencias de comportamiento del residuo de petróleo en la planta piloto en continuo respecto a lo observado con el diésel y los aceites.

4.7 Operación en un lecho fluidizado continuo de 300 W_t con queroseno como combustible y dos transportadores basados en Mn y Fe.

Durante mi estancia en la Universidad de Chalmers (Suecia) estudié en un reactor de lecho fluidizado circulante de 300 W_t el comportamiento de dos transportadores de oxígeno basados en hierro y manganeso, Mn₂₈Fe₅₈-Al de origen sintético y Metmin de origen mineral, usando queroseno como combustible líquido. Además del combustible líquido se probaron en la misma planta piloto, bajo condiciones de operación similares, otros combustibles gaseosos como metano y gas de síntesis con fines comparativos.

Las condiciones de operación que se aplicaron durante los experimentos bajo condiciones CLC se muestran en la Tabla 4.13. Para los tres combustibles, el caudal de alimentación se ajustó para trabajar con un inventario de sólidos correspondiente a 200-400 kg/MW_t. La temperatura en el

Capítulo 4

reactor de reducción se mantuvo siempre entre 800 y 950 °C. Inicialmente se trabajó con caudales de aire en el reactor de oxidación entre 5 – 8 lN/min, finalmente el caudal de aire se ajustó a 8 lN/min por ser el que permitía una operación más estable. La velocidad de fluidización en el reactor de oxidación fue siempre mayor que la velocidad terminal de las partículas de transportador de oxígeno para poder transportar los sólidos hasta la parte superior del reactor. La velocidad terminal calculada para el transportador de oxígeno sintético, Mn28Fe58-Al, fue de 0.42 m/s suponiendo un tamaño medio de partícula de 113 μm , una temperatura de 950 °C y una densidad de 1720 kg/m^3 , mientras que para el transportador de origen mineral fue de 0.53 m/s suponiendo un tamaño medio de partícula de 160 μm , una temperatura de 950 °C y una densidad de 1290 kg/m^3 . En esta instalación se completaron un total de 26 horas de operación con el material Mn28Fe58-Al y 21 horas con el mineral Metmin.

Las concentraciones de gas a la salida de los reactores de reducción y oxidación se determinaron de forma continua en distintos analizadores de gases conectados en línea. Las concentraciones de CO_2 , CO y CH_4 se midieron en un analizador infrarrojo, mientras que la concentración de O_2 se midió en un analizador paramagnético. Además, la corriente de salida del reactor de reducción se analizó en un micro-GC equipado con dos columnas (Molsieve MS5A 10 m x 0.32 mm and PoraPLOT Q 10 m x 0.15 mm) las cuales proveen el valor de las concentraciones de CH_4 , CO , CO_2 , H_2 e hidrocarburos hasta C_3H_8 . Cuando se trabajaba con queroseno como combustible, se medía la cantidad de carbono orgánico como CH_4 equivalente en un detector de ionización de llama instalado a la salida del reactor de reducción.

Tabla 4.13. Condiciones de operación utilizadas en los experimentos en continuo llevados a cabo en el lecho fluidizado discontinuo de 300 W_t (Universidad de Chalmers).

	Mn28Fe58-Al			Metmin		
	Gas de síntesis	Metano	Queroseno	Gas de síntesis	Metano	Queroseno
Flujo de combustible, g/min	0.75-0.99	0.26-0.35	0.28-0.37	0.89-1.19	0.31-0.41	0.32-0.43
Potencia, W_t	219-291	221-249	200-268	260-350	260-350	230-310
Temperatura reactor reducción, °C	800-950	850-950	850-950	850-950	850-950	850-950
Flujo aire en reactor oxidación, lN/h	5-8	8	8	8	8	8
Velocidad del gas en reactor oxidación, m/s	0.31-0.57	0.52-0.57	0.52-0.57	0.52-0.57	0.52-0.57	0.52-0.57
Tiempo operación (h)	15.7	3.3	7.2	10.2	6.8	3.6

La Figura 4.34 muestra las concentraciones de los diferentes gases medidas a la salida del reactor de reducción durante la operación en el reactor de 300 W_t con los dos transportadores seleccionados y los tres combustibles estudiados.

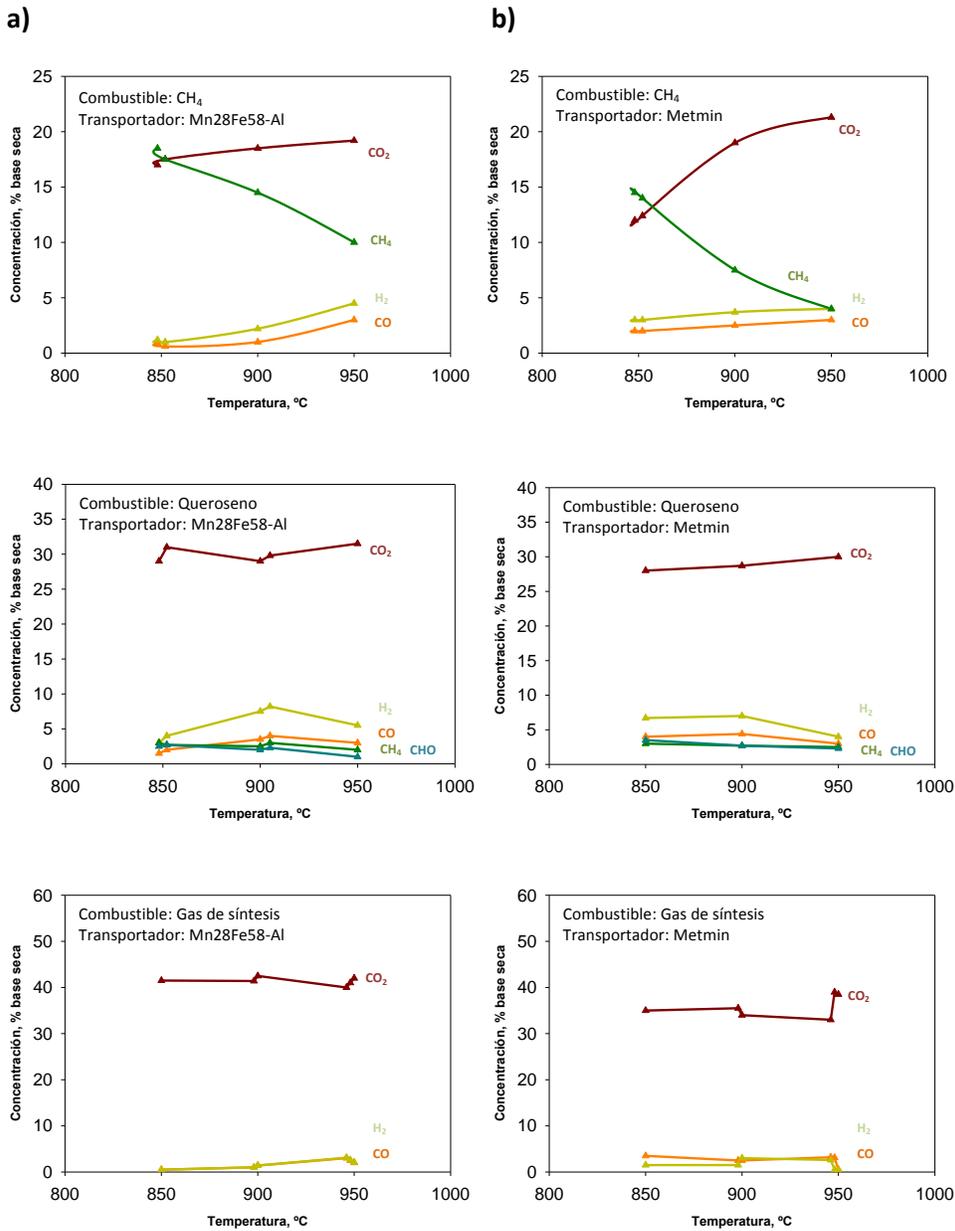


Figura 4.34. Concentraciones de CO₂, CO, H₂ y CH₄ medidas a la salida del reactor de reducción durante los ensayos de combustión con gas de síntesis, CH₄ y queroseno como combustibles y con los dos transportadores de oxígeno estudiados, (a) Mn28Fe58-Al, (b) Mineral Metmin. Inventario de sólidos = 400 kg/MWt.

Capítulo 4

Trabajando con CH₄ como combustible, los principales gases inquemados fueron CH₄, H₂ y CO. Al aumentar la temperatura de reacción, la concentración de CO₂ aumentó debido a que más CH₄ reaccionó con los transportadores de oxígeno y por lo tanto su concentración disminuyó. Sin embargo, también se observó que las concentraciones de CO e H₂ aumentaron ligeramente.

Cuando se utilizó queroseno como combustible los principales gases inquemados fueron H₂ y CO pero también aparecieron pequeñas cantidades de CH₄ y otros hidrocarburos ligeros. Al aumentar la temperatura de reacción, la concentración de CO₂ aumentó y las concentraciones de CH₄ e hidrocarburos ligeros disminuyeron. En cuanto a las concentraciones de H₂ y CO, se observó un comportamiento diferente con los dos transportadores de oxígeno. Así, trabajando con el mineral Metmin, las concentraciones de H₂ y CO disminuyeron al aumentar la temperatura mientras que trabajando con el transportador sintético, Mn28Fe58-Al, las concentraciones de H₂ y CO aumentaron al aumentar la temperatura. Moldenhauer y cols. [2014b] asociaron el incremento de las concentraciones de CO e H₂ al aumentar la temperatura de operación con una mayor velocidad de descomposición de los hidrocarburos. Además, la presencia de vapor en el medio de reacción puede favorecer la reacción de reformado con vapor, tal y como se describe en la Reacción R4.70. Por tanto, el hecho de que aumenten o disminuyan las concentraciones de CO e H₂ al aumentar la temperatura de reacción es debido a una competición entre las velocidades de reacción, pudiendo ser que la velocidad de descomposición de los hidrocarburos en CO e H₂ sea igual a mayor a la velocidad de oxidación de CO e H₂.



Cuando se trabajó con gas de síntesis como combustible se observó un comportamiento diferente entre los dos transportadores. Con el transportador sintético, Mn28Fe58-Al, las concentraciones de H₂ y CO aumentaron y la de CO₂ disminuyó al aumentar la temperatura, mientras que con el mineral Metmin las concentraciones de H₂ y CO disminuyeron y la de CO₂ aumentó. Este fenómeno indica que la reactividad con CO e H₂ disminuye al aumentar la temperatura con el transportador sintético, Mn28Fe58-Al, mientras que aumenta al aumentar la temperatura con el mineral Metmin, lo cual explicaría los resultados observados trabajando con queroseno donde se ha visto que con el mineral Metmin las concentraciones de H₂ y CO disminuyeron al aumentar la temperatura mientras que con el transportador sintético, Mn28Fe58-Al, las concentraciones de H₂ y CO aumentaron al aumentar la temperatura.

En la Figura 4.35 se muestra una comparación del rendimiento a CO₂ obtenido con los dos transportadores de oxígeno y los tres combustibles estudiados en función del inventario específico de sólidos en la planta experimental. En general, el rendimiento a CO₂ aumentó conforme aumentó la temperatura del reactor de reducción con los dos transportadores considerados, con la excepción de cuando se alimentó gas de síntesis con el transportador sintético, Mn28Fe58-Al. En el intervalo de temperatura estudiado, 850 – 950 °C, la menor conversión del combustible se

obtuvo usando CH_4 como combustible debido probablemente a la relativamente alta estabilidad química de este combustible. La mayor conversión a CO_2 se consiguió cuando se trabajó con gas de síntesis como combustible, mientras que el queroseno mostró un comportamiento intermedio entre el gas de síntesis y el CH_4 .

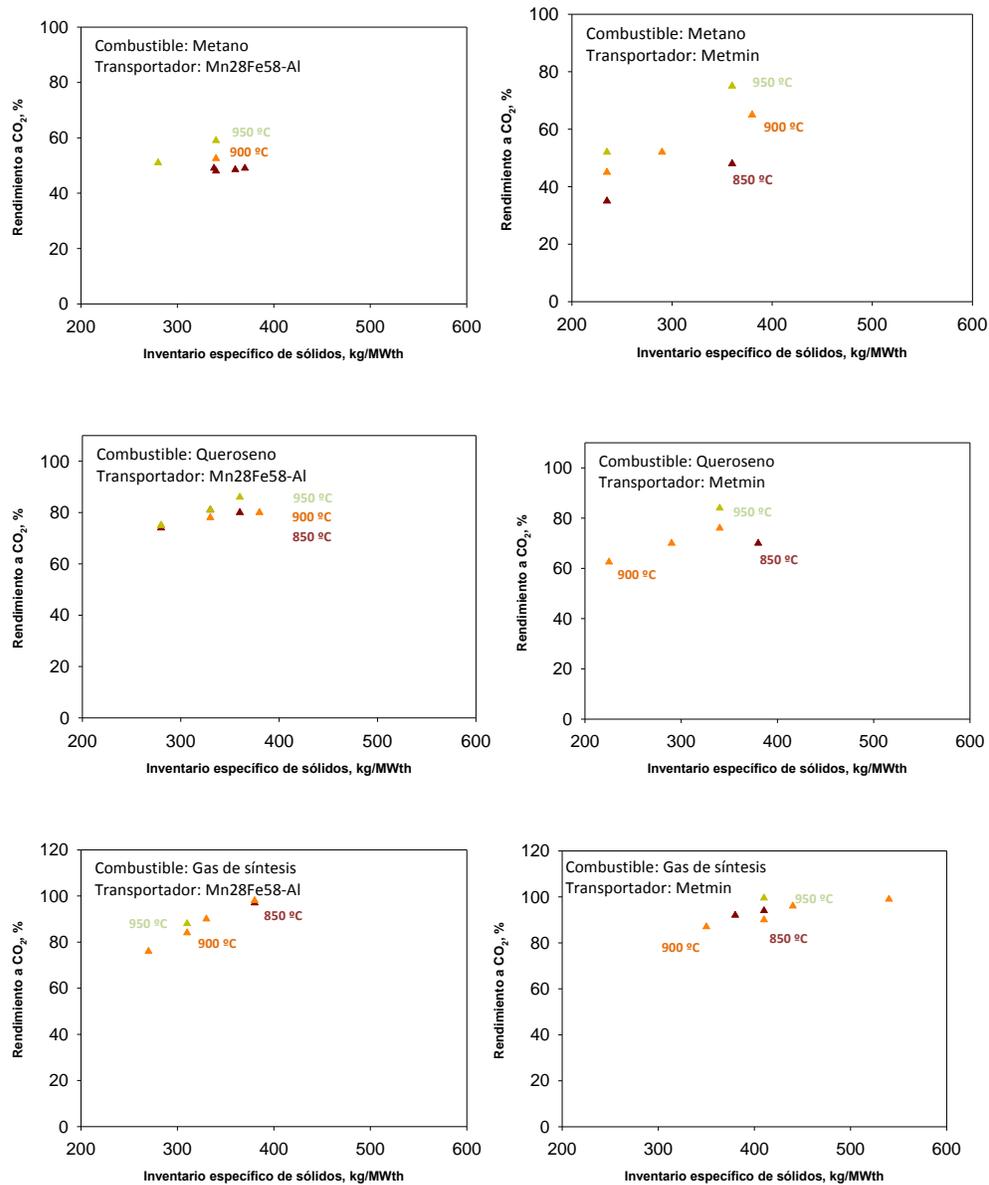


Figura 4.35. Rendimiento a CO_2 en función del inventario específico de sólidos en el sistema, trabajando a diferentes temperaturas de operación en el reactor de reducción con los tres combustibles y los dos transportadores de oxígeno estudiados.

Capítulo 4

4.7.1. Caracterización de los transportadores sólidos de oxígeno usados en planta piloto.

Después de la campaña experimental en la planta en continuo de 300 W_t se llevó a cabo un análisis de las propiedades físico-químicas de ambos transportadores de oxígeno. La Tabla 4.14 muestra un resumen de los cambios que han sufrido las propiedades físico-químicas de ambos materiales durante el transcurso de la campaña experimental, después de aproximadamente 800 ciclos redox para el material Mn28Fe58-Al y 1000 ciclos redox para el material Metmin.

Tabla 4.14. Propiedades físico-químicas de los transportadores de oxígeno Mn28Fe58-Al y Metmin antes y después de la operación en planta piloto.

	Mn28Fe58-Al		Metmin ore	
	fresco	usado	fresco	usado
Densidad aparente, g/cm ³	1.72	1.90	1.29	1.23
Tamaño de partícula, μm	91-189	67-161	115-231	108-232
Porosidad, vol. %	10.1	19.1	41.3	35.2
Dureza, N	2.0	2.0	1.8	1.4
Velocidad de atrición, A _i , %peso/ h	0.30	1.70	5.5	4.2
Fases cristalinas, XRD	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	(Fe, Mn) ₂ O ₃	(Fe, Mn) ₂ O ₃
	Fe ₂ O ₃	(Fe, Mn, Al) ₃ O ₄	(Fe, Mn) ₃ O ₄	(Fe, Mn) ₃ O ₄
	(Fe, Mn) ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	(Fe, Ca) ₃ O ₄	(Fe, Ca) ₃ O ₄
	(Fe, Mn, Al) ₃ O ₄	(Fe, Al) ₂ O ₃	Mn ₇ SiO ₁₂	SiO ₂
		(Fe, Mn) ₂ O ₃	SiO ₂	

Como puede observarse en la Tabla 4.14, la distribución de tamaños y la densidad aparente de las partículas no cambiaron de manera importante durante la operación con el transportador Metmin, mientras que con el transportador Mn28Fe58-Al el tamaño de las partículas disminuyó y la densidad aparente aumentó. Debe mencionarse que la densidad aparente se midió a lo largo de todo el intervalo de fracciones de tamaño, mientras que la porosidad de las partículas, la dureza y la velocidad de atrición se midió solamente para unos tamaños de partícula en concreto. Por lo tanto, el aumento en la densidad aparente que se determinó para el material Mn28Fe58-Al, es probablemente debido a esta razón.

La velocidad de atrición se midió en un aparato especialmente diseñado para este fin en la Universidad de Chalmers [Rydén y cols., 2014]. En la Figura 4.36 se muestra la velocidad de atrición acumulada durante una hora para ambos materiales antes y después de la campaña experimental. El índice de atrición, A_i , mostrado en la Tabla 4.14 se calculó como la pendiente de la velocidad de atrición durante los últimos 30 minutos del ensayo. Ambos transportadores mostraron comportamientos muy diferentes; mientras que la velocidad de atrición del transportador Mn28Fe58-Al aumentó con el tiempo, el mineral Metmin mostró el comportamiento opuesto.

La velocidad de atrición del transportador Mn28Fe58-Al fue la propiedad más afectada durante la experimentación ya que aumentó desde 0.30 hasta 1.70 % en peso/h. Por el contrario, la velocidad de atrición del mineral Metmin disminuyó con su uso de 5.5 a 4.2 % en peso/h, pero tanto la velocidad de atrición del transportador fresco como usado fueron elevadas. Este resultado era esperado ya que los materiales sintéticos presentan normalmente una velocidad de atrición menor a la que poseen los materiales de origen mineral [Ryden y cols., 2014]. Además, el bajo valor de la dureza del mineral Metmin está de acuerdo con la velocidad de atrición de este transportador y con las observaciones llevadas a cabo durante los experimentos en planta donde se observó formación de polvo, rotura de las partículas y altas velocidades de atrición. Aproximadamente, un 1.6% en peso de la cantidad total de transportador que contenía el reactor se perdía cada 8 horas y se capturaba en los filtros colocados a la salida. De todos modos, el mineral Metmin presentó unos valores de velocidad de atrición habituales para los materiales basados en Manganeso [Sundqvist y cols., 2015].

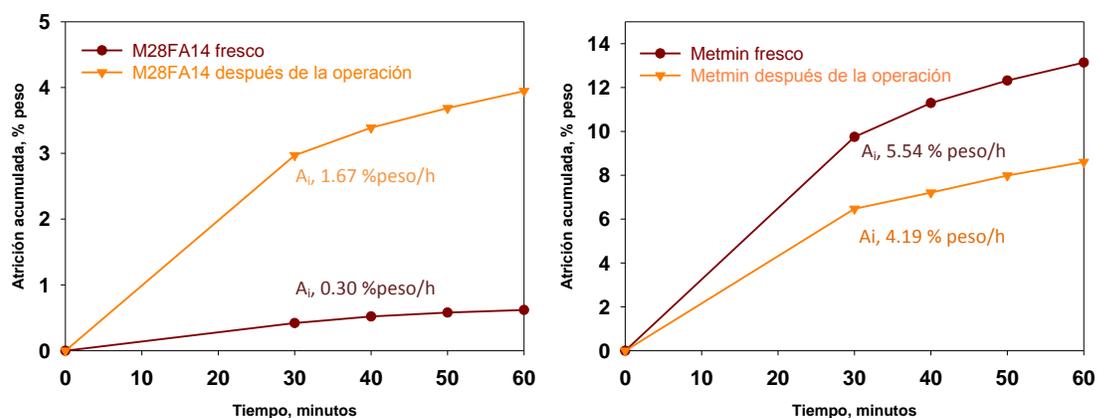


Figura 4.36. Porcentaje de atrición acumulada en función del tiempo para (a) Mn28Fe58-Al y (b) mineral Metmin medido en un aparato especialmente diseñado para este fin en la Universidad de Chalmers.

Capítulo 4

En cuanto a las fases cristalinas detectadas mediante el análisis XRD, no se detectaron cambios de fase importantes tras la experimentación con ninguno de los dos transportadores, con la excepción de la pequeña cantidad de la fase Mn_7SiO_{12} del mineral Metmin, la cual se descompuso completamente durante la operación en CLC. La descomposición de esta misma fase también fue observada por Sundqvist y cols. [2015, 2017] utilizando diferentes minerales basados en Mn.

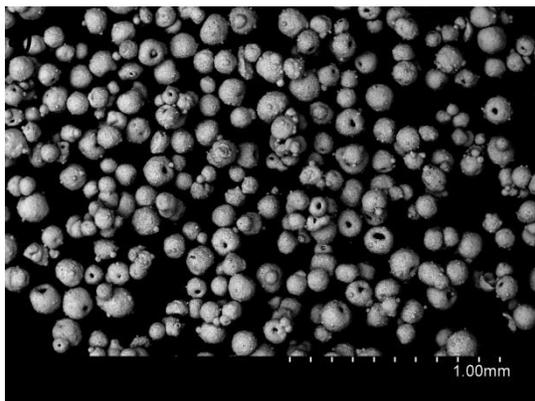
La microestructura de las partículas y su evolución durante la operación se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y rayos X (EDX). Las Figuras 4.37 y 4.38 muestran imágenes de partículas de los transportadores $Mn_{28}Fe_{58}Al$ y Metmin antes y después de la operación.

Las partículas frescas de $Mn_{28}Fe_{58}Al$ (Figura 4.38) muestran la apariencia típica de las partículas preparadas mediante el método de *spray-drying*. Su forma es regular, esférica tipo donut y con algunos aglomerados también presentes. Las partículas usadas contienen una fracción menor de partículas en forma de donut mientras que los aglomerados parecen persistir. A pesar de observar estos aglomerados mediante imágenes SEM, nunca se detectaron problemas de fluidización durante la operación en planta. Con el objetivo de estudiar la estructura interna de las partículas, muestras de transportador se embebieron en resina epoxi, se cortaron y pulieron. Las imágenes SEM de la sección transversal de muestras frescas y usadas se muestran también en la Figura 4.38b. Las 3 partículas cortadas analizadas de manera aleatoria, tanto frescas como usadas, tenían un aspecto bastante similar entre sí, por lo que se supone que no se produjeron grandes cambios en la microestructura de las partículas del transportador durante la operación. De manera adicional se llevó a cabo un análisis EDX, el cual se muestra en la Tabla 4.15, que mostró que los elementos se encontraban distribuidos de manera homogénea en la partícula fresca y que permanecía así también después de la experimentación.

En cuanto a las partículas del mineral Metmin, tal y como se observa en las imágenes SEM de la Figura 4.38, tanto las partículas frescas como usadas mostraron una apariencia irregular en su forma, de acuerdo con lo esperado ya que las partículas de este transportador fueron producidas a partir de la molienda de porciones de mineral más grueso. Las imágenes SEM de las partículas frescas revelan la presencia de grietas en la estructura, las cuales aumentaron en número y tamaño durante la experimentación en planta, lo que explicaría las pobres propiedades mecánicas que fueron observadas durante la operación. El análisis EDX, mostrado en la Tabla 4.16, demostró que la distribución de los elementos O, Si, Mn y Fe era bastante heterogénea tanto en las partículas frescas como en las usadas.

Mn28Fe58-Al

Partículas frescas



Después de 54 h horas de operación

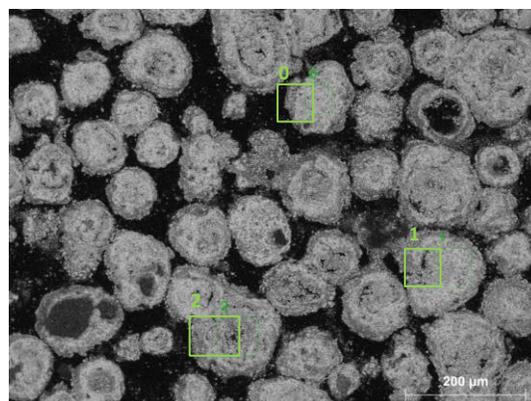
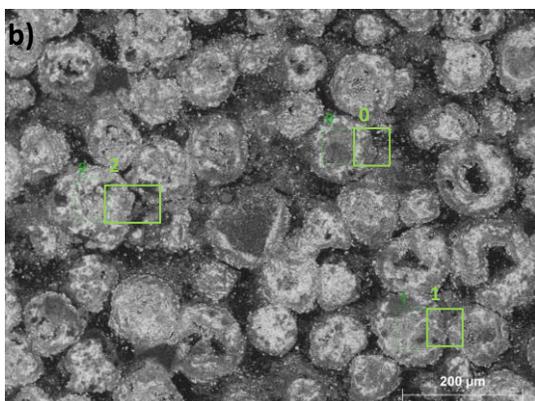
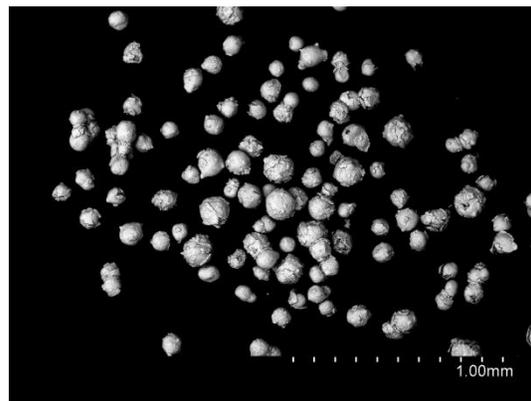


Figura 4.37. Imágenes SEM-EDX de partículas del transportador Mn28Fe58-Al frescas y después de 54 horas de operación, a) partículas enteras y b) sección transversal.

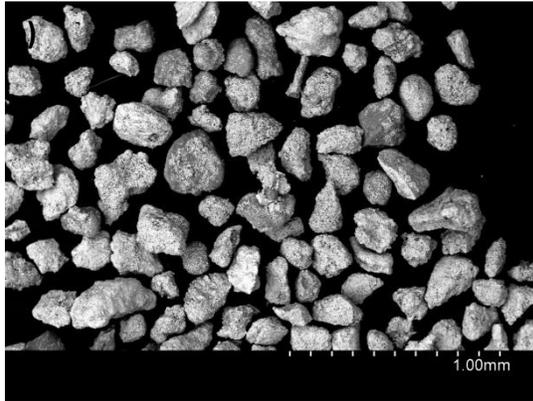
Tabla 4.15. Análisis EDX de las partículas del transportador Mn28Fe58-Al fresco y después de 54 horas de operación.

Elemento, % peso	Mn28Fe58-Al fresca			Mn28Fe58-Al usada		
	Zona 0	Zona 1	Zona 2	Zona 0	Zona 1	Zona 2
O	16.4	15.7	16.8	17.8	16.8	17.3
Al	6.5	7.1	6.5	8.0	5.3	7.8
Si	2.8	2.3	1.9	0.0	0.7	1.2
Ca	0.9	0.0	0.4	0.0	0.0	0.6
Mn	27.0	27.4	29.0	32.5	26.3	21.6
Fe	46.3	47.5	45.4	41.2	50.8	51.6

Capítulo 4

METMIN

Partículas frescas



Después de 46 horas de operación

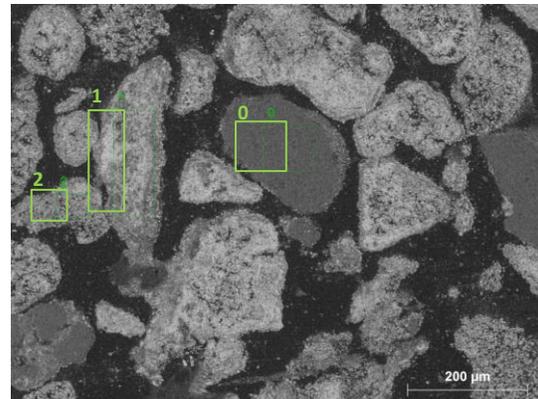
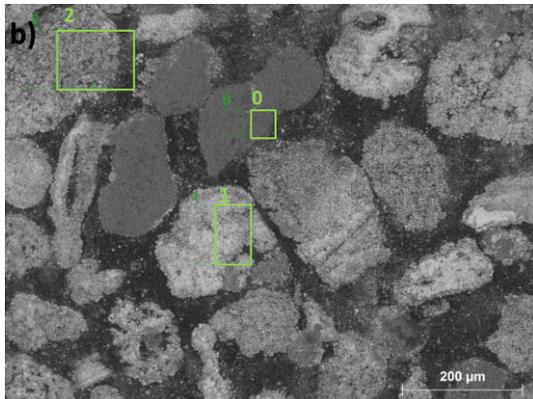
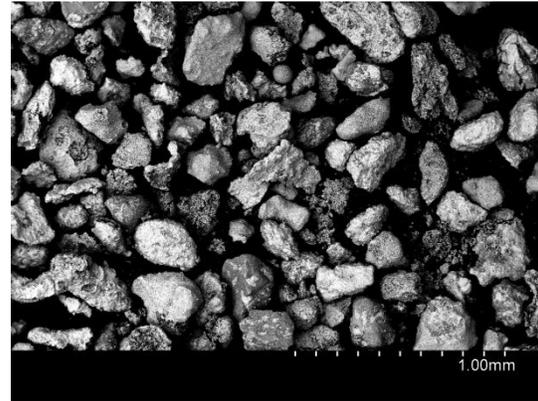


Figura 4.38. Imágenes SEM-EDX de partículas del transportador Metmin frescas y después de 46 horas de operación, a) partículas enteras y b) sección transversal.

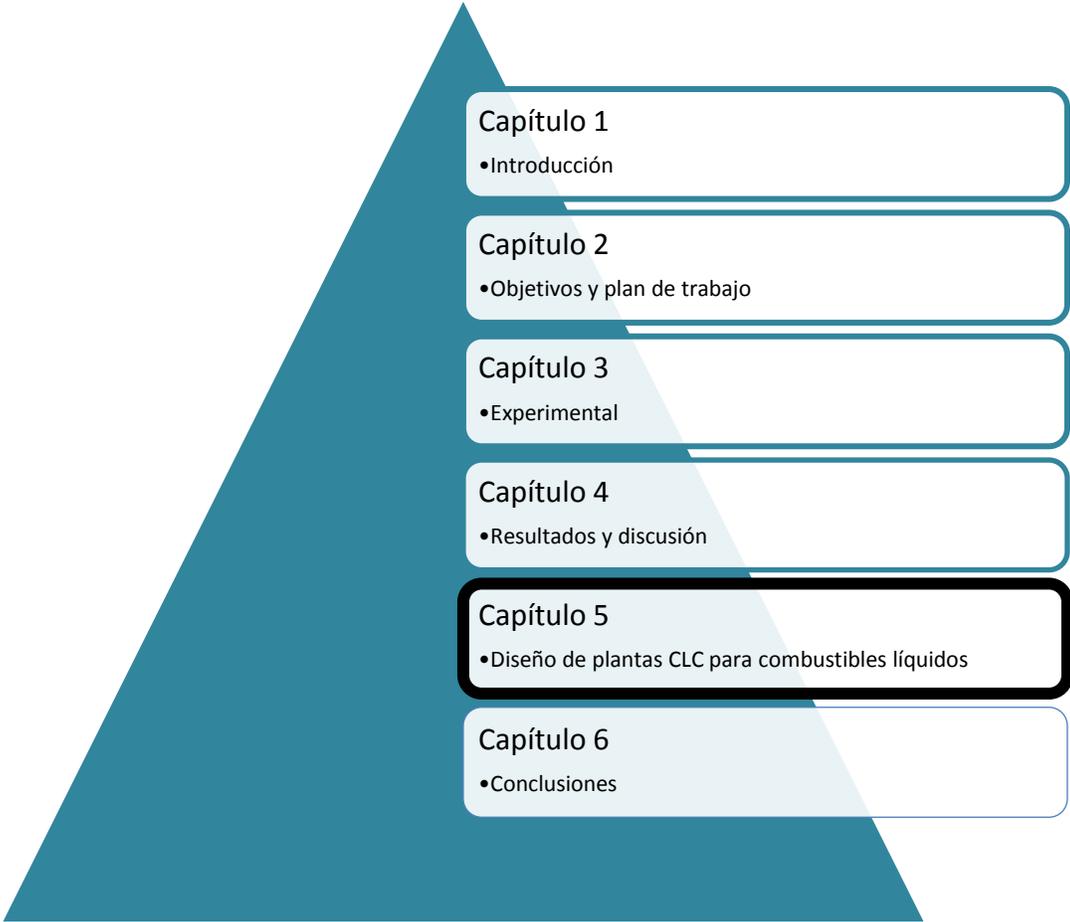
Tabla 4.16. Análisis EDX de las partículas del transportador Metmin frescas y después de 46 horas de operación.

	Metmin fresco			Metmin usado		
	Zona 0	Zona 1	Zona 2	Zona 0	Zona 1	Zona 2
Elemento, % peso						
O	34.3	17.4	17.6	32.4	20.5	17.2
Al	0.0	0.0	2.6	0.0	8.1	0.0
Si	58.1	4.5	6.0	57.9	10.1	4.7
Ca	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0
K	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	0.0
Mn	1.6	7.0	41.3	2.7	4.0	9.1
Fe	6.0	71.1	31.3	7.0	55.4	68.9

Tras analizar todos los resultados obtenidos en este apartado se puede concluir que existen algunas diferencias claras entre los dos materiales probados respecto a su comportamiento con los combustibles utilizados. Con el mineral Metmin se alcanzó una conversión mayor que con el transportador sintético Mn₂₈Fe₅₈-Al trabajando con metano. Este hecho podría deberse a uno o la combinación de los siguientes factores: 1) una porosidad más alta con más sitios de reacción disponibles, 2) una composición elemental más heterogénea que podría catalizar la descomposición de metano, 3) una reactividad más alta en el reactor de reducción debido a un grado de reducción diferente como resultado de una mayor circulación de sólidos en el reactor.

El transportador sintético Mn₂₈Fe₅₈-Al logró una conversión ligeramente mayor que el mineral Metmin cuando se trabajaba con gas de síntesis y queroseno como combustibles tal y como se mostraba en la Figura 4.34. Durante los experimentos con queroseno como combustible, se detectaron fracciones significativas de CO y H₂ en la corriente de salida. Esto se debe a la contribución de la reacción de reformado, R.4.70, pero también sugiere que la descomposición y conversión del queroseno ocurren a través de CO y H₂.

A la vista de los resultados, el mineral de Metmin podría ser un transportador de oxígeno adecuado para procesos donde la regeneración del material del lecho en la caldera sea alta (los minerales de manganeso tienen un alto desgaste pero son relativamente baratos), y donde el combustible utilizado tenga un alto contenido en metano e hidrocarburos ligeros (ya que el Metmin ha demostrado una alta conversión trabajando con metano). Por otro lado, el uso de transportadores de oxígeno sintéticos, tales como Mn₂₈Fe₅₈-Al, que generalmente tienen una alta pureza y una composición más homogénea, parece más adecuado para combustibles más limpios, como por ejemplo el gas de síntesis.



5 Diseño de plantas CLC para combustibles líquidos

Como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, el proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno (CLC) se basa en la transferencia de oxígeno desde el aire al combustible mediante la utilización de un transportado de oxígeno, de manera que el aire y el combustible no se mezclan en ningún momento.

Para llevar a cabo el proceso CLC se han utilizado diferentes configuraciones y tipos de reactores [Adáñez y cols., 2012; Adáñez y cols., 2018; Mendiara y cols., 2018]. En la Figura 5.1 se muestran a modo de ejemplo algunas de las principales configuraciones.

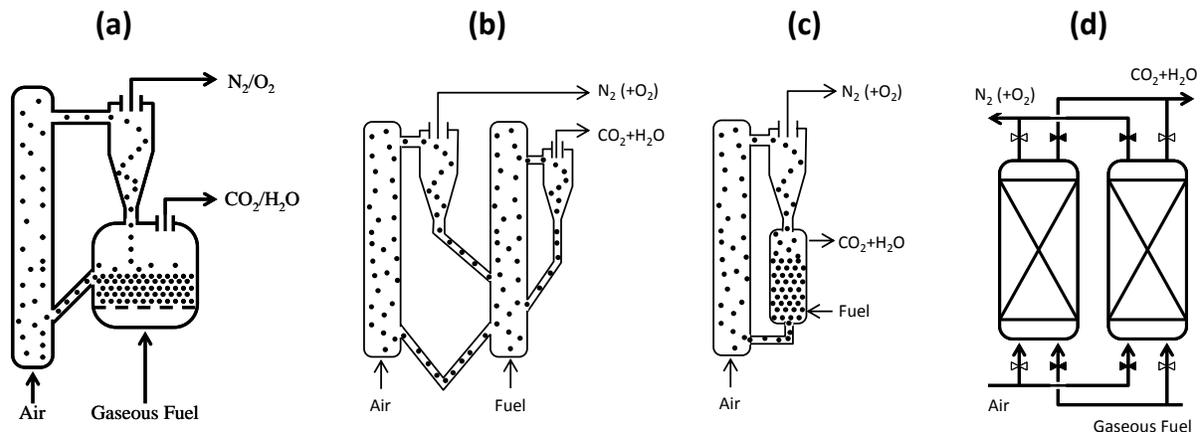


Figura 5.1: Esquema de las principales configuraciones de reactores en sistemas CLC. a) Lecho fluidizado burbujeante – lecho fluidizado circulante, b) doble lecho fluidizado circulante, c) lecho móvil - lecho fluidizado circulante, d) lechos fijos alternantes.

La mayoría de las plantas CLC que existen actualmente en el mundo utilizan la configuración de dos lechos fluidizados interconectados, uno para el reactor de reducción y otro para el reactor de oxidación. Sin embargo, dependiendo del tamaño de la planta se pueden utilizar diferentes configuraciones de reactores. A escala de laboratorio se han utilizado reactores de lecho fluidizado burbujeante para ambos reactores o burbujeante-circulante (Figura 5.1.a) [Wei y cols, 2007; Ryu y cols, 2010], un lecho escupido o spouted bed para el reactor de reducción [Shen y cols., 2009a],

Capítulo 5

una serie de 3 lechos fluidizados burbujeantes interconectados (uno para el reactor de reducción y dos reactores de oxidación) [Rifflart y cols., 2010], o dos lechos fluidizados burbujeantes en serie en el reactor de reducción para mejorar la conversión de los volátiles cuando se utilizan combustibles sólidos [Thon y cols., 2014].

Sin embargo, a mayor escala se prefieren otras configuraciones diferentes a las de lecho burbujeante. En este caso, el reactor de oxidación es siempre un riser de alta velocidad para permitir una elevada circulación de sólidos en el sistema. Por ejemplo, la planta de 120 kW_t para combustibles gaseosos existente en la Universidad Técnica de Viena consiste en un lecho fluidizado circulante doble (dual circulating fluidized bed, DCFB) [Kolbitsch y cols., 2009b] que incluye un reactor de reducción operando bajo régimen turbulento y conectado con el reactor de oxidación por medio de una conexión hidráulica en la parte inferior de ambos reactores (Figura 5.1b). Sin embargo, en el caso de las instalaciones de mayor tamaño, como por ejemplo, la planta de 1 MW_t existente en la Universidad Tecnológica de Darmstadt [Ströhle y cols., 2014a] y la planta de 3 MW_t de Alstom Power en Estados Unidos [Abdulally y cols., 2012], el reactor de reducción consiste en un lecho fluidizado circulante para aumentar el tiempo de residencia del sólido en dicho reactor.

Asimismo, también se han realizado varios diseños de plantas CLC de 100 MW_t [Abad y cols., 2015b] y 1000 MW_t [Lyngfelt y Leckner, 2015] para la utilización de combustibles sólidos, los cuales incluyen la configuración de dos lechos circulantes interconectados.

La utilización de lechos móviles para el reactor de reducción se ha propuesto por el grupo de investigación del Prof. Fan en la Universidad de Ohio [Bayham y cols., 2015], estando especialmente indicado para la utilización de combustibles sólidos; ver Figura 5.1c. En esta configuración el transportador de oxígeno circula en contracorriente con el flujo de gas y el combustible sólido se alimenta en la parte intermedia del reactor. Este diseño permite que los volátiles y los productos de la gasificación se conviertan en la parte superior mientras que las partículas de char se gasifiquen en la parte inferior [Schwebel y cols., 2012]. Sin embargo, el escalado de este tipo de diseños es más difícil teniendo en cuenta la peor homogeneidad de los sólidos y de las temperaturas en este tipo de reactores. Además hay que tener en cuenta que el reactor de oxidación sigue siendo un reactor de lecho fluidizado circulante, lo que hace necesario adoptar un compromiso en el tamaño de partícula de transportador a utilizar que sea válido para los dos tipos de reactores (móvil y circulante), siendo éste un aspecto clave del diseño.

Finalmente, también existe la posibilidad de utilizar reactores de lecho fijo alternantes, ver Figura 5.1d [Noorman y cols., 2007; Noorman y cols., 2010]. Esta configuración está indicada para la operación de sistemas CLC a presión. El proceso consiste en el uso alternante de los procesos de reducción y oxidación en dos reactores separados, utilizando periodos alternos de fluidización tras cada ciclo para controlar la temperatura y los perfiles de concentración. El escalado del proceso

necesita un cuidado control de la temperatura dentro de los reactores y un sofisticado sistema de válvulas a presión para producir una alimentación continua de gas en el sistema de turbinas.

Sin embargo, hasta el momento no se ha realizado ningún diseño específico para la utilización de combustibles líquidos, más aun teniendo en cuenta las características especiales de este tipo de combustibles. Por ello, en este capítulo se realiza un estudio general de las principales variables de operación, teniendo en cuenta tanto variables típicas de diseño como las características generales de los transportadores de oxígeno, que sirvan como referencia en el diseño de plantas CLC que operen con combustibles líquidos.

5.1. Características especiales de los combustibles líquidos

Como se ha comentado a lo largo de esta Tesis, los combustibles líquidos presentan unas propiedades muy diferentes entre ellos y muy diferentes a otros tipos de combustibles gaseosos o sólidos, que hacen especial el diseño de las plantas CLC. En el Capítulo 1 (Tabla 1.7) se mostró una lista de los principales combustibles líquidos y algunas de sus principales propiedades. La Figura 5.2 muestra dichos combustibles y su poder calorífico. Los combustibles líquidos presentan una densidad entre 400 y 1000 kg/m³ siendo el valor más usual ~800 kg/m³, mientras que el poder calorífico es más diverso, pudiendo variar entre 15000 y 35000 MJ/m³.

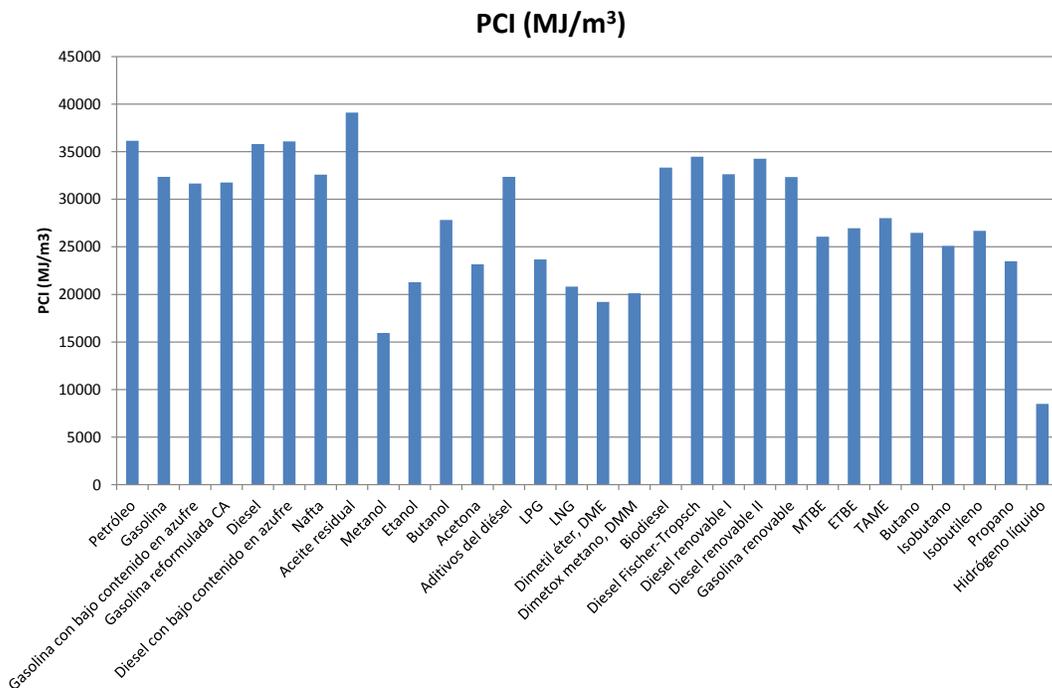


Figura 5.2. Poder calorífico inferior de los principales combustibles líquidos.

Capítulo 5

De acuerdo con las propiedades que presentan a temperatura ambiente, los hidrocarburos pueden presentarse en fase gas (hidrocarburos ligeros, alcanos hasta butano), líquidos (pentano a hexadecano) o líquidos de elevada viscosidad (cercana a sólidos) como son los residuos pesados de petróleo. Además, otros combustibles líquidos tales como alcoholes (procedentes de fuentes renovables), o residuos procedentes de procesos industriales, como por ejemplo la glicerina procedente de los procesos de producción de biodiesel, podrían también considerarse para su combustión en centrales CLC.

A modo de ejemplo en la Tabla 5.1 se muestran las propiedades de algunos hidrocarburos de cadena lineal (alcanos). Muchos de ellos se utilizan como combustibles para el sector transporte aunque otros se utilizan para generar calor en el propio proceso donde se generan. [GREET Transportation Fuel Cycle Analysis Model, <https://greet.es.anl.gov/>].

Tabla 5.1. Propiedades de algunos hidrocarburos combustibles. Alcanos.

Alcanos	Fórmula	Temperatura de ebullición [°C]	Temperatura de fusión [°C]	Densidad [g·cm ⁻³] (at 20 °C)
Metano	CH ₄	-162	-182	gas
Etano	C ₂ H ₆	-89	-183	gas
Propano	C ₃ H ₈	-42	-188	gas
Butano	C ₄ H ₁₀	0	-138	gas
Pentano	C ₅ H ₁₂	36	-130	0.626 (líquido)
Hexano	C ₆ H ₁₄	69	-95	0.659 (líquido)
Heptano	C ₇ H ₁₆	98	-91	0.684 (líquido)
Octano	C ₈ H ₁₈	126	-57	0.703 (líquido)
Nonano	C ₉ H ₂₀	151	-54	0.718 (líquido)
Decano	C ₁₀ H ₂₂	174	-30	0.730 (líquido)
Undecano	C ₁₁ H ₂₄	196	-26	0.740 (líquido)
Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	216	-10	0.749 (líquido)
Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	287	18	0.773 (líquido)
Icosano	C ₂₀ H ₄₂	343	37	sólido
Triacotano	C ₃₀ H ₆₂	450	66	sólido
Tetracontano	C ₄₀ H ₈₂	525	82	sólido
Pentacontano	C ₅₀ H ₁₀₂	575	91	sólido
Hexacontano	C ₆₀ H ₁₂₂	625	100	sólido

La reacción de combustión de los diferentes combustibles viene dada de forma general por



$$\text{siendo } d = x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}$$

La cantidad de calor (ΔH_c) y productos (H_2O y CO_2) generados durante su combustión viene principalmente determinada por la longitud de la cadena de carbonos aunque también depende de los tipos de ramificaciones que presente el hidrocarburo. En general, los alcanos de tipo lineal presentan los mayores calores de combustión por átomo de carbono, siendo los compuestos más estables. Este valor disminuye conforme aumenta las ramificaciones del hidrocarburo, siendo compuestos menos estables. A modo de ejemplo, en la Figura 5.3 se muestra el poder calorífico inferior (PCI) para diferentes hidrocarburos de cadena lineal así como varios alcoholes en función del número de átomos de carbono del combustible. Se observa que estos combustibles presentan una gran disparidad en sus calores de combustión, pudiendo variar entre 5000 y 11000 kJ/mol para hidrocarburos entre C6 y C16, que son los que corresponden a combustibles líquidos (ver Tabla 5.1). Por otro lado, una característica a tener en cuenta en algunos combustibles líquidos, como por ejemplo los alcoholes, es que debido a la presencia de oxígeno en su composición necesitarán un menor aporte de éste por parte del transportador sólido de oxígeno para su combustión en procesos CLC.

Por tanto, el flujo de combustible necesario para generar una determinada potencia en el sistema CLC dependerá fuertemente del combustible utilizado. La Figura 5.4 muestra la cantidad de combustible necesaria para obtener 1 MW_t en función del número de átomos de carbono presente en el combustible. A modo comparativo en la Figura se han incluido los combustibles gaseosos. Puede observarse como el flujo de combustible necesario disminuye conforme aumenta el número de átomos de carbono del hidrocarburo pudiendo variar desde valores ~0.8 para el caso del etanol hasta ~0.1 para el n-hexadecano, o incluso inferior para otros hidrocarburos más pesados.

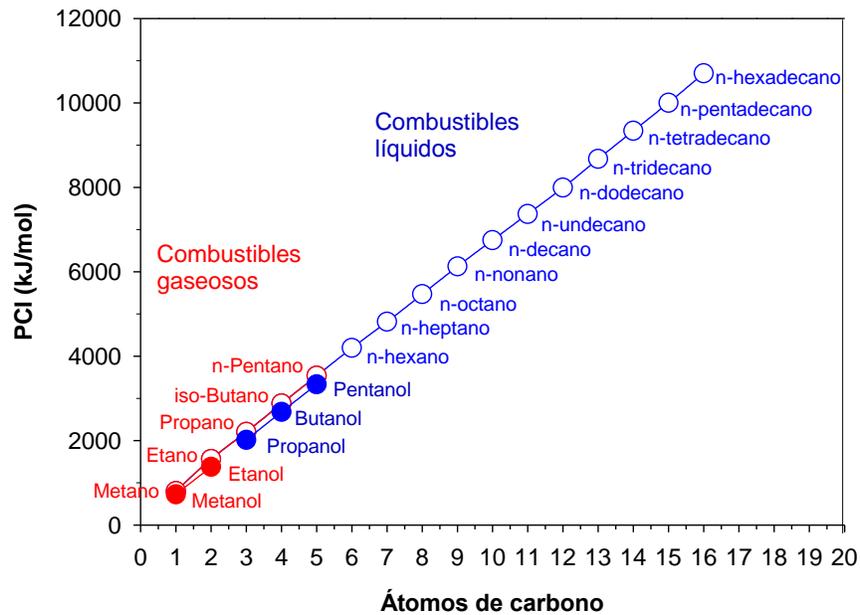


Figura 5.3. Calores de combustión para diferentes combustibles incluyendo hidrocarburos lineales y alcoholes.

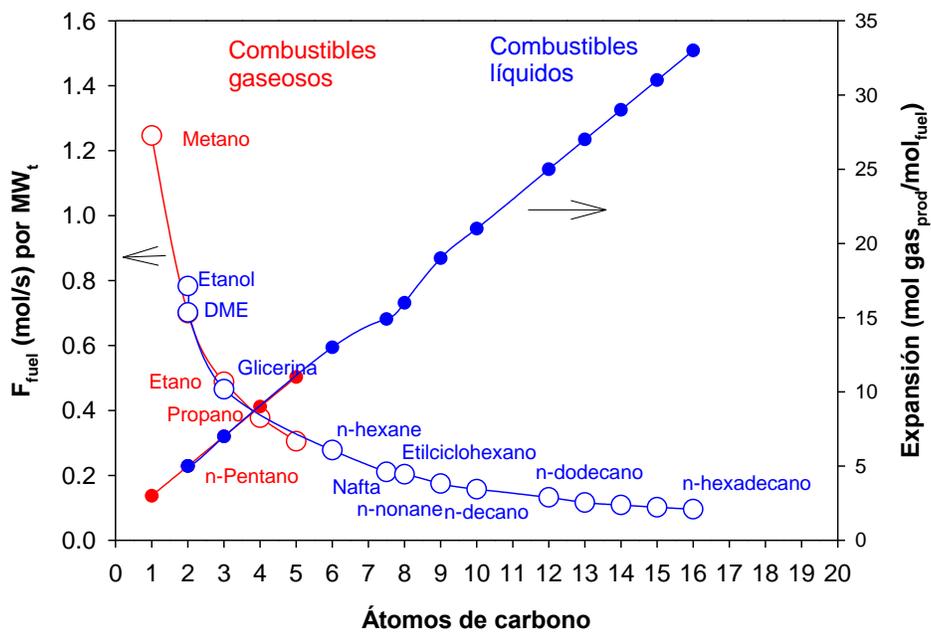


Figura 5.4. Flujo de combustible necesario para obtener 1 MW_t de potencia y la expansión producida durante su combustión.

Además, de cara al diseño de los reactores es necesario considerar la gran expansión en volumen que se produce durante la combustión (ver reacción R5.1). De acuerdo a la estequiometría, ésta corresponde aproximadamente a valores superiores a 2 moles de gas generados por átomo de carbono presente en el hidrocarburo. Por tanto, la expansión puede tomar valores entre ~5 y ~33 para la mayoría de hidrocarburos líquidos, pudiendo alcanzar valores cercanos a 40 para los residuos pesados de petróleo.

5.2. Balances de materia y energía

La tecnología CLC se basa en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un material sólido que circula entre dos reactores de lecho fluidizado interconectados. Por tanto, la velocidad de circulación de sólidos entre ellos debe ser suficiente para transportar el oxígeno necesario para la combustión y, en la mayoría de los casos, el calor que se necesita para mantener constante la temperatura en el reactor de reducción.

En la Figura 5.5 se muestra un esquema del sistema CLC considerado para realizar los balances de materia y energía, incluyendo los flujos de gases y sólidos implicados.

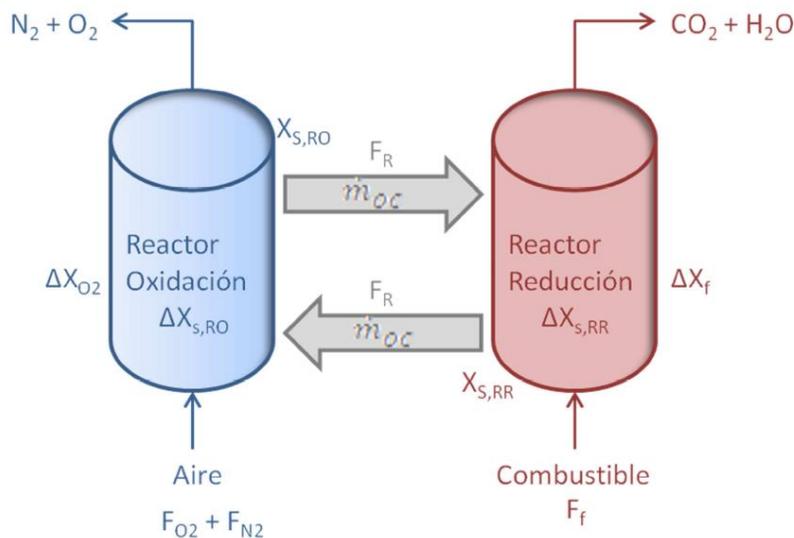
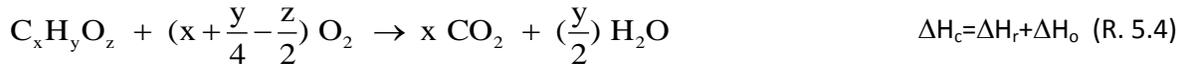
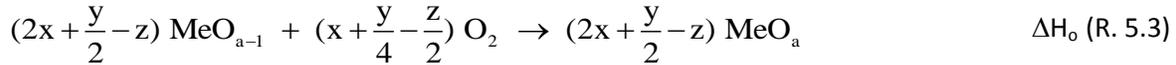
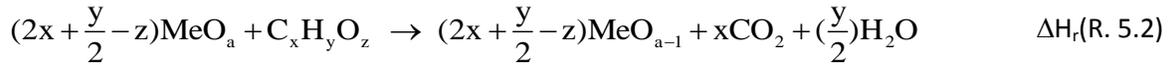


Figura 5.5. Esquema del proceso CLC utilizado para los balances de materia y energía.

De esta manera, la reacción global de combustión del combustible líquido (R5.4) se reparte entre los reactores de reducción (reacción R5.2) y oxidación (reacción R5.3), y por tanto el calor en cada uno de ellos, de la siguiente manera:

Capítulo 5



5.2.1. Balance de materia

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

En el reactor de reducción:

$$F_R \Delta X_{s,RR} = b_r F_f \Delta X_f \quad \text{(E. 5.1)}$$

En el reactor de oxidación:

$$F_R \Delta X_{s,RO} = c_o F_{O_2} \Delta X_{O_2} \quad \text{(E. 5.2)}$$

Además, en estado estacionario se cumple que

$$\Delta X_{s,RO} = \Delta X_{s,RR} \quad \text{(E. 5.3)}$$

Y por tanto:

$$F_{O_2} \Delta X_{O_2} = \frac{b_r}{c_o} F_f \Delta X_f = d F_f \Delta X_f \quad \text{(E. 5.4)}$$

donde F_R es el flujo molar de MeO entre ambos reactores (mol MeO s^{-1}), $\Delta X_{s,RR}$ y $\Delta X_{s,RO}$ son las variaciones de conversión del transportador de oxígeno en los reactores de reducción y oxidación respectivamente, b_r es el coeficiente estequiométrico para la reacción de reducción (mol de MeO 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 MeO 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 necesario entre los reactores interconectados. Obviamente, esta velocidad de circulación va a depender de la capacidad de

transporte de oxígeno de los materiales utilizados. Como ya se ha comentado en el Capítulo 1, los materiales a utilizar en procesos CLC presentan diferentes capacidades de transportar oxígeno, R_{TO} , dependiendo del par redox considerado, R_O , y de su contenido en óxido metálico, X_{MeO} ,

$$R_{TO} = R_O X_{MeO} \quad (E. 5.5)$$

$$R_O = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad (E. 5.6)$$

siendo m_{ox} y m_{red} las masas de óxido metálico, MeO, en sus estados oxidado y reducido, respectivamente. En la Figura 1.16 del Capítulo 1 se muestran dichos valores para los sistemas redox más habituales [Adánez y cols., 2012].

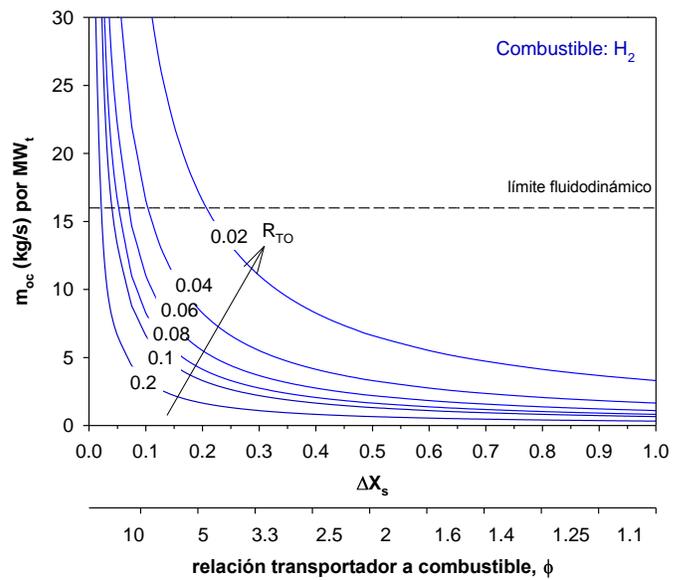
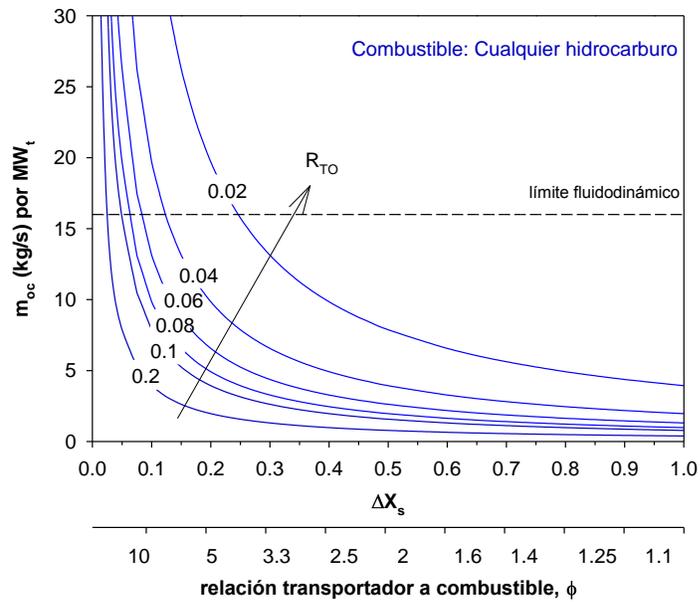
La ecuación (5.7) muestra la velocidad de circulación de sólidos, \dot{m}_{TO} [kg/s por MW_t], expresada como flujo másico de transportador de oxígeno totalmente oxidado por MW de combustible [Abad y cols., 2007a]. Esta depende tanto del tipo de transportador considerado y del combustible utilizado (a través de la capacidad de transporte de oxígeno, R_{TO} , y de la entalpía de combustión ΔH_c^0 , respectivamente) como de la eficacia de conversión del combustible, X_f , y la variación de conversión del transportador de oxígeno alcanzada entre los reactores de reducción y oxidación, ΔX_s .

$$\dot{m}_{TO} = \frac{2d M_O}{R_{TO} \Delta H_c^0} \frac{X_f}{\Delta X_s} \quad (E.5.7)$$

siendo M_O la masa atómica del oxígeno (16 g/mol), y “d” el coeficiente estequiométrico para el oxígeno gaseoso, O_2 correspondiente a la reacción de combustión, tal como se expresa en la reacción R5.1.

A modo de ejemplo, la Figura 5.6 muestra la velocidad de circulación de sólidos \dot{m}_{oc} requerida para suministrar el oxígeno necesario para combustión completa del combustible, es decir, $X_f=1$, en función de la variación de conversión de sólido, ΔX_s , la cual está directamente relacionada con la relación molar transportador/combustible, ϕ , utilizada en el proceso CLC [Abad y cols., 2007a]. Las líneas de la Figura representan la circulación necesaria para cumplir el balance de oxígeno para transportadores con diferente capacidad de transporte de oxígeno, R_{TO} . Dichas líneas son válidas para cualquier combustible líquido ya que se ha tomado como referencia la misma potencia, 1 MW_t . A modo comparativo se han incluido también las Figuras correspondientes a los combustibles H_2 y CO , que presentan diferentes calores de combustión muy diferentes a los hidrocarburos.

Capítulo 5



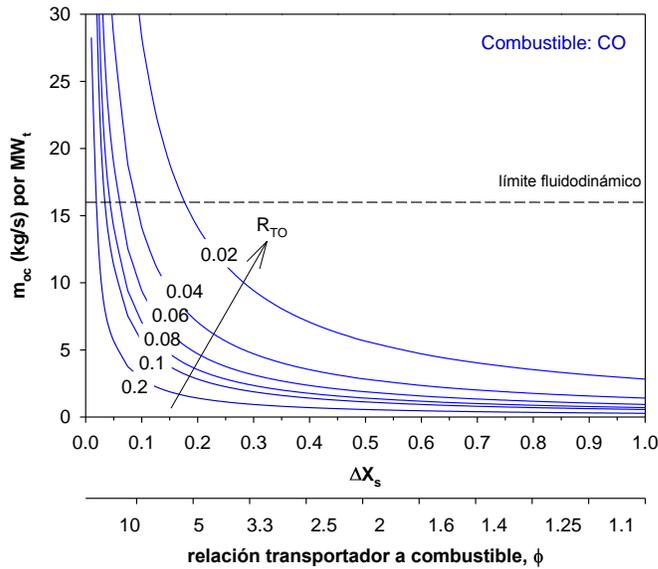


Figura 5.6. Velocidad de circulación de sólidos en función de la variación de conversión del sólido para diferentes transportadores en función de su capacidad de transporte de oxígeno. Contenido en MeO=100%. A) Cualquier hidrocarburo, b) H₂, c) CO.

Tomando como referencia una velocidad de gas de 6 m/s, una temperatura de 950 °C, y un 10% exceso de aire, se obtiene una sección del riser de 0.21 m²/MW para cualquier combustible que contenga carbono, incluidos los gaseosos y los líquidos. En contraste, se obtiene un valor de 0.18 m²/MW para H₂ y 0.15 m²/MW para CO.

Por tanto, teniendo en cuenta el área de la sección para los diferentes combustibles líquidos, la velocidad de circulación de sólidos puede calcularse mediante la siguiente ecuación.

$$G_{s,RO} = \frac{\dot{m}_{TO}}{S_{MW,RO}} = \frac{2d M_O}{S_{MW,RO} \Delta H_c^0} \frac{1}{R_{TO} \Delta X_s} \quad (E: 5.8)$$

A partir de los balances de materia realizados se ha observado que los resultados obtenidos para combustibles líquidos y gaseosos son muy similares, incluidos H₂ y CO ya que para su cálculo se han tenido en cuenta las diferentes secciones específicas para cada combustible. 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. A modo de ejemplo, la Figura 5.7 muestra el caudal de circulación de sólidos expresado en kg/s m² para cualquier combustible líquido o gaseoso incluyendo CO e H₂.

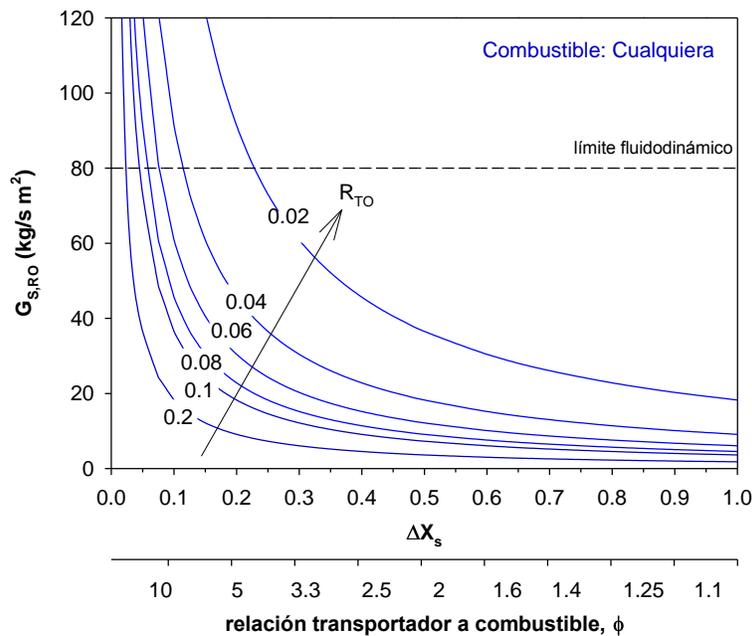


Figura 5.7. Velocidad de circulación de sólidos en función de la variación de conversión del sólido para diferentes materiales en función de su capacidad de transporte de oxígeno. Estos datos son válidos para cualquier combustible líquido y gaseoso incluidos CO e H₂. Contenido en MeO=100%.

La selección de un intervalo factible de operación en lo que respecta al parámetro ϕ , que como se ha comentado anteriormente está relacionado de forma inversamente proporcional a ΔX_s , viene delimitado por dos factores. Por un lado, el valor máximo de ϕ (mínima variación en la conversión de sólido) está restringida por cuestiones fluidodinámicas. 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 kg/s m^2 [Smolders y Baeyens, 2001]. Lyngfelt y cols. [2001] realizaron experimentos de forma satisfactoria con valores ~ 50 kg/s m^2 . Por tanto, este valor determina el valor mínimo de ΔX_s necesario para cumplir el balance de materia, tal como se aprecia en la Figura 5.7. Considerando 80 kg/s m^2 como el caudal máximo de circulación de sólidos en una planta CLC a un coste razonable y con experiencia comercial, se obtienen valores mínimos de operación correspondientes a ΔX_s de alrededor de 0.05-0.15 (puntos de corte de la línea de cada transportador con la de caudal de 80 $\text{kg/m}^2\text{s}$).

Por otro lado, suponiendo que se cumple el balance de calor, valores excesivamente bajos de ϕ (máximos valores de ΔX_s) no son recomendables debido al severo estrés químico derivado de los importantes cambios estructurales que sufren los materiales y que tienen importantes consecuencias en la resistencia mecánica, disminuyendo apreciablemente su vida media [Adánez-Rubio y cols., 2018]. En consecuencia, valores de ΔX_s entre 0.2-0.7, que corresponden a valores

Diseño de plantas CLC para combustibles líquidos

de ϕ entre 1.5-5, estaría en el intervalo adecuado de operación para alcanzar elevadas eficacias de combustión con valores normales de operación en el sistema CLC.

Sin embargo, conociendo la capacidad de transporte de los diferentes pares redox y teniendo en cuenta el contenido en óxido metálico de los diferentes transportadores de oxígeno también es posible determinar el límite hidrodinámico para los diferentes materiales. A modo de ejemplo, en la Figura 5.8 se muestra la circulación de sólidos, G_s (kg/s m^2), correspondiente a los pares redox más comunes en la literatura y válido para cualquier combustible, suponiendo un contenido del 20% en peso de óxido metálico en el transportador de oxígeno. Si se mantiene como máximo factible el valor de $80 \text{ kg/m}^2\text{s}$ para la circulación de sólidos en el riser se aprecia que aquellos pares redox con mayor capacidad de transporte (R_o) podrían operar sin dificultad (materiales 1, 2, 4, 9). Sin embargo, el resto de materiales (3, 5, 7, 8 y 10) necesitarían operar con mayores Δx (menores ϕ), lo que podría afectar a las eficacias de combustión. Como puede observarse el par redox 6 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$) presenta unas limitaciones muy apreciables ya que necesita operar a Δx_s superiores a 0.7 ($\phi=1.5$) para cumplir el balance de oxígeno en el sistema debido a su baja capacidad de transporte. Hay que tener en cuenta que esto corresponde a contenidos en óxido metálico del 20% y que existen otros pares redox basados en hierro que presentan una mayor capacidad de transporte, como por ejemplo el par redox 7 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeAl}_2\text{O}_4$).

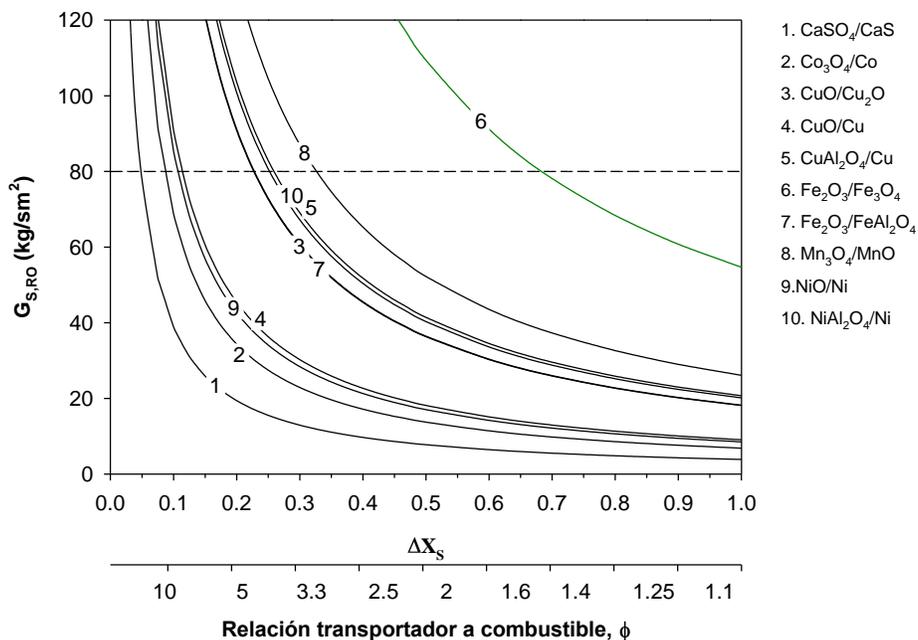


Figura 5.8. Velocidad de circulación de sólidos en función de la variación de conversión del sólido para diferentes transportadores considerando un contenido de óxido metálico del 20% en peso. Datos válidos para cualquier combustible líquido o gaseoso incluidos CO e H_2 .

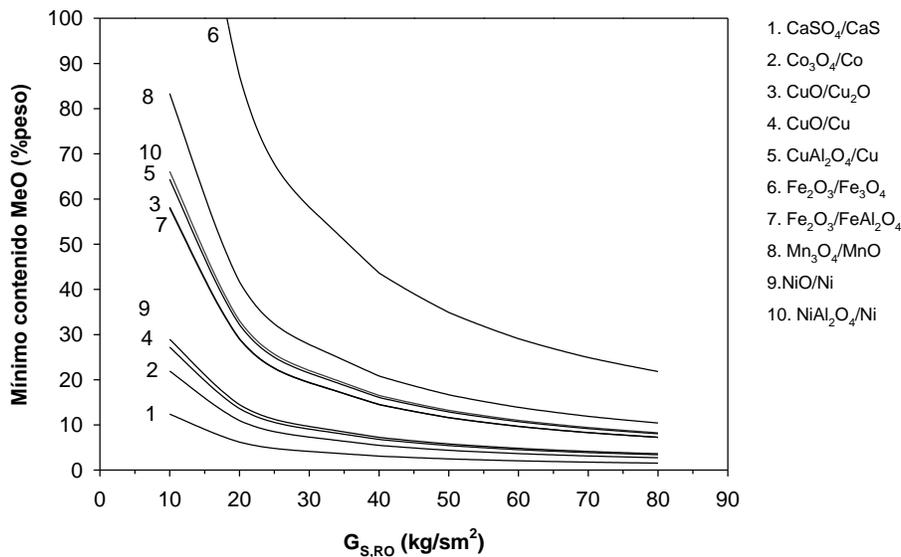


Figura 5.9. Mínimo contenido de óxido metálico en el transportador de oxígeno necesario para cumplir los criterios fluidodinámicos en el riser del reactor de oxidación ($G_{S,RO} < 80 \text{ kg/s m}^2$) suponiendo un $\Delta X_s = 0.5$ ($\phi = 2$). Datos válidos para cualquier combustible líquido o gaseoso incluidos CO e H₂.

Por otro lado, también resulta conveniente conocer el contenido mínimo de óxido metálico que debe tener un material para cumplir el balance de materia así como criterios fluidodinámicos en el sistema CLC en función del par redox considerado. En la Figura 5.9 se muestra a modo de ejemplo dichos valores considerando un valor de $\Delta X_s = 0.5$, equivalente a un $\phi = 2$.

Asimismo, la Figura 5.10 muestra el contenido mínimo que debería tener un determinado transportador de oxígeno para cumplir los criterios fluidodinámicos fijados anteriormente para diferentes caudales de circulación de sólidos.

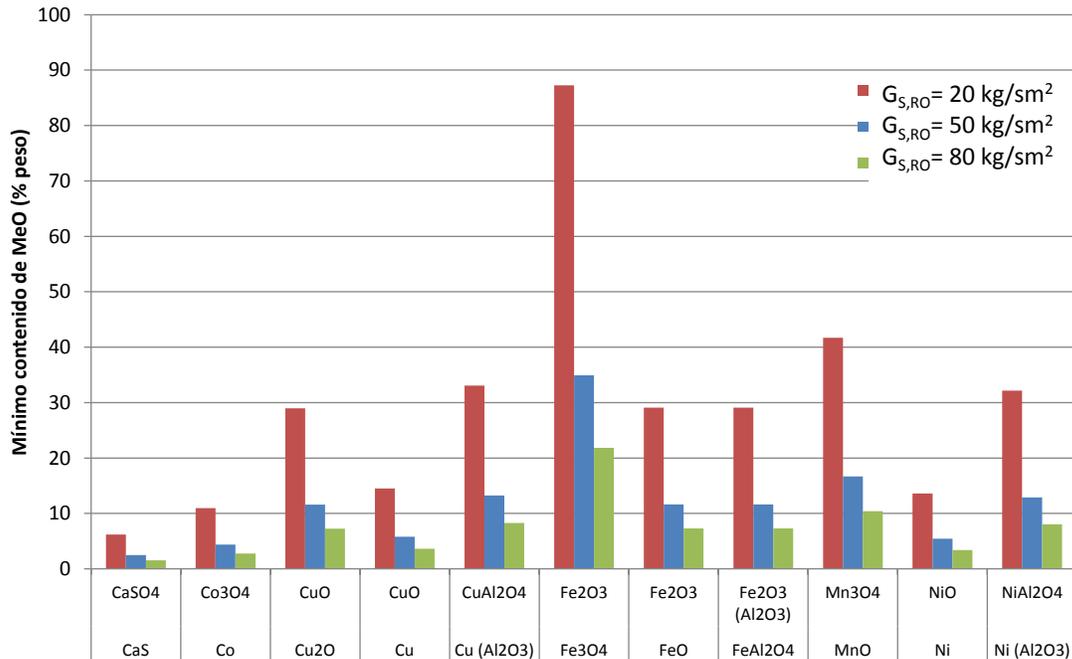


Figura 5.10. Contenido mínimo de óxido metálico en el transportador de oxígeno necesario para cumplir los criterios hidrodinámicos en el riser del reactor de oxidación para diferentes valores de $G_{S,RO}$ suponiendo un $\Delta X_5=0.5$ ($\phi=2$). Datos válidos para cualquier combustible líquido o gaseoso incluidos CO e H_2 .

5.2.2. Balance de calor

El caudal de circulación de sólidos entre el reactor de reducción y de oxidación no sólo debe ser suficiente para transportar el oxígeno necesario para la combustión, sino que debe transportar el calor necesario para que se produzcan las reacciones en el reactor de reducción, y manteniendo constante la temperatura en dicho reactor. Esto es especialmente importante en aquellos sistemas que presentan reacciones de reducción endotérmicas.

Obviamente, para el diseño del sistema CLC debe conocerse la distribución de calor que se produce entre las reacciones de reducción y oxidación en el sistema CLC correspondiente a los diferentes combustibles líquidos y a los diferentes transportadores de oxígeno.

A modo de ejemplo, la Figura 5.11 muestra la distribución de calor entre las reacciones de reducción y de oxidación para la combustión de varios combustibles líquidos (etanol, octano, y dodecano) para la mayoría de pares redox utilizados en la literatura. Se observa que los pares redox basados en cobre (CuO/Cu , CuO/Cu_2O) y hierro ($Fe_2O_3(+Al_2O_3)/FeAl_2O_4$) presentan reacciones exotérmicas tanto durante la reducción como durante la oxidación, lo cual permite una

Capítulo 5

integración más sencilla entre reactores en lo que respecta a la diferencia de temperaturas a mantener entre reactores. Por el contrario, el resto de sistemas redox tienen reacciones de reducción endotérmicas, lo que obliga a mantener un caudal mínimo de circulación de sólidos necesario para transportar calor del reactor de oxidación al de reducción y así cumplir el balance de calor en el sistema CLC [Abad y cols., 2007a].

La Tabla 5.2 recoge las entalpías de las reacciones de reducción y oxidación para distintos combustibles y los pares redox más comunes utilizados como transportadores de oxígeno. Se observa que la reacción de oxidación del transportador de oxígeno es siempre exotérmica, mientras que la reacción de reducción del transportador de oxígeno con el combustible es endotérmica o exotérmica dependiendo del sistema redox y combustible considerados. Por ejemplo, el par redox NiO/Ni presenta una reacción de reducción endotérmica con todos los combustibles excepto con el CO e H₂, con los que es exotérmica. Por otro lado, el etanol presenta reacciones de reducción exotérmicas con los pares redox CuO/Cu₂O, CuO/Cu y Fe₂O₃(+Al₂O₃)/FeAl₂O₄ mientras que con el resto de pares redox es endotérmica. Obviamente, 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 O₂ gas ya que la suma de ambas corresponde a ésta última.

Asimismo, cuando la reacción de reducción del transportador con el combustible es endotérmica, los sólidos 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 sólidos y, por tanto, de la variación de conversión del transportador de oxígeno [Abad y cols., 2007a; Jerndal y cols., 2006; Kronberger y cols., 2005]. Además será necesario extraer calor del sistema con el fin de controlar la temperatura de los sólidos en el reactor de oxidación.

Diseño de plantas CLC para combustibles líquidos

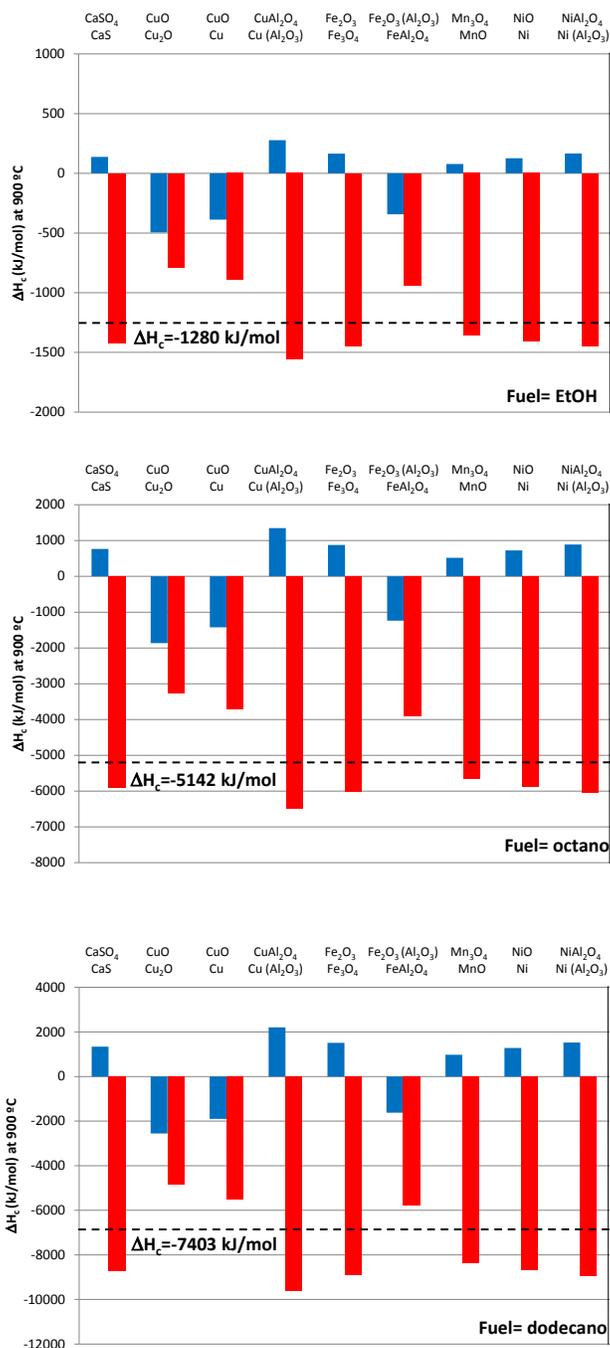


Figura 5.11. Distribución entre calores de reducción y oxidación para diferentes sistemas redox. Barra azul: reacción de reducción. Barra roja: reacción de oxidación. Combustible: Etanol.

Capítulo 5

Tabla 5.2. Entalpías de reducción y oxidación para diferentes combustibles y los transportadores de oxígeno más comunes en sistemas CLC. Datos obtenidos con el programa termodinámico HSC 6.1 [HSC Chemistry 6.1, 2008].

Combustible	CaSO ₄		CuO		CuO		CuAl ₂ O ₄		Fe ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		Mn ₃ O ₄		NiO		NiAl ₂ O ₄		
	CaS		Cu ₂ O		Cu		Cu (Al ₂ O ₃)		Fe ₃ O ₄		(Al ₂ O ₃) FeAl ₂ O ₄		MnO		Ni		Ni (Al ₂ O ₃)		
	ΔH _c		ΔH _r		ΔH _r		ΔH _r		ΔH _r		ΔH _r		ΔH _r		ΔH _r		ΔH _r		ΔH _r
	kJ/mol		kJ/mol		kJ/mol		kJ/mol		kJ/mol		kJ/mol		kJ/mol		kJ/mol		kJ/mol		kJ/mol
hidrógeno	-248.8	RR	-12.4	-117.7	-100.0	10.9	-7.9	-92.5	-22.3	-14.1	-7.5								
H ₂		RO	-236.4	-131.1	-148.8	-259.6	-240.9	-156.2	-226.5	-234.7	-241.2								
CO	-281.9	RR	-45.6	-150.8	-133.1	-22.3	-41.1	-125.7	-55.5	-47.2	-40.7								
		RO	-236.4	-131.1	-148.8	-259.6	-240.9	-156.2	-226.5	-234.7	-241.2								
metano	-802.5	RR	142.9	-278.3	-207.5	236.0	160.9	-177.6	103.3	136.3	162.4								
CH ₄		RO	-945.4	-524.2	-595.0	-1038.5	-963.4	-624.9	-905.8	-938.8	-964.9								
etano	-1429.0	RR	225.4	-511.6	-387.7	388.4	256.9	-335.5	156.1	213.9	259.6								
C ₂ H ₆		RO	-1654.4	-917.4	-1041.3	-1817.4	-1686.0	-1093.6	-1585.2	-1642.9	-1688.6								
propano	-2049.4	RR	314.1	-738.9	-561.8	546.9	359.1	-487.2	215.1	297.6	362.9								
C ₃ H ₈		RO	-2363.5	-1310.5	-1487.6	-2596.3	-2408.5	-1562.2	-2264.5	-2347.0	-2412.3								
butano	-2659.7	RR	412.8	-956.0	-725.9	715.5	471.3	-628.9	284.1	391.3	476.3								
C ₄ H ₁₀		RO	-3072.5	-1703.7	-1933.9	-3375.2	-3131.1	-2030.9	-2943.9	-3051.1	-3136.1								
n-pentano	-3287.3	RR	494.2	-1190.5	-907.2	866.8	566.3	-787.8	335.9	467.8	572.3								
C ₅ H ₁₂		RO	-3781.6	-2096.9	-2380.1	-4154.1	-3853.6	-2499.6	-3623.2	-3755.1	-3859.7								
etanol	-1280.4	RR	137.6	-494.1	-387.9	277.4	164.7	-343.1	78.3	127.3	166.9								
C ₂ H ₅ OH		RO	-1418.1	-786.3	-892.6	-1557.8	-1445.1	-937.3	-1358.7	-1407.7	-1447.4								
glicerina	-1570.8	RR	83.6	-653.4	-529.5	246.6	115.2	-477.2	14.4	72.1	117.8								
C ₃ H ₈ O ₃		RO	-1654.4	-917.4	-1041.3	-1817.4	-1686.0	-1093.6	-1585.2	-1642.9	-1688.6								
n-octano	-5141.9	RR	766.8	-1865.2	-1422.9	1349.0	879.4	-1236.3	519.4	725.6	888.9								
C ₈ H ₁₈		RO	-5908.7	-3276.7	-3719.0	-6490.8	-6021.3	-3905.6	-5661.3	-5867.4	-6030.7								
n-decano	-6378.4	RR	948.4	-2315.7	-1766.9	1670.3	1088.0	-1535.5	641.6	897.2	1099.7								
C ₁₀ H ₂₂		RO	-7326.8	-4062.7	-4611.5	-8048.6	-7466.4	-4842.9	-7020.0	-7275.6	-7478.1								
dodecano	-7403.2	RR	1341.7	-2554.2	-1899.2	2203.2	1508.3	-1623.0	975.4	1280.6	1522.3								
C ₁₂ H ₂₆		RO	-8744.9	-4849.0	-5504.1	-9606.4	-8911.5	-5780.2	-8378.7	-8683.8	-8925.5								
hexadecano	-10092.0	RR	1489.1	-3670.4	-2802.8	2630.0	1709.7	-2437.1	1004.1	1408.1	1728.2								
C ₁₆ H ₃₄		RO	-11581.0	-6421.6	-7289.2	-12722.0	-11801.7	-7654.9	-11096.1	-11500.1	-11820.2								

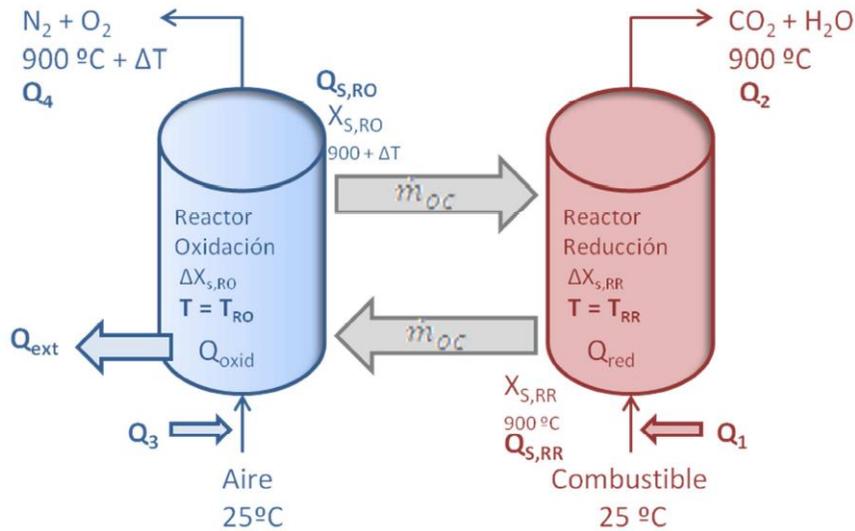


Figura 5.12. Flujos de calor, gases y sólidos involucrados para realizar el balance de energía en el proceso CLC.

Para determinar las condiciones de operación en un sistema CLC que utilice diferentes combustibles líquidos o gaseosos es necesario realizar un balance de calor en el sistema. La Figura 5.12 muestra el esquema que se ha considerado para realizar dicho balance incluyendo los flujos de calor, así como los flujos de gases y sólidos implicados en el mismo.

Para la realización de los balances se ha seleccionado un transportador de oxígeno con un contenido en NiO del 20% en peso. Además se han adoptado las siguientes hipótesis:

- La potencia de referencia de la planta se ha considerado de 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 gaseosos obtenidos en el reactor de oxidación y de reducción salen a T_{RO} y 900 °C, respectivamente.
- Se supone que el transportador de oxígeno 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.

Capítulo 5

- El contenido en fase activa, NiO, del transportador de oxígeno es del 20 % en peso.
- Se considera que no existen pérdidas en el sistema (sistema adiabático)
- Se considera que existe combustión completa a CO₂ y H₂O.
- El calor sobrante se extrae del reactor de oxidación.

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

En el reactor de reducción:

$$Q_{S,RO} - Q_{S,RR} - Q_2 + Q_1 - Q_{red} = 0 \quad (E. 5.9)$$

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:

$$Q_{S,RR} - Q_{S,RO} - Q_{ext} + Q_3 - Q_4 + Q_{oxid} = 0 \quad (E. 5.10)$$

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:

$$\Delta T = T_{RO} - T_{RR} = T_{RO} - 900 \quad (E. 5.11)$$

A partir de los balances de calor anteriores se obtendrá una temperatura en el reactor de oxidación, T_{RO} , y un calor extraído del sistema CLC, Q_{ext} , para cada ΔX_s considerado.

Los resultados obtenidos del balance de calor se muestran en la Figura 5.13. Se han representado el calor extraído del reactor de oxidación, la temperatura del reactor de oxidación y el caudal de circulación de transportador de oxígeno en función de la variación de conversión. A modo comparativo se ha incluido la situación cuando se utiliza H₂, CO o CH₄ como combustibles, puesto que estos suelen ser compuestos intermedios que aparecen en muchas de las reacciones de combustión de líquidos.

Se observan dos tendencias diferentes dependiendo de si la reacción de reducción es exotérmica o endotérmica en función de un creciente ΔX_s . En los casos en los que la reacción de reducción es exotérmica (CO e H₂), la temperatura en el reactor de oxidación aumenta ligeramente para el H₂

mientras que incluso disminuye para el CO. En estos casos el caudal de circulación de sólidos no está limitado por el balance de calor. Además, dependiendo del transportador de oxígeno y las condiciones de operación, puede ser necesario extraer calor del sistema para evitar que la temperatura exceda los límites operacionales [Jerndal y cols., 2006]. Se observa que para el CO, el calor que se ha de extraer del sistema es el mayor de entre los casos analizados. El H₂, levemente exotérmico en la reacción de reducción, no muestra una tendencia tan clara como la del CO. Esto se debe a que el calor necesario para calentar el H₂ 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 CH₄, el calor necesario para mantener constante la temperatura en el reactor de reducción es aportado por los sólidos calientes procedentes del reactor de oxidación. Por tanto, la temperatura en dicho reactor ha de ser mayor que 900 °C. Esta temperatura depende del combustible utilizado. Se observa que la mayor temperatura del reactor de oxidación para un mismo ΔX_s , o caudal de circulación se alcanza para el CH₄ siendo muy similar para todos los combustibles líquidos.

Al igual que ocurría para el balance de materia, los resultados obtenidos a partir del balance de calor para combustibles líquidos son similares a los obtenidos para el CH₄. Obviamente, cuanto mayor es la temperatura alcanzada en el reactor de oxidación menor es el calor extraído del mismo. Se observa que el calor extraído del sistema 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 de los reactores de reducción y oxidación también pueden aprovecharse para producir energía y para precalentar los reactivos.

Cuando se fija la temperatura en el reactor de reducción, la temperatura en el reactor de oxidación aumenta. Este aumento de temperatura ha de limitarse con el fin de evitar problemas operacionales. Por ejemplo, se han observado aglomerados a temperaturas de 1125 °C usando transportadores de oxígeno basados en níquel [Linderholm y cols., 2009b]. Obviamente, estos valores son inferiores en el caso de utilizar materiales basados en cobre, donde las temperaturas máximas de operación deben limitarse a valores inferiores a 900 °C [Adánez y cols., 2012; de Diego y cols., 2007; Adánez y cols., 2006; Forero y cols., 2009].

Si se considera 950 °C como la máxima temperatura de operación en el reactor de oxidación, se observa, a partir de la Figura 5.13, que el valor máximo de ΔX_s que puede utilizarse es de ≈ 0.55 , lo cual corresponde a valores de circulación de sólidos de ≈ 17 kg/sm². Si disminuye el valor de ΔX_s , aumenta el caudal de circulación de sólidos y disminuye la temperatura en el reactor de oxidación. Puede observarse como a caudales de circulación muy altos, próximos al límite fluidodinámico, la conversión del transportador es baja, $\sim 15\%$, y la diferencia de temperatura entre los reactores es pequeña.

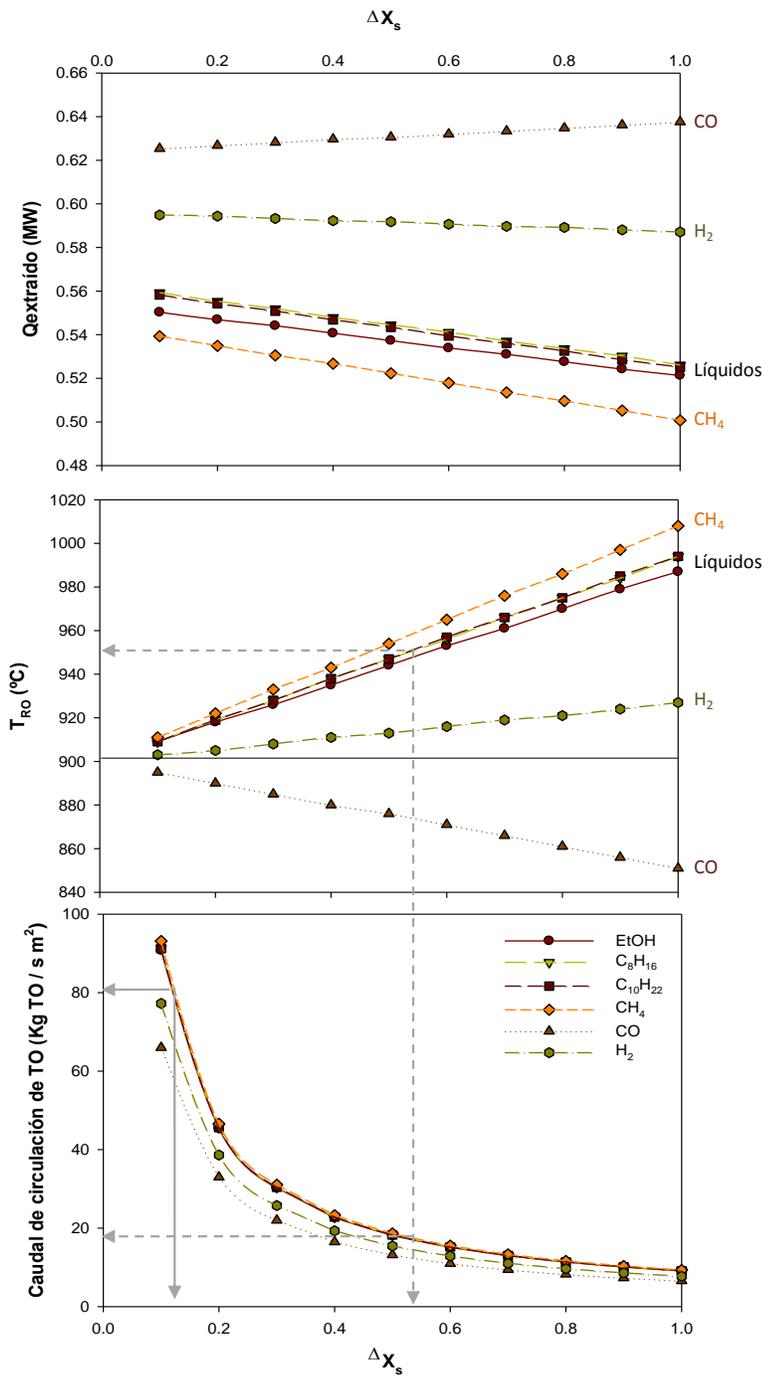


Figura 5.13. Calor extraído del reactor de oxidación, temperatura en el reactor de oxidación y caudal de circulación de sólidos en función de la variación de conversión en el sólido. Transportador de oxígeno basado en níquel. 20%NiO en peso.

5.3. Diseño de un sistema CLC para combustibles líquidos

El diseño de un sistema CLC debe tener en cuenta las características especiales del combustible utilizado, especialmente considerando la importante expansión que se produce en el reactor de reducción durante su combustión cuando se utilizan combustibles líquidos. Para el diseño se ha considerado la configuración más utilizada en plantas CLC que supone la utilización de dos reactores de lecho fluidizado interconectados [Adánez y cols., 2012; Adánez y cols., 2018; Lyngfelt y Leckner, 2015]. La operación de los lechos fluidizados en régimen turbulento o de alta velocidad tanto en el reactor de reducción como en el de oxidación presenta la ventaja de necesitar una menor sección en los reactores en comparación con la operación bajo régimen burbujeante [Sit y cols., 2013].

Por tanto, el principal parámetro a determinar para realizar el diseño de un sistema CLC es la sección de los reactores, tanto el de reducción como el de oxidación, que permitan la utilización de velocidades de gas adecuadas para los valores de inventarios y de circulación de sólidos generalmente utilizados en este tipo de sistemas [Abad y cols., 2014; Abad, 2015; Abad y cols., 2015b]. Como base de cálculo se ha utilizado una planta de combustión de 1 MW_t.

En primer lugar, es necesario determinar el inventario de sólidos en un determinado reactor, el cual depende de la sección y la pérdida de carga en el mismo, ΔP_j. Para este estudio se ha supuesto que la pérdida de carga en el reactor viene dada únicamente por la fluidización de los sólidos.

$$m_{MW,j} = \frac{\Delta P_j S_{MW,j}}{g} \quad (E. 5.12)$$

siendo m_{MW,j} el inventario de sólidos por MW_t en el reactor j.

La velocidad del gas en el reactor de reducción puede calcularse en función de la sección por unidad de potencia, S_{MW,RR}. La velocidad del gas depende del combustible líquido considerado ya que el número de átomos de carbono presente en el hidrocarburo afecta a la entalpía de combustión, ΔH_c⁰, tal como se ha mostrado en la Figura 5.3. Por lo tanto, la velocidad del gas que corresponde a 1 MW_t de combustible puede calcularse por medio de la ecuación.

$$u_{g,RR,in} = \frac{10^{-3} R_g T_{RR}}{S_{MW,RR} \Delta H_c^0 P_{RR}} \quad (E. 5.13)$$

Dicho valor se ha calculado suponiendo que el combustible líquido se transforma en fase gaseosa tras su introducción al reactor, y que no se produce ninguna expansión derivada de la descomposición del combustible.

Capítulo 5

Hay que tener en cuenta que esta velocidad depende del combustible considerado. La utilización de diferentes combustibles líquidos tiene un doble efecto en el diseño. Por un lado, la elevada variación en los calores de combustión ΔH_c^0 , nos lleva a utilizar flujos de combustible muy diferentes para una determinada potencia; ver Figura 5.4. Por otro lado, los combustibles líquidos presentan diferente expansión durante su combustión (ver Figura 5.4), lo que produce diferencias muy importantes en la velocidad del gas a la entrada y a la salida del reactor de reducción dependiendo del combustible líquido considerado.

$$u_{g,RR,out} = u_{g,FRR,in} \cdot e \quad (E. 5.14)$$

siendo “e” la expansión del gas producida durante la combustión para dar H_2O and CO_2 como productos finales.

Por otro lado, la velocidad del gas a la entrada del reactor de oxidación depende del exceso de aire utilizado en el sistema, λ . Este parámetro no debe confundirse con el parámetro ϕ , que representaría el oxígeno alimentado al reactor de reducción.

$$u_{g,RO,in} = \frac{\lambda}{0.21} \frac{10^{-3} d}{S_{MW,RO} \Delta H_c^0} \frac{R_g T_{RO}}{P_{RO}} \quad (E. 5.15)$$

En sistemas CLC, el parámetro λ viene definido para la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{0.21 F_{air}}{d \cdot F_{fuel}} \quad (E. 5.16)$$

La velocidad del gas a la salida del reactor de oxidación, $u_{g,RO,out}$, es algo inferior a la de entrada como consecuencia del oxígeno gaseoso captado por el transportador de oxígeno para su regeneración.

Además, la velocidad de circulación de sólidos entre los reactores de reducción y de oxidación depende de la capacidad de transporte del material considerado (R_{TO}) y de la variación en la conversión del sólido (ΔX_s). Teniendo en cuenta la sección para los diferentes combustibles líquidos, la velocidad de circulación de sólidos puede calcularse mediante la siguiente ecuación.

$$G_{s,RO} = \frac{\dot{m}_{TO}}{S_{MW,RO}} = \frac{2d M_O}{S_{MW,RO} \Delta H_c^0} \frac{1}{R_{TO} \Delta X_s} \quad (E. 5.17)$$

Una vez determinada la relación existente entre las diferentes variables que afectan al sistema CLC, se puede realizar un primer diseño de los reactores de reducción y oxidación teniendo en

Diseño de plantas CLC para combustibles líquidos

cuenta el caudal de circulación de sólidos necesario para cumplir los balances de materia así como la velocidad de gas y la pérdida de carga en los diferentes reactores.

A modo de ejemplo, la Figura 5.14 muestra las diferentes relaciones entre variables necesarias para el diseño del sistema CLC tomando como base 1 MW_t y utilizando n-dodecano como combustible líquido. Las Figuras 5.14(a-c) consideran que el único compuesto que se alimenta al reactor de reducción es el propio combustible. En ellas se muestra la relación entre las siguientes variables:

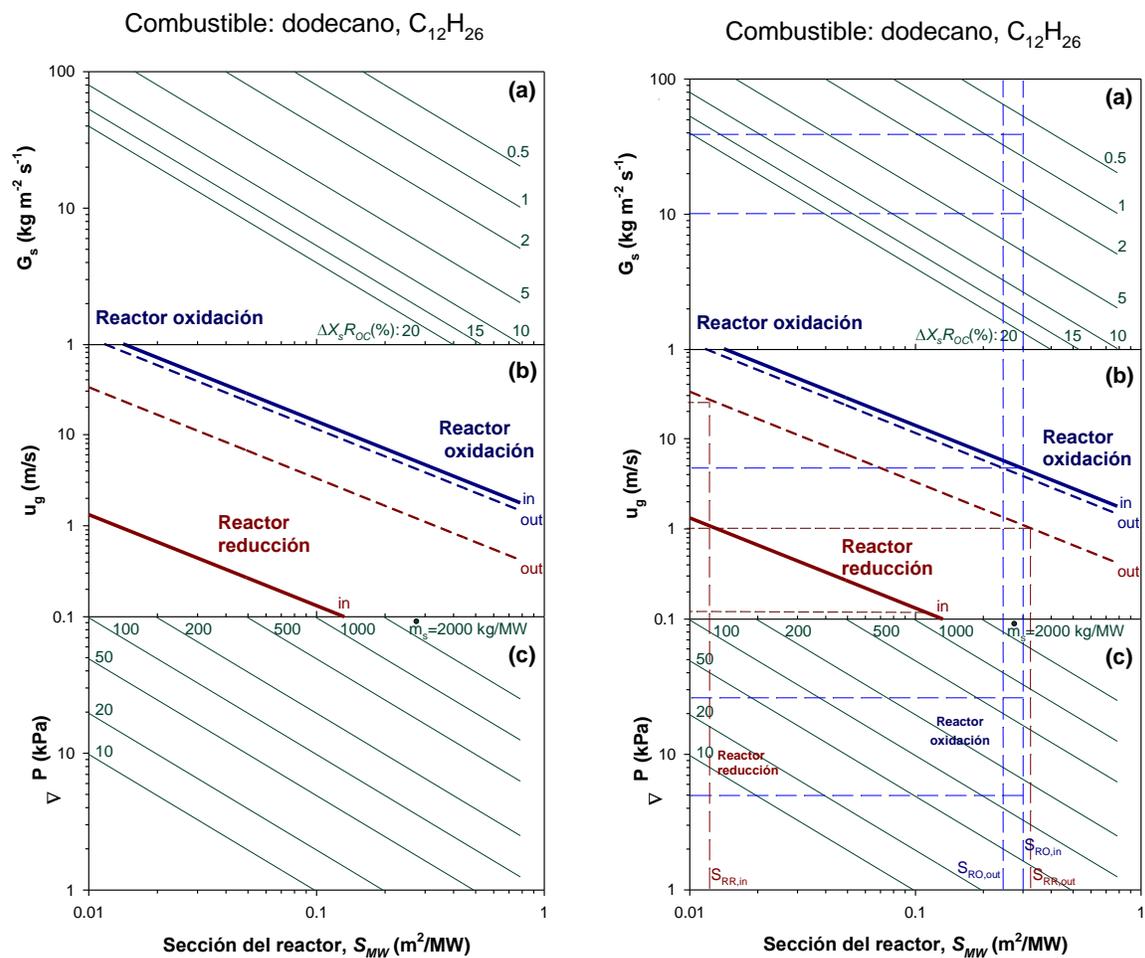


Figura 5.14. Relación entre los parámetros de diseño (S_{MW} , m_{MW}), condiciones de operación (u_g , ΔP , G_s) y propiedades del transportador de oxígeno (R_{OC} , ΔX_s) para el diseño de unidades CLC que utilizan combustibles líquidos. Combustible: dodecano. Sin recirculación de CO_2 en el reactor de reducción.

Capítulo 5

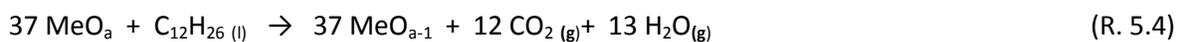
- a) caudal de circulación de sólidos, $G_{s,RO}$, área de la sección transversal, S_{MW} , y disponibilidad de oxígeno, evaluada mediante el parámetro $R_{TO}\Delta X_s$;
- (b) velocidad del gas, u_g , y área de la sección transversal, S_{MW} ;
- (c) pérdida de carga, ΔP_j , área de la sección transversal, S_{MW} , e inventario de sólidos, $m_{MW,j}$.

Hay que tener en cuenta que el inventario de sólidos debe asegurar la transferencia de oxígeno desde al aire al transportador en el reactor de oxidación, y desde el transportador al combustible en el reactor de reducción, los cuales dependen de la reactividad del transportador en ambas reacciones [Abad y cols., 2007a].

El núcleo del diseño se basa en la relación entre la velocidad del gas en los reactores, $u_{g,j}$, y el área de la sección transversal, S_{MW} , tal como se muestra en la Figura 5.14(b). Finalmente se pueden seleccionar un intervalo de valores de área de sección transversal para los reactores de reducción y oxidación en función de la velocidad de gas deseada en cada uno de ellos.

En lo que respecta al diseño del reactor de oxidación, y teniendo en cuenta la pequeña variación alcanzada en la velocidad del gas entre la entrada y la salida como consecuencia del consumo de oxígeno utilizado en la regeneración del transportador, se consideró un área de la sección transversal de 0.25-0.3 m²/MW_t correspondiente a una velocidad de 5 m/s, que es un valor típico utilizado en los lechos fluidizados circulantes. Una vez conocida la sección, el inventario de sólidos en dicho reactor se calcula mediante la pérdida de carga, tal como se muestra en la Figura 5.14(c). Tomando un intervalo de valores normalmente utilizados en lechos fluidizados circulantes, entre 5 y 25 kPa, el inventario de sólidos está limitado en el intervalo 100-700 kg/MW_t. Los límites de inventario de sólidos se han marcado mediante una zona azul en la Figura 5.14(c). Además, el transportador de oxígeno debe tener suficiente capacidad de transporte de oxígeno para transportar el oxígeno necesario para la combustión dentro de los márgenes de circulación de sólidos establecidos para lechos fluidizados circulantes. Suponiendo un intervalo de operación posible entre 10 y 50 kg/m²s, se determina el intervalo de valores del parámetro $\Delta X_s \cdot R_{TO}$ que puede utilizarse en el sistema. En este caso, correspondería a un intervalo entre 0.7-3, tal como se aprecia en la Figura 5.14(a).

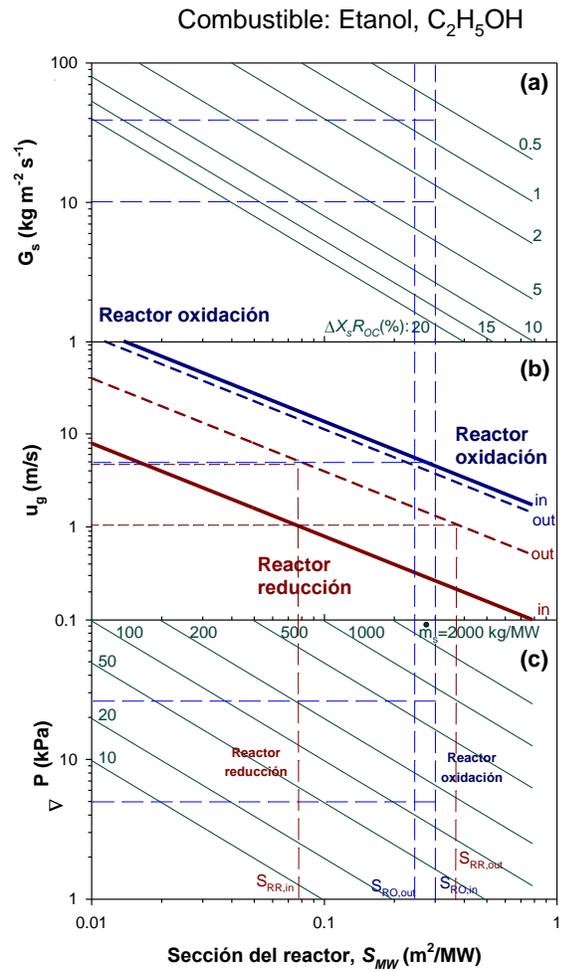
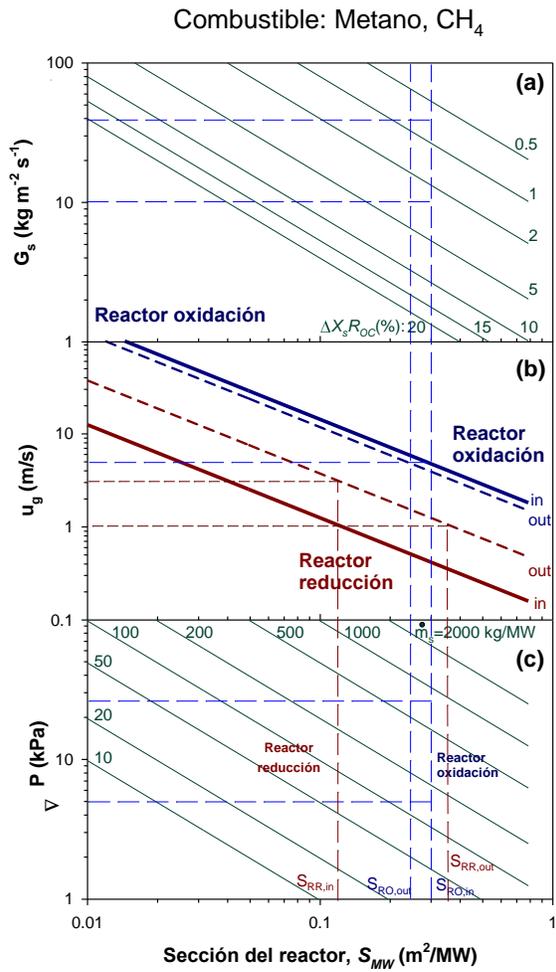
Sin embargo, el aspecto más interesante relacionado con el proceso CLC que utiliza combustibles líquidos es el diseño del reactor de reducción como consecuencia de la elevada expansión del gas que se produce tras la alimentación del combustible. La Figura 5.14(b) muestra las enormes diferencias alcanzadas en la velocidad del gas entre la entrada y la salida durante el procesado de dodecano. En este caso, se obtiene un valor de expansión, e , de 25 como consecuencia de la reacción del óxido metálico con el transportador de oxígeno.



Diseño de plantas CLC para combustibles líquidos

Como se muestra en la Figura 5.14(b), si se desea tener unas condiciones adecuadas de fluidización en la parte inferior del lecho fluidizado, por ejemplo $u_{g,RR,in} = 1\text{ m/s}$, la pequeña sección transversal necesaria ($0.012\text{ m}^2/\text{MW}$) producirá velocidades de gas a la salida excesivamente elevadas, $\sim 30\text{ m/s}$, lo cual no resulta factible desde el punto de vista operacional.

Obviamente, el diseño del sistema CLC va a depender del tipo de combustible utilizado. A modo de ejemplo, en la Figura 5.15 se muestran gráficas de diseño, similares a las utilizadas anteriormente para la combustión del dodecano, para otros combustibles líquidos incluyendo tanto los de carácter fósil (n-hexano) como renovables (etanol). A modo comparativo se ha incluido también el diseño de una planta CLC de metano. Obviamente, la complejidad del diseño o de la operación depende del número de átomos de carbono que contiene el combustible. Además se observa como la sección del reactor de reducción disminuye conforme aumenta el número de átomos de carbono del combustible considerado.



Diseño de plantas CLC para combustibles líquidos

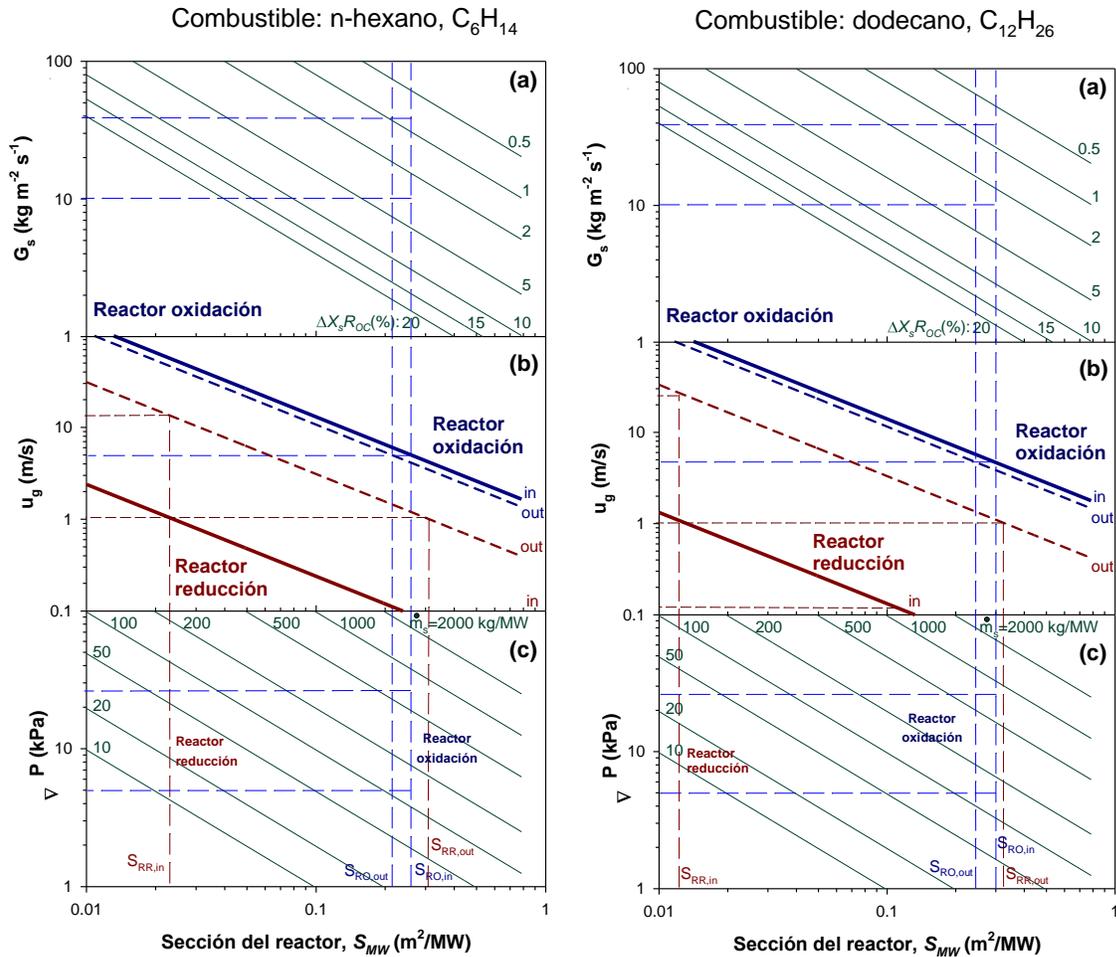


Figura 5.15. Relación entre los parámetros de diseño (S_{MW} , m_{MW}), condiciones de operación (u_g , ΔP , G_s) y propiedades del transportador de oxígeno (R_{OC} , ΔX_s) para el diseño de unidades CLC que utilizan diferentes combustibles.

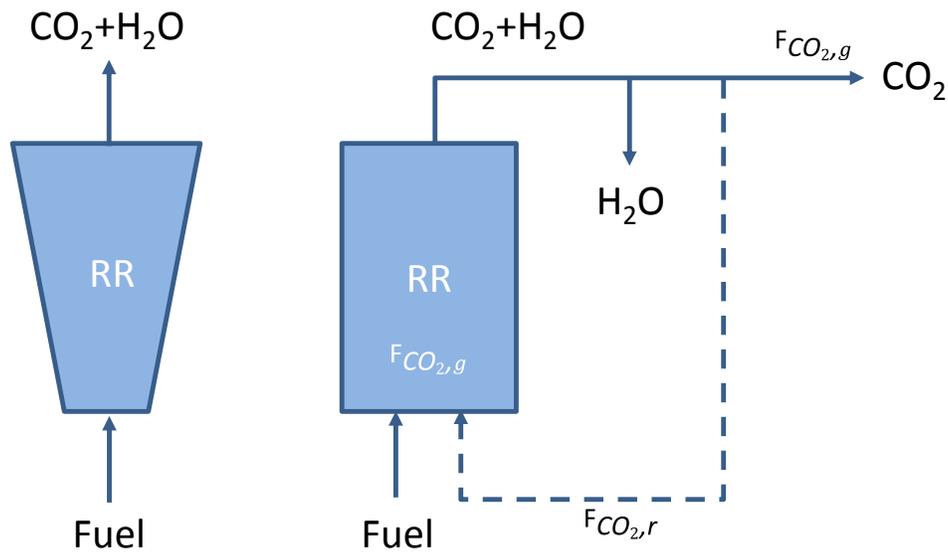


Figura 5.16. Ejemplos de diseño del reactor de reducción.

Teniendo en cuenta las dificultades de diseño que pueden presentarlas plantas CLC para la utilización de combustibles líquidos se hace necesario el desarrollo de diferentes soluciones. La Figura 5.16 muestra de forma esquemática las opciones más plausibles.

Una de las soluciones consistiría en el diseño de reactores de tipo cónico en la que la variación de sección transversal compensara en gran parte la variación de volumen que se produce durante la combustión. En el caso de quemar dodecano, para una velocidad de gas a la salida de $u_{g,RR,out} = 4$ m/s, el área de la sección transversal del reactor a la salida sería $0.1 \text{ m}^2/\text{MW}$, lo cual implica multiplicar por ~ 10 el área de la sección en la parte inferior del reactor, lo que no resultaría factible en una planta industrial. Además, para tener un inventario de sólidos adecuado en el sistema se necesitarían alturas de reactores muy grandes, lo cual tampoco resulta factible desde el punto de vista económico ni operacional. Este problema aumenta enormemente conforme mayor es el número de átomos carbonos del combustible. Por lo tanto, esta solución resultaría factible únicamente con combustibles líquidos que presenten una expansión moderada o en reactores de pequeña escala.

Sin embargo, una opción más factible con combustibles que generan gran expansión durante su combustión consiste en operar con recirculación de CO_2 con el fin de diluir el combustible en la parte inferior del reactor, lo cual ayuda también a una mejor fluidización en el mismo. En este caso, la velocidad del gas en el reactor de reducción puede expresarse en función de la relación de gas recirculado, R_g . La relación de gas recirculado R_g , se ha definido como el porcentaje de CO_2 recirculado de la corriente de salida del reactor de reducción que es introducido de nuevo en la parte inferior del reactor junto con el combustible.

$$R_g (\%) = \frac{F_{\text{CO}_2,r}}{F_{\text{CO}_2,r} + F_{\text{CO}_2,g}} \cdot 100 \quad (\text{E.5.18})$$

siendo $F_{\text{CO}_2,r}$ el flujo molar de CO_2 recirculado y $F_{\text{CO}_2,g}$ el flujo molar de CO_2 generado durante la combustión. Por lo tanto, el aumento de la velocidad del gas en la parte inferior del reactor permite la utilización de secciones de reactor razonables para alcanzar una buena fluidización a la vez que disminuye la expansión del gas producida en el reactor.

A modo de ejemplo, en la Figura 5.17 se muestra la expansión producida en el reactor de reducción para diferentes relaciones de CO_2 recirculado, R_g , y diferentes combustibles líquidos. De esta manera, por ejemplo, para alcanzar una expansión igual a la alcanzada cuando se quema CH_4 en un sistema CLC sin recirculación ($e=3$), (lo cual se ha demostrado ser factible desde un punto de vista operacional en plantas de diferentes escalas, tal como se ha mostrado en el capítulo 1), se necesitan valores de recirculación de 33.3, 45.5 y 47.8 para etanol, hexano y dodecano, respectivamente.

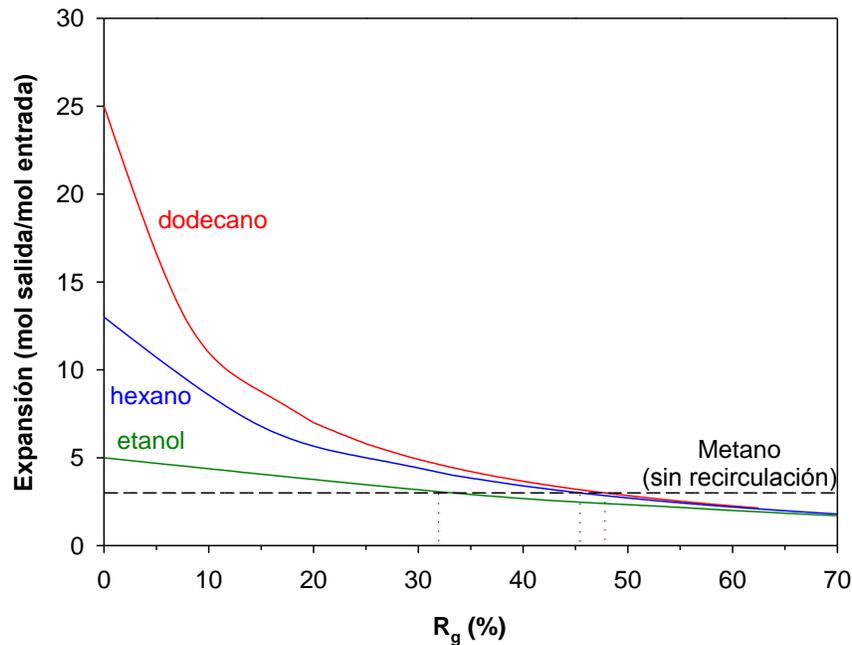


Figura 5.17. Relación entre la expansión en el reactor de reducción y la relación de CO_2 recirculado al mismo para varios combustibles líquidos. La expansión del CH_4 (3) se ha tomado como referencia.

Capítulo 5

Teniendo en cuenta las diferentes posibilidades, la Figura 5.18 muestra el diseño de una planta de combustión de dodecano para las dos opciones mostradas anteriormente, sin y con recirculación de CO₂. Suponiendo una recirculación del 47.8%, y considerando unas velocidades de gas a la entrada y la salida del reactor de reducción de 1 and 3 m/s, respectivamente, se obtiene un área de la sección transversal de $\sim 0.18 \text{ m}^2/\text{MW}$, y con inventarios de sólidos comprendidos entre 80 y 500 kg/MW, los cuales se consideran valores razonables y suficientes para obtener elevadas eficacias de combustión y de captura de CO₂ para muchos de los transportadores sólidos de oxígeno.

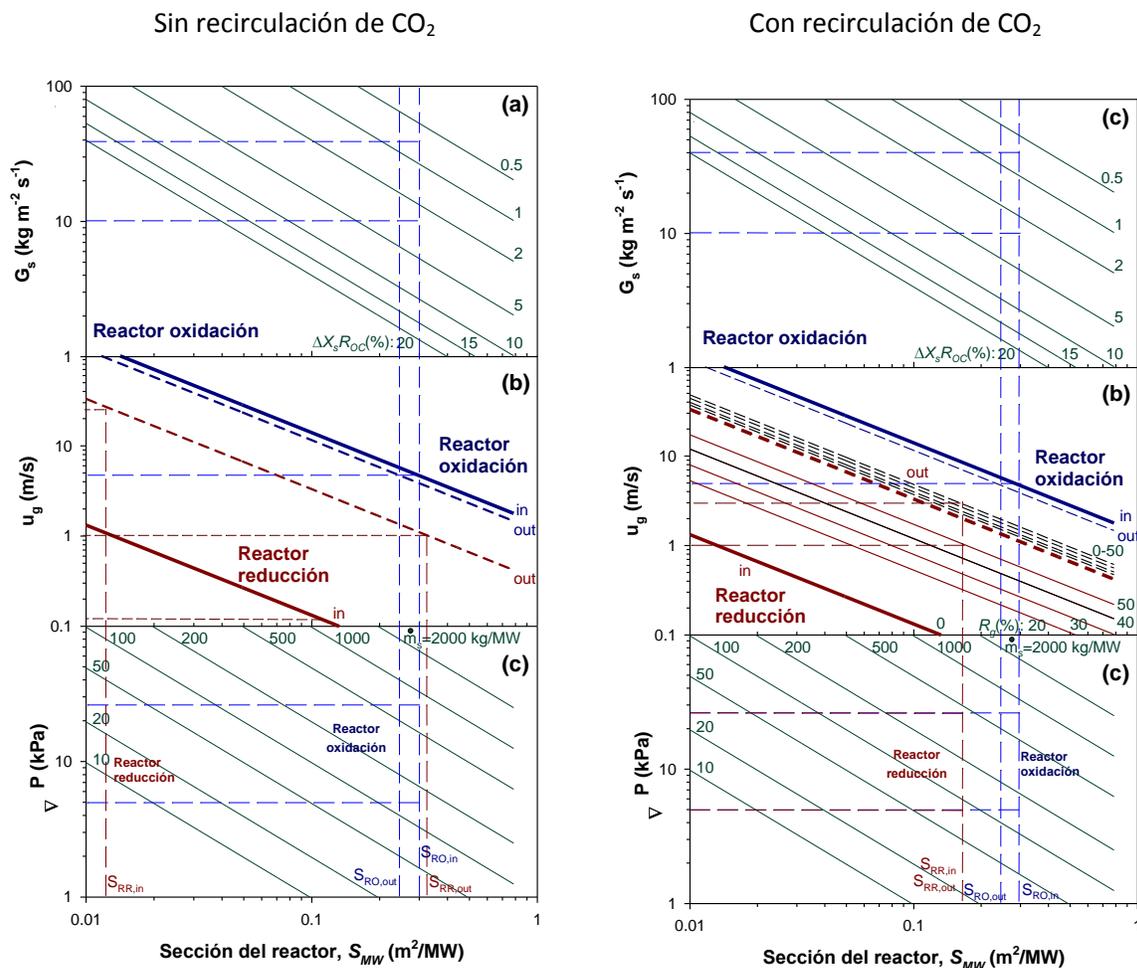
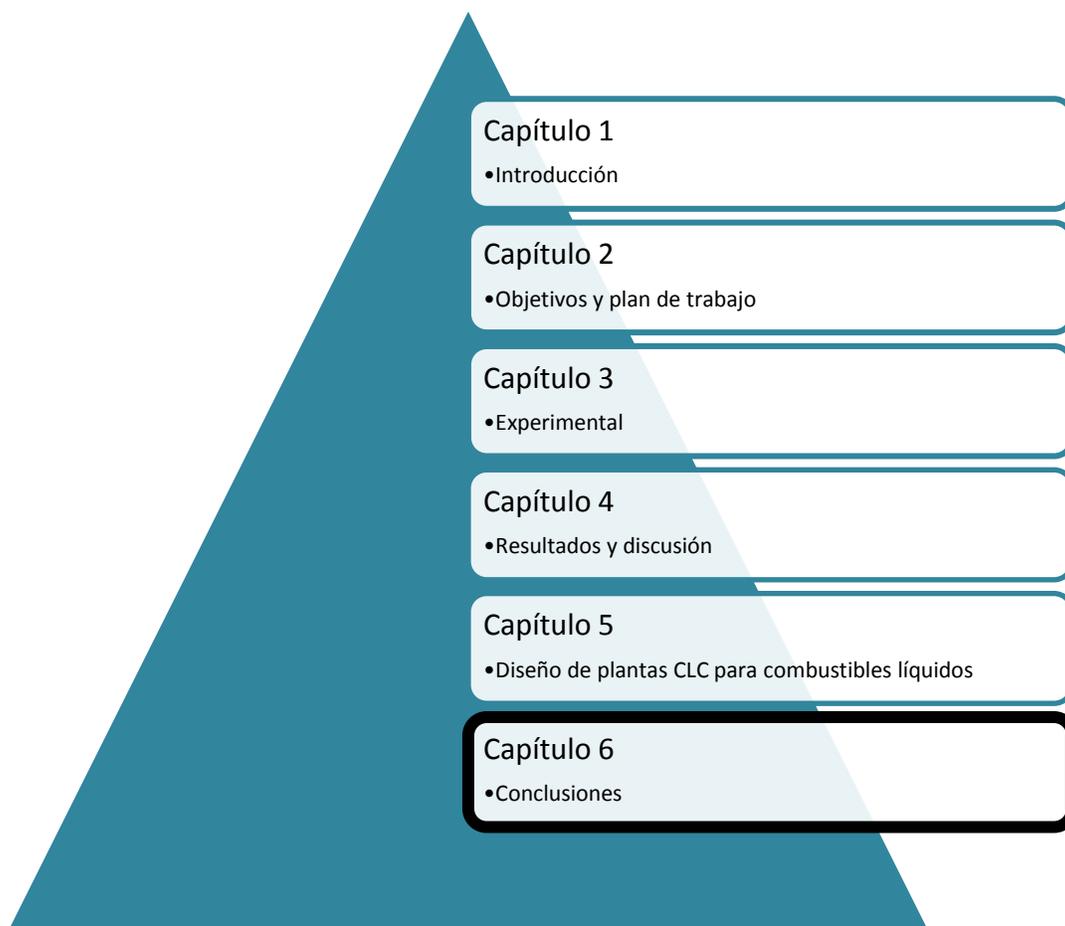


Figura 5.18. Relación entre los parámetros de diseño (S_{MW} , m_{MW}), condiciones de operación (u_g , ΔP , G_s) y propiedades del transportador de oxígeno (R_{OC} , ΔX_s) para el diseño de unidades CLC que utilizan combustibles líquidos, teniendo en cuenta la posibilidad de recirculación de CO₂ en el reactor de reducción. Combustible: dodecano.

Diseño de plantas CLC para combustibles líquidos

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos puede concluirse que el diseño de las plantas CLC que operen con combustibles líquidos deberá realizarse considerando la posibilidad de recircular parte del CO_2 generado durante la combustión del mismo, con el fin de disminuir la expansión del gas producida durante el proceso de combustión del líquido en el reactor. Ello permitirá una operación más sencilla y fiable del proceso CLC ya que se podría operar en condiciones similares a las utilizadas con combustibles gaseosos, como por ejemplo CH_4 , de la cual ya existe gran experiencia tanto en lo referente a horas de operación en continuo como en la escala a la que se ha operado. Por tanto puede concluirse que la utilización de combustibles líquidos en procesos CLC resulta factible y que puede tener gran trascendencia cuando se utilicen hidrocarburos pesados para producción de vapor en refinería o residuos, como aceites usados, como un método para añadir valor a estos productos.



6. Conclusiones

Para la realización de esta tesis doctoral se utilizaron cuatro transportadores sólidos de oxígeno basados en Ni, Cu y Fe (Ni21- γ Al, Ni18- α Al, Cu14- γ Al y Fe20- γ Al) para analizar el aprovechamiento energético sin emisiones de CO₂ de combustibles líquidos mediante la tecnología de *Chemical Looping Combustion* (CLC). Como combustibles líquidos se seleccionaron: etanol (como compuesto modelo), diésel, aceites lubricantes y residuo pesado de petróleo. Además, durante una estancia realizada en la Universidad Tecnológica de Chalmers, Suecia, se analizó el comportamiento del queroseno como combustible líquido utilizando dos transportadores basados en Mn-Fe, uno sintético y otro natural.

Puesto que la tecnología CLC con combustibles líquidos era relativamente nueva al comienzo de la tesis y no había apenas literatura científica en la que se hubiese operado con este tipo de combustibles bajo condiciones CLC, este trabajo se ha desarrollado en diferentes etapas.

Inicialmente se seleccionó el etanol como compuesto modelo para evaluar el uso de combustibles líquidos en una planta CLC por ser un líquido de fácil manejo por su baja viscosidad, bajo punto de ebullición y su relativamente bajo contenido en carbono. Con este combustible se llevaron a cabo pruebas de reactividad en termobalanza con los cuatro transportadores de oxígeno seleccionados, Ni21- γ Al, Ni18- α Al, Cu14- γ Al y Fe20- γ Al, y se estudió su comportamiento en un reactor de lecho fluidizado discontinuo y finalmente se llevó a cabo una campaña experimental en una planta piloto CLC en continuo de 1 kW_t, que se había diseñado y construido en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) para la utilización de combustibles líquidos.

A partir de los resultados obtenidos en termobalanza y el reactor de lecho fluidizado discontinuo se concluyó que:

- ❖ La reactividad con etanol de los transportadores de oxígeno Ni18- α Al, Cu14- γ Al y Fe20- γ Al es muy alta, alcanzándose conversiones del transportador cercanas a 1 en menos de 30 segundos. Por el contrario, la reactividad observada con el material Ni21- γ Al es inferior.
- ❖ El transportador de oxígeno Ni18- α Al presenta una alta selectividad a CO₂ y H₂O mientras que el transportador Ni21- γ Al presenta una mayor selectividad a CO e H₂, por lo que este transportador de oxígeno no parece apropiado para el proceso de combustión CLC con combustibles líquidos.

Capítulo 6

- ❖ La deposición de carbono, en caso de producirse, puede disminuirse aumentando la temperatura del reactor de reducción, disminuyendo el tiempo de residencia del transportador de oxígeno en este mismo reactor y/o alimentando vapor de agua junto con el combustible líquido.

A partir de los resultados obtenidos en la planta piloto CLC de 1 kW_t en continuo se concluyó que:

- ❖ Los transportadores de oxígeno Ni18- α Al, Cu14- γ Al y Fe20- γ Al son suficientemente reactivos para el proceso de combustión de combustibles líquidos como el etanol bajo condiciones CLC. Por el contrario, el transportador de oxígeno Ni21- γ Al no es apropiado su uso en aplicaciones CLC con combustibles líquidos. Este transportador de oxígeno puede ser más apropiado para producir H₂ mediante reformado, como sería el proceso de *Chemical Looping Reforming* (CLR).
- ❖ Las variaciones observadas en las propiedades físico-químicas de los transportadores de oxígeno durante la operación en la planta piloto fueron muy pequeñas y no afectaron al rendimiento del proceso CLC. Por lo tanto, los transportadores de oxígeno Ni18- α Al, Cu14- γ Al y Fe20- γ Al parecen apropiados para ser utilizados con combustibles líquidos más complejos que el etanol.

A partir del conocimiento adquirido empleando etanol como combustible, se seleccionaron combustibles más complejos, con mayor contenido en carbono y mayor viscosidad, como el diésel y los aceites lubricantes, para analizar su comportamiento en la planta piloto CLC en continuo. Tras un periodo de operación de 118 horas con diésel y 125 horas con los aceites mineral y sintético se encontró que:

- ❖ El transportador de oxígeno Ni18- α Al permite obtener conversión completa de los combustibles líquidos, con eficacias de combustión superiores al 95-97% utilizando relaciones transportador de oxígeno/ combustible (ϕ) mayores de 2.5. Ahora bien, este transportador únicamente es adecuado para combustibles que no contienen azufre en su composición. Hay que tener en cuenta que el azufre se transforma en H₂S en el reactor de reducción que reacciona con el transportador y disminuye su capacidad de transporte de oxígeno hasta desactivarlo.
- ❖ El transportador de oxígeno Cu14- γ Al permite obtener conversión completa de los combustibles líquidos, con eficacias de combustión superiores al 95% utilizando valores de ϕ mayores de 1.1 y prácticamente del 100% utilizando valores de ϕ mayores de 1.5. Este transportador de oxígeno es apropiado incluso para combustibles que contienen una pequeña cantidad de azufre en su composición.

- ❖ El transportador de oxígeno Fe₂O₃- γ -Al permite obtener, con estos combustibles líquidos, eficacias de combustión superiores al 95% utilizando valores de ϕ mayores de 3.5, es decir, necesita valores de ϕ mayores que los transportadores de oxígeno basados en Ni y Cu. Sin embargo, este transportador de oxígeno puede ser utilizado con cualquier tipo de combustible líquido, incluso con lo que tienen un elevado contenido de azufre en su composición.
- ❖ La eficacia de captura de CO₂ fue en todos los casos muy próxima al 100%, ya que nunca se detectó CO₂ o CO en el reactor de oxidación, indicando que o bien no se produjo formación de carbono en el reactor de reducción o que si se produjo éste se gasificó con el vapor de H₂O y CO₂ generado durante la combustión del líquido en el reactor.
- ❖ Las variaciones observadas en las propiedades físico-químicas de los transportadores de oxígeno durante la operación en la planta piloto fueron muy pequeñas y prácticamente no afectaron al rendimiento del proceso CLC.

Una vez adquirido el conocimiento para operar con combustibles como el diésel o los aceites lubricantes, se diseñó y construyó un lecho fluidizado discontinuo para su uso específico con combustibles líquidos más pesados y viscosos como el residuo pesado procedente del refino del petróleo, con el objetivo de optimizar el sistema de alimentación para este tipo de combustibles. En este reactor se llevaron a cabo tests multiciclo con el transportador de oxígeno Fe₂O₃- γ -Al, usando diésel, aceite lubricante mineral, aceite lubricante sintético y mezclas del residuo pesado con diésel como combustibles.

A partir de los resultados obtenidos en el reactor de lecho fluidizado discontinuo, con el nuevo sistema de alimentación diseñado para la inyección y alimentación de combustibles líquidos incluso de elevada viscosidad, se adquirió el conocimiento necesario para:

- ❖ Diseñar y operar el sistema de alimentación de la planta piloto en continuo de 1 kW_t con combustibles más viscosos, hasta poder alimentar una mezcla de 65% de residuo pesado de petróleo y 35% de diésel.
- ❖ En el futuro se prevé aplicar este conocimiento en la planta piloto en continuo CLC de 1 kW_t usando residuos pesados procedentes del refino del petróleo como combustibles. Es de esperar que puesto que en el lecho fluidizado discontinuo no ha habido grandes diferencias en el comportamiento de los diferentes combustibles, tampoco haya grandes diferencias de comportamiento del residuo de petróleo en la planta piloto en continuo respecto a lo observado con el diésel y los aceites.

Capítulo 6

Durante la estancia en la Universidad Tecnológica de Chalmers (Suecia) se estudió en un reactor de lecho fluidizado circulante de 300 W_t el comportamiento de dos transportadores de oxígeno basados en hierro-manganeso, Mn₂₈Fe₅₈-Al de origen sintético y Metmin de origen mineral, usando queroseno como combustible líquido. Con la experimentación realizada se concluyó que:

- ❖ El transportador de oxígeno Mn₂₈Fe₅₈-Al puede utilizarse para la combustión de combustibles líquidos, pero su uso es más apropiado para la combustión de gas de síntesis o de refinería.
- ❖ El mineral Metmin tiene una velocidad de atrición elevada por lo que su uso no es adecuado para sistemas CLC con combustibles líquidos. Podría ser un transportador de oxígeno adecuado para procesos donde la regeneración del material del lecho en la caldera sea alta, como por ejemplo, cuando se utilizan combustibles sólidos.

Conjuntamente a la evaluación experimental del proceso CLC con combustibles líquidos, en esta tesis doctoral, con el objetivo de determinar un marco general de las condiciones de operación para el proceso CLC con combustibles líquidos, se realizó un estudio teórico de diseño de reactores sobre este proceso. En este estudio, se ha determinado un intervalo de operación válido para diferentes combustibles líquidos, incluyendo parámetros de diseño y características de los transportadores de oxígeno y realizando la optimización teórica del proceso. En base a los cálculos realizados se determinó que:

- ❖ Los balances de materia y calor realizados para diferentes transportadores de oxígeno concluyen que la operación con combustibles líquidos es factible y similar a la operación con combustibles gaseosos.
- ❖ Debido a la gran expansión que experimentan los combustibles líquidos durante su combustión, la operación en sistemas que utilizan recirculación de CO₂ como agente fluidizante en el reactor de reducción es la más idónea para plantas piloto a gran escala. Esta solución facilita el diseño de los reactores y permite operar en condiciones similares a las existentes cuando se opera con combustibles gaseosos, con los que ya se posee gran experiencia.

A partir de los resultados obtenidos en esta tesis doctoral, se han extraído las siguientes conclusiones generales:

- ❖ Se ha demostrado la viabilidad técnica de la tecnología CLC con distintos transportadores sólidos de oxígeno basados en Ni, Cu y Fe para el aprovechamiento energético sin emisiones de CO₂ de diferentes combustibles líquidos, como aceites usados y residuos procedentes del refinado del petróleo, los cuales representan actualmente una fuente muy

importante de emisiones de CO₂. Se ha determinado que combustibles líquidos con un contenido relativamente alto en carbono y mayor contenido en impurezas muestran eficacias de combustión y de captura de CO₂ similares a otros combustibles más ligeros como el etanol.

- ❖ Es posible alcanzar eficacias de combustión superiores al 95-97%, con eficacias de captura de CO₂ próximas al 100%, con condiciones adecuadas de operación.
- ❖ Existen diferentes transportadores de oxígeno adecuados para su uso con combustibles líquidos. La selección del transportador de oxígeno viene principalmente condicionada por la composición del combustible, siendo prioritario que no produzca su desactivación por impurezas presentes en el combustible, como por ejemplo azufre.
- ❖ El diseño de sistemas CLC para la utilización de combustibles líquidos, especialmente aquellos con un elevado contenido en carbono y que presentan gran expansión durante su combustión, debe contemplar la posibilidad de utilizar CO₂ recirculado como agente fluidizante en el reactor de reducción.

Acrónimos y nomenclatura

Acrónimos

CLC	<i>Chemical Looping Combustion</i>
CLR	<i>Chemical Looping Reforming</i>
CLOU	<i>Chemical looping with oxygen uncoupling</i>
TO	Transportador de oxígeno
ASU	<i>Air separation unit</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BECCS	<i>Bio-energy with carbon capture and storage</i> CAC
COP	Cumbre de las Naciones Unidas sobre cambio climático
EDX	Espectroscopía de energía dispersa (Energy-disperse X-ray spectroscopy)
EEA	Agencia Europea del Medioambiente
EIA	<i>US Energy Information Administration</i>
GEI	Gases de efecto invernadero
WGS	<i>Water gas shift</i>
IEA	Agencia Internacional de Energía
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
RO	Reactor de oxidación
RR	Reactor de Reducción
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>
TGA	Análisis termogravimétrico
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>

Nomenclatura

A_i	Velocidad de atrición (%/h)
b	Coefficiente estequiométrico de la mezcla del gas combustible
C_i	Concentración del gas de reacción i (mol/m^3)
D_p	Diámetro de partícula (μm)
F	Flujo molar de gas (mol/s)
F_{in}	Flujo molar de gas a la entrada del reactor (mol/s)
F_{out}	Flujo molar de gas a la salida del reactor (mol/s)
F_{MeO}	Flujo molar de óxido metálico (mol/s)
F_{fuel}	Flujo molar de combustible alimentado (mol/s)
m	Masa del transportador en un momento t (kJ/mol)
M_{MeO}	Peso molecular del transportador de oxígeno (g/mol)
m_{ox}	Masa del transportador de oxígeno oxidado (g)
m_{red}	Masa del transportador de oxígeno reducido (g)
O/C	Relación molar oxígeno carbono (mol/mol)
$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	Relación molar agua-etanol (mol/mol)
$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	Relación molar agua-metano (mol/mol)
$P_{i,e}$	Presión parcial del gas i a la entrada del reactor (atm)
$P_{i,s}$	Presión parcial del gas i a la salida el reactor (atm)
P_{total}	Presión total (atm)
P_v	Presión de vapor (atm)

Q_e	Flujos molares de gas a la entrada del reactor de lecho fluidizado discontinuo (mol/s)
Q_s	Flujos molares de gas a la salida del reactor de lecho fluidizado discontinuo (mol/s)
R_{Oc}	Capacidad de transporte de oxígeno
t	Tiempo de reacción (s)
T	Temperatura expresada ($^{\circ}C$)
t_{red}	Tiempo de reducción (s)
x_i	Fracción molar del componente i en cada corriente
X_o	Conversión de oxidación
X_r	Conversión de reducción
X_s	Conversión del transportador de oxígeno
X	Conversión del transportador en termobalanza
ΔH	Variación de entalpía de reacción (kJ/mol)
ΔH°	Variación de entalpía de reacción estándar (kJ/mol)
ΔH_c	Variación de entalpía correspondiente a la reacción química neta (kJ/mol)
ΔH_c°	Variación de entalpía de combustión estándar (kJ/mol)
ΔX_s	Variación de conversión del transportador entre el RO y el RR (kJ/mol)
Φ	Relación oxígeno transportado-combustible
η_c	Eficacia de combustión (%)

Bibliografía

Bibliografía

- Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Rydén, M. Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier. *Fuel* 2006: 85,1174-1185.
- Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Celaya J. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science* 2007a:62,533-49.
- Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J. Reduction kinetics of Cu-, Ni- and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO + H₂) for chemical looping combustion. *Energy and Fuels* 2007b:21,1843-53.
- Abad, A, Adánez-Rubio, I., Gayán, P., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Adánez, J. Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5 kW_{th} continuously operating unit using a Cu-based oxygen carrier. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2012: 6, 189-200.
- Abad A. (2015) Chemical looping for hydrogen production, in: *Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture*, Eds. P. Fennell and B. Anthony, Woodhead Publishing, Cambridge, UK. Chapter 15. Pgn 327.
- Abad A, Pérez-Vega R, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Adánez J. Design and operation of a 50 kW_{th} Chemical Looping Combustion (CLC) unit for solid fuels. *Applied Energy* 2015a:157,295-303.
- Abad A., Adánez J., Gayán P., de Diego L.F., García-Labiano F., Sprachmann G., Conceptual design of a 100 MW_{th} CLC unit for solid fuel combustion, *Applied Energy* 2015b:157,462-474.
- Abad, A., Gayán, P., Mendiara, T., Bueno, J.A., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Adánez, J. Assessment of the improvement of chemical looping combustion of coal by using a manganese ore as oxygen carrier. *Fuel Processing Technology* 2018:176, 107-118.
- Abanades JC, Arias B, Lyngfelt A, Mattisson T, Wiley DE, Li H, et al. Emerging CO₂ capture systems. *Int J Greenh Gas Con.* 2015:40,126-66.
- Abdulally I, Beal C, Herbert A, Epple B, Lyngfelt A, Lani B. Alstom's Chemical Looping Prototypes, Program Update. 37th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems. Clearwater, FL, USA. 2012.
- Adánez J, de Diego LF, Garcia-Labiano F, Gayán P, Abad A, Palacios JM. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy and Fuels* 2004: 18,371-377.

- Adánez J, Gayán P, Celaya J, de Diego LF, García-Labiano F, Abad A. Chemical looping combustion in a 10 kW prototype using a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier: effect of operating conditions on methane combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006;45,6075-80.
- Adánez J, Dueso C, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A. Methane combustion in a 500 Wth chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier. *Energy Fuels* 2009;23,130-42.
- Adánez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., De Diego, L.F. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* 2012;38,215-282.
- Adánez, J., Abad, A., Mendiara, T., Gayán, P., de Diego, L.F., García-Labiano, F. Chemical looping combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 2018;65,6-66.
- Adánez-Rubio, I., Gayán, P., Abad, A., De Diego, L.F., García-Labiano, F., Adánez, J. Evaluation of a spray-dried CuO/MgAl₂O₄ oxygen carrier for the chemical looping with oxygen uncoupling process. *Energy and Fuels* 2012;26,3069-3081.
- Adánez-Rubio, I., Arjmand, M., Leion, H., Gayán, P., Adad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A. Investigation of Combined Supports for Cu-Based Oxygen Carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). *Energy Fuels*, 2013a: 27, 3918-3927.
- Adánez-Rubio, I., Abad, A., Gayán, P., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Adánez, J. Performance of CLOU process in the combustion of different types of coal with CO₂ capture. *International Journal Greenhouse Gas Control* 2013b: 12, 430-440.
- Adánez-Rubio, I., Abad, A., Gayán, P., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Adánez, J. Biomass combustion with CO₂ capture by chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU). *Fuel Processing Technology* 2014;124,104-114.
- Adánez-Rubio, I., Combustión de carbón con captura de CO₂ utilizando transportadores sólidos de oxígeno basados en óxido de cobre, 2015. Universidad de Zaragoza.
- Adánez-Rubio I, Abad A, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. CLOU process performance with a Cu-Mn oxygen carrier in the combustion of different types of coal with CO₂ capture. *Fuel* 2018;212,605-612.
- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación, «Productos petrolíferos. Determinación de las características de destilación a presión atmosférica. ISO 3405:2011,» AENOR, Madrid, Junio 2011.
- Andrus H, Chiu JH, Thiebeault PR, Brautsch A. Alstom's calcium oxide chemical looping combustion coal power technology development. 34th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems. Clearwater, FL, USA. 2009.
- Bao J., W. Liu, J. Cleeton, S. Scott, J. Dennis, Z. Li, and N. Cai. Interaction between Fe-based oxygen carriers and n-heptane during chemical looping combustion. *Proceedings of the Combustion Institute* 2013: 34,2839–2846.

- Bayham SC, Kim HR, Wang D, Tong A, Zeng L, McGiveron O, et al. Iron-based coal direct chemical looping combustion process: 200-h continuous operation of a 25-kWth subpilot unit. *Energy Fuels*. 2013;27,1347-56.
- Bayham S, McGiveron O, Tong A, Chung E, Kathe M, Wang D, Zeng L, Fan L S. Parametric and dynamic studies of an iron-based 25-kWth coal direct chemical looping unit using sub-bituminous coal. *Applied Energy* 2015:145,354-63.
- Berdugo Vilches T, Lind F, Rydén M, Thunman H. Experience of more than 1000 h of operation with oxygen carriers and solid biomass at large scale. *Applied Energy* 2017:190,1174-83.
- Berguerand, N. and Lyngfelt, A. Design and operation of a 10 kWth chemical looping combustor for solid fuels – Testing with South African coal. *Fuel* 2008, 87, 2713-2726.
- Bischi A, Langørgen Ø, Saanum I, Bakken J, Seljeskog M, Bysveen M, et al. Design study of a 150 kWth double loop circulating fluidized bed reactor system for chemical looping combustion with focus on industrial applicability and pressurization. *International Journal Greenhouse Gas Control* 2011:5,467-474
- Boletín de la Organización Meteorológica Mundial sobre los Gases de Efecto Invernadero, 2017
- Brandvoll Ø., O. Bolland. Inherent CO₂ capture using chemical looping combustion in a natural gas fired power cycle. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 2004:126,316–321.
- Cabello, A., Abad, A., García-Labiano, F., Gayán, P., de Diego, L.F., Adánez, J. Kinetic determination of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for use in gas-fueled Chemical Looping Combustion. *Chemical Engineering Journal* 2014a:258,265-280.
- Cabello, A., Dueso, C., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., De Diego, L.F., Adánez, J. Performance of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier with CH₄ and H₂S in a 500 W_{th} CLC unit. *Fuel* 2014b:121,117-125.
- Cao Y, Pan WP. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 1. Process analysis. *Energy Fuels* 2006:20,1836-44.
- Cao Y, Sit SP, Pan WP. Biomass-Fueled Chemical Looping Combustion. 3rd International Conference on Chemical Looping. Göteborg (Sweden). 2014.
- Cao Y., B. Lia, H.-Y. Zhao, C.-W. Lin, S. P. Sit, and W.-P. Pan. Investigation of Asphalt (Bitumen)-fuelled Chemical Looping Combustion using Durable Copper based Oxygen Carrier. *Energy Procedia* 2011:4,457–464.
- Chakir, M. Bellimam, J.C. Boettner, M. Cathonnet, Kinetic study of N-heptane oxidation, *The International Journal of Chemical Kinetics* 1992:24,385-410.
- Chiu P.-C., Y. Ku, H.-C. Wu, Y.-L. Kuo, and Y.-H. Tseng. Spent isopropanol solution as possible liquid fuel for moving bed reactor in chemical looping combustion. *Energy & Fuels* 2014:28,657–665.
- Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* 2004:83, 1215-25.

- Climate Analytics, Paris Agreement ratification tracker [En línea]. Disponible: <http://climateanalytics.org/briefings/ratification-tracker.html>
- CONCAWE Refinery Management Group, The potential for application of CO₂ capture and storage in EU oil refineries. [En línea]. Disponible: https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/2017/01/rpt_11-7-2011-03321-01-e.pdf
- Corbella BM, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Palacios JM. Characterization and performance in a multicycle test in a fixed-bed reactor of silicasupported copper oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane. *Energy and Fuels* 2006;20,148-154.
- Costa, T.R., Gayán, P., Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Melo, D.M.A., Adánez, J. Mn-based oxygen carriers prepared by impregnation for Chemical Looping Combustion with diverse fuels. *Fuel Processing Technology* 2018;178,236-250.
- Cuadrat A, Abad, J. Adánez, L. F. de Diego, F. García-Labiano and P. Gayán, Behaviour of Ilmenite as Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion, International Conference on Clean Coal Technologies, Dresden, Germany, 2009.
- Cuadrat A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. The use of ilmenite as oxygen-carrier in a 500 W_{th} chemical-looping coal combustion unit. *International Journal Greenhouse Gas Control* 2011;5,1630-1642.
- Cuadrat A. Combustión de carbón con captura de CO₂ usando ilmenita como transportador de oxígeno, 2012. Universidad de Zaragoza.
- Davison, J. Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂ *Energy* 2007;32,1163-1176.
- de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Gayán P, Abad A, Corbella BM, et al. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion *Fuel* 2004: 83,1749 – 1757.
- de Diego, L.F., Gayán, P., García-Labiano, F., Celaya, J., Abad, A., Adánez, J. Impregnated CuO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion: Avoiding fluidized bed agglomeration. *Energy and Fuels* 2005;19,1850-1856.
- de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Celaya J, Palacios JM, Adánez J. Operation of a 10 kW_{th} chemical-looping combustor during 200 h with a CuO-Al₂O₃ oxygen carrier. *Fuel*, 2007;86,1036-45.
- de Diego, L.F., Ortiz, M., Adánez, J., García-Labiano, F., Abad, A., Gayán, P. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Chemical Engineering Journal* 2008: 144, 289-298.
- de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., Cabello, A., Adánez, J., Sprachmann, G. Performance of Cu- and Fe-based oxygen carriers in a 500 W_{th} CLC unit for sour gas combustion with high H₂S content. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2014;28,168-179.
- de Diego, L.F., Serrano, A., García-Labiano, F., García-Díez, E., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J. Bioethanol combustion with CO₂ capture in a 1kW_{th} Chemical Looping Combustion

- prototype: Suitability of the oxygen carrier. *Chemical Engineering Journal* 2016:283,1405-1413.
- Dueso C, García-Labiano F, Adánez J, de Diego LF, Gayán P, Abad A. Syngas combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier. *Fuel* 2009:88,2357-64.
- Dueso C. Combustión de gases con separación inherente de CO₂ mediante transportadores de oxígeno basados en NiO. Tesis Doctoral. 2010. Universidad de Zaragoza.
- Dueso, C., Ortiz, M., Abad, A., García-Labiano, F., De Diego, L.F., Gayán, P., Adánez, J. Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming. *Chemical Engineering Journal* 2012:188,142-154.
- EASAC. European Academies – Science Advisory Council. Negative emission technologies: What role in meeting Paris Agreement Targets . In: Ltd TCP, editor. Teutschenthal, Germany 2018
- Gasser T, Guivarch C, Tachiiri K, Jones CD, Ciais P. Negative emissions physically needed to keep global warming below 2°C. *Nature Communications*. 2015;6 Article number 7958;
- E. E. Agency, «EEA greenhouse gas - data viewer,» [En línea]. Disponible: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/greenhouse-gases-viewer>
- European Environment Agency, 2014. Progress towards 2008–2012 Kyoto targets in Europe.
- Fall, J., Milczewska, K., Voelkel, A. Characterisation of mineral oil-polyester, mineral oil-poly- α -olefin mixtures by inverse gas chromatography. *Journal of Materials Chemistry* 2011:11,1042-1046.
- Fan, L.-S. *Chemical Looping Systems for Fossil Energy Conversions* (2010) Chemical Looping Systems for Fossil Energy Conversions.
- Fan LS, Zeng L, Wang W, Luo S. Chemical looping processes for CO₂ capture and carbonaceous fuel conversion - Prospect and opportunity. *Energy & Environmental Science* 2012:5,7254-80.
- Fatsikostas, A.N., Verykios, X.E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *Journal of Catalysis* 2004:225,439-452.
- Fennell, P. and Anthony, B. (2015). *Calcium and chemical looping technology for power generation and carbon dioxide (CO₂) capture*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- Forero CR, Gayán P, de Diego LF, Abad A, García-Labiano F, Adánez J. Syngas combustion in a 500 W_{th} chemical-looping combustion system using an impregnated Cu-based oxygen carrier. *Fuel Processing Technology* 2009:90,1471-9.
- Forero CR, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Adánez J. High temperature behaviour of a CuO/ γ -Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2011:5,659-67.
- Forret, A. Hoteit, and T. Gauthier. Chemical Looping Combustion Process applied to liquid fuels. In *British–French Flame Days 2009*: 37–38.

- Fuentes M.J., Font R., Gómez-Rico M.F., Martín-Gullón I., Pyrolysis and combustion of waste lubricant oil from diesel cars: Decomposition and pollutants, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2007:215-226.
- García-Díez, E., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J., Ruíz, J.A.C. Optimization of hydrogen production with CO₂ capture by autothermal chemical-looping reforming using different bioethanol purities. *Applied Energy* 2016:169, 491-498.
- García-Díez, E., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J., Ruíz, J.A.C. Steam, dry, and steam-dry chemical looping reforming of diesel fuel in a 1 kWth unit. *Chemical Engineering Journal* 2017a:325,369-377.
- García-Díez, E., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J. Autothermal chemical looping reforming process of different fossil liquid fuels. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017b:42,13633-13640.
- García-Díez Enrique, Reformado de combustibles líquidos con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno. Tesis Doctoral, 2017. Universidad de Zaragoza.
- García-Labiano, F., De Diego, L.F., Gayán, P., Adánez, J., Abad, A., Dueso, C. Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with ni-based oxygen carriers. 1. fate of sulfur. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2009: 48,2499-2508.
- García-Labiano, F., García-Díez, E., De Diego, L.F., Serrano, A., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J., Ruíz, J.A.C. Syngas/H₂ production from bioethanol in a continuous chemical-looping reforming prototype. *Fuel Processing Technology* 2015: 137,24-30.
- García-Labiano, F., De Diego, L.F., García-Díez, E., Serrano, A., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J. Combustion and Reforming of Liquid Fossil Fuels through Chemical Looping Processes: Integration of Chemical Looping Processes in a Refinery. *Energy Procedia* 2017:114,325-333.
- Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Abad A, Dueso C. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel*, 2008:87,2641-50.
- Gayán, P., Dueso, C., Abad, A., Adanez, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F. NiO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods. *Fuel* 2009:88,1016-1023.
- Gayán P, Forero CR, de Diego LF, Abad A, García-Labiano F, Adánez J. Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper based oxygen carriers: Fate of light hydrocarbons. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2010:4,13-22.
- Gayán, P., Pans, M.A., Ortiz, M., Abad, A., De Diego, L.F., García-Labiano, F., Adánez, J. Testing of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit. *Fuel Processing Technology* 2012:96, 37-47.
- Global CCS Institute, [En línea]. Disponible en:
<https://www.globalccsinstitute.com/publications/bridging-commercial-gap-carbon-capture-and-storage>

- GREET Transportation Fuel Cycle Analysis Model, GREET 1.8b, developed by Argonne National Laboratory, Argonne, IL, released September 5, 2008. [En línea]. Disponible: <https://greet.es.anl.gov/>
- Gu H, Shen L, Zhong Z, Niu X, Ge H, Zhou Y, et al. Potassium-modified iron ore as oxygen carrier for coal chemical looping combustion: Continuous test in 1 kW reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014;53,13006-15.
- Hossain MM, de Lasa HI. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations-a review. *Chemical Engineering Science* 2008;63,4433-51.
- Hoteit, A. Forret, W. Pelletant, J. Roesler, and T. Gauthier. Chemical Looping Combustion with Different Types of Liquid Fuels. *Oil and Gas Science and Technology* 2011;66,193–199.
- HSC Chemistry 6.1. Chemical reaction and equilibrium software with thermochemical database and simulation module. Pori, Finland: Outotec Res Oy; 2008.
- IEA, 2013. International Energy Agency (IEA), CCS Technology Roadmap (2013), Paris, Francia.
- IEA, 2015. World Energy Outlook Special Briefing for COP21.
- IEA, 2016. 20 years of Carbon Capture and Storage © OECD/IEA 2016 Accelerating future deployment.
- IPCC, 2005. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.
- IPCC, 2014: Cambio climático 2014: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [Equipo principal de redacción, R.K. Pachauri y L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Ginebra, Suiza, 157 págs.
- Ishida M, Jin H. A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion. *Energy* 1994;19,415-22.
- Ishida M, Jin H. A novel chemical-looping combustor without NO_x formation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1996;35,2469-72.
- Ishida M, Yamamoto M, Ohba T. Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl₂O₄ particle circulation at 1200 °C. *Energy Convers. Manage.* 2002;43:1469-78.
- Ishida M, Zheng D, Akehata T. Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis. *Energy* 1987;12,147-54.
- ISO 3405:2011. Petroleum products -- Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure.
- Jerndal E, H. Leion, T. Mattisson and A. Lyngfelt, Using Low-Cost Iron-Based Materials as Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion, 1st International Conference on Chemical Looping, Lyon, France, 2010.

- Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. Thermal analysis of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Research and Design* 2006;84,795-806.
- Jing, D., Mattisson, T., Ryden, M., Halberg, P., Hedayati. A., Van Noyen, J., Snijkers, F., Lyngfelt, A. Innovative Oxygen carrier Material for Chemical Looping Combustion. *Energy Procedia* 2013;37,645-653.
- Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Investigation of Fe_2O_3 with MgAl_2O_4 for chemical-looping combustion. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2004;43,6978-87
- Johansson E, Mattisson T, Lyngfelt A, Thunman H. Combustion of syngas and natural gas in a 300 W chemical-looping combustor. *Chemical Engineering Research and Design* 2006a;84,819-27.
- Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Use of $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ particles in a 10 kW chemical-looping combustor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2006b;45,5911-19.
- Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Thermal science* 2006c;10,93-107.
- Kerr HR. Capture and separation technology gaps and priority research needs. In: Thomas DC, Benson SM, editors. *Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formation: results from the CO₂ capture project*. Chapter 38. Oxford, UK: Elsevier; 2005.
- Kolbitsch P, Bolh ar-Nordenkamp J, Pr oll T, Hofbauer H. Comparison of two Ni-based oxygen carriers for chemical looping combustion of natural gas in 140 kW continuous looping operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009a;48,5542-7.
- Kolbitsch P, Pr oll T, Bolhar-Nordenkamp J, Hofbauer H. Design of a chemical looping combustor using a dual circulating fluidized bed reactor system. *Chemical Engineering & Technology* 2009b;32,398-403.
- Kronberger, B., G. L offler, and H. Hofbauer, Simulation of mass and energy balances of a chemical-looping combustion system. *Clean Air* 2005;6,1-14.
- Kvamsdal HM, Jordal K, Bolland O. A quantitative comparison of gas turbine cycles with CO₂ capture. *Energy* 2007;32,10-24.
- Lea-Langton, A., Zin, R.M., Dupont, V., Twigg, M.V. Biomass pyrolysis oils for hydrogen production using chemical looping reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012;37,2037-2043.
- Leion H, Lyngfelt A, Johansson M, Jerndal E, Mattisson T. The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Research and Design* 2008;86,1017-26.
- Leion H, T. Mattisson and A. Lyngfelt Use of Ores and Industrial Products As Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels* 2009;23,2307-2315.
- Lewis WK, Gilliland ER. Production of pure carbon dioxide. S.O.D Company. 1954. Patente: US2665971.

- Lewis, W.K., Gilliland, E.R., Sweeney, W.P. Gasification of carbon metal oxides in a fluidized power bed. *Chemical Engineering Progress* 1951:47,251-256.
- Li F, Fan LS. Clean coal conversion processes - Progress and challenges. *Energy & Environmental Science* 2008;1:248-67.
- Lighty J, Whitty K, Smith P, Eyring T. Chemical Looping with Oxygen Uncoupling with Coal. NETL CO₂ Capture Technology Meeting 2012.
- Lim, K.S., J.X. Zhu, and J.R. Grace, Hydrodynamics of gas-solid fluidization. *International Journal of Multiphase Flow* 1995:21,141-193.
- Lin S-Y, Saito T. Development of Three-Tower (reactors) Technology for Chemical Looping Coal Combustion. 4th International Conference on Chemical Looping. Nanjing (China). 2016. 29.
- Linderholm C, Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A. 160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-based oxygen carrier. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2008;2,520-30.
- Linderholm C, Mattisson T, Lyngfelt A. Long-term integrity testing of spray-dried particles in a 10-kW chemical-looping combustor using natural gas as fuel. *Fuel* 2009a: 88,2083-96.
- Linderholm y col. Chapter6 CCPbook. Vol3. 2009b. Chemical Looping Combustion with natural gas using spray-dried NiO-based oxygen carriers.
- Linderholm C, Schmitz M, Källén M, Lyngfelt A. Use of iron ore as oxygen carrier in a 100 kW chemical-looping combustor for solid fuels. 22nd International Conference on Fluidized Bed Conversion. Turku, (Finland). 2015.
- Linderholm C, Lyngfelt A. Chemical Looping Combustion of solid fuels. In: Anthony PFA, editor. *Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture*, First ed. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA; 2015. p. 505-24.
- London Metal Exchange. Settlement prices. Marzo 2018 <http://www.lme.com>.
- Lyngfelt A, Kronberger B, Adánez J, Morin JX, Hurst P. The Grace Project: Development of Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustion. Design and Operation of 10 kW Chemical-Looping Combustor. 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. 2004. Vancouver, Canadá.
- Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science* 2001;56,3101-13.
- Lyngfelt A, Thunman H. Construction and 100 h of operational experience of a 10-kW chemical-looping combustor. In: Thomas DC, Benson SM, editors. *Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations— Results from the CO₂ capture project*, Oxford, UK: Elsevier; 2005, vol. 1, Chapter 36.
- Lyngfelt A, Mattisson T. Chemical looping materials for CO₂ separation. In: Scherer DSaV, editor. *Efficient carbon capture for coal power plants*, First ed. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA; 2011. p. 475-504.

- Lyngfelt A. Chemical-looping combustion of solid fuels - Status of development. *Applied Energy* 2014;113:1869-73.
- Lyngfelt A, Leckner B. A 1000 MW_{th} boiler for chemical-looping combustion of solid fuels - Discussion of design and costs. *Applied Energy* 2015:157,475-87.
- Ma J, Zhao H, Niu P, Chen X, Tian X, Zheng C. Design and Operation of a 50 kW_{th} Chemical Looping Combustion (CLC) Reactor Using Coal as Fuel. 4th International Conference on Chemical Looping. Nanjing (China). 2016. 27.
- Ma J, Zhao H, Tian X, Wei Y, Rajendran S, Zhang Y, et al. Chemical looping combustion of coal in a 5 kW_{th} interconnected fluidized bed reactor using hematite as oxygen carrier. *Applied Energy* 2015:157,304-13
- Mansour N.A., Hassan N.M., Abd Elaal S.A., Fayez-Hassan M., Seoud M.S., On the Comparison of Metals, Heavy and Toxics Elements in Waste Petroleum of Egypt and Kuwait, *International Journal of Management Science and Engineering Management* 2016:3,34-44.
- Markström, P., Linderholm, C., Lyngfelt, A. Chemical-looping combustion of solid fuels – Design and operation of a 100 kW unit with bituminous coal. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2013:15,150-162.
- Mattisson T, Järnäs A, Lyngfelt A. Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen-Application for chemical-looping combustion. *Energy and Fuels* 2003:17,643-51.
- Mattisson T, García-Labiano F, Kronberger B, Lyngfelt A, Adánez J, Hofbauer H. Chemical-looping combustion using syngas as fuel. *Int J Greenhouse Gas Control* 2007:1,158-69.
- Mattisson T, Adánez J, Proll T, Kuusik R, Beal C, Assink J, Snijkers F, Lyngfelt A. Chemical-looping combustion CO₂ ready gas power. *Energy Procedia* 2009a:1,1557-64.
- Mattisson, T., Lyngfelt, A., Leion, H. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2009b:3,11-19.
- Mattisson, T., Adánez, J., Mayer, K., Snijkers, F., Williams, G., Wesker, E., Bertsch, O., Lyngfelt, A. Innovative oxygen carriers uplifting chemical-looping combustion, Chemical-looping combustion, natural gas, integrated project, oxygen carrier development. *Energy Procedia* 2014:63,113-130.
- Mayer F, Bidwe AR, Schopf A, Taheri K, Zieba M, Scheffknecht G. Comparison of a new micaceous iron oxide and ilmenite with respect to syngas conversion in a BFB reactor and adaptation of a 10 kW_{th} DFB system for CLC to solid fuels. 2nd International Conference on Chemical Looping. Darmstadt (Germany). 2012.
- Mendiara, T., Pérez, R., Abad, A., De Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Adánez, J. Low-cost Fe-based oxygen carrier materials for the iG-CLC process with coal. 1. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2012:51,16216-16229.
- Mendiara, T., Abad, A., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Adánez, J. Biomass combustion in a CLC system using an iron ore as an oxygen carrier. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013a:19,322-330.

- Mendiara, T., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., Adánez, J. Behaviour of a bauxite waste material as oxygen carrier in a 500Wth CLC unit with coal. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013b:17,170-182.
- Mendiara, T., García-Labiano, F., Abad, A., Gayán, P., de Diego, L.F., Izquierdo, M.T., Adánez, J. Negative CO₂ emissions through the use of biofuels in chemical looping technology: A review. *Applied Energy*. 2018.
- MIT, Massachusetts Institute of Technology. Disponible en: <http://www.mit.edu/>
- Moldenhauer P., M. Rydén, T. Mattisson, A. Lyngfelt, Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming of kerosene in a circulating fluidized-bed 300W laboratory reactor, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2012a:9,1-9.
- Moldenhauer P., M. Rydén, T. Mattisson, A. Lyngfelt, Chemical-looping combustion and chemical-looping with oxygen uncoupling of kerosene with Mn- and Cu-based oxygen carriers in a circulating fluidized-bed 300 W laboratory reactor, *Fuel Processing Technology* 2012b:104,378-389.
- Moldenhauer P., M. Rydén, T. Mattisson, A. Hoteit, A, A. Jamal, A. Lyngfelt, Chemical-Looping Combustion with Fuel Oil in a 10 kWth Pilot Plant, *Energy Fuels* 2014a:28,5978-5987.
- Moldenhauer P., M. Rydén, T. Mattisson, M. Younes, A. Lyngfelt, The use of ilmenite as oxygen carrier with kerosene in a 300W CLC laboratory reactor with continuous circulation, *Applied Energy* 2014b:113,1846-1854.
- Moldenhauer P., Magnus Rydén, Tobias Mattisson, Aqil Jamal, Anders Lyngfelt, Chemical-looping combustion with heavy liquid fuels in a 10kW pilot plant, *Fuel Processing Technology* 2017:156,124-137.
- Moldenhauer, P., Serrano, A., Garcia-Labiano, F., De Diego, L.F., Biermann, M., Mattisson, T.P., Lyngfelt, A. Chemical Looping Combustion of Kerosene and Gaseous Fuels with a Natural and a Manufactured Mn-Fe-based Oxygen Carrier. *Energy and Fuels*. 2018;32:8803-16.
- Noorman S, Van Sint Annaland M, Kuipers H. Packed bed reactor technology for chemical-looping combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007:46,4212-20.
- Noorman S, van Sint Annaland M, Kuipers J A M. Experimental validation of packed bed chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science* 2010:65,92-7.
- Naciones Unidas, «Protocolo de Kioto de la convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático,» Kioto, Japón, 1997.
- Ohlemüller P. Operation of a 1 MWth chemical looping pilot plant with natural gas. 7th High Temperature Solid Looping Network Meeting. Lullea, Sweden 2017.
- Orth M, Ströhle J, Epple B. Design and operation of a coal-fired 1 MW_{th} chemical looping pilot plant. 2nd International Conference on Chemical Looping. Darmstadt (Germany). 2012.

- Ortiz M, de Diego LF, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, Adánez J. Hydrogen production by auto-thermal chemical-looping reforming in a pressurized fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35,151-60.
- Ortiz, M., Reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno -chemical-looping reforming, 2011. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza.
- Penthor, S., Mayer, K., Kern, S., Kitzler, H., Wöss, D., Pröll, T., Hofbauer, H. Chemical-looping combustion of raw syngas from biomass steam gasification - Coupled operation of two dual fluidized bed pilot plants. *Fuel* 2014;127, 178-185.
- Pikkarainen T, Hiltunen I, Teir S. Piloting of bio-CLC for BECCS. 4th International Conference on Chemical Looping. Nanjing (China).2016.
- Pröll T. , K. Mayer, J. Bolhar-Nordenkamp, P. Kolbitsch, T. Mattisson, A. Lyngfelt and H. Hofbauer, Natural minerals as oxygen carriers for chemical looping combustion in a dual circulating fluidized bed system en *Greenhouse Gas Control Technologies 9*, eds. J. Gale, H. Herzog and J. Braitsch, Elsevier Science Bv 2009;1,27-34.
- Pröll T, Bolhàr-Nordenkamp J, Kolbitsch P, Hofbauer H. Syngas and a separate nitrogen/argon stream via chemical looping reforming - A 140 kW pilot plant study. *Fuel*. 2010;89,1249-56.
- Pröll, T., Kolbitsch, P., Bolhàr-Nordenkamp, J., Hofbauer, H. Chemical looping pilot plant results using a nickel-based oxygen carrier (2011) *Oil and Gas Science and Technology* 2011;66, 173-180.
- PTECO2- Asociación de la Plataforma Tecnológica Española del CO₂. Transporte de CO₂: estado del arte, alternativas y costes. Editor: Plataforma Tecnológica Española del CO₂. Abril, 2013.
- Richter HJ, Knoche K. Reversibility of combustion processes. Efficiency and costing - Second law analysis of processes. *ACS Symposium Series*, 1983;235,71-85.
- Rifflart S, Hoteit A, Yazdanpanah M, Pelletant W, Surla K. Construction and operation of a 10kW CLC unit with circulation configuration enabling independent solid flow control. *Proc 10th Int Conf Greenhouse Gas Technology (GHGT-10)*. Amsterdam, Netherlands; 2010.
- Rubin, E.S., Mantripragada, H., Marks, A., Versteeg, P., Kitchin, J. The outlook for improved carbon capture technology. *Progress in Energy and Combustion Science* 2012;38,630-671.
- Rydén M, Lyngfelt A. Hydrogen and power production with integrated carbon dioxide capture by chemical looping reforming. 7th International Conference on Greenhouse Gas Technology (GHGT-7). Vancouver, Canada 2004.
- Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor. *Fuel*. 2006;85,1631-41.
- Ryden M., E. Cleverstam, A. Lyngfelt and T. Mattisson Waste products from the steel industry with NiO as additive as oxygen carrier for chemical-looping combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2009;3,693-703.

- Rydén, M., Moldenhauer, P., Lindqvist, S., Mattisson, T., Lyngfelt, A. Measuring attrition resistance of oxygen carrier particles for chemical looping combustion with a customized jet cup. *Powder Technology* 2014:256,75-86.
- Ryu HJ, Jin GT, Yi CK. Demonstration of inherent CO₂ separation and no NO_x emission in a 50 kW chemical-looping combustor: Continuous reduction and oxidation experiment. 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technology. 2004a. Vancouver, Canadá.
- Ryu HJ, Jin GT, Bae DH, Yi CK. Continuous operation of a 50 kW_{th} chemical-looping combustor: long-term operation with Ni- and Co-based oxygen carrier. 5th China-Korea Joint Workshop on Clean Energy Technology. 2004b. Universidad de Qingdao, China.
- Ryu H-J, Jo S-H, Park Y, Bae DH, Kim S. Long term operation experience in a 50 kW_{th} chemical looping combustor using natural gas and syngas as fuels. Proc 1st Int Conf on Chemical Looping. Lyon, France; 2010.
- Schwebel G L, Gipperich A, Krumm W. In: Design considerations of Chemical-Looping systems incorporating a moving bed fuel reactor (MBFR), 2nd International Conference on Chemical Looping, Darmstadt (Germany). , 2012; Darmstadt (Germany).
- Schmitz M, Linderholm CJ. Performance of calcium manganate as oxygen carrier in chemical looping combustion of biochar in a 10 kW pilot. *Appl Energ.* 2016:169,729-37.
- Serrano, A., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Abad, A., Adánez, J. Chemical Looping Combustion of liquid fossil fuels in a 1 kW_{th} unit using a Fe-based oxygen carrier. *Fuel Processing Technology* 2017:160,47-54.
- Shen L, Wu J, Xiao J, Song Q, Xiao R. Chemical-looping combustion of biomass in a 10 kW_{th} reactor with iron oxide as an oxygen carrier. *Energy Fuels* 2009a:23,2498-505.
- Shen L, Wu J, Xiao J. Experiments on chemical looping combustion of coal with a NiO based oxygen carrier. *Combust Flame* 2009b:156,721-8.
- Shulman A, Linderholm C, Mattisson T, Lyngfelt A. High reactivity and mechanical durability of NiO/NiAl₂O₄ and NiO/NiAl₂O₄/MgAl₂O₄ oxygen carrier particles used for more than 1000 h in a 10 kW CLC reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2009:48,7400-5.
- SIGAUS, Sistema de gestión de aceites industriales usados en España, <http://www.sigaus.es/>.
- Sit SP, Reed A, Hohenwarter U, Horn V, Marx K, Proell T. Cenovus 10 MW CLC Field Pilot. *Energy Procedia*, 2013:37,671-6.
- Smolders, K. and J. Baeyens, Gas fluidized beds operating at high velocities: A critical review of occurring regimes. *Powder Technology* 2001:119,269-291.
- Sozinho T, Pelletant W, Stainton H, Guillou F, Gauthier T. Main results of the 10 kW_{th} pilot plant operation. 2nd International Conference on Chemical Looping. Darmstadt (Germany). 2012.
- Spallina V, Romano MC, Chiesa P, Lozza G. Integration of coal gasification and packed bed CLC process for high efficiency and near-zero emission power generation. *Energy Procedia* 2013:37,662-70.

- Stobbe E.R, de Boer B.A, and Geus J.W, The reduction and oxidation behavior of manganese oxide, *Catalysis Today* 1999:47,161–167.
- Ströhle J, Orth M, Epple B. Design and operation of a 1 MW_{th} chemical looping plant. *Applied Energy* 2014a:113,1490-5.
- Ströhle J, Orth M, Epple B. Chemical Looping Combustion of Hard Coal in a 1 MW_{th} Pilot Plant Using Ilmenite as Oxygen Carrier. 3rd International Conference on Chemical Looping. Göteborg (Sweden), 2014b.
- Ströhle J, Ohlemüller P, Epple B. Chemical Looping Combustion of coal and biomass in a 1 MW_{th} pilot plant using ilmenite and iron ore as oxygen carrier. 6th IEAGHG High Temperature Solid Looping Cycles Network Meeting, Milano, 2015.
- Sundqvist, S., Arjmand, M., Mattisson, T., Rydén, M., Lyngfelt, A. Screening of different manganese ores for chemical-looping combustion (CLC) and chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU). *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2015:43,179-188.
- Sundqvist, S.; Khalilian, N.; Leion, H.; Mattisson, T., Manganese ores as oxygen carriers for chemical-looping combustion (CLC) and chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU). *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2017:5, 2552-2563.
- Thon A, Kramp M, Hartge EU, Heinrich S, Werther J. Operational experience with a system of coupled fluidized beds for chemical looping combustion of solid fuels using ilmenite as oxygen carrier. *Applied Energy* 2014:118,309-17.
- Tong A, Bayham S, Kathe MV, Zeng L, Luo S, Fan LS. Iron-based syngas chemical looping process and coal-direct chemical looping process development at Ohio State University. *Applied Energy* 2014:113,1836-45.
- United Nations Framework Convention for Climate Change. The Paris Agreement. [En línea]. Disponible: http://unfccc.int/paris_agreement/items/9485.php. 2015
- van Straelen, J., Geuzebroek, F., Goodchild, N., Protopapas, G., Mahony, L. CO₂ capture for refineries, a practical approach. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2010:4, 316-320.
- Velázquez-Vargas LG. Atmospheric Iron-Based Coal Direct Chemical Looping Process for Power Production. NETL CO₂ Capture Technology Meeting. Pittsburgh (USA). 2015.
- Villa R, Cristiani C, Groppi G, Lietti L, Forzatti P, Cornaro U, Rossini S. Ni based mixed oxide materials for CH₄ oxidation under redox cycle conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003:204-205,637-46.
- Wang S, Wang G, Jiang F, Luo M, Li H. Chemical looping combustion of coke oven gas by using Fe₂O₃/CuO with MgAl₂O₄ as oxygen carrier. *Energy & Environmental Science* 2010:3,1353-60.
- Wei G, He F, Huang Z, Zheng A, Zhao K, Li H. Continuous operation of a 10 kW_{th} chemical looping integrated fluidized bed reactor for gasifying biomass using an iron-based oxygen carrier. *Energy Fuels* 2015:29,233-41.

- Wei L, Xu S, Zhang L, Liu C, Zhu H, Liu S. Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor. *International Journal Hydrogen Energy* 2007:32,24-31
- Xiao R, Chen L, Saha C, Zhang S, Bhattacharya S. Pressurized chemical-looping combustion of coal using an iron ore as oxygen carrier in a pilot-scale unit. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2012:10,363-73.
- Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. Redox investigation of some oxides of transitionstate metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on SiO_2 and MgAl_2O_4 . *Energy and Fuels* 2006:20,34-44.
- Zafar Q, Abad A, Mattisson T, Gevert B, Strand M, Reduction and oxidation kinetics of $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mg}-\text{ZrO}_2$ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion, *Chemical Engineering Science*, Volume 62, Issue 23, 2007, Pages 6556-6567
- Zboray, M., Bell T., Iglesia, E. Role of C–H Bond Strength in the Rate and Selectivity of Oxidative Dehydrogenation of Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry* 2009:113,12380-12386.
- Zeng Y, Tamhankar S, Ramprasad N, Fitch F, Acharya D, Wolf R. A novel cyclic process for synthesis gas production. *Chemical Engineering Science* 2003:58,577-82.

