

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

(C.S.I.C.)

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**COMBUSTIÓN DE GAS NATURAL CON
TRANSPORTADORES DE OXÍGENO CON BAJO O
NULO CONTENIDO EN NÍQUEL**

TESIS DOCTORAL

Arturo Cabello Flores

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

(C.S.I.C.)

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**COMBUSTIÓN DE GAS NATURAL CON
TRANSPORTADORES DE OXÍGENO CON BAJO O
NULO CONTENIDO EN NÍQUEL**

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:

Arturo Cabello Flores

Noviembre 2014

Directores:

Pilar Gayán Sanz

Alberto Abad Secades

Combustión de gas natural con transportadores de oxígeno con bajo o nulo contenido en níquel

Resumen

La combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion – CLC) es una de las tecnologías más prometedoras de captura de CO₂ en el proceso de producción de energía a partir de combustibles fósiles ya que la separación del CO₂ generado es inherente al propio proceso y, por tanto, permite reducir en gran medida el coste asociado a la captura de dicho gas. Esta tecnología se fundamenta en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un óxido metálico que actúa como transportador de oxígeno evitando el contacto directo entre el aire y el combustible. Este transportador de oxígeno circula entre dos lechos fluidizados interconectados denominados reactor de reducción y reactor de oxidación. La fase activa de un transportador de oxígeno se compone de un óxido metálico, normalmente óxidos de níquel, cobre, manganeso o hierro.

Este trabajo de investigación se ha centrado en la evaluación del comportamiento de transportadores de oxígeno con bajo o nulo contenido en NiO en el proceso CLC cuando se utiliza CH₄ u otros gases combustibles en presencia de H₂S como impureza. La evaluación de estos transportadores de oxígeno se llevó a cabo en una planta piloto de dos lechos fluidizados interconectados de 500 W_t. Como objetivo final se ha pretendido identificar el transportador de oxígeno más prometedor para su escalado a una planta industrial CLC de gas natural.

A partir del estado del arte en el desarrollo de materiales, se escogieron cuatro transportadores de oxígeno con unas propiedades adecuadas para la combustión de gases, tales como gas natural, gas de síntesis o hidrocarburos ligeros mediante el proceso CLC, uno por cada uno de los óxidos metálicos más usados para esta tecnología: materiales basados en níquel, cobre, manganeso y hierro.

Los resultados obtenidos con el transportador de oxígeno basado en níquel con un contenido en NiO muy reducido (11 % en peso), y soportado sobre CaAl₂O₄,

demonstraron que este material era altamente reactivo con todos los gases empleados obteniéndose altas eficacias de combustión en un rango bien definido de condiciones de operación. Sin embargo, este transportador de oxígeno presentó algunos inconvenientes para su uso en una planta CLC a nivel industrial relacionados con la posible presencia de azufre en el combustible alimentado a dicha instalación así como la necesidad de desarrollar y fabricar un soporte de CaAl_2O_4 a nivel comercial con mejores propiedades físicas.

El transportador de oxígeno basado en manganeso presentó un buen comportamiento para el proceso CLC con combustibles gaseosos en términos de reactividad y eficacia de combustión cuando no existía presencia de azufre en la composición del combustible alimentado. Se observó que era necesario trabajar con un exceso de oxígeno muy grande con respecto al valor estequiométrico ($\phi > 11$) para quemar completamente el combustible y que, en estas condiciones, la generación de O_2 gaseoso por descomposición, característico del proceso CLOU de este material, resultaba determinante para alcanzar dicho objetivo. Sin embargo, la presencia de H_2S en el gas combustible produjo la desactivación del transportador de oxígeno en términos de un importante descenso en la reactividad y capacidad CLOU del material, provocando una caída drástica de la eficacia de combustión al pasar de combustión completa a un valor del 72 % en apenas 17 horas de operación con adición de H_2S . Además, la presencia de este contaminante generó ciertos problemas operacionales en términos de aglomeración.

El transportador de oxígeno basado en cobre exhibió un comportamiento no idóneo cuando el gas combustible alimentado a la planta CLC tenía H_2S en concentraciones superiores a 1300 ppmv. En este sentido, las emisiones de SO_2 a la salida del reactor de oxidación superaban el límite de emisiones impuesto por la UE y se acumulaba azufre en las partículas del material bajo todas las condiciones de operación. No obstante, durante todos los ensayos experimentales este material mantuvo una alta reactividad y una baja velocidad de atrición sin presencia de aglomeración.

El transportador de oxígeno basado en hierro, y preparado por el método de impregnación húmeda incipiente sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presentó un comportamiento óptimo para la combustión de gas natural con presencia de H_2S , incluso para la combustión de *sour gas* y *acid gas* con concentraciones muy elevadas de este contaminante. Además,

este material exhibió una elevada estabilidad mecánica, térmica y química durante largos periodos de operación en continuo en una planta CLC, así como una alta reactividad bajo diferentes condiciones de operación. En este sentido, el inventario de sólidos necesario para quemar gas natural resultó ser muy bajo en comparación con otros transportadores de oxígeno basados en hierro estudiados en la literatura.

Finalmente, esta tesis doctoral se concluyó con los estudios cinéticos de las reacciones de oxidación y reducción de los transportadores de manganeso y hierro con O_2 , CH_4 , H_2 y CO . Además, a partir de los resultados obtenidos, y teniendo también en cuenta los datos cinéticos de los transportadores de oxígeno basados en níquel y cobre, se estimaron las velocidades de circulación e inventarios de sólidos necesarios en un sistema CLC para cada uno de los cuatro materiales seleccionados. En todos los casos, los inventarios de sólidos fueron bastante reducidos en comparación con otros transportadores de oxígeno basados en dichos metales, lo cual corroboró la elevada reactividad de los mismos.

En respuesta al objetivo final de este trabajo, se identificó al transportador de oxígeno basado en hierro como aquel que presentaba el mejor comportamiento en términos globales para la combustión de gas natural en presencia de H_2S como impureza. Por ello, se propone para su escalado a una planta industrial CLC de gas natural.

Palabras Clave: captura de CO_2 , chemical looping combustion, transportadores sólidos de oxígeno, gas natural, azufre.

Lista de artículos científicos

Esta tesis doctoral está basada en los siguientes artículos científicos, referidos con números romanos:

I. Gayán P, Cabello A, García-Labiano F, Abad A, de Diego LF, Adánez J. *Performance of a low Ni content oxygen carrier for fuel gas combustion in a continuous CLC unit using a CaO/Al₂O₃ system as support.* International Journal of Greenhouse Gas Control, **2013**:14,209-19.

II. Cabello A, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Izquierdo MT, Adánez J. *Relevance of the catalytic activity on the performance of a NiO/CaAl₂O₄ oxygen carrier in a CLC process.* Applied Catalysis B: Environmental, **2014**:147,980-7.

III. Cabello A, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. *Effect of Operating Conditions and H₂S Presence on the Performance of CaMg_{0.1}Mn_{0.9}O_{3-δ} Perovskite Material in Chemical Looping Combustion (CLC).* Energy and Fuels, **2014**:28,1262-74.

IV. Cabello A, Dueso C, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, de Diego LF, Adánez J. *Performance of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier with CH₄ and H₂S in a 500W_{th} CLC unit.* Fuel, **2014**:121,117-25.

V. de Diego LF, 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**:28,168-79.

VI. García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Abad A, Cabello A, Adánez J, Sprachmann G. *Energy exploitation of acid gas with high H₂S content by means of a chemical looping combustion system.* Applied Energy, **2014**:136,242-9.

VII. de Diego LF, Abad A, Cabello A, Gayán P, García-Labiano F, Adánez J. *Reduction and Oxidation Kinetics of a CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **2014**:53,87-103.

VIII. Cabello A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. *Kinetic determination of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for use in*

gas-fueled Chemical Looping Combustion. Chemical Engineering Journal, **2014**:258,265-80.

Informe de contribución

Mi contribución como autor en cada uno de los artículos de esta tesis doctoral ha sido:

Artículos I, II, III, IV, VI y VIII, responsable de la parte experimental, de los resultados y de la redacción del artículo.

Artículo V y VII, responsable de la parte experimental, del tratamiento de los resultados obtenidos y participe en el análisis de los resultados y la discusión de los mismos.

Contribuciones a congresos

1. Cabello A, Gayán P, García-Labiano F, Abad A, de Diego LF, Adánez J. *Developing a highly reactive and low nickel content oxygen carrier for gaseous fuels in CLC*. 2nd International Conference on Chemical Looping. Septiembre **2012**. Darmstadt, Alemania. Contribución oral.

2. Cabello A, Gayán P, Pans MA, Dueso C, García-Labiano F, Abad A, de Diego LF, Adánez J. *Evaluation of a highly reactive and sulfur resistant synthetic Fe-based oxygen carrier for CLC using gaseous fuels*. International Conference on Greenhouse Gas Technologies 11, GHGT-11. Noviembre **2012**. Kyoto, Japón. Póster.

3. Cabello A, Gayán P, Abad A. *Evaluación de un transportador de oxígeno basado en Fe para la combustión de CH₄ en presencia de H₂S mediante el proceso de Chemical Looping*. XII Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC). Octubre **2013**. Madrid, España. Póster.

4. Cabello A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Abad A, Adánez J, Sprachmann G. *Acid and sour gas combustion in a 500 W_{th} CLC unit*. 3rd International Conference on Chemical Looping. Septiembre **2014**. Gotemburgo, Suecia. Contribución oral.

Pilar Gayán Sanz, Científico Titular del CSIC, y

Alberto Abad Secades, Científico Titular del CSIC,

CERTIFICAN:

que la presente memoria, titulada:

“Combustión de gas natural con transportadores de oxígeno con bajo o nulo contenido en níquel”

ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) de Zaragoza por D. Arturo Cabello Flores, se corresponde con el proyecto de tesis aprobado el 11 de septiembre de 2014 por la Comisión de Doctorado de la Universidad de Zaragoza y autorizamos su presentación como compendio de publicaciones.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza a 19 de Noviembre de 2014.

Fdo.: Dra. Pilar Gayán Sanz

Fdo.: Dr. Alberto Abad Secades

Agradecimientos

Esta tesis doctoral ha sido desarrollada en el periodo 2011-2014 en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas. El trabajo llevado a cabo ha sido parcialmente financiado por el 7º Programa Marco de la Comisión Europea a través del proyecto INNOCUOUS (Innovative Oxygen Carriers Uplifting Chemical-Looping Combustion), cuyo objetivo era evaluar transportadores de oxígeno medioambientalmente aceptables que permitieran una alta conversión de combustibles gaseosos a través del proceso CLC. Agradezco a ambas instituciones su apoyo económico para llevar a cabo mi labor investigadora.

Asimismo, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que durante los últimos cuatro años han estado a mi lado apoyándome en la realización de este arduo y a la vez gratificante trabajo.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de tesis Pilar Gayán y Alberto Abad sus enseñanzas, consejos, continua dedicación y motivación y total apoyo para llevar a buen puerto esta tarea.

En segundo lugar, quiero agradecer a la doctora M^a Jesús Lázaro, directora del Instituto de Carboquímica durante este tiempo y antigua colega profesional, el abrirme las puertas de este centro en el que me siento como en mi propia casa.

Quiero expresar también mi gratitud a Francisco García, “el tercer director de mi tesis”, con el que he compartido innumerables horas de trabajo y que ha contribuido en gran medida a sacar adelante esta tesis doctoral. Igualmente quiero dar las gracias a Luis de Diego por echarme una mano siempre que lo he necesitado durante los cientos de horas de experimentación llevadas a cabo y por aportarme siempre soluciones y puntos de vista muy interesantes ante cualquier dificultad. Y no puedo olvidarme de dar las gracias a Juan Adánez por acogerme en el grupo de Combustión y Gasificación, y por su ayuda, ánimo y ejemplo.

También deseo expresar mi agradecimiento a Cristina Igado, Marga Fillat y Noelia, cuya labor ha sido muy importante para mi trabajo y que me han facilitado mucho mi día a día en el Instituto. Y gracias al resto de mis compañeros del grupo de Combustión

y Gasificación por todas las horas de trabajo, cafés, congresos y buenos ratos compartidos con ellos todos estos años: Marga, Raúl, Arancha, Iñaki, Mei, Anabel Serrano, Anabel Felipe, Quique, Teresa, Imanol, Miguel Ángel, María, Javi, Ana, Cristina Dueso y Carmen Rosa. Quiero hacer extensivo este agradecimiento a todo el personal del centro, en especial a Mayte Izquierdo y su grupo de investigación por su colaboración en una parte de esta tesis y al servicio de análisis del Instituto por su disposición y profesionalidad.

Finalmente, quiero dar las gracias a mis amigos y a mi familia que siempre están a mi lado en los buenos y malos momentos, en especial a mis padres, a mi hermano y a mi pequeño sobrino Marcos que nos alegra la vida a todos. Gracias de todo corazón.

Índice

1. Introducción.....	3
1.1 Energía y cambio climático.....	3
1.2 Gas natural.....	7
1.3 Captura y almacenamiento de CO₂.....	11
1.3.1 Captura.....	12
1.3.1.1 Captura posterior a la combustión.....	13
1.3.1.2 Captura previa a la combustión.....	14
1.3.1.3 Combustión sin N ₂ u oxicomustión.....	15
1.3.1.4 Estado actual de las tecnologías de captura de CO ₂ en la combustión de gas natural.....	16
1.3.2 Transporte.....	18
1.3.3 Almacenamiento.....	20
1.4 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion-CLC) para combustibles gaseosos.....	23
1.4.1 Concepto CLC.....	23
1.4.2 El transportador sólido de oxígeno.....	25
1.5 Estado actual de la tecnología CLC con combustibles gaseosos.....	33
1.5.1 Plantas experimentales.....	33
1.5.2 Transportadores de oxígeno.....	36
1.5.2.1 Transportadores de oxígeno basados en níquel.....	38
1.5.2.2 Transportadores de oxígeno basados en cobre.....	40
1.5.2.3 Transportadores de oxígeno basados en hierro.....	41
1.5.2.4 Transportadores de oxígeno basados en manganeso.....	43
1.5.3 Combustibles gaseosos empleados para el proceso CLC. Efecto de la presencia de impurezas.....	45
2. Objetivos y plan de trabajo.....	51
2.1 Antecedentes.....	52
2.2 Plan de trabajo.....	54
2.3 Trabajos realizados y aportaciones.....	57

3. Experimental	61
3.1 Preparación de transportadores sólidos de oxígeno	61
3.1.1 Transportador de oxígeno basado en níquel.....	61
3.1.2 Transportador de oxígeno basado en manganeso	62
3.1.3 Transportador de oxígeno basado en cobre.....	63
3.1.4 Transportador de oxígeno basado en hierro.....	63
3.2 Caracterización de transportadores sólidos de oxígeno	64
3.3 Reactividad por termogravimetría	67
3.3.1 Descripción del equipo	67
3.3.2 Tratamiento de los datos.....	70
3.4 Experimentos en lecho fluidizado discontinuo	71
3.4.1 Descripción de la instalación	71
3.4.2 Tratamiento de los datos.....	73
3.5 Planta piloto de CLC de 500 W_t	75
3.5.1 Descripción general de la planta	75
3.5.2 Planta piloto CLC adaptada para operar con <i>sour gas</i> y <i>acid gas</i>	78
3.5.3 Experimentos realizados en la planta	81
3.5.4 Tratamiento de los datos.....	82
3.5.5 Estudio de la atrición y aglomeración.....	83
4. Resultados y discusión	87
4.1 Transportador de oxígeno con un bajo contenido en níquel	87
4.1.1 Ensayos de combustión en la planta piloto CLC en continuo	87
4.1.2 Caracterización del transportador de oxígeno Ni ₁₁ CaAl.....	93
4.1.2.1 Ensayos de combustión en un lecho fluidizado discontinuo	98
4.2 Transportador de oxígeno basado en manganeso (CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ})	101
4.2.1 Ensayos de combustión en planta piloto CLC en continuo.....	101
4.2.2 Caracterización del transportador de oxígeno	105
4.3 Transportador de oxígeno basado en cobre (Cu₁₄γAl)	108
4.3.1 Estudio termodinámico	109
4.3.2 Comportamiento del material durante los ensayos de combustión con <i>sour gas</i>	112

4.4 Transportador de oxígeno basado en hierro (Fe₂₀γAl)	116
4.4.1 Estudio termodinámico	116
4.4.2 Comportamiento del material Fe₂₀γAl durante la combustión de sour gas.....	120
4.4.2.1 Sour gas con bajas concentraciones de H ₂ S	120
4.4.2.2 Sour gas con altas concentraciones de H ₂ S	123
4.4.2.3 Caracterización físico-química del transportador de oxígeno Fe ₂₀ γAl durante la combustión de <i>sour gas</i>	126
4.4.3 Comportamiento del material Fe₂₀γAl durante la combustión de <i>acid gas</i>	129
5. Evaluación comparativa de los transportadores de oxígeno	135
5.1 Cinética de reacción del transportador de oxígeno CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}.....	136
5.1.1 Determinación de la capacidad de transporte de oxígeno	136
5.1.2 Evolución de las propiedades redox con el número de ciclos	138
5.1.2.1 Capacidad de transporte de oxígeno y reactividad relacionada con la capacidad CLOU	138
5.1.2.2 Capacidad de transporte de oxígeno y reactividad con gases de reducción	139
5.1.3 Ciclos redox para la determinación de la cinética de reacción.....	141
5.1.3.1 Efecto del tipo de combustible	141
5.1.3.2 Efecto de la concentración de gas.....	142
5.1.3.3 Efecto de la temperatura de reacción.....	143
5.1.4 Modelo cinético	145
5.1.5 Determinación de los parámetros cinéticos.....	147
5.2 Cinética de reacción del transportador de oxígeno Fe₂₀γAl	148
5.2.1 Cinética de reducción	148
5.2.1.1 Efecto del tipo de combustible	148
5.2.1.2 Efecto de la concentración.....	149
5.2.1.3 Efecto de la temperatura	150
5.2.2 Cinética de oxidación.....	151
5.2.3 Modelo cinético	152
5.2.4 Determinación de los parámetros cinéticos.....	153

5.3 Determinación de los parámetros básicos para el diseño de sistemas CLC.....	154
5.3.1 Velocidad de circulación de sólidos.....	155
5.3.2 Inventario de sólidos.....	157
5.4 Selección del transportador de oxígeno más prometedor para su escalado a una planta industrial CLC de gas natural	163
6 Conclusiones	171
Acrónimos y nomenclatura	179
Bibliografía	189

Capítulo 1. Introducción

1. Introducción

1.1 Energía y cambio climático

El uso de la energía es esencial para todas las actividades humanas. Desde la revolución industrial, debido a un importante desarrollo económico y tecnológico, y a un crecimiento demográfico progresivo, la demanda energética se ha ido incrementando exponencialmente para tratar de satisfacer todas las necesidades de la población mundial. Dicha demanda ha sido cubierta por diferentes fuentes de energía que han ido sustituyéndose y/o solapándose a lo largo del tiempo. Actualmente, aproximadamente un 82 % de la energía consumida se obtiene a partir de la combustión de carbón, gas natural y productos derivados del petróleo, todos ellos de carácter fósil.¹ En la Figura 1.1 se muestra la evolución del consumo energético mundial desde 1830 hasta 2010 diferenciando por fuente de energía empleada.²

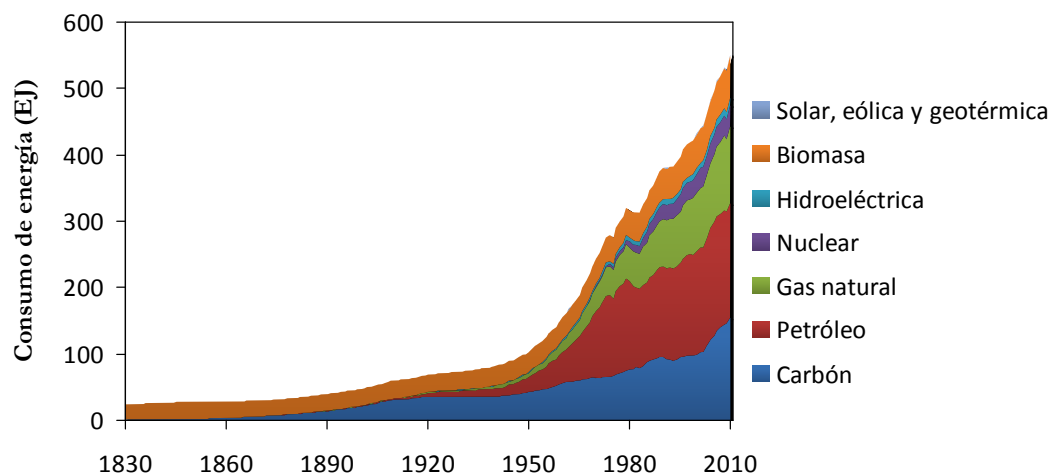


Figura 1.1. Evolución del consumo energético mundial desde 1830 hasta 2010.²

Esta utilización intensiva de los combustibles fósiles ha traído consigo problemas medioambientales. Algunos de ellos se han ido solucionando en las últimas décadas, como son las emisiones de algunos contaminantes gaseosos como óxidos de azufre (SO_x) y de nitrógeno (NO_x), o la emisión de materia particulada a la atmósfera. Sin embargo, la ingente cantidad de dióxido de carbono (CO_2) emitida a la atmósfera por el aprovechamiento energético de estos combustibles está aumentando la preocupación acerca del efecto que pueda tener a corto, medio y largo plazo el correspondiente incremento de la concentración media de CO_2 en el planeta. En este sentido, la concentración de CO_2 en la atmósfera ha aumentado desde 280 ppm en la época pre-

industrial hasta 396 ppm de media en el año 2013, llegando a alcanzarse 402 ppm en abril de 2014.³ Hasta hace pocos años, no se tenía la certeza de que dicho aumento de emisiones tuviera una relación directa con el cambio climático que ya se está percibiendo. Sin embargo, el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático⁴ concluyó en 2013 que el cambio climático es inequívoco y la principal causa es la acción humana.

La principal causa del cambio climático es el incremento del efecto invernadero por el aumento de la concentración en la atmósfera de los gases de efecto invernadero (GEI) producido por las actividades humanas. Son muchos los gases que contribuyen al aumento del efecto invernadero en el planeta: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), vapor de agua (H₂O), NO_x, clorofluorocarbonos (CFCs), hexafluoruro de azufre (SF₆), etc. Sin embargo, el compuesto que más influencia tiene por su abundancia, acumulación y continuo crecimiento es el CO₂.⁴

Dentro de los diferentes ámbitos de la actividad humana, el sector que genera el mayor porcentaje de emisiones de CO₂ es el de generación de electricidad y calor seguido del transporte y la industria. En la Figura 1.2 se recoge la contribución de cada sector a las emisiones globales de CO₂ en el año 2011.⁵ Por otro lado, en cuanto a la contribución por países en las emisiones globales de CO₂, China y Estados Unidos se sitúan en primer y segundo lugar con un 25.4 % y un 16.9 % de las emisiones totales, respectivamente (ver Figura 1.3).⁵

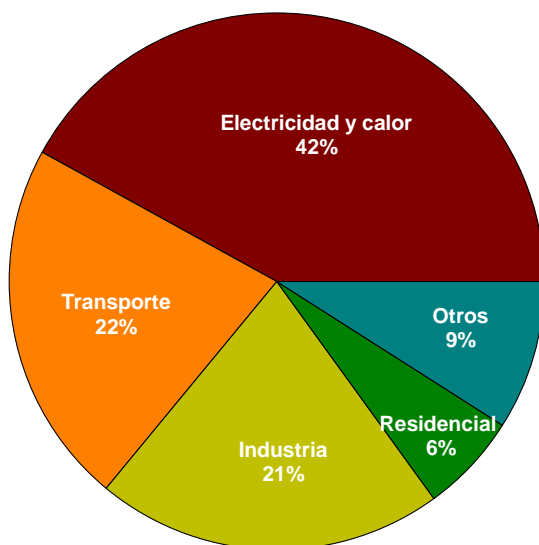


Figura 1.2. Emisiones mundiales de CO₂ en 2011 por sector.⁵

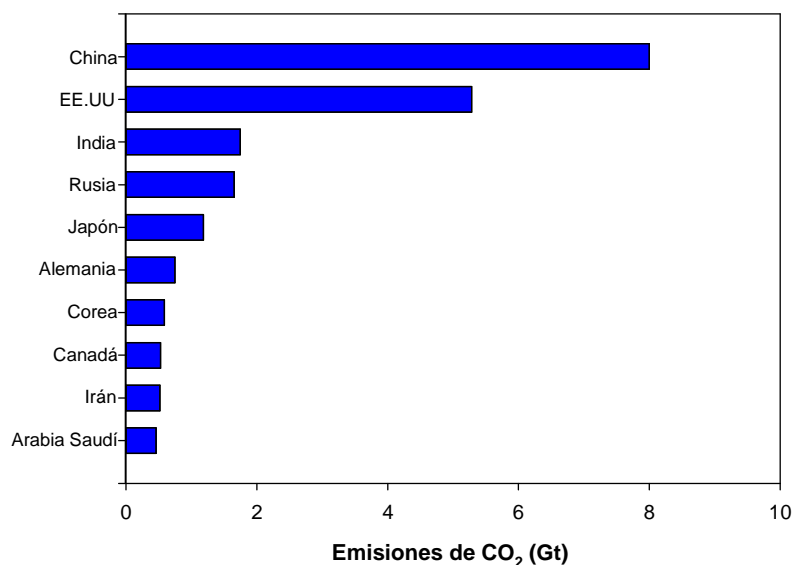


Figura 1.3. Principales países emisores de CO₂ en el año 2011.⁵ Emisiones totales de los 10 principales países emisores: 20.7 Gt CO₂. Emisiones mundiales totales: 31.3 Gt CO₂.

En el caso de España, en el año 2011 se emitieron a la atmósfera 0.27 Gt de CO₂ a partir de la combustión de combustibles fósiles. En la Figura 1.4 se muestra la distribución por sectores de dichas emisiones. Este valor de emisiones de CO₂ era un 31.7 % superior al alcanzado en el año 1990, lo cual significa que España superaba, en dicha fecha, en un 15 % su objetivo de emisiones fijado en el protocolo de Kyoto.⁶

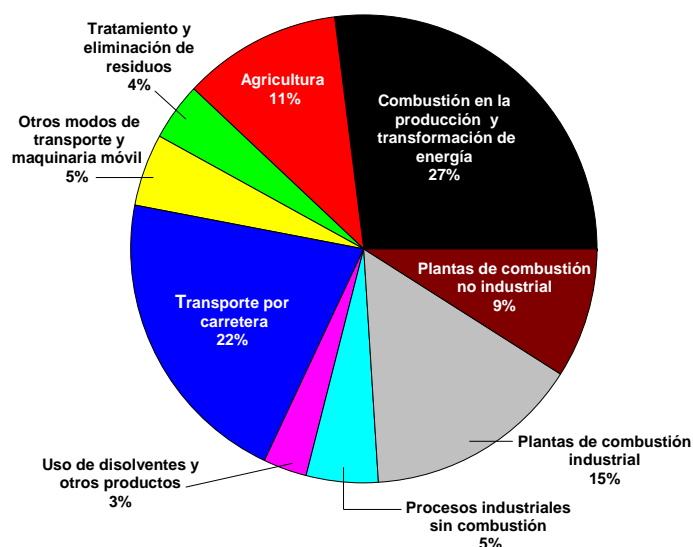


Figura 1.4. Emisiones de CO₂ en España en 2011 por sector.

El protocolo de Kioto es, hasta la fecha, el mayor acuerdo alcanzado a nivel global para tratar de reducir las emisiones de GEI. Dicho acuerdo proponía reducir al menos en un 5 % las emisiones de GEI con respecto a las de 1990 para el periodo comprendido entre

2008 y 2012 mediante acciones individuales o conjuntas por parte de los países comprometidos. Dicho protocolo fue prorrogado en diciembre de 2012 hasta el año 2020 en la XVIII Conferencia sobre la Convención Marco de la ONU del cambio climático (COP 18) celebrada en Doha.⁷ Sin embargo, dicho compromiso no es suficiente para afrontar el grave problema medioambiental que se presenta en el planeta. En la actualidad, el alcance de este acuerdo está limitado únicamente al 15 % de las emisiones globales de CO₂ debido a la falta de participación de países como Canadá, Japón, Rusia, Estados Unidos, China, India o Brasil. Estos tres últimos países se encuentran en vías de desarrollo y no están sujetos a las reducciones de emisiones establecidas en dicho protocolo.

El siguiente reto a nivel mundial es suscribir un acuerdo climático vinculante que reemplace al Protocolo de Kioto, en el cual se fijen unos objetivos más ambiciosos en términos de reducción de emisiones de GEI a partir del año 2020. Se pretende que dicho acuerdo sea rubricado en la COP 21, que se celebrará en París en el año 2015. Este nuevo acuerdo se presume complicado de alcanzar ya que la fuerte crisis económica y financiera que se ha vivido a nivel mundial en los últimos años ha dado lugar a que muchos gobiernos dejen en un segundo plano la lucha contra el cambio climático, centrando sus esfuerzos e intereses en otros temas diferentes a este grave problema existente en el planeta. Sin embargo, a nivel europeo, y con el fin de mantener el liderazgo mundial en la lucha contra el cambio climático, la Comisión Europea (CE) ha propuesto fijar un objetivo obligatorio de reducción de emisiones de CO₂ de hasta un 40 % (con respecto al nivel de 1990) para el año 2030. De esta forma, la CE pretende dar continuidad al triple objetivo obligatorio que la Unión Europea (UE) se fijó para 2020: 20 % de reducción de emisiones, 20 % de cuota de uso de energías renovables y 20 % de reducción del consumo energético mediante una mejora de la eficiencia energética.

Existen diferentes alternativas para reducir las emisiones de GEI, en concreto las emisiones de CO₂ a la atmósfera, entre las cuales destacan:

- Mejorar la eficiencia energética, tanto en la generación como en el uso, y así producir menos emisiones por unidad de energía consumida.
- Reducir o anular el contenido en carbono en las fuentes de energía mediante el

cambio a combustibles con menor contenido en carbono o mediante el uso de energías sin generación de CO₂, como son las energías renovables o la energía nuclear.

- Secuestrar el CO₂ generado mediante sumideros naturales o mediante su captura y almacenamiento, proceso conocido como CAC (Captura y Almacenamiento de CO₂).

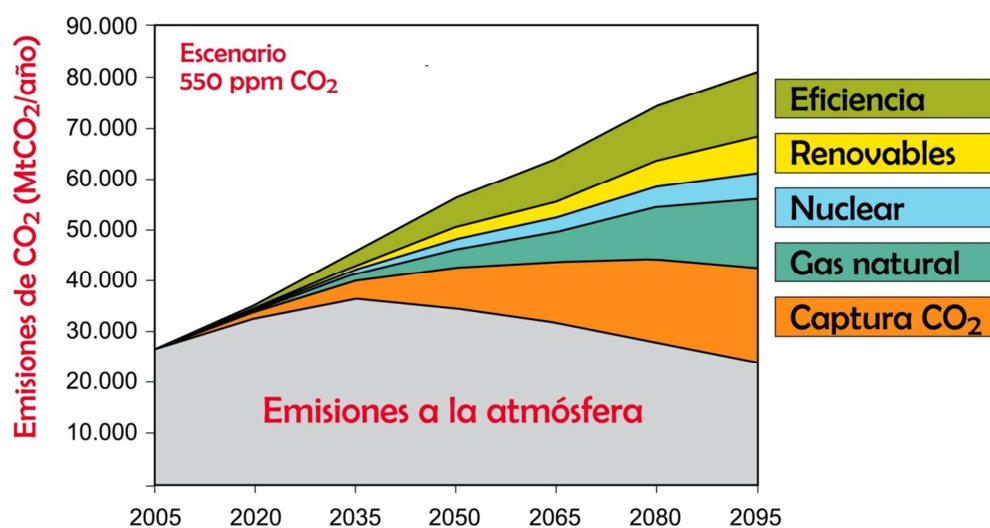


Figura 1.5 Proyección de las emisiones mundiales de CO₂ (en gris) y contribuciones correspondientes de las principales medidas de reducción de las emisiones (en color) en un escenario de 550 ppm de CO₂.⁸

En la Figura 1.5 se muestra la contribución de las principales alternativas para la reducción de las emisiones de CO₂ según el informe del IPCC de 2005⁸ dentro de un escenario intermedio plausible que pretende fijar la concentración de CO₂ en la atmósfera en 550 ppm. La estabilización de la concentración de CO₂ en este valor conllevaría un aumento de 3 °C en la temperatura media del planeta para el año 2100.⁹ Se muestra que el uso de procesos de CAC son necesarios para lograr una reducción efectiva de las emisiones de CO₂. En la mayoría de los escenarios de estabilización en la atmósfera de las concentraciones de GEI, las tecnologías CAC contribuirían entre el 15 y el 55 % del esfuerzo mundial de mitigación acumulativo hasta 2100.

1.2 Gas natural

Una de las mejores opciones a corto-medio plazo para reducir las emisiones de GEI es la de sustituir combustibles fósiles con un alto contenido en carbono, como el carbón o los productos derivados del petróleo, por otros en los que el contenido en carbono sea menor por contenido de energía química, como es el caso del gas natural.

El gas natural es una mezcla combustible de hidrocarburos. Aunque su composición es variable dependiendo del lugar de extracción, el CH₄ es su compuesto principal (70-90 % en volumen). Otros hidrocarburos ligeros que también suelen formar parte del gas natural son etano (C₂H₆), propano (C₃H₈), butano (C₄H₁₀) y pentano (C₅H₁₂). Además, CO₂, nitrógeno (N₂) y sulfuro de hidrógeno (H₂S) son otros compuestos minoritarios habituales en su composición. El gas natural se encuentra habitualmente en yacimientos de petróleo, disuelto o asociado a él, y en depósitos de carbón. Este combustible se emplea mayoritariamente para la generación de electricidad mediante ciclos combinados, la producción simultánea de calor y electricidad en sistemas de cogeneración, como fuente de energía directa en procesos productivos o en el sector terciario, y como combustible en vehículos tanto públicos como privados.

El crecimiento del consumo de gas natural a nivel mundial ha sido muy importante en los últimos años, siendo España uno de los países en los que el incremento ha sido más espectacular, pasando de 15.2 Mtoe a 34.9 Mtoe en el periodo 2000-2008. En la actualidad, España es el tercer importador de gas natural licuado más importante a nivel mundial después de Japón y Corea.¹⁰ En el año 2010, el gas natural suponía el 24 % de la energía primaria total suministrada en nuestro país. Gran parte de este consumo, un 52 %, se destina a la generación de electricidad. El sector industrial es el segundo consumidor más importante con un 28 % de la demanda, seguido del sector residencial con un 10 %.¹¹ En términos de emisiones de CO₂ asociadas al consumo de gas natural, también se observa un incremento muy importante a nivel nacional pasando de 10.5 Mt en 1990 a 66.9 Mt en 2011, lo cual representa un aumento del 535 % en dicho periodo de tiempo.⁵ A nivel mundial, también se ha producido un crecimiento significativo en el consumo de este combustible, aunque no tan acusado como en el caso de España. Durante el periodo 1990-2011, las emisiones mundiales de CO₂ asociadas al consumo de gas natural aumentaron en un 66.4 %, evolucionando de 3806 Mt a 6335 Mt.⁵ A modo de ejemplo, en la Figura 1.6 se muestra la distribución por sectores en el año 2011 de emisiones mundiales de CO₂ asociadas al uso de gas natural.⁵

En cuanto a la utilización del gas natural en el futuro, todos los expertos y estudios coinciden en que este combustible seguirá siendo importante para el sistema energético mundial durante las siguientes décadas. Por ejemplo, en EE.UU se prevé que el consumo de gas natural aumente anualmente un 0.6 % hasta el año 2040 liderando este

incremento el sector industrial y el sector relacionado con la generación de energía.¹² Por otro lado, según el ambicioso escenario 2DS propuesto por la Agencia Internacional de la Energía (siglas IEA en inglés),¹³ el gas natural jugará un papel importante en la transición hacia la generación de electricidad a partir de combustibles fósiles con bajo contenido en carbono, desplazando principalmente a las plantas de generación de energía a partir de carbón. Este escenario explora las opciones tecnológicas necesarias para lograr un futuro sostenible basado en una mayor eficiencia energética y en un sistema energético más equilibrado, y contempla el desarrollo de las energías renovables y la disminución de las emisiones de tal manera que la concentración de CO₂ en la atmósfera al final del siglo XXI se establezca en torno a 450 ppm. El escenario 2DS identifica las opciones tecnológicas y las políticas energéticas que garantizan un 80 % de probabilidades de limitar el aumento de la temperatura mundial a largo plazo a 2 °C, siempre que también se reduzcan las emisiones de CO₂ no relacionadas con la energía, así como otros GEI.

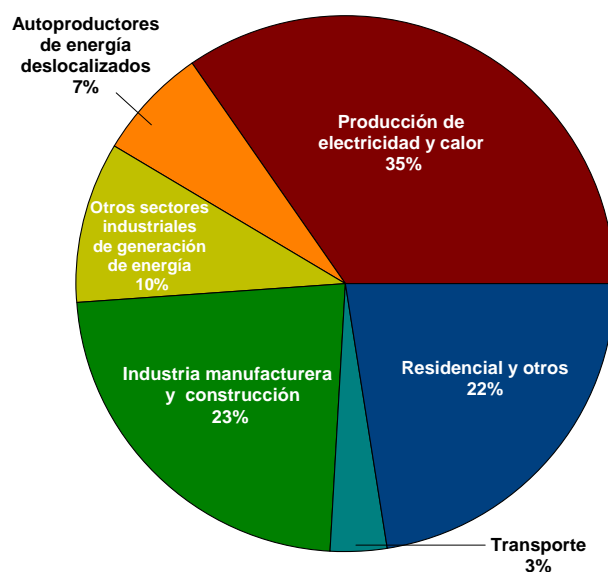


Figura 1.6. Distribución por sectores de las emisiones mundiales de CO₂ en 2011 asociadas al uso de gas natural.⁵

Según este escenario, se prevé que para el año 2050 el gas natural seguirá siendo un combustible relevante en todos los sectores, y su demanda será aún un 10 % superior en términos absolutos a la de 2009.¹⁴ El mantenimiento de una posición privilegiada dentro del *mix* energético mundial durante las próximas décadas por parte del gas natural se deberá, en gran medida, a la generación de dicho combustible a partir de nuevas fuentes no convencionales tales como el *shale gas*, el *tight gas* y el *coal bed methane*.¹ Por

ejemplo, EE.UU evolucionó en apenas 2 años (durante el periodo 2010-2012) de ser uno de los principales países importadores de gas natural licuado a limitar dichas importaciones al mínimo gracias a la producción masiva de gas natural a partir de *shale gas*.¹⁵ El denominado *shale gas* o gas de esquisto es una forma de gas natural que se encuentra atrapado en el interior de formaciones de pizarra o esquistos (*shales*), las cuales deben ser fracturadas por métodos hidráulicos, proceso denominado como *fracking*, para poder liberar el combustible.

En el escenario 2DS también se plantea que para cumplir los objetivos correspondientes de reducción de emisiones, el rol del gas natural debería cambiar a partir del año 2025. En este sentido, aunque la electricidad producida a partir del gas natural es menos intensiva en términos de emisiones de CO₂ que la generada a partir de carbón, las emisiones de CO₂ que conllevan la generación de electricidad deberían estar por debajo de las que el cambio de carbón a gas natural puede proporcionar. Por tanto, el uso de tecnologías CAC asociadas a la generación de energía a partir de gas natural tendrán que tomar cierta importancia a partir de entonces.¹⁶ En la actualidad, estas tecnologías CAC no han sido todavía demostradas a gran escala para este tipo de combustible y tampoco existe un número significativo de proyectos en construcción o en un estado avanzado de diseño y preparación. Sin embargo, y dado que según este escenario alrededor de una quinta parte de las plantas de generación de energía a partir de gas natural tendrán que estar equipadas con tecnologías CAC en el año 2050, dichas tecnologías tendrán que ser demostradas a gran escala en un futuro cercano. Por este motivo, las tecnologías CAC se perfilan en el horizonte como las únicas que permitirán a algunas industrias, tales como las industrias del acero y el hierro, el cemento o el procesamiento de gas natural, cumplir con los objetivos de reducción drástica de emisiones en el futuro.

El despliegue de estas tecnologías va a depender en gran medida de un apoyo financiero fuerte y de acciones políticas decididas por parte de los gobiernos. Éstos últimos deberán proporcionar financiación para actividades de demostración e incentivos políticos para su utilización después de dicha etapa de demostración, incluyendo políticas de reducción de emisiones creíbles y ambiciosas. Actualmente, no existen beneficios comerciales por llevar a cabo proyectos CAC, a no ser que se utilice el CO₂ capturado para mejorar la recuperación de petróleo en campos de difícil extracción

(EOR o *Enhanced Oil Recovery* en inglés). Sin embargo, esta tendencia puede cambiar en el caso de que se fijen impuestos o tasas altas por la emisión de CO₂ a la atmósfera.

En la actualidad, el precio de los derechos de emisión de CO₂ es bajo debido a una oferta creciente de dichos derechos combinada con una escasa demanda a consecuencia de la recesión económica que se vive en estos últimos años. En la Figura 1.7 se muestra la tendencia decreciente en el precio del CO₂, expresada en euros por tonelada de CO₂ emitida, desde el año 2008. La mayoría de los expertos prevén que las tecnologías CAC se expandirán cuando el precio del CO₂ sea superior a 20-25 €/t CO₂,⁸ valores que en la actualidad están lejos de alcanzarse. Sin embargo, la CE está estudiando diferentes medidas estructurales que podrían corregir el exceso de oferta de derechos de emisión y limitar su repercusión a más largo plazo.¹⁷



Figura 1.7. Evolución del precio del CO₂.¹⁸

1.3 Captura y almacenamiento de CO₂

La captura y el almacenamiento de CO₂ constituyen una serie de procesos que consisten en la separación del CO₂ generado en el uso de combustibles en procesos industriales o de generación de energía, transportarlo hacia un almacenamiento seguro y aislarlo de la atmósfera durante un largo periodo de tiempo. En la Figura 1.8 se muestra un diagrama general del proceso de captura, transporte y almacenamiento de CO₂. En el proceso denominado de captura de CO₂ se produce la separación del CO₂ generado en el uso de fuentes de energía con carbono (gas natural, petróleo o carbón) del resto de los gases que intervienen en el proceso, principalmente el N₂ existente en el aire de combustión.

Este CO₂ se transporta por medio de gasoductos o buques cisterna hasta los emplazamientos donde finalmente se almacena (bien en forma geológica, oceánica o mineral). El CO₂ capturado también se podría emplear como materia prima para la obtención de productos que contengan carbono o en la industria. Aunque estos usos industriales son un mercado maduro, no contribuyen en gran medida a la disminución de las emisiones de CO₂ porque no logran reducciones netas en el ciclo de vida de los productos, el CO₂ es retenido durante períodos de tiempo muy cortos y la cantidad empleada para estos usos es muy inferior a la generada en los procesos de combustión.

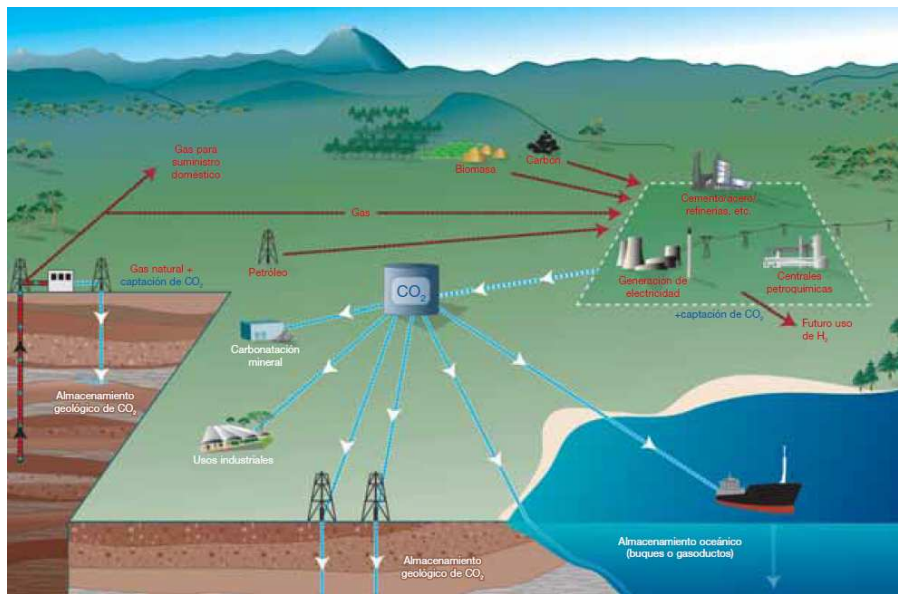


Figura 1.8. Diagrama esquemático de los posibles sistemas de captura y almacenamiento de CO₂.⁸

1.3.1 Captura

La corriente de gases generada en la combustión de combustibles fósiles contiene entre el 3 y el 15 % de CO₂ en volumen, dependiendo del combustible utilizado, siendo el N₂ el componente mayoritario. En el caso del gas natural, al tener una relación C/H baja, la dilución de CO₂ en la corriente de gases de salida es muy alta. Si se quisiera almacenar directamente esa corriente, los costes de transporte serían prohibitivos debido a la dificultad de transportar un caudal tan alto y a las dificultades técnicas que surgirían al tener que comprimir una corriente muy diluida de CO₂. Asimismo, se disminuiría en gran medida el tiempo de utilización de los depósitos destinados al almacenamiento. Por ello, resulta necesaria la utilización de tecnologías que permitan la separación del CO₂ del resto de gases de salida de la combustión. En la actualidad son tres las vías más desarrolladas para la captura de CO₂, las cuales se describen brevemente a continuación.

1.3.1.1 Captura posterior a la combustión

En los sistemas de captura de CO₂ posterior a la combustión se separa el CO₂ del resto de gases producidos en la combustión del combustible primario con aire. Estos procesos tienen una penalización energética muy elevada debido a que la separación de CO₂ ha de realizarse en una corriente diluida (3-15 %) y a presión atmosférica.

Esta tecnología de captura puede utilizarse para la captura del CO₂ generado en una caldera o en una planta de ciclo combinado de gas natural (*Natural Gas Combined Cycle*, NGCC en inglés). La Figura 1.9 muestra un esquema del proceso de captura de CO₂ posterior a la combustión de gas natural. Aunque en este caso la concentración de CO₂ en los gases de salida es menor que en plantas de combustión de carbón, se pueden alcanzar eficacias de captura muy altas con sistemas de captura basados en aminas. Además, si el gas natural no presenta gran cantidad de impurezas, se obtiene como resultado una corriente de gas de salida limpia, por lo que no serían necesarias etapas adicionales de limpieza para lograr una captura de CO₂ efectiva.

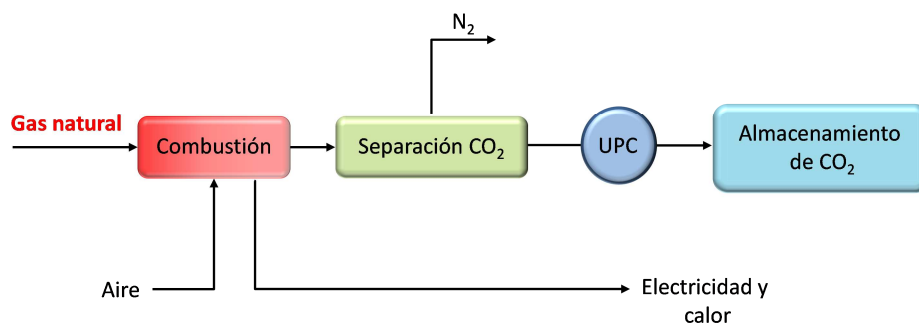


Figura 1.9. Esquema del proceso de captura de CO₂ posterior a la combustión de gas natural. UPC: Unidad de Purificación y Compresión.

El coste de captura depende de muchas variables tales como el tipo de sistema de captura utilizado, el diseño, el tamaño y la localización de la planta, los costes derivados del consumo de combustible, electricidad y auxiliares, etc. La Plataforma Europea de Emisiones Cero (ZEP, en inglés) concluye que el coste actual del CO₂ evitado mediante un proceso de captura posterior a la combustión en una planta de gas natural se sitúa entre 66 y 92 €/t CO₂ evitada.¹⁹

Para comparar los costes de captura asociados a diferentes tecnologías se usa el concepto de CO₂ evitado. Éste se define como la diferencia entre la cantidad de CO₂ producido en una planta sin captura y el CO₂ emitido a la atmósfera con un sistema de

captura para una misma potencia de salida. Otra forma posible de expresar el coste de captura es por unidad de CO₂ capturado. En este sentido, conviene remarcar que un proceso de captura requiere un consumo energético adicional por lo que la generación de CO₂ en una planta con captura es superior en comparación con la cantidad generada en una planta sin captura para una misma potencia eléctrica. La diferencia entre la cantidad de CO₂ generada y emitida en una planta con captura es el CO₂ capturado (ver Figura 1.10), el cual, por lo tanto, es mayor que el CO₂ evitado. La diferencia entre ambos será menor cuanto más eficiente sea el proceso de captura desde un punto de vista energético.

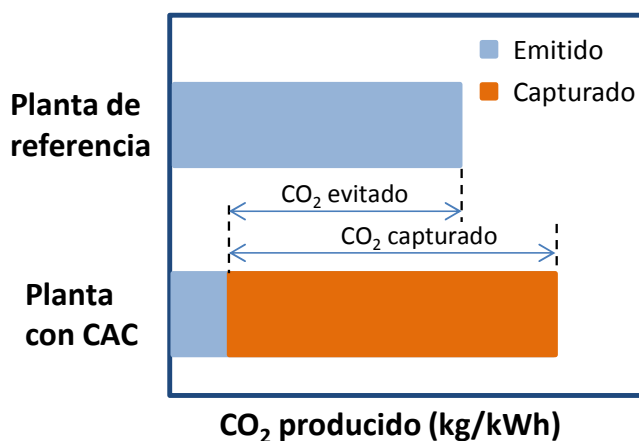


Figura 1.10. Comparación entre el CO₂ evitado y el CO₂ capturado en instalaciones con tecnologías de captura.⁸

En la actualidad, se están desarrollando nuevos métodos de captura posterior a la combustión con el fin de disminuir los costes asociados. Entre estos métodos novedosos destacan los procesos de captura basados en carbonatos de metales, como por ejemplo el *calcium looping cycle*, en inglés, el proceso *chilled ammonia* desarrollado por la empresa francesa Alstom y los procesos de separación selectiva de CO₂ por membranas.²⁰

1.3.1.2 Captura previa a la combustión

Para eliminar el carbono de un combustible antes de la combustión, dicho combustible debe ser transformado inicialmente a una forma adecuada que facilite su captura. Los procesos de captura previa a la combustión aplicados a plantas de generación de energía a partir de gas natural se basan en la reacción de reformado, ver Figura 1.11. Mediante esta reacción, el combustible gaseoso se procesa inicialmente en un reactor con vapor de

agua y oxígeno (O_2) para producir una mezcla que consiste principalmente en monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2), conocida como gas de síntesis. Mediante la reacción del CO con vapor en un segundo reactor (“reactor de conversión”) se produce H_2 adicional y CO_2 . A continuación, se produce la etapa de captura del CO_2 mediante la separación del CO_2 y el H_2 , por ejemplo utilizando un solvente químico (Selexol). Finalmente, se obtiene una corriente prácticamente pura de H_2 que, al quemarla en una planta de ciclo combinado para generar electricidad, no emite CO_2 a la atmósfera. Hoy en día, este es el método dominante para la fabricación de H_2 a nivel mundial.

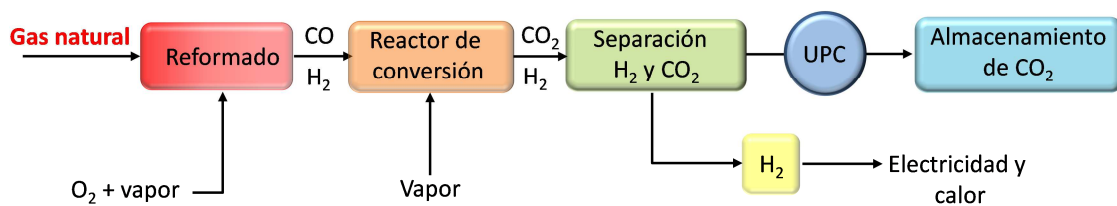


Figura 1.11. Esquema del proceso de captura de CO_2 previa a la combustión de gas natural.

Los costes asociados a la captura de CO_2 previa a la combustión varían en función del sistema de captura o del proceso de reformado seleccionado. En general, los costes actuales son altos situándose entre 70 y 103 €/t CO_2 evitada.¹⁹

Finalmente, entre las nuevas líneas de investigación de captura previa a la combustión que se están desarrollando en la actualidad destacan nuevos y mejorados solventes y sorbentes sólidos, membranas específicas para la separación de H_2 y CO_2 , así como reactores de conversión mejorados en los que simultáneamente se optimiza la reacción de conversión y se lleva a cabo la captura del CO_2 generado.²⁰

1.3.1.3 Combustión sin N_2 u oxicomcombustión

Los sistemas de combustión sin N_2 u oxicomcombustión se están desarrollando como una alternativa a los procesos de captura de CO_2 posterior a la combustión en los que se sustituye el aire de combustión por O_2 . De esta manera, se evita la presencia de N_2 en la corriente de salida de los gases de combustión, quedando dicha corriente compuesta mayoritariamente por CO_2 y vapor de agua. El atractivo principal de esta tecnología es que se evita la necesidad de un sistema de captura posterior a la combustión ya que el CO_2 es fácilmente separable del vapor por condensación. Sin embargo, este proceso requiere la presencia de una unidad de separación de aire (ASU en inglés) para generar una corriente relativamente pura de O_2 (95-99 % vol.) con la que quemar el

combustible. Por otro lado, también cabe destacar que debido a que la temperatura adiabática de combustión con O_2 es mucho mayor que con aire, en los procesos de oxicomustión se requiere que una parte de la corriente de los gases de salida se recircule de nuevo al combustor para mantener una temperatura de operación que no sea muy elevada. En la Figura 1.12 se muestra un esquema del proceso de oxicomustión para gas natural.

La tecnología de combustión sin N_2 se ha desarrollado principalmente para la captura de CO_2 en plantas de generación de energía a partir de carbón. Sin embargo, esta tecnología también puede ser aplicada a plantas de ciclo simple o ciclo combinado alimentadas con gas natural.

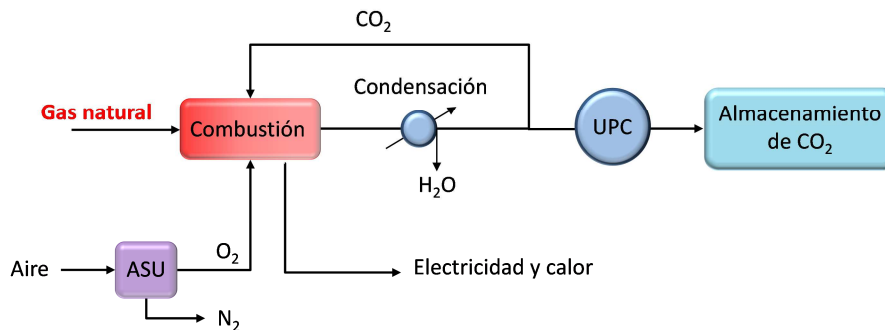


Figura 1.12. Esquema del proceso de captura de CO_2 para la combustión sin N_2 de gas natural.

El coste actual de captura por tonelada de CO_2 para plantas de generación de energía a partir de gas natural con tecnología de oxicomustión se sitúa entre 75 y 93 €/t CO_2 evitada.¹⁹

En estos momentos, las principales líneas de I+D relacionadas con los procesos de oxicomustión se centran en las siguientes áreas:

- Desarrollo de tecnologías mejoradas de purificación de gases.
- Desarrollo de unidades de producción de O_2 de eficiencia alta y coste bajo.
- Desarrollo de nuevos conceptos como la combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno (*Chemical Looping Combustion-CLC*, por sus siglas en inglés).

1.3.1.4 Estado actual de las tecnologías de captura de CO_2 en la combustión de gas natural

A modo de resumen, en la Tabla 1.1 se recoge un listado de las principales plantas

comerciales, a escala piloto y en construcción para la combustión de gas natural que incluyen la captura del CO₂ generado.²⁰⁻²¹

Tabla 1.1. Plantas comerciales, a escala piloto y en construcción de combustión de gas natural que incluyen la tecnología de captura de CO₂ (pre-combustión, post-combustión y oxidación).^{20,21}

Nombre del proyecto y localización	Tecnología de captura	Tipo de planta	Año de puesta en marcha	Potencia	Sistema de captura	Captura de CO ₂ anual (10 ⁶ t)
Bellingham Cogeneration Facility (Bellingham, EE.UU)	Post-combustión	Comercial	1991	17 MW _e	Aminas	0.11
Petronas Gas Processing Plant (Kuala Lumpur, Malasia)	Post-combustión	Comercial	1999	10 MW _e	Aminas	0.07
Mitsubishi Chemical Kurosaki Plant (Kurosaki, Japón)	Post-combustión	Comercial	2005	18 MW _e	Aminas	0.12
Statoil Mongstad Cogeneration Pilot (Mongstad, Noruega)	Post-combustión	Piloto	2012	15 MW _e 7 MW _e	NH ₃ Aminas	0.08 0.02
SSE Peterhead Power Station (Peterhead, Reino Unido)	Post-combustión	Comercial	2015	385 MW _e	No disponible	1.0
Air Products Steam Reformer EOR Project (Texas, EE.UU)	Pre-combustión	Comercial	2013	Producción H ₂	No disponible	1.0
Quest (Central Alberta, Canadá)	Pre-combustión	Comercial	2015	Producción H ₂	No disponible	1.1
Total Lacq (Lacq, Francia)	Oxi-combustión	Piloto	2009	30 MW _t (~ 10MW _e)	---	0.075

Tal y como puede comprobarse, hasta este momento el número de proyectos en operación o construcción es pequeño ya que en la actualidad las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ se están aplicando en mayor medida a la combustión de carbón, ya sea en calderas de carbón pulverizado, lechos fluidizados circulantes o ciclos combinados de gasificación integrada. Sin embargo, en los próximos años será necesario realizar una apuesta decidida por el desarrollo de las tecnologías CAC para la combustión de gas natural si se quiere alcanzar un grado de reducción de emisiones de CO₂ que permita hacer frente a los desafíos que plantea el cambio climático.

En la actualidad, el principal inconveniente para la implantación de las tecnologías de captura de CO₂ reside en la gran cantidad de energía que requieren, reduciendo de esta manera la eficacia global del proceso, lo cual supone un aumento considerable en el coste de la energía final generada. La mayoría de los proyectos existentes son de captura posterior a la combustión, los cuales presentan una penalización energética muy elevada, tal y como se comentaba en el apartado 1.3.1.1. Por ello, en los últimos años se están realizando importantes esfuerzos para desarrollar nuevas tecnologías de captura

con el objetivo principal de reducir los costes asociados a dicho proceso. Dentro de estas nuevas tecnologías, la combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno se considera como una de las mejores alternativas para reducir el coste económico de la captura de CO₂ ya que su separación es inherente al propio proceso mediante el uso de transportadores sólidos de oxígeno.^{8,22}

Aunque en la actualidad no existen plantas de demostración a escala real para la combustión de gas natural con captura de CO₂ mediante la tecnología CLC, diversos estudios y proyecciones concluyen que los costes por tonelada de CO₂ evitada mediante este proceso son muy reducidos en comparación con otras tecnologías de captura. Por ejemplo, la Plataforma Europea de Emisiones Cero (ZEP)¹⁹ concluye que para una planta de ciclo combinado de gas natural de 393 MW de potencia con tecnología CLC, el coste de captura de CO₂ asociado se sitúa entre 38 y 46 €/t CO₂ evitada. Este valor es netamente inferior a los costes calculados mediante otras alternativas como los procesos de captura posterior y previa a la combustión.

1.3.2 Transporte

Dependiendo del tipo de almacenamiento seleccionado y de la distancia al sitio de captura, el transporte del CO₂ se puede realizar mediante gasoductos o buques. Estas tecnologías han demostrado ser económicamente viables y en el caso de los gasoductos han avanzado hasta ser un mercado maduro. La forma más común es el transporte por gasoducto. Existen tres alternativas principales para el transporte de CO₂ por tubería:

- Transporte en estado gaseoso a baja presión ($P < 45$ bar).
- Transporte en fase densa ($P > 80$ bar).
- Transporte en estado líquido.

Entre estas alternativas, existe un elevado consenso internacional en cuanto a que la solución más conveniente, desde un punto de vista técnico-económico, es la representada por el transporte en fase densa o supercrítica.²³

El CO₂ capturado en las fuentes de emisión irá acompañado de otros gases e impurezas que dependerán tanto del combustible empleado como de los procesos de combustión y de captura utilizados. La composición de la corriente de gases tendrá que cumplir los requisitos, no sólo de la infraestructura de transporte, sino también de la de

almacenamiento.²³

A nivel europeo no existe en la actualidad reglamentación y normativa específica acerca de la calidad del CO₂ exigida para su transporte. No obstante, algunos requisitos que deben cumplirse son los siguientes:²³

- Bajo contenido en agua para evitar la corrosión y la formación de hidratos.
- Bajo contenido en componentes con propiedades físicas muy diferentes a las del CO₂ (Ar, O₂, H₂, H₂S) para evitar la formación de flujos bifásicos.
- Cantidad reducida de partículas y componentes que puedan acumularse en las tuberías.
- Límites máximos de concentración reducidos para componentes tóxicos (H₂S, COS, CO, SO₂, NO_x, metcaptanos, Hg, etc.) en caso de fuga.

En cuanto a las experiencias de transporte de CO₂ a nivel mundial, cabe destacar que la mayoría de las instalaciones se sitúan en Norteamérica y se emplean en aplicaciones EOR. En la Tabla 1.2 se recoge un resumen de las mismas con sus parámetros más significativos.

Tabla 1.2. Principales experiencias de transporte de CO₂ a nivel mundial.²³

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

Los costes de transporte de CO₂ dependen principalmente de la distancia entre el punto de captura y el punto de inyección. En la Figura 1.13 se representan los costes estimados del transporte de CO₂ en función de la distancia y del medio de transporte utilizado según el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático.⁸

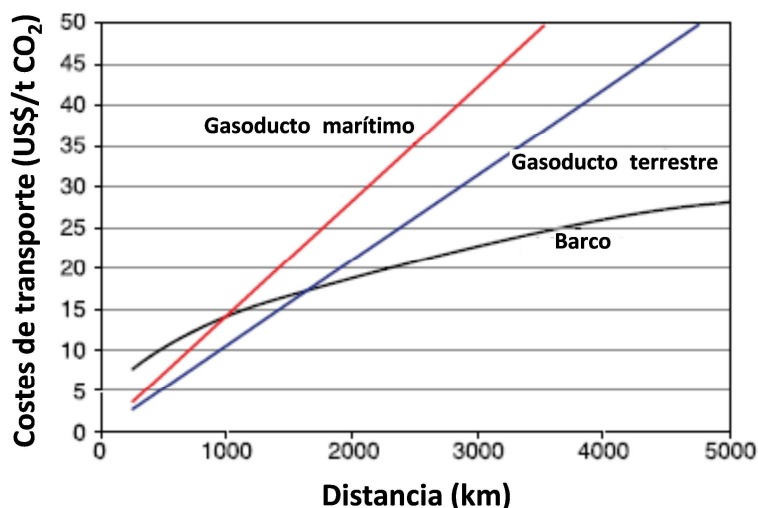


Figura 1.13. Costes por tonelada de CO₂ transportada en relación con la distancia para diferentes medios.⁸

El transporte por tubería en tierra resulta ser el más barato para distancias cortas. Sin embargo, para el transporte de CO₂ a largas distancias, superiores a 1500 km, se hace más atractivo desde un punto de vista económico el uso de grandes buques.⁸ Finalmente, el gasoducto marítimo resulta ser el método de transporte más costoso debido a las dificultades técnicas que conlleva.

1.3.3 Almacenamiento

Se han propuesto diferentes métodos para llevar a cabo el almacenamiento de CO₂ entre los que destacan:

Almacenamiento geológico en formaciones geológicas, tales como los pozos agotados de petróleo y/o gas, las capas de carbón no explotables y las formaciones salinas profundas, ver Figura 1.14.

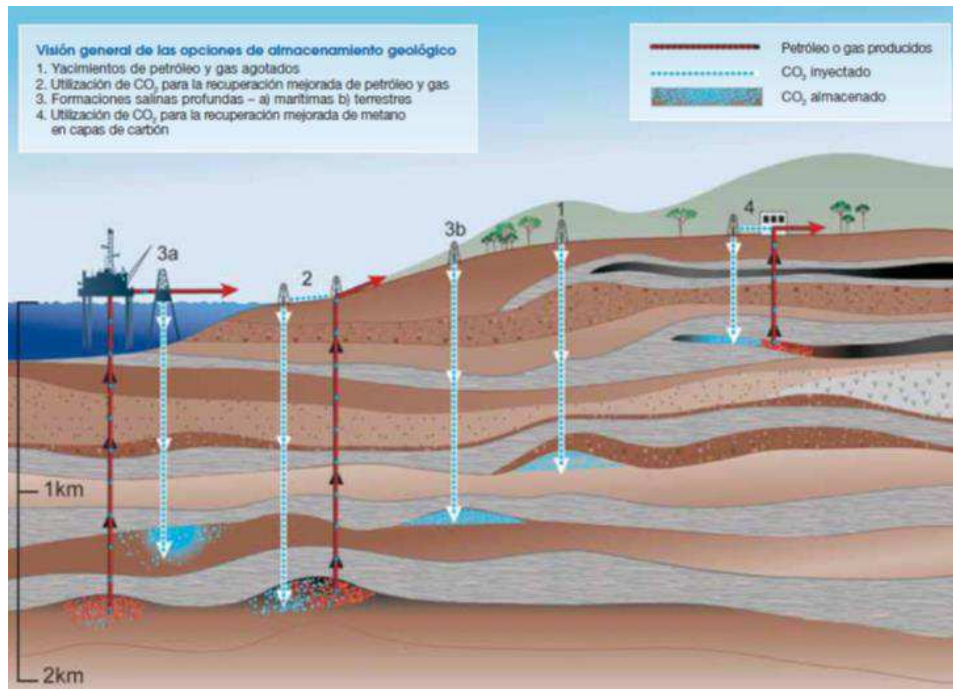


Figura 1.14. Métodos para almacenar CO₂ en formaciones geológicas subterráneas profundas.⁸

A modo de ejemplo, en la Tabla 1.3 se recoge un listado de los principales proyectos dedicados al almacenamiento de CO₂ en acuíferos salinos profundos. En España, durante los últimos 10 años se han llevado a cabo diferentes proyectos de investigación para identificar formaciones y estructuras que reúnan las condiciones y capacidades requeridas para ser consideradas como posibles almacenes teniendo en cuenta la cercanía a las principales fuentes emisoras de CO₂ del país. Entre ellas, los acuíferos salinos han resultado ser la opción fundamental a considerar.²⁴ A nivel mundial, este tipo de almacenamiento es la opción que presenta la mayor capacidad de almacenamiento geológico de CO₂ con unas estimaciones a día de hoy de entre 1000 y más de 10000 Gt de CO₂. A continuación, se encuentran los yacimientos de petróleo y gas con una capacidad que oscila entre 675 y 900 Gt de CO₂. Finalmente, las capas de carbón profundas presentan la menor capacidad de almacenamiento con un potencial entre 3 y 200 Gt de CO₂.²⁴

El almacenamiento geológico ha demostrado ser económicamente viable bajo ciertas condiciones específicas, tales como en un régimen fiscal favorable o en un mercado especializado, de tal manera que suponga el procesamiento de al menos 0.1 Mt de CO₂ al año.²⁵ Las estimaciones representativas de los costes de almacenamiento en

formaciones salinas a gran profundidad y en yacimientos petrolíferos y de gas agotados suelen oscilar entre 1 y 20 dólares por cada tonelada de CO₂ inyectado.²⁶

Tabla 1.3. Principales proyectos de almacenamiento de CO₂ en acuíferos salinos profundos a nivel mundial.^{21,24}

Proyecto	País	Escala	Estatus	Fecha inicio	Capacidad total
Frío	EE.UU	Piloto	Finalizado	2004-06	3000 t
Otway	Australia	Piloto	Existente	2007	0.1 Mt
Minami-Nagaoka	Japón	Demostración	Finalizado	2002	0.01 Mt
Teapot Dome	EE.UU	Demostración	Existente	2006	0.01 Mt
Ketzin	Alemania	Demostración	Existente	2007	0.06 Mt
In Salah	Argelia	Comercial	Finalizado	2004	17 Mt
Sleipner	Noruega	Comercial	Existente	1996	20 Mt (planeado)
Snøhvit	Noruega	Comercial	Existente	2007-08	---
Gorgon	Australia	Comercial	Existente	2009-11	---

Almacenamiento en el océano. Este tipo de almacenamiento puede realizarse de dos maneras. Por un lado, mediante liberación directa y disolución del CO₂ a más de 1000 m de profundidad mediante gasoductos fijos o por buques en desplazamiento. Por otro lado, mediante el depósito de CO₂ por medio de un gasoducto fijo o una plataforma marina sobre el piso marino a más de 3000 m de profundidad, donde la densidad del CO₂ es mayor que la del agua, retrasando de esta forma su disolución. En la actualidad, el almacenamiento de CO₂ en el océano se ha rechazado por las dificultades técnicas y, sobre todo, por los graves problemas medioambientales que podría generar, tales como la acidificación de las aguas.

Fijación industrial del CO₂ en carbonatos inorgánicos. Este es un método que actualmente se encuentra en fase de investigación. Consiste en la reacción del CO₂ con silicatos naturales básicos o materiales de desecho para formar carbonatos más estables. La reacción natural es sumamente lenta y ha de ser mejorada mediante el tratamiento previo de los minerales, el cual requiere un uso muy intensivo de energía. El coste estimado de este proceso varía entre 50 y 100 dólares por tonelada neta de CO₂ mineralizado.²⁵

1.4 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion-CLC) para combustibles gaseosos

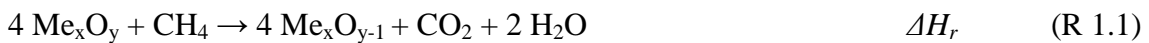
La tecnología CLC, como se comentó en el apartado 1.3.1, está considerada como una de las mejores alternativas para reducir el coste económico de la captura de CO₂ ya que su separación es inherente al propio proceso mediante el uso de transportadores sólidos de oxígeno. El concepto usado en el proceso CLC fue propuesto inicialmente en 1954 por Lewis y Gilliland para producir CO₂ puro a partir de combustibles gaseosos.²⁷ Tres décadas después, en 1983, Ritcher y Knoche²⁸ presentaron la tecnología CLC como un proceso adecuado para incrementar la eficiencia térmica de una planta de generación de energía. Estos estudios fueron ampliados y refrendados por Ishida y cols.²⁹⁻³⁰ Por otro lado, Lyngfelt y cols.³¹ identificaron en el proceso CLC la posibilidad de capturar de manera eficiente CO₂. Además, propusieron la utilización de dos lechos fluidizados interconectados para desarrollar el proceso CLC a gran escala, de forma similar a la tecnología existente de combustión de carbón en lecho fluidizado circulante.³¹ Hasta el año 2003, el proceso CLC no era más que un concepto plasmado en un papel ya que nunca había sido demostrado en plantas en continuo y sólo unos pocos materiales habían sido evaluados como transportadores de oxígeno en instalaciones muy sencillas y durante un número muy reducido de ciclos de reacción. Sin embargo, en ese año el grupo liderado por Anders Lyngfelt en la Universidad Tecnológica de Chalmers³² demostró por primera vez esta tecnología de forma experimental al presentar los resultados obtenidos durante las primeras 100 horas de combustión en continuo de gas natural en una planta de 10 kW_t utilizando un material basado en óxido de níquel como transportador de oxígeno.

1.4.1 Concepto CLC

El proceso CLC involucra el uso de un transportador de oxígeno cuya función principal es la de transferir oxígeno desde el aire hasta el combustible. De este modo, se evita el contacto directo entre el combustible y el aire durante el proceso de combustión. Para ello, el transportador de oxígeno circula entre dos lechos fluidizados interconectados denominados como reactor de reducción y reactor de oxidación. Esto exige que el transportador de oxígeno sea un material particulado, el cual está usualmente compuesto por un óxido metálico, que actúa como fuente de oxígeno, y un material inerte que actúa

como soporte para aumentar la resistencia mecánica y el área superficial de dicho material.³³

En la Figura 1.15 se representa esquemáticamente el proceso CLC para la combustión de gas natural. En el reactor de reducción, el transportador de oxígeno se reduce a metal (Me) o a un nuevo óxido en forma reducida ($\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$) y oxida el combustible (CH_4 en el ejemplo) a CO_2 y H_2O . Estos dos compuestos pueden ser fácilmente separados por condensación, obteniendo de esta manera una corriente muy concentrada de CO_2 lista para ser transportada y/o almacenada.



En el reactor de oxidación, el metal, o la especie reducida del óxido metálico, se oxida con aire de tal manera que el material regenerado está listo para comenzar un nuevo ciclo. El gas de salida de esta segunda etapa contiene únicamente N_2 y O_2 sin reaccionar, ya que el aire se suministra con un ligero exceso sobre la cantidad estequiométrica.

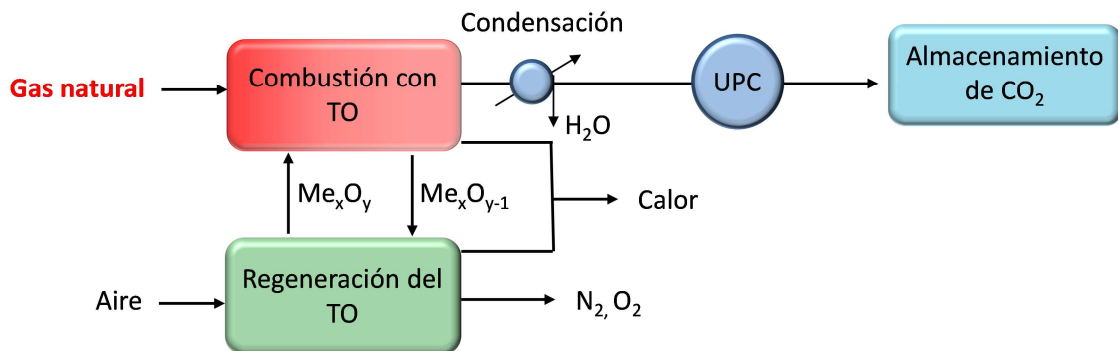


Figura 1.15. Esquema del proceso de captura de CO_2 por *Chemical Looping Combustion*. TO: transportador de oxígeno.

La variación de entalpía para la reacción de oxidación es siempre menor que 0 ($\Delta H_o < 0$), lo cual indica que la oxidación del transportador de oxígeno es siempre exotérmica. Sin embargo, la variación de entalpía para la reducción, ΔH_r , puede ser mayor o menor que 0 dependiendo del óxido metálico considerado. La variación de entalpía correspondiente a la reacción química neta, ΔH_c , es equivalente a la energía producida durante la combustión convencional en la cual el combustible se pone en contacto directo con el aire.



Durante el proceso CLC, las temperaturas habituales de operación en los reactores se sitúan entre 700 y 1000 °C.

El hecho de que durante la combustión en el proceso CLC se obtenga la separación del CO₂ de forma inherente al mismo hace que no se produzca una pérdida de energía y que la eficiencia energética alcanzada sea una de las mayores en comparación con otros métodos de captura.³⁴ Por último, otra ventaja importante del proceso CLC con respecto a otras tecnologías de combustión radica en la ausencia de emisiones significativas de NO_x.³⁵ Por un lado, la alimentación del combustible y del aire en reactores separados evita la formación de NO_x del combustible. Por otro lado, como no existe llama en este proceso de combustión y la temperatura en el reactor de oxidación no es muy elevada, la formación de NO_x térmico es escasa.

La tecnología de lechos fluidizados, sobre la cual se fundamenta el proceso CLC, ya ha alcanzado un nivel de madurez muy alto tanto en aplicaciones industriales como de generación de energía,³⁶⁻³⁷ como la planta de combustión de carbón en lechos fluidizados de Lagisza (Polonia) con una potencia de 460 MW_e.

Un factor clave para que la tecnología CLC alcance un desarrollo significativo dentro de las tecnologías de captura de CO₂ reside en la existencia de transportadores sólidos de oxígeno adecuados para este proceso.

1.4.2 El transportador sólido de oxígeno

Tal y como se ha comentado previamente, un transportador de oxígeno suele estar formado por un óxido metálico y un material inerte. Se han propuesto diferentes óxidos metálicos en la literatura como posibles candidatos para formar parte de un transportador de oxígeno. De entre todos ellos, los óxidos metálicos basados en níquel, cobre, hierro y manganeso son los que han mostrado hasta el momento las características más prometedoras.^{33,38-40} Por otro lado, muchos han sido los materiales empleados como soportes en la preparación de transportadores. Los más utilizados son los siguientes: alúmina (Al₂O₃); óxido de silicio (SiO₂); óxido de titanio (TiO₂); óxido de zirconio (ZrO₂); bentonita; sepiolita (Mg₄Si₆O₁₅(OH)₂·6H₂O); óxido y aluminato de magnesio (MgO, MgAl₂O₄) y aluminatos de calcio (CaAl₂O₄) o níquel (NiAl₂O₄).

Un aspecto muy importante a tener en cuenta con respecto a un transportador de oxígeno es su método de preparación ya que de éste van a depender, en gran medida, las propiedades del material. Por ejemplo, la distribución del óxido metálico en el soporte y la posible interacción entre ambos afectará a la reactividad, la resistencia y la estabilidad del transportador de oxígeno durante el proceso CLC. Los principales métodos que se han aplicado para la preparación de transportadores de oxígeno son los siguientes: impregnación, granulación criogénica, *spray drying*, sol-gel, mezcla másica, extrusión, coprecipitación y precipitación-deposición.^{38,41-43} Una revisión exhaustiva de los diferentes materiales evaluados se realizó en el trabajo de Adánez y cols.³³

Un transportador de oxígeno adecuado para el proceso CLC debe cumplir con las siguientes características:

Conversión completa del combustible a CO₂ y H₂O. Con el objetivo de obtener una eficacia alta de combustión de CO₂ durante el proceso CLC, una característica importante que deben presentar los transportadores de oxígeno es que sean capaces de quemar completamente el combustible a CO₂ y H₂O. En la literatura se pueden encontrar estudios termodinámicos que analizan la capacidad de diferentes óxidos metálicos para convertir diferentes combustibles gaseosos como CH₄, H₂ y CO.⁴⁴ Los sistemas redox CuO/Cu, Mn₃O₄/MnO y Fe₂O₃/Fe₃O₄ no presentan restricciones termodinámicas y, por tanto, pueden conseguir la conversión completa de los combustibles comentados anteriormente a CO₂ y H₂O. Sin embargo, en el caso de la hematita (Fe₂O₃), un mayor grado de reducción hasta wustita (FeO) incrementa en gran medida las concentraciones en equilibrio de CO e H₂ lo que disminuye drásticamente la eficacia de combustión. De todas maneras, esta desventaja puede corregirse utilizando Al₂O₃ como soporte ya que se forma aluminato de hierro (FeAl₂O₄) como especie reducida, lo que permite combustión completa del gas a CO₂ y H₂O en la reducción desde Fe^{III} hasta Fe^{II}. De este modo, se multiplica por tres la capacidad de transporte del transportador de oxígeno en comparación con el par Fe₂O₃/Fe₃O₄. Finalmente, los transportadores de oxígeno basados en óxido de níquel (NiO) presentan ciertas restricciones termodinámicas para la combustión de CH₄ que hacen que la conversión del combustible en equilibrio se sitúe en torno al 99 % ya que aparecen pequeñas cantidades de CO e H₂ sin reaccionar.

Suficiente capacidad de transporte de oxígeno. Este parámetro depende de la capacidad de transporte del óxido metálico, R_O , y de la fracción másica activa en el transportador de oxígeno, x_{OC} .

$$R_{OC} = x_{OC} \cdot R_O \quad (\text{E 1.1})$$

La capacidad de transporte de oxígeno, R_O , se define por la ecuación 1.2 y depende del óxido metálico y de las reacciones redox consideradas.

$$R_O = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad (\text{E 1.2})$$

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

En la Tabla 1.4 se muestran los valores de capacidad de transporte de oxígeno para diferentes sistemas redox. Tal y como puede comprobarse, los valores más altos los presentan los transportadores de oxígeno basados en óxidos de níquel y cobre. El hecho de que estos materiales presenten una mayor capacidad de transporte de oxígeno implica que, para un mismo caudal de circulación de sólidos en una planta de CLC, el oxígeno que aportan dichos materiales para quemar el combustible es mayor.

Tabla 1.4. Capacidad de transporte de oxígeno, expresada en porcentaje, de diversos sistemas redox.

	NiO/Ni	CuO/Cu	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ /FeO*	Mn ₃ O ₄ /MnO
R_O	21.41	20.12	3.34	10.01	6.99

* En presencia de Al₂O₃ para formar FeAl₂O₄.

En la Figura 1.16 se muestra la velocidad de circulación de transportador de oxígeno, \dot{m}_{OC} , necesaria para la combustión de diferentes gases (CH₄, CO, H₂) en función de la capacidad de transporte de oxígeno del material, R_{OC} , y de la variación de conversión, ΔX , obtenida durante la operación. Desde un punto de vista práctico, las velocidades de circulación en un sistema CLC deben considerar aspectos relacionados con la hidrodinámica de un lecho fluidizado circulante, así como con el balance global de entalpía.

En términos hidrodinámicos, la velocidad de circulación en un lecho fluidizado circulante depende de las condiciones de operación y de la configuración del riser. Abad y cols.⁴⁵ seleccionaron el valor de $16 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ como la velocidad de circulación máxima adecuada en una planta CLC a presión atmosférica según la tecnología comercial disponible. Tomando como referencia este valor, los transportadores de oxígeno con valores de capacidad de transporte de oxígeno inferior a 0.4 % no podrían emplearse para CLC ya que no serían capaces de transferir la cantidad de oxígeno necesaria para quemar el combustible a CO_2 y H_2O . Considerando la capacidad de transporte de oxígeno de los sistemas redox que aparecen en la Tabla 1.4, se puede calcular el porcentaje másico mínimo de óxido metálico necesario en un transportador oxígeno para quemar el combustible a CO_2 y H_2O . En los casos de los materiales basados en NiO y CuO , únicamente es necesario un porcentaje mínimo de un 2 % en peso debido a sus altas capacidades de transporte. En el caso del par $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeAl}_2\text{O}_4$ este valor aumenta hasta un 4 %, el cual se multiplica por tres para el par $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Finalmente, los materiales basados en manganeso requieren un porcentaje mínimo de Mn_3O_4 del 6 %.

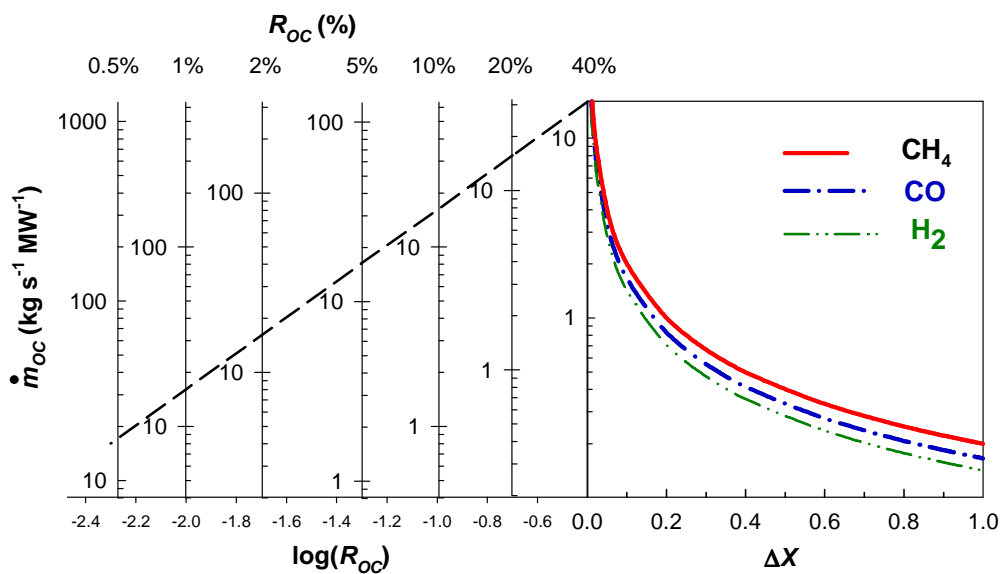


Figura 1.16. Velocidades de circulación de transportador de oxígeno necesarias para satisfacer el balance másico de oxígeno en función de la variación de conversión de sólidos, ΔX , de la capacidad de transporte de oxígeno, R_{OC} , y del gas combustible. Límite hidrodinámico del caudal de circulación: — — — .⁴⁵

Por otro lado, en términos del cumplimiento del balance global de entalpía, hay que tener en cuenta en primer lugar que la reacción de oxidación de los óxidos metálicos siempre es exotérmica. Sin embargo, la reacción de reducción puede ser endotérmica o

exotérmica dependiendo del óxido metálico considerado y de su combinación con el gas combustible (ver Figura 1.17). No obstante, la gran mayoría del calor, incluso con reducciones de carácter exotérmico, se genera en el reactor de oxidación.

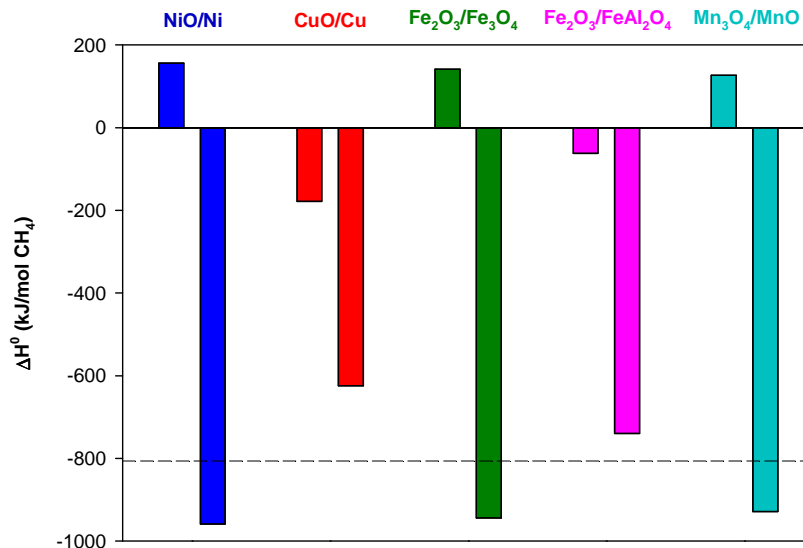


Figura 1.17. Variación de entalpía de reacción estándar (ΔH^0) para las reacciones de reducción y oxidación de diferentes transportadores de oxígeno en la combustión de CH_4 . Los valores de ΔH^0 hacen referencia al calor desprendido o absorbido en cada reacción química, expresado en kJ/mol CH_4 . (---): la variación de entalpía de combustión de estándar de CH_4 es 802.3 kJ/mol .

Para las reacciones de reducción endotérmicas, como en el caso de la reducción del NiO con CH_4 , el reactor de reducción se calienta por medio de los sólidos que provienen del reactor de oxidación a una temperatura mayor. Si la velocidad de circulación de sólidos disminuye, la temperatura en el reactor de reducción también lo hace ya que se transfiere menos calor desde el reactor de oxidación. Para evitar una caída importante de temperatura en el reactor de reducción resulta necesaria una velocidad de circulación de sólidos alta, lo cual se traduce en una baja conversión de sólidos, X , en el reactor de reducción y/o en un bajo contenido de NiO. De esta manera, con el objetivo de mantener una velocidad de reducción alta para lograr la combustión completa del combustible, debe limitarse la caída de temperatura en el reactor de reducción. Por tanto, se puede concluir que cuando la reacción de reducción es endotérmica, la velocidad de circulación está limitada entre el valor máximo dado por la capacidad del *riser* y el valor mínimo dado por el balance de entalpía. Sin embargo, cuando la reacción de reducción es exotérmica, como en el caso de la reacción de CuO con CH_4 , la velocidad de circulación de sólidos no está limitada por el balance de entalpía.

Respecto al balance de entalpía, destacar que la energía obtenida en la combustión se extrae como calor sensible de los gases y los sólidos. En este sentido, resulta necesario extraer calor de los sólidos, por ejemplo en el reactor de oxidación para satisfacer el balance de entalpía en el sistema considerado como un sistema adiabático.

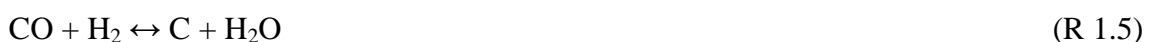
Alta reactividad durante sucesivos ciclos redox. Los transportadores de oxígeno deben presentar una reactividad alta de reducción y oxidación con el fin de reducir el inventario de sólidos necesario en el sistema CLC, tanto en el reactor de reducción como en el reactor de oxidación. Además, es deseable que dicha reactividad sea mantenida durante un elevado número de ciclos.

Los óxidos metálicos basados en níquel, cobre, hierro y manganeso han mostrado una elevada reactividad con los componentes del gas de síntesis (H_2 y CO) y con O_2 o aire durante el proceso de oxidación. En el caso de la reducción con CH_4 , los transportadores basados en NiO y CuO presentan una reactividad alta mientras que dicha reactividad es significativamente menor en la mayoría de transportadores de oxígeno basados en óxidos metálicos de hierro y manganeso.³³

La determinación de la cinética de reacción de un transportador de oxígeno resulta indispensable para llevar a cabo satisfactoriamente el diseño de un sistema CLC. En este sentido, es necesario conocer la cinética del material seleccionado con respecto a los gases de reducción presentes en el reactor de reducción y con respecto al O_2 durante el proceso de regeneración del material en el reactor de oxidación.

Baja tendencia a la deposición de carbonilla en las partículas de transportador de oxígeno.

La deposición de carbonilla en las partículas de transportador de oxígeno en un proceso CLC con combustibles gaseosos se puede producir a partir de las siguientes reacciones:



La carbonilla depositada en las partículas del transportador de oxígeno en el reactor de reducción puede ser transferida al reactor de oxidación donde se quemará con el aire alimentado, disminuyendo así la eficacia de captura de CO₂ global del proceso. Según diversos estudios realizados al respecto,⁴⁶⁻⁴⁸ los transportadores de oxígeno basados en níquel presentan una mayor predisposición a la deposición de carbonilla que los transportadores basados en otros óxidos metálicos.

Alta resistencia al fenómeno de atrición. Un transportador de oxígeno adecuado para un sistema CLC debe ser capaz de resistir múltiples ciclos de reducción-oxidación circulando de modo continuo entre el reactor de reducción y el reactor de oxidación. La atrición abrasiva y la fragmentación de las partículas son dos mecanismos posibles de generación de finos que pueden tener lugar en lechos fluidizados. Cuando el transportador de oxígeno presenta una elevada atrición, la vida media de las partículas disminuye, aumentando el número de reposiciones necesarias y, por tanto, el coste de operación del proceso.

Baja tendencia a la aglomeración. La aglomeración de las partículas debe ser evitada en un sistema CLC ya que puede provocar la defluidización de los lechos generando perturbaciones en la circulación de sólidos y crear canales preferenciales en la corriente de gas a través de dichos lechos. Por lo tanto, el desarrollo de un material para su uso como transportador de oxígeno debe incluir la evaluación de la tendencia de aglomeración en lechos fluidizados en condiciones CLC.^{39,48-49}

Bajo coste. Uno de los principales costes asociados a la tecnología CLC es el coste del transportador de oxígeno. Dentro del coste global del material se incluye el coste del óxido metálico, el coste del material inerte y el coste de fabricación. Las mayores diferencias en términos de costes se encuentran en los óxidos metálicos. En la actualidad, el precio del níquel se sitúa aproximadamente en 12 €/kg, el precio del cobre en 5.2 €/kg, el precio del manganeso en 1.8 €/kg y el precio del hierro en 0.1 €/kg.^{50,51} En cuanto al coste de fabricación, si se utilizan métodos de fabricación industrial, éste es bastante reducido y el coste final del material viene dado principalmente por el coste del óxido metálico. En este sentido, se ha estimado un coste aproximado de preparación del transportador de oxígeno a escala industrial de 0.75 €/kg.⁵²

El coste global del transportador de oxígeno durante el proceso CLC dependerá del tiempo de vida medio de las partículas. Por ello, tal y como se ha comentado anteriormente, es importante que el material seleccionado presente una baja velocidad de atrición para que la tasa de reposición de material fresco durante la operación sea la menor posible.

Abad y cols.⁴⁵ calcularon los tiempos de vida de partícula correspondientes a tres transportadores sólidos de oxígeno, basados en cobre, hierro y níquel respectivamente, tomando como referencia un coste de captura de entre 20 y 25 \$/t CO₂ evitada. Los tiempos de vida obtenidos para este rango de costes de captura eran netamente inferiores a los tiempos de vida experimentales logrados con dichos materiales en plantas CLC en continuo. Por tanto, estos autores demostraron que el coste de las partículas no representa una limitación al desarrollo de la tecnología CLC.

Bajo impacto ambiental y baja toxicidad. Los aspectos medioambientales y relacionados con la salud también deben ser tenidos en consideración a la hora de seleccionar un transportador de oxígeno ya que una instalación que integre la tecnología CLC debe cumplir con la normativa medioambiental y de seguridad laboral aplicable. En general, los materiales basados en níquel son los que presentan mayores riesgos tanto laborales durante la operación, como medioambientales derivados de los residuos sólidos generados tras finalizar la vida útil del material. En el otro extremo se sitúan los materiales basados en hierro y manganeso ya que se consideran materiales no peligrosos para aplicaciones CLC.

Baja sensibilidad a la presencia de azufre. La posible presencia de compuestos de azufre en el combustible alimentado en una planta CLC puede tener una influencia muy importante sobre el comportamiento del transportador de oxígeno en la misma. En el caso del gas natural, según la Agencia Internacional de la Energía,⁹ alrededor del 43 % de las reservas mundiales de este combustible son fuentes de *sour gas*, es decir, gas natural con cantidades apreciables de H₂S en su composición. Por definición, el gas natural se denomina como *sour gas* si la concentración de H₂S es superior a 5.7 mg/m³.⁵³ Esta concentración no es alta, pero, en general, la concentración de H₂S en yacimientos de gas natural es superior en varios órdenes de magnitud, siendo habituales concentraciones volumétricas de hasta un 10 %.⁵⁴⁻⁵⁵

En una planta CLC que emplee gas natural como combustible con cantidades apreciables de H_2S en su composición, la presencia de azufre puede envenenar el transportador de oxígeno debido a reacciones químicas entre éste y el óxido metálico presente en el transportador dando lugar a la formación de sulfuros metálicos. El envenenamiento del transportador puede verse reflejado en una disminución de la reactividad y de la capacidad de transporte del material, así como en un acusado descenso de la eficacia global de captura de CO_2 y un aumento del riesgo de aglomeración. Por tanto, cuando se utilicen combustibles con presencia de azufre en procesos CLC, resultará fundamental el empleo de transportadores de oxígeno que sean resistentes a este compuesto.

A modo de conclusión se puede decir que la elección final del transportador de oxígeno óptimo para el proceso CLC tendrá que considerar la materia prima y los costes de fabricación, así como la reactividad y la vida media de las partículas. Además, también tendrán que ser analizados otros factores como la posible toxicidad y las limitaciones termodinámicas.

1.5 Estado actual de la tecnología CLC con combustibles gaseosos

1.5.1 Plantas experimentales

La mayoría de las plantas CLC para combustibles gaseosos que existen a nivel mundial en la actualidad emplean la configuración basada en dos lechos fluidizados interconectados que operan a presión atmosférica. Otros conceptos alternativos, tales como reactores rotatorios o una batería de lechos fijos, únicamente han sido probados a escala de laboratorio. Un resumen detallado de otras posibles configuraciones desarrolladas se encuentra en Adánez y cols.³³

El proceso CLC para combustibles gaseosos ha sido demostrado satisfactoriamente a escala de planta piloto en diferentes unidades para potencias comprendidas entre $10 kW_t$ y $140 kW_t$. La Universidad Tecnológica de Chalmers, en Suecia, construyó en el año 2004 una unidad de $10 kW_t$ (Figura 1.18), la cual había funcionado durante más de 1000 horas en continuo hasta el inicio de esta tesis doctoral, empleando gas natural como combustible y transportadores de oxígeno basados en NiO.^{52,56-59}

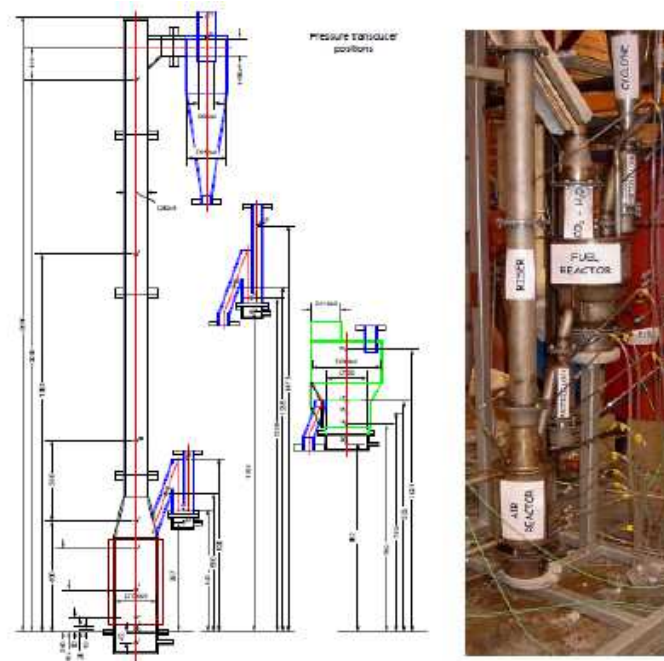


Figura 1.18. Esquema y fotografía de la planta CLC de 10 kW_t construida en la Universidad Tecnológica de Chalmers (Suecia).⁶⁰

El Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), en España, construyó en el año 2005 otra unidad CLC de 10 kW_t de potencia (Figura 1.19), la cual operó en continuo con CH₄ como gas combustible durante 200 horas empleando un transportador de oxígeno basado en cobre preparado por el método de impregnación.⁶¹⁻⁶²

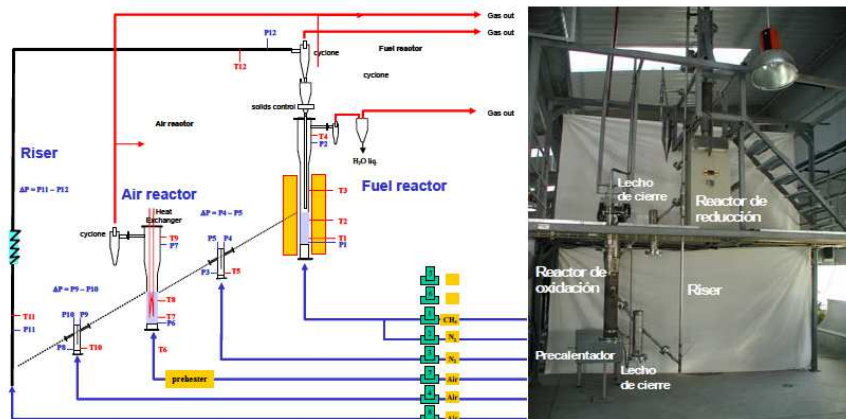


Figura 1.19. Esquema y fotografía de la planta CLC de 10 kW_t construida en el Instituto de Carboquímica (España).

IFP-Francia diseñó y construyó una unidad de 10 kW_t con tres lechos fluidizados interconectados (un reactor de reducción y dos reactores de oxidación) y con un control de caudal de sólidos independiente.⁶³ En esta planta, la velocidad de circulación de

sólidos puede controlarse independientemente del caudal de gas y del inventario de sólidos presente en cada reactor por medio de válvulas en “L” neumáticas.

El Instituto Coreano de Investigación sobre Energía construyó dos plantas CLC de 50 kW_t (Figura 1.20) que han operado durante más de 300 horas con gas natural y gas de síntesis como combustibles empleando materiales basados en óxidos de níquel y cobalto como transportadores de oxígeno.⁶⁴⁻⁶⁶

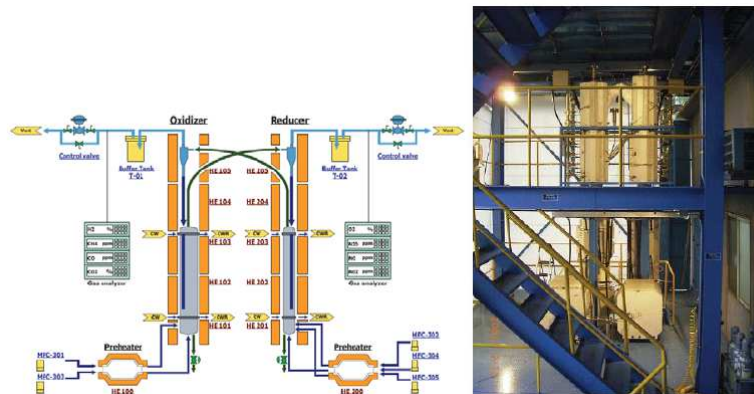


Figura 1.20. Esquema y fotografía de una planta CLC de 50 kW_t construida en el Instituto Coreano de Investigación sobre Energía, KIER (Corea del Sur).⁶⁴

En la Universidad Tecnológica de Viena (Austria) se encuentra una planta piloto de lecho fluidizado circulante de 140 kW_t (Figura 1.21) que ha operado de forma satisfactoria con CH₄ y gas de síntesis como combustibles empleando materiales basados en níquel e ilmenita natural como transportadores de oxígeno.⁶⁷⁻⁶⁹

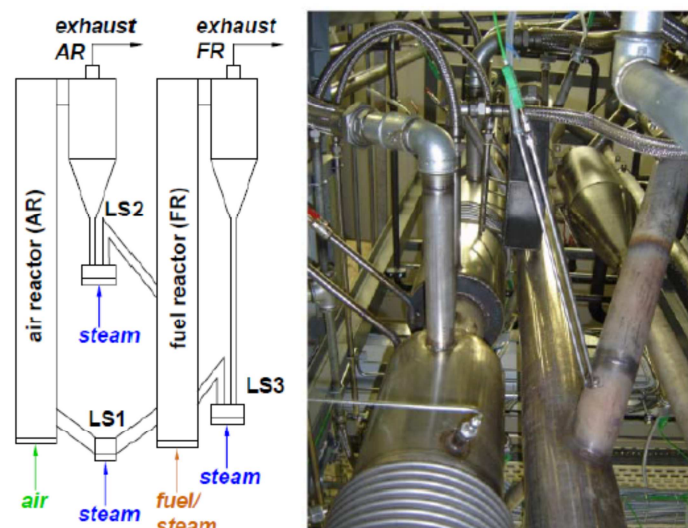


Figura 1.21. Esquema y fotografía de la planta CLC de 140 kW_t construida en la Universidad Tecnológica de Viena (Austria).⁷⁰

Finalmente, la Universidad Jiaotong de Xi'an (China) ha desarrollado y puesto en funcionamiento un sistema CLC a presión que opera a una temperatura máxima de 950 °C y una presión de 3 bar.⁷¹ Esta unidad CLC ha trabajado durante 15 horas con gas de coquería. El transportador de oxígeno seleccionado para llevar a cabo estos experimentos fue una mezcla de Fe₂O₃ y CuO soportado sobre MgAl₂O₄. Este material ha mostrado una alta reactividad así como una resistencia a la rotura y a la aglomeración adecuada.

Hasta este momento, la planta CLC de la Universidad Tecnológica de Viena es la de mayor potencia utilizada a nivel mundial para combustibles gaseosos. Sin embargo, los investigadores que trabajan con ella sugieren que los resultados logrados fruto de su experimentación pueden ser extrapolados a plantas CLC comerciales de mayor tamaño.³³ En este sentido, el proyecto Cenovus⁷² plantea el diseño, construcción y puesta en marcha de una planta CLC de 10 MW_t de potencia para gas natural en Canadá. La demostración exitosa de este proyecto sería un punto de inflexión para avanzar hacia el diseño, construcción y operación de plantas CLC comerciales a partir del año 2020.

1.5.2 Transportadores de oxígeno

La experiencia alcanzada en los últimos años relativa al desarrollo de transportadores de oxígeno para el proceso CLC con combustibles gaseosos es muy importante. Prueba de ello es la preparación de más de 700 materiales diferentes, la mayoría de ellos basados en óxidos de níquel, cobre, hierro y manganeso.³³ Sin embargo, sólo unos pocos de todos estos materiales han demostrado su idoneidad en una planta CLC en continuo. En la Tabla 1.5 se recoge un listado de los transportadores basados en níquel, cobre, hierro y manganeso probados en plantas en continuo hasta el comienzo de esta tesis doctoral (2011) para la combustión de combustibles gaseosos.

Tabla 1.5. Resumen de los transportadores basados en níquel, cobre, hierro y manganeso probados en plantas CLC en continuo hasta el año 2011.

Transportador de oxígeno ^a	Contenido (% peso)	Soporte	Potencia (kW _t)	Gas de reacción ^b	Referencia	
Níquel						
Ni18- α Al:IMP	18	α -Al ₂ O ₃	0.5	CH ₄	73	
			0.5	H ₂ , CO, gas de síntesis	74	
			0.5	C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	75	
			0.5	CH ₄ + H ₂ S	76	
			1	Gas de síntesis + H ₂ S	77	
			10	g.n.	57	
			0.3	g.n. y gas de síntesis	78	
			10	g.n.	52,79	
			40	NiAl ₂ O ₄	H ₂	80
			40	NiAl ₂ O ₄	g.n.	58
Ni40-NiAl:SD	40	NiAl ₂ O ₄	65	H ₂ , CO	68,81	
			140	g.n.	67,69,81-82	
			140	CH ₄	68,81	
			10	g.n.	58	
Ni40-NiAl-Mg:SD	40	NiAl ₂ O ₄ -MgO	10	g.n.	58	
			140	g.n.	67,69,81-82	
Ni20-MgAl:FG	20	MgAl ₂ O ₄	0.3	g.n.	83	
Ni60-MgAl:FG	60	MgAl ₂ O ₄	0.3	g.n.	78	
			0.17	Gas de síntesis	79,84	
Ni60-B:MM	60	Bentonita	50	CH ₄	64	
				Gas de síntesis	66	
				g.n.	66	
Ni60-B:MM	60	Bentonita	1.5	CH ₄	85	
Ni40-Zr-Mg:FG	40	ZrO ₂ -MgO	0.3	g.n.	86	
OCN 702-1100		n.a.	50	g.n.	87	
OCN 703-1100		n.a.	50	g.n.	66	
				Gas de síntesis	66	
Cobre						
Cu15- α Al:IMP	15	α -Al ₂ O ₃	0.5	CH ₄	88	
Cu14- γ Al:IMP	14	γ Al ₂ O ₃	10	CH ₄	61,62,89-90	
			0.5	H ₂ ,CO, gas de síntesis	91	
			0.5	CH ₄ + H ₂ S	92	
			0.5	CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	93	
			0.5	CH ₄	88,94	
Cu12-MgAl:IMP	12	MgAl ₂ O ₄	0.5	CH ₄	88	
Hierro						
Fe20-Al:IMP	20	Al ₂ O ₃	0.3	Gas de cola unidad PSA	95	
Fe60-Al:FG	60	Al ₂ O ₃	0.3	g.n., gas de síntesis	84,96	
Fe60-B:MM	60	Bentonita	1	CH ₄	85	
Manganeso						
Mn40-Mg-Zr:FG	40	MgO-ZrO ₂	0.3	g.n., gas de síntesis	97	

^a Método de preparación: IMP, impregnación; COP, co-precipitación; SF, *spin flash*; FG, *freeze granulation*; SD, *spray drying*; MM, mezcla mecánica. ^b Gas de reacción: g.n, gas natural; PSA: *pressure swing adsorption*.

1.5.2.1 Transportadores sólidos de oxígeno basados en níquel

Los transportadores de oxígeno basados en níquel han recibido más atención que otros posibles candidatos para llevar a cabo la combustión de combustibles gaseosos con la tecnología CLC. Este hecho se debe a la alta reactividad y estabilidad térmica que presenta este metal para altas temperaturas (900 °C - 1100 °C). En 2012, Adánez y cols.³³ revisaron el número de horas de operación llevadas a cabo hasta ese momento en plantas CLC en continuo con combustibles gaseosos y encontraron que más de 2500 de las 3500 horas totales habían sido realizadas con transportadores de oxígeno basados en níquel. Tal y como puede observarse en la Tabla 1.5, el contenido en NiO en las partículas para los diferentes transportadores puede llegar a ser bastante elevado, alcanzando valores que varían entre el 40 % y el 80 % en peso. En general, se utilizan altos contenidos de NiO cuando los transportadores de oxígeno son preparados mediante los procesos de *spray drying* y *freeze granulation* con el objetivo de incrementar la dureza de las partículas. Lyngfelt y cols.^{52,78-79} desarrollaron y evaluaron transportadores de oxígeno preparados por el método de *freeze granulation* en plantas piloto en continuo de 300 W_t y 10 kW_t. Las 100 horas de operación en continuo llevadas a cabo en la planta CLC de 10 kW_t con el transportador de oxígeno Ni40-NiAl:FG se corresponden con la primera demostración durante un periodo largo de tiempo de esta tecnología. Más tarde, un transportador de oxígeno con un 40 % en peso de NiO soportado sobre NiAl₂O₄, Ni40-NiAl:SD, fue evaluado durante más de 1000 horas de operación en continuo en la misma planta de 10 kW_t de la Universidad Tecnológica de Chalmers.^{58,80} Las primeras 405 horas de operación se realizaron con el mismo lote de partículas, mientras que durante las últimas 611 horas se empleó una mezcla de las partículas anteriores junto con partículas de características similares que contenían una pequeña cantidad de MgO, Ni40-NiAl-Mg:SD. La adición de las partículas modificadas con MgO mejoró la conversión de CH₄ y la tendencia a la aglomeración. Estos materiales también fueron evaluados en la planta de 140 kW_t de la Universidad Tecnológica de Viena para demostrar el proceso CLC en una planta de mayor tamaño y determinar el efecto de las condiciones de operación sobre el comportamiento de dicho proceso.^{67-69,81-82} La mezcla de las partículas NiO-NiAl₂O₄ y NiO-MgAl₂O₄ mostró un mejor comportamiento que el uso únicamente de las partículas de NiO-NiAl₂O₄ alcanzando la conversión completa de CH₄ y valores de eficacia de

combustión de hasta un 94 %. Por otro lado, en la Tabla 1.5 también se puede observar como los transportadores que presentan un menor contenido de NiO son los desarrollados mediante el método de impregnación. Nuestro grupo de investigación en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) ha realizado un gran esfuerzo en el desarrollo de este tipo de materiales. En primer lugar, se prepararon diferentes transportadores para el proceso de CLC mediante el método de impregnación húmeda incipiente utilizando γ - Al_2O_3 como soporte.⁴⁶ Estos materiales mostraron una baja reactividad y selectividad a CO_2 y H_2O para la combustión de CH_4 debido a que la mayor parte del NiO impregnado interaccionaba con el soporte formando NiAl_2O_4 , compuesto que posee una baja reactividad para el proceso de CLC.⁹⁸ No obstante, estos materiales demostraron ser idóneos para su uso en *Chemical Looping Reforming* (CLR) para la producción de hidrógeno. En este sentido, el níquel es el único metal válido para la tecnología CLR debido a sus buenas propiedades catalíticas. Sin embargo, modificaciones en el soporte a través de procesos de tratamiento térmico, para transformarlo en α - Al_2O_3 , o de su desactivación por medio de óxidos de magnesio y calcio, para obtener MgAl_2O_4 y CaAl_2O_4 como soportes respectivamente, minimizaban la interacción del NiO con Al_2O_3 obteniendo excelentes resultados de reactividad con CH_4 y gas de síntesis.⁴⁶

Adánez y cols.⁷³ y Dueso y cols.⁷⁴ evaluaron el comportamiento de un transportador de oxígeno impregnado sobre α - Al_2O_3 , con un contenido en NiO del 18 % en peso, Ni18- α Al:IMP, en una planta piloto de CLC en continuo de 500W_t cuando se empleaba CH_4 y gas de síntesis como combustibles. Además, Adánez y cols.⁷⁵ investigaron también el efecto de la presencia de hidrocarburos ligeros (C_2H_6 y C_3H_8) en el gas de alimentación. Con respecto a la combustión de CH_4 e hidrocarburos ligeros, trabajando a 880 °C en el reactor de reducción, se necesitaba una relación óxido metálico/combustible superior a 3, e inventarios de sólidos en dicho reactor de 600 kg/MW, para lograr eficacias de combustión cercanas al valor máximo permitido por el equilibrio termodinámico. Por otro lado, cuando se utilizaba gas de síntesis como combustible, los valores altos de eficacia de combustión se alcanzaban trabajando a temperaturas de 800 °C y con una relación óxido metálico/combustible superior a 5. En ambos casos, el transportador de oxígeno exhibió un comportamiento adecuado en términos de resistencia a la atrición y aglomeración y a la deposición de carbonilla durante las 150 horas que la planta piloto estuvo trabajando de manera continua. Un aspecto a tener en cuenta respecto a este

transportador es que, aunque se redujo la interacción del NiO con el soporte al usar α -Al₂O₃, no se eliminó por completo dicha interacción y un 20 % del oxígeno provenía de la reducción de la espinela poco reactiva, NiAl₂O₄. Este hecho conllevaba un aumento de la cantidad de sólido necesaria en el reactor de reducción con respecto a la cantidad esperada si no se produjese la formación de NiAl₂O₄.^{73,99}

Por otro lado, los transportadores de oxígeno basados en níquel presentan ciertas desventajas tales como restricciones termodinámicas que provocan la presencia de pequeñas cantidades de CO e H₂ en la corriente de gas de salida del reactor de reducción, un mayor coste comparado con otros óxidos metálicos o la necesidad de medidas de seguridad adicionales debido a su alta toxicidad. Además, cuando se trabaja con materiales basados en níquel con un contenido elevado de NiO en las partículas de transportador, se dificulta la integración térmica en una planta CLC. Esto se debe a que la reacción de reducción entre el NiO y el combustible seleccionado es muy endotérmica por lo que el reactor de reducción debe calentarse por los sólidos que provienen del reactor de oxidación. Debido a ello, la diferencia de temperaturas entre ambos reactores debe ser muy elevada a no ser que se reduzca en gran medida el grado de conversión del óxido metálico durante el proceso de reducción, por lo que la mayor parte del NiO del transportador de oxígeno no participaría en el proceso de transporte de oxígeno. Por todas estas razones, la tendencia actual en el desarrollo de tecnologías CLC para la combustión de combustibles gaseosos se orienta hacia la minimización de la cantidad de NiO que contienen las partículas de transportador o hacia la sustitución de este óxido metálico por otro que sea más barato, menos tóxico y que también presente unas propiedades adecuadas para el proceso CLC. Este es el objetivo principal del proyecto INNOCUOUS (*Innovative Oxygen Carriers Uplifting Chemical-Looping Combustion*), dentro del cual se enmarca la realización de esta tesis doctoral.

1.5.2.2 Transportadores de oxígeno basados en cobre

Los transportadores sólidos de oxígeno basados en cobre muestran altas velocidades de reacción, tanto en la reducción como en la oxidación,^{38,62,100-101} lo cual permite utilizar bajos inventarios de sólidos en el sistema CLC.⁴⁵ Además, estos materiales presentan una alta capacidad de transporte de oxígeno por lo que el caudal de sólidos a circular entre el reactor de reducción y oxidación también es relativamente bajo. Por otro lado,

la reducción del CuO con CH₄, CO o H₂ no presenta restricciones termodinámicas para alcanzar la conversión completa a CO₂ y H₂O, a diferencia de lo que sucedía con los materiales basados en níquel. Finalmente, otra ventaja significativa de este tipo de transportador de oxígeno es que tanto la reacción de oxidación como la de reducción son exotérmicas por lo que se evita la necesidad de suministrar calor en el reactor de reducción.

Por otro lado, la principal preocupación por el uso de transportadores de oxígeno basados en cobre está relacionada con problemas de aglomeración debido al bajo punto de fusión de este metal (1085 °C). De hecho, algunos autores observaron este problema cuando evaluaban este tipo de materiales^{39,49,102-103} llegando incluso a descartar al cobre como un material potencial a ser empleado en procesos CLC.

Sin embargo, de Diego y cols.⁴⁸ investigaron las condiciones de preparación y las características del transportador de oxígeno óptimas para evitar el fenómeno de aglomeración en este tipo de materiales. Estos autores encontraron que el método óptimo de preparación era el método de impregnación sobre Al₂O₃ con un contenido en CuO inferior al 20 % en peso. A partir de este estudio, se seleccionó un transportador de oxígeno con un contenido en CuO del 14 % en peso soportado sobre γ -Al₂O₃ para evaluar su comportamiento durante el proceso de combustión de CH₄, gas de síntesis e hidrocarburos ligeros en dos plantas CLC en continuo de 500 W_t y 10 kW_t, respectivamente.^{61-62,91,93} Los resultados obtenidos en todos los casos fueron muy satisfactorios tanto en términos de eficacias de combustión alcanzadas como del comportamiento del material durante su operación en continuo. No obstante, deben evitarse temperaturas superiores a 800 °C en el reactor de reducción para preservar la integridad de las partículas.⁹⁴ Estudios posteriores mostraron que la adición de un 3 % de NiO al transportador de oxígeno permite aumentar esta temperatura a 900 °C.⁸⁸

1.5.2.3 Transportadores de oxígeno basados en hierro

Los transportadores de oxígeno basados en hierro están adquiriendo en los últimos años una importancia significativa para el proceso CLC ya que presentan una buena compatibilidad medioambiental y un coste reducido, así como valores adecuados de resistencia a la rotura y baja tendencia a la formación de carbonilla durante el proceso de combustión.

Los compuestos de hierro pueden presentar diferentes estados finales de oxidación durante la reacción de reducción tales como Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO y Fe . La composición del gas de combustión, la temperatura de operación y el tipo de contacto gas-sólido son las variables que determinan las fases estables de hierro presentes en las partículas del transportador. Para un sistema industrial CLC de lechos fluidizados interconectados, únicamente la transformación de hematita a magnetita (Fe_2O_3 - Fe_3O_4) sería aplicable debido a limitaciones termodinámicas.³³ Si el óxido de hierro es reducido hasta wustita (FeO) o hierro metálico (Fe^0), la pureza del CO_2 obtenido en el reactor de reducción disminuye considerablemente ya que las concentraciones de CO e H_2 en equilibrio se incrementan en gran medida.⁴⁴ Sin embargo, cuando se usa Al_2O_3 o TiO_2 como soportes, pueden formarse compuestos reducidos tales como FeAl_2O_4 o FeTiO_3 permitiendo la combustión completa del combustible gaseoso a CO_2 y H_2O . En estas condiciones, la capacidad de transporte de oxígeno del material se multiplica por tres en comparación con el par redox Fe_2O_3 - Fe_3O_4 debido a que el grado de oxidación del Fe puede alternarse entre Fe^{III} en el reactor de oxidación y Fe^{II} en el reactor de reducción.¹⁰⁴⁻¹⁰⁵

Se han probado varios transportadores de oxígeno basados en hierro a escala de laboratorio (TGA y reactores de lecho fluidizado discontinuos) y en pequeñas plantas de CLC en continuo para combustibles gaseosos.^{84-85,95-96,106-107} Estos materiales son muy reactivos con CO e H_2 , lo que les ha hecho ser considerados como un opción muy válida para la combustión de gas de síntesis. Por otro lado, los transportadores de oxígeno basados en hierro normalmente exhiben una baja reactividad en los procesos de reducción con CH_4 , lo que conlleva una baja eficacia de combustión cuando se utiliza gas natural como combustible.^{85,96}

En busca de materiales basados en Fe_2O_3 reactivos con CH_4 , nuestro grupo de investigación en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) ha desarrollado un transportador de oxígeno muy reactivo preparado por impregnación húmeda incipiente en caliente con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte.¹⁰⁷ Se evaluó el comportamiento de dicho material en una planta CLC en continuo de 500 W_t de potencia empleando como combustibles CH_4 , gas de síntesis y un gas de composición similar a la que se obtiene en la corriente de cola de una unidad PSA. Se lograron eficacias de combustión completa para bajas relaciones óxido metálico/combustible cuando la temperatura en el reactor de reducción

era de 880 °C. El correspondiente inventario de sólidos necesario en dicho reactor para obtener combustión completa se estimó en 500 kg/MW aproximadamente, el cual se corresponde con un inventario de hierro metálico de 70 kg/MW. Estos dos valores de inventario de sólidos son los más bajos encontrados en la literatura para cualquier tipo de transportador de oxígeno basado en hierro, ya sea natural o sintético.

1.5.2.4 Transportadores de oxígeno basados en manganeso

Los transportadores de oxígeno basados en manganeso se pueden considerar como una opción prometedora ya que satisfacen la mayoría de los requisitos básicos que debe poseer un material para ser considerado un transportador de oxígeno apropiado.³⁸ En especial, resulta destacable su menor coste y mejor comportamiento medioambiental en comparación con los materiales basados en níquel. Una desventaja del uso del manganeso como transportador de oxígeno radica en su alta afinidad con multitud de materiales habituales empleados como soportes, viéndose reducido el número de posibles soportes a seleccionar para este metal.

Transportadores de oxígeno basados en óxido de manganeso soportado sobre ZrO_2 estabilizado sobre MgO han mostrado una alta reactividad con los componentes que forman parte del gas de síntesis, i.e., H_2 y CO .¹⁰⁸ Sin embargo, este material presentaba una baja reactividad para la combustión de CH_4 .¹⁰⁹

Con respecto a las reacciones redox que pueden llevarse a cabo con óxidos de manganeso resulta importante tener en cuenta las siguientes consideraciones: en primer lugar, el óxido de manganeso correspondiente a un estado de oxidación mayor, i.e., MnO_2 , se descompone a una temperatura de unos 500 °C aproximadamente; en segundo lugar, la reoxidación de los óxidos de manganeso es termodinámicamente reversible a Mn_2O_3 a temperaturas inferiores a 900 °C.¹¹⁰

Una vez regenerado en aire, la transición de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 presenta “desacoplamiento de oxígeno” (*oxygen uncoupling* en inglés) en escasez de O_2 gaseoso. El proceso CLOU (*Chemical Looping with Oxygen Uncoupling*) se fundamenta en el uso de transportadores de oxígeno que sean capaces de liberar oxígeno en fase gas en el reactor de reducción a temperaturas habituales de operación para el proceso CLC, favoreciéndose así la combustión completa del combustible considerado.³³

El proceso CLOU resulta especialmente favorable para combustibles sólidos, tales como carbón o biomasa, ya que su combustión es más rápida y se requiere una menor cantidad de transportador de oxígeno que en un sistema CLC convencional.¹¹¹ Únicamente aquellos óxidos metálicos que presentan una adecuada presión parcial de O₂ a las temperaturas de interés para el proceso CLC pueden ser empleados como compuestos activos para el proceso CLOU. En este sentido, se ha identificado el sistema Mn₂O₃/Mn₃O₄ como un par redox con capacidad para liberar O₂ según la siguiente reacción reversible:



Además, puede resultar interesante hacer uso de esta propiedad debido a la baja reactividad del óxido de manganeso con CH₄. En este caso, el O₂ liberado por las partículas de transportador permitiría la combustión completa del combustible a través de una reacción gas-gas más rápida que la reacción sólido-gas típica del proceso CLC convencional.

En el caso del manganeso, aunque se ha comentado que la reacción de los óxidos es termodinámicamente reversible a Mn₂O₃ a temperaturas inferiores a 900 °C, experimentalmente se ha comprobado que a temperaturas superiores a 800 °C únicamente se detecta la presencia de Mn₃O₄.¹¹² Por ello, se concluyó que la transformación entre Mn₂O₃ y Mn₃O₄ no se puede explotar para las condiciones habituales de operación en un sistema CLC, siendo el sistema Mn₃O₄/MnO la única opción apropiada.

En la actualidad, se están desarrollando materiales basados en manganeso con estructura tipo perovskita ABO_{3-δ} (B = Mn) en los que se pueda incrementar el estado de oxidación a Mn⁺³, o incluso Mn⁺⁴, ya que entonces la capacidad de “desacoplamiento de oxígeno” del manganeso podría emplearse en las condiciones habituales de un sistema CLC.¹¹³⁻¹¹⁵ Materiales tipo perovskita CaMnO_{3.8} han mostrado una alta reactividad con CH₄.¹¹⁶⁻¹¹⁸

1.5.3 Combustibles gaseosos empleados para el proceso CLC. Efecto de la presencia de impurezas

Varios gases han sido considerados como combustibles potenciales para el proceso CLC tales como gas natural, gas de refinería, gas de coquería, gas de cola de una unidad PSA o gas de síntesis proveniente de la gasificación de carbón y biomasa. Habitualmente, las investigaciones llevadas a cabo hasta este momento han utilizado gases sintéticos que simulan la composición de dichos combustibles. Sin embargo, los gases combustibles reales contienen otros compuestos, en mayor o menor proporción, tales como hidrocarburos ligeros y compuestos de azufre que pueden producir importantes problemas medioambientales y operacionales.

Las principales preocupaciones con respecto a la presencia de hidrocarburos ligeros en el gas combustible alimentado a una planta CLC están relacionadas con la reactividad que presente el transportador de oxígeno con dichos hidrocarburos así como con la posible formación de carbonilla durante la operación. Dependiendo de la reactividad del transportador con los hidrocarburos, puede producirse una conversión incompleta del combustible a CO_2 y H_2O , lo cual tendría un efecto significativo sobre la eficiencia del proceso y la calidad del CO_2 producido. Sin embargo, los límites de tolerancia de hidrocarburos en una corriente de CO_2 no son tan restrictivos como con otras impurezas, ya que son admisibles valores de hasta un 5 % en volumen.¹¹⁹

Adánez y cols.⁷⁵ y Gayán y cols.⁹³ presentaron resultados experimentales en una planta CLC en continuo de 500 W_t de potencia utilizando hidrocarburos ligeros con transportadores de oxígeno basados en níquel y cobre preparados por el método de impregnación. Estos autores emplearon C_2H_6 y C_3H_8 en concentraciones de hasta 14.3 % y 10 %, respectivamente. Con ambos materiales no se produjeron ni problemas de aglomeración ni formación de carbonilla sobre las partículas. Además, en la corriente de salida del reactor de reducción nunca se detectaron hidrocarburos sin quemar. Ante estos resultados, se concluyó que no resultaba necesario adoptar medidas especiales cuando se trabaja con transportadores basados en níquel y cobre debido a la presencia de hidrocarburos ligeros en el combustible alimentado a una planta CLC.

El gas natural refinado suele contener cantidades muy pequeñas de sulfuro de hidrógeno (H_2S), en torno a 20 ppmv. No obstante, en el gas natural sulfuroso, o *sour gas*, la

concentración de H_2S puede llegar a alcanzar valores de un 10 %.⁵⁴⁻⁵⁵ Por otro lado, el contenido de H_2S en un gas combustible de refinería puede variar dependiendo del lugar de extracción, pero concentraciones de hasta 800 ppmv suelen ser habituales. En el caso de un gas de síntesis bruto obtenido a partir del proceso de gasificación de carbón, dicha concentración puede aumentar hasta 8000 ppmv.¹²⁰

En la combustión directa de *sour gas* con elevadas concentraciones de H_2S pueden aparecer problemas con respecto al combustor a utilizar para generar vapor y energía. Estos problemas están relacionados con la corrosión de materiales y la necesidad de utilizar materiales especiales con un coste elevado. Además, la separación del SO_2 del resto de los componentes que forman parte de la corriente del gas de salida generada supone un coste y una necesidad de espacio importante debido a los grandes volúmenes de gas a tratar, dificultando la viabilidad económica de este proceso. Por ello, antes de utilizar una corriente de *sour gas* que contenga H_2S u otros compuestos de azufre en su composición para producir energía, ésta suele ser tratada previamente para reducir la cantidad de estas impurezas a niveles aceptables mediante un proceso de tratamiento de gases con aminas denominado como proceso de *sweetening*. El proceso de eliminación de H_2S y CO_2 de la corriente de *sour gas* es un proceso caro, y dicha mezcla gaseosa, denominada como *acid gas*, se convierte a continuación en azufre elemental en una planta Claus o se introduce en una unidad WSA (*Wet sulfuric acid process*, en inglés) para la producción de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

La aplicación de la tecnología CLC para aprovechar de manera directa el potencial energético del *sour gas* presenta varias ventajas como la eliminación del tratamiento previo de limpieza, el aumento del potencial energético del combustible por la combustión del H_2S y una captura más económica del SO_2 producido durante el proceso CLC ya que el caudal volumétrico de gases de salida es siete veces inferior al generado durante la combustión directa.

Por otro lado, la presencia de compuestos de azufre puede tener una influencia muy significativa sobre el diseño de una planta CLC a nivel industrial. El azufre emitido en la corriente de salida del reactor de reducción afecta a la calidad del CO_2 generado que posteriormente vaya a ser comprimido, transportado y almacenado.¹²¹⁻¹²² Sin embargo, tal y como se acaba de comentar, la separación del SO_2 de la corriente gaseosa de CO_2

resultaría mucho más económica aplicando la tecnología CLC que durante un proceso de combustión directa del combustible. Desde un punto de vista operacional, ya se comentó en el apartado 1.4.2 la importancia que puede tener la presencia de azufre en el combustible alimentado a la planta CLC sobre el comportamiento del transportador de oxígeno en la misma en términos de desactivación o envenenamiento. Además, desde un punto de vista medioambiental, la legislación relativa a las emisiones de compuestos gaseosos debe ser cumplida de tal manera que una posible emisión de azufre en forma de SO_2 en la corriente de salida del reactor de oxidación se sitúe por debajo del límite legal establecido.

Hasta la realización de esta tesis doctoral, se habían llevado a cabo un número muy reducido de estudios acerca de la influencia del azufre en el comportamiento de transportadores de oxígeno que operasen en plantas CLC en continuo. Principalmente, estos estudios habían sido realizados por parte de nuestro grupo de investigación del Instituto de Carboquímica.

Jerndal y cols.⁴⁴ y Wang y cols.¹²³ realizaron estudios termodinámicos sobre el efecto del H_2S en el proceso CLC para diferentes óxidos metálicos, condiciones de operación (temperatura, presión y concentración de H_2S) y gases combustibles (CH_4 , CO e H_2). Estos autores identificaron varios sulfuros (Ni_3S_2 , Cu_2S , $\text{Fe}_{0.84}\text{S}$ y $\text{CoS}_{0.89}$) y un sulfato (MnSO_4) como los compuestos más probables a formarse en el reactor de reducción en condiciones habituales de temperatura y presión para un sistema CLC.

En cuanto a los trabajos realizados en plantas en continuo, García-Labiano y cols.⁷⁶ y Forero y cols.⁹² analizaron el comportamiento de transportadores de oxígeno basados en níquel y cobre, respectivamente, durante la combustión de CH_4 en presencia de bajas concentraciones de H_2S (hasta 1300 ppmv) en una planta de 500W_t de CLC en continuo. García-Labiano y cols.⁷⁶ encontraron que se formaba sulfuro de níquel (Ni_3S_2) en el reactor de reducción para todas las condiciones de operación, provocando un descenso de la eficacia de combustión y la desactivación del propio material. Estos autores determinaron también la concentración máxima de H_2S en combustibles a tratar en un sistema CLC cuando se emplea un material basado en óxido de níquel como transportador de oxígeno. Considerando aspectos tanto medioambientales como operacionales, concluyeron que combustibles con un contenido en H_2S inferior a 100

ppmv serían adecuados para ser utilizados en una planta CLC industrial. Por su parte, Forero y cols.⁹² determinaron que la formación de sulfuro de cobre, en forma de Cu_2S , sólo se detectaba operando en relaciones óxido metálico/combustible bajas, inferiores a 1.5. Sin embargo, bajo estas condiciones, no se producían problemas de aglomeración en el sistema y además el transportador de oxígeno era capaz de regenerarse completamente. Además, para relaciones óxido metálico/combustible superiores a 1.5, la presencia de azufre no tenía efecto sobre el transportador, obteniéndose combustión completa con concentraciones de H_2S de hasta 1300 ppmv.

Los trabajos de García-Labiano y cols.⁷⁶ y Forero y cols.⁹² fueron los únicos estudios realizados hasta el inicio de esta tesis doctoral en el ámbito del análisis del efecto de la presencia de impurezas en combustibles gaseosos sobre transportadores de oxígeno operando en planta CLC en continuo. Sin embargo, en los últimos años se ha identificado como una línea de trabajo prioritaria el avanzar en la investigación del efecto de la presencia de azufre en el gas natural sobre el comportamiento de los transportadores de oxígeno.

Capítulo 2. Objetivos y plan de trabajo

2. Objetivos y plan de trabajo

El objetivo general de esta tesis doctoral es evaluar el comportamiento de diferentes transportadores de oxígeno con bajo o nulo contenido en NiO en el proceso CLC cuando se utiliza CH₄ u otros gases combustibles en presencia de diferentes concentraciones de H₂S como impureza.

A partir de los antecedentes de esta tesis doctoral, se escogieron cuatro transportadores de oxígeno con unas propiedades muy adecuadas para la combustión de gas natural mediante el proceso CLC, uno por cada uno de los óxidos metálicos más usados para esta tecnología, i.e., materiales basados en níquel, manganeso, cobre y hierro.

Una vez seleccionados los cuatro transportadores de oxígeno a estudiar, en esta tesis doctoral se plantean dos líneas de trabajo diferentes con los siguientes objetivos específicos:

- En primer lugar, evaluar el comportamiento de un transportador de oxígeno basado en níquel con un contenido en NiO muy reducido (11 % en peso), ya desarrollado previamente en el Instituto de Carboquímica,⁴⁶ en una planta CLC de 500W_t en continuo para la combustión de diferentes combustibles gaseosos (CH₄, gas de síntesis e hidrocarburos ligeros).
- En segundo lugar, evaluar el comportamiento de transportadores de oxígeno basados en otros óxidos metálicos distintos al NiO, para la combustión de gas natural en presencia de H₂S como contaminante. Los materiales seleccionados fueron tres transportadores de oxígeno basados en manganeso, cobre y hierro, respectivamente.

Como objetivo final se plantea identificar el transportador de oxígeno más prometedor para su escalado a una planta industrial CLC de gas natural.

El desarrollo de esta tesis doctoral se enmarca dentro del proyecto europeo INNOCUOUS (Innovative Oxygen Carriers Uplifting Chemical-Looping Combustion) financiado por la UE en el ámbito del 7º Programa Marco (nº de contrato 241401). En este proyecto se pretende desarrollar transportadores de oxígeno medioambientalmente aceptables que permitan una alta conversión de combustibles gaseosos, evaluarlos en

plantas piloto en continuo bajo condiciones reales de operación, así como avanzar en la integración global y el escalado del proceso CLC.

2.1 Antecedentes

A lo largo de la última década, la tecnología CLC para combustibles gaseosos ha sido desarrollada desde el ámbito conceptual hasta plantas piloto con una potencia del orden de 100 kW_t. En este sentido, se han alcanzado resultados muy satisfactorios en términos de reactividad, estabilidad térmica y química, y conversión de combustibles con distintos transportadores de oxígeno basados en óxidos de níquel. Como ejemplo, nuestro grupo de investigación del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) desarrolló un transportador de oxígeno con un 18 % en peso de NiO preparado por impregnación húmeda incipiente en caliente sobre α -Al₂O₃ con una elevada reactividad y una elevada proporción de NiO libre. Con este material se consiguieron elevadas eficacias de combustión, cercanas al límite termodinámico, con CH₄, gas de síntesis e hidrocarburos ligeros C₂-C₃ como combustibles en los experimentos llevados a cabo en una planta CLC de 500 W_t con circulación de los sólidos en continuo.⁷³⁻⁷⁵ Asimismo, se evaluó la presencia de H₂S en el gas combustible sobre el comportamiento de dicho transportador de oxígeno en la planta CLC en continuo⁷⁶ concluyendo que este material era adecuado para su uso en un sistema CLC con combustibles gaseosos siempre y cuando el contenido de H₂S fuese reducido (inferior a 100 ppmv).

Sin embargo, tal y como se ha comentado anteriormente, los materiales basados en níquel son caros y requieren precauciones especiales desde un punto de vista medioambiental y de seguridad. Por ello, un reto muy importante en la investigación actual de la tecnología CLC para combustibles gaseosos se fundamenta en hacerla menos dependiente de los materiales basados en níquel, o que éstos tengan un contenido en níquel tan bajo como sea posible. En esta línea, nuestro grupo de investigación del ICB-CSIC desarrolló un transportador de oxígeno con un 11 % de NiO cuyo soporte evitaba la formación de un compuesto poco reactivo como el NiAl₂O₄. Este material sólo fue evaluado a pequeña escala en TGA. Por ello, en esta tesis doctoral, este material se preparó en mayor cantidad para evaluarlo en una planta piloto en continuo y analizar el efecto de las condiciones de operación sobre la eficacia de combustión del proceso CLC.

El transportador de oxígeno seleccionado basado en manganeso fue una perovskita con composición $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Dicho material fue inicialmente evaluado por Hallberg y cols.¹¹⁸ en un lecho fluidizado discontinuo con CH_4 y gas de síntesis. Se encontró una elevada reactividad así como un buen comportamiento fluidodinámico. Ante estos resultados, se planteó evaluarlo en continuo en una planta de 500 W_t tanto para la combustión de gas natural refinado como gas natural sulfuroso con presencia de H_2S .

Respecto al transportador de oxígeno basado en CuO , se eligió un material impregnado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que había sido preparado previamente en el ICB-CSIC.⁶¹ Dicho material, denominado como Cu14- γAl , obtuvo un buen comportamiento para la combustión de CH_4 , gas de síntesis e hidrocarburos ligeros en dos plantas CLC en continuo de 500 W_t y 10 kW_t , respectivamente.^{61-62,91,93} Además, Forero y cols.⁹² evaluaron el comportamiento de este transportador durante la combustión de CH_4 en presencia de H_2S , en concentraciones de hasta 1300 ppmv, en una planta en continuo de 500 W_t . Estos autores obtuvieron como principal resultado que para relaciones óxido metálico/combustible superiores a 1.5, la presencia de azufre no tenía efecto sobre el transportador, obteniéndose combustión completa y nula desactivación del material. Su comportamiento con mayores concentraciones de H_2S , hasta un 15 % en volumen, se ha evaluado en esta tesis doctoral.

El transportador de oxígeno basado en hierro escogido fue desarrollado por Gayán y cols.¹⁰⁷ El material demostró ser muy adecuado para la conversión de CH_4 , mostrando una elevada eficacia de combustión. Asimismo, este transportador de oxígeno presentó un buen comportamiento para convertir un gas de cola de una unidad PSA con la finalidad de producir H_2 con captura de CO_2 mediante un proceso de reformado de CH_4 integrado con un sistema de Chemical Looping Combustion (SR-CLC). Sin embargo, el efecto de la presencia de azufre en el gas combustible no había sido analizado previamente.

Finalmente, en el caso de que el combustible fuese gas natural refinado, el H_2S separado aparece mezclado con CO_2 en una corriente denominada *acid gas*, tal y como se ha explicado previamente en el apartado 1.5.3 de esta tesis doctoral. El aprovechamiento energético de esta corriente requiere su combustión, la cual debe realizarse sin N_2 si se desea la captura del CO_2 . En este punto, en esta tesis doctoral se propone el estudio de

la combustión de *acid gas* en un sistema CLC¹²⁴ para la captura del CO₂ con el/los transportadores de oxígeno más resistentes a la presencia de H₂S en el combustible.

2.2 Plan de trabajo

En el ámbito de la primera línea de trabajo con el transportador de oxígeno basado en níquel, el método de preparación fue escalado para preparar una cantidad suficiente de material de tal manera que pudiera ser evaluado en una planta piloto CLC en continuo con diferentes gases combustibles tales como CH₄, gas de síntesis e hidrocarburos ligeros (C₂H₆ y C₃H₈) (**artículo I**). Se llevaron a cabo un total de 90 horas de operación, 50 de las cuales con combustión. En los experimentos realizados en continuo con este transportador de oxígeno se analizó la influencia de diferentes condiciones de operación tales como la relación óxido metálico/combustible y del inventario de sólidos en el reactor de reducción (kg/MW) sobre la eficacia de combustión. A continuación, se llevó a cabo una exhaustiva caracterización físico-química de las partículas con el fin de averiguar las razones por las cuales este material exhibía una dependencia con la relación oxígeno/combustible distinta a la de otros materiales de níquel estudiados hasta la fecha. En particular, se analizó en profundidad la interacción entre la fase activa del transportador (NiO) y el soporte (CaAl₂O₄), y se realizaron ensayos adicionales de combustión en un reactor de lecho fluidizado discontinuo con el fin de evaluar la influencia de la actividad catalítica del níquel presente en las partículas sobre el proceso global de combustión de los combustibles gaseosos considerados (**artículo II**).

En cuanto al transportador de oxígeno basado en manganeso, se seleccionó la perovskita anteriormente mencionada y se evaluó el comportamiento de dicho material en la planta CLC de 500W_t en continuo utilizando CH₄ en presencia de H₂S como gas combustible. En total se realizaron 71 horas de operación en continuo de las cuales 55 se corresponden con horas de combustión con CH₄ y durante 17 horas se adicionó H₂S como impureza del CH₄ (**artículo III**). En este trabajo experimental se analizó el efecto de la relación CaMnO₃/combustible, el inventario de sólidos en el reactor de reducción y el contenido de H₂S en el gas de alimentación sobre la eficacia de combustión. También se estudió la influencia de la presencia de H₂S en la distribución de productos de combustión, el reparto de azufre entre las corrientes de gases de salida de ambos reactores y su posible reacción con las partículas del transportador de oxígeno. Por

último, se analizó la evolución de las propiedades de las partículas durante su operación en continuo haciendo especial hincapié en la estabilidad térmica y química, así como en su tendencia a la aglomeración.

Por otro lado, en el ámbito de esta tesis doctoral se probó la posibilidad de quemar *sour gas* con elevadas concentraciones de H₂S, hasta un 15 % en volumen, en la planta CLC de 500W_t en continuo con el transportador de oxígeno basado en cobre ya que en un estudio previo dicho material había presentado un comportamiento adecuado para la combustión de CH₄ con concentraciones de H₂S de hasta 1300 ppmv.⁹² En este trabajo se ha evaluado el efecto de la presencia de azufre sobre la reactividad del material, la eficacia de combustión alcanzada en la planta CLC y su distribución tanto en las partículas del transportador de oxígeno como en las corrientes de gases de salida de los reactores. En total se llevaron a cabo 40 horas de combustión con *sour gas* (**artículo V**).

En esta tesis doctoral también se decidió llevar a cabo el primer estudio realizado hasta la fecha acerca del efecto de la presencia de azufre en el gas combustible sobre un transportador de oxígeno basado en hierro. En este sentido, se evaluó el comportamiento del material en cuestión en la misma planta CLC de 500W_t mencionada anteriormente durante la combustión de *sour gas*. El rango de concentración de H₂S estudiado fue muy amplio, desde escasas partes por millón (ppm) (**artículo IV**), correspondientes a un gas natural sometido a un tratamiento de limpieza, hasta concentraciones de hasta un 15 % en volumen correspondientes a un *sour gas* con concentraciones muy elevadas de H₂S (**artículo V**). En este caso, se estudió la influencia de la concentración de H₂S sobre la eficacia de combustión, la desactivación del material o la distribución del azufre presente en el gas combustible entre las partículas de transportador y las corrientes de gases de salida de los reactores de reducción y oxidación. En total se llevaron a cabo 100 horas de operación en continuo en la planta CLC, de las cuales 75 correspondieron a horas de combustión con *sour gas*.

El transportador de oxígeno basado en hierro mostró un excelente comportamiento para la combustión de *sour gas* con contenidos de H₂S tanto reducidos como elevados. Por ello, se propuso también su uso para la combustión de *acid gas* (**artículo VI**). Tal y como se ha comentado con anterioridad, la tecnología CLC tiene el potencial de aprovechar la fracción combustible del *acid gas*, i.e., H₂S, para producir energía

obteniendo un gas de salida altamente concentrado en CO_2 y SO_2 , los cuales pueden ser separados de manera efectiva para aplicaciones posteriores tales como la producción de H_2SO_4 . Al mismo tiempo, se obtiene una corriente concentrada de CO_2 lista para ser almacenada. Así pues, este transportador de hierro fue evaluado por primera vez en la literatura para la combustión de *acid gas*, con concentraciones de hasta un 20 % de H_2S , en la planta CLC en continuo de 500 W_t . En total fueron 24 horas de operación en continuo con este material durante las cuales se evaluaron los principales parámetros de interés.

Los trabajos relativos a la combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H_2S y de *acid gas* con los transportadores de oxígeno basados en cobre y hierro plasmados en los **artículos V y VI** de esta tesis doctoral, se llevaron a cabo en base a un acuerdo de colaboración entre la empresa Shell Global Solutions International B.V y el Instituto de Carboquímica (referencia: PT22648). El objetivo de este acuerdo de colaboración consistía en evaluar el comportamiento de diferentes transportadores de oxígeno para la combustión de diferentes combustibles con altas concentraciones de H_2S .

Finalmente, esta tesis doctoral se concluye con un análisis comparativo de los distintos transportadores de oxígeno analizados en la presente tesis en base a los resultados obtenidos, así como a su potencial para el escalado en su uso en un sistema CLC industrial. Para ello, se considerará la cinética de los cuatro materiales con respecto a las reacciones relevantes en un sistema CLC. Los estudios cinéticos de las reacciones de oxidación y de reducción de los transportadores de oxígeno basados en cobre y níquel con O_2 , CH_4 , H_2 y CO ya existían,¹²⁵⁻¹²⁶ mientras que los estudios correspondientes a los materiales de manganeso y hierro se han determinado en la presente tesis doctoral (**artículos VII y VIII**).

2.3 Trabajos realizados y aportaciones

La presente memoria incluye un compendio de los siguientes trabajos publicados, referidos en números romanos en el texto:

I. Gayán P, Cabello A, García-Labiano F, Abad A, de Diego LF, Adánez J. *Performance of a low Ni content oxygen carrier for fuel gas combustion in a continuous CLC unit using a CaO/Al₂O₃ system as support*. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2013**:14,209-19.

II. Cabello A, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Izquierdo MT, Adánez J. *Relevance of the catalytic activity on the performance of a NiO/CaAl₂O₄ oxygen carrier in a CLC process*. Applied Catalysis B: Environmental, **2014**:147,980-7.

III. Cabello A, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. *Effect of Operating Conditions and H₂S Presence on the Performance of CaMg_{0.1}Mn_{0.9}O_{3-δ} Perovskite Material in Chemical Looping Combustion (CLC)*. Energy and Fuels, **2014**:28,1262-74.

IV. Cabello A, Dueso C, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, de Diego LF, Adánez J. *Performance of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier with CH₄ and H₂S in a 500W_{th} CLC unit*. Fuel, **2014**:121,117-25.

V. de Diego LF, 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**:28,168-79.

VI. García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Abad A, Cabello A, Adánez J, Sprachmann G. *Energy exploitation of acid gas with high H₂S content by means of a chemical looping combustion system*. Applied Energy, **2014**:136,242-9.

VII. de Diego LF, Abad A, Cabello A, Gayán P, García-Labiano F, Adánez J. *Reduction and Oxidation Kinetics of a CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2014**:53,87-103.

VIII. Cabello A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. *Kinetic determination of a highly reactive impregnated Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier for use in gas-fueled Chemical Looping Combustion*. Chemical Engineering Journal, **2014**:258,265-80.

Mi contribución como autor en cada uno de los artículos de esta tesis doctoral ha sido:

Artículos I, II, III, IV, VI y VIII, responsable de la parte experimental, de los resultados y de la redacción del artículo.

Artículo V y VII, responsable de la parte experimental, del tratamiento de los resultados obtenidos experimentalmente y participe en el análisis de los resultados y la discusión de los mismos.

Además, he participado en los siguientes trabajos presentados a congresos:

1. Cabello A, Gayán P, García-Labiano F, Abad A, de Diego LF, Adánez J. *Developing a highly reactive and low nickel content oxygen carrier for gaseous fuels in CLC*. 2nd International Conference on Chemical Looping. Septiembre **2012**. Darmstadt, Alemania. Contribución oral.
2. Cabello A, Gayán P, Pans MA, Dueso C, García-Labiano F, Abad A, de Diego LF, Adánez J. *Evaluation of a highly reactive and sulfur resistant synthetic Fe-based oxygen carrier for CLC using gaseous fuels*. International Conference on Greenhouse Gas Technologies 11, GHGT-11. Noviembre **2012**. Kyoto, Japón. Póster.
3. Cabello A, Gayán P, Abad A. *Evaluación de un transportador de oxígeno basado en Fe para la combustión de CH_4 en presencia de H_2S mediante el proceso de Chemical Looping*. XII Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC). Octubre **2013**. Madrid, España. Póster.
4. Cabello A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Abad A, Adánez J, Sprachmann G. *Acid and sour gas combustion in a 500 W_{th} CLC unit*. 3rd International Conference on Chemical Looping. Septiembre **2014**. Gotemburgo, Suecia. Contribución oral.

Capítulo 3. Experimental

3. Experimental

3.1 Preparación de transportadores sólidos de oxígeno

En esta tesis doctoral se ha trabajado con cuatro transportadores de oxígeno diferentes basados en níquel, manganeso, cobre y hierro, respectivamente. Estos materiales habían sido desarrollados previamente al inicio de este trabajo. Su uso en la presente tesis doctoral se basa en profundizar en el análisis de cuatro de los materiales más prometedores preparados hasta la fecha para el proceso CLC con combustibles gaseosos. Los cuatro materiales son de carácter sintético y han sido preparados a escala de laboratorio. En este apartado se describirá brevemente el proceso de preparación de los mismos.

3.1.1 Transportador de oxígeno basado en níquel

El transportador de oxígeno se preparó por el método de impregnación húmeda incipiente sobre un soporte poroso de CaAl_2O_4 elaborado por mezcla másica y posterior compactación por presión. Así, el soporte se obtuvo mezclando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Panreac, $d_p < 10\mu\text{m}$) con carbonato de calcio (CaCO_3) (Panreac, $d_p < 10\mu\text{m}$). Además se añadió grafito (10 % en peso) como elemento lubricante y generador de porosidad. La mezcla se compactó por presión en una prensa hidráulica. Los *pellets* se calcinaron a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 horas. A continuación, se molieron y tamizaron para obtener partículas de CaAl_2O_4 con un tamaño de partícula entre 100 y $300\ \mu\text{m}$. La densidad de estas partículas fue de $1400\ \text{kg/m}^3$ y la porosidad del 40.5 %.

En una etapa posterior, las partículas de CaAl_2O_4 se impregnaron con una disolución saturada ($20\text{ }^\circ\text{C}$, 4.2M) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (> 99.5% Panreac) correspondiente al volumen total de poros de las partículas de soporte. La disolución acuosa se añadió lentamente sobre las partículas de soporte con agitación mecánica a temperatura ambiente. Se llevaron a cabo dos etapas de impregnación sucesivas para obtener la cantidad de NiO deseada en las partículas (11.8 % en peso). El material resultante de la primera impregnación se calcinó a $550\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de aire durante 30 minutos con el objetivo de descomponer el nitrato en óxido metálico. Finalmente, después de la segunda impregnación, el transportador de oxígeno se calcinó de nuevo a $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Al transportador de oxígeno resultante se le designó como Ni11CaAl.

En la Figura 3.1 se muestra el aspecto físico de las partículas de este material y el detalle de la sección transversal de una partícula. El transportador de oxígeno Ni₁₁CaAl se preparó en cantidad suficiente (3 kg) para poder ser evaluado en la planta piloto en continuo de 500 W_t.

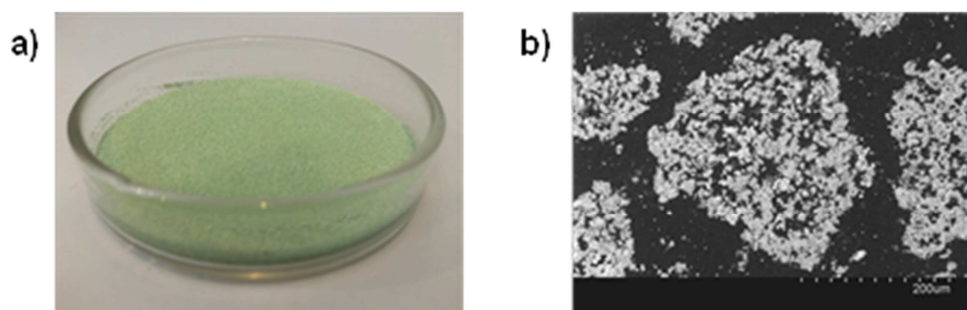


Figura 3.1. Transportador de oxígeno Ni₁₁CaAl. (a) Aspecto físico de las partículas y (b) detalle de la sección transversal de una partícula por microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.1.2 Transportador de oxígeno basado en manganeso

El transportador de oxígeno basado en manganeso es una pervoskita de estructura CaMnO_{3-δ} modificada con la adición de MgO. La fórmula química del material es CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}. Este material se preparó a partir de una mezcla de un 46.8 % de Mn₃O₄, un 50.5 % de Ca(OH)₂ y un 2.7 % de MgO.

Las partículas del transportador de oxígeno fueron preparadas por VITO (Flemish Institute for Technological Research, Bélgica) mediante el método de *spray drying* seguido de un proceso de calcinación a 1300 °C durante 4 horas. El tamaño de las mismas se situó entre 100 y 220 μm. En la Figura 3.2 se muestra el aspecto físico de las partículas de este material y el detalle de la sección transversal de una partícula.

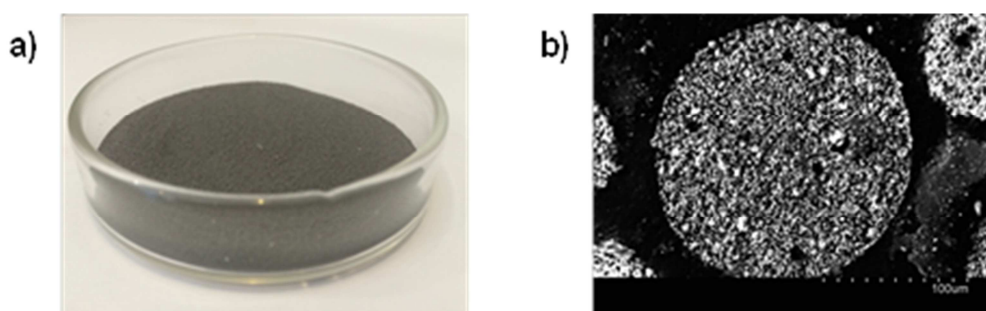


Figura 3.2. Transportador de oxígeno CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}. (a) Aspecto físico de las partículas y (b) detalle de la sección transversal de una partícula por microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.1.3 Transportador de oxígeno basado en cobre

El transportador de oxígeno basado en cobre se preparó por el método de impregnación húmeda incipiente. En este caso, se adicionó un volumen de solución saturada de nitrato de cobre 5.4 M correspondiente al volumen total de poros de las partículas de soporte. Como soporte se emplearon partículas comerciales de γ - Al_2O_3 (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH) de +300-500 μm con una densidad de 1300 kg/m^3 y porosidad del 55.4 %. La solución acuosa se añadió poco a poco a las partículas de soporte con agitación a temperatura ambiente. A continuación, las partículas de transportador se calcinaron en atmósfera de aire en una mufla a 550 °C durante 30 minutos para descomponer el nitrato de cobre impregnado en óxido de cobre. Por último, el transportador de oxígeno se estabilizó en atmósfera de aire durante 1 hora a 850 °C en una mufla. El contenido de CuO fue del 14.2 % después de una impregnación. Este material fue denominado como Cu14 γ Al. En la Figura 3.3 se muestra el aspecto físico de las partículas de este material y el detalle de la sección transversal de una partícula.

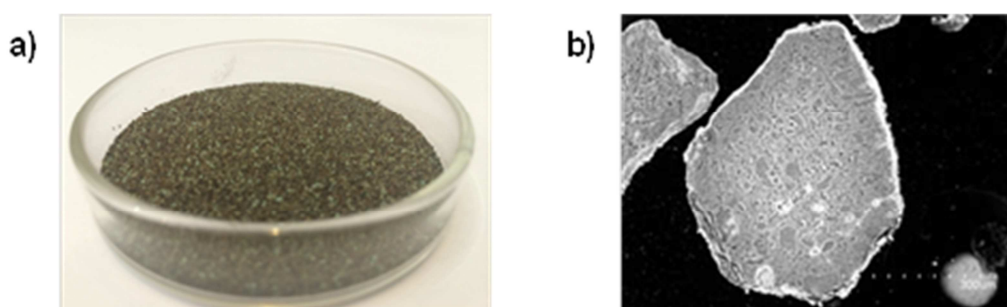


Figura 3.3. Transportador de oxígeno Cu14 γ Al. (a) Aspecto físico de las partículas y (b) detalle de la sección transversal de una partícula por microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.1.4 Transportador de oxígeno basado en hierro

El transportador de oxígeno se preparó por impregnación húmeda incipiente sobre Al_2O_3 . El material seleccionado como soporte fueron partículas de γ - Al_2O_3 comercial (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH) de tamaño 200-400 μm , densidad de 1300 kg/m^3 y porosidad del 55.4 %. Las partículas de transportador se prepararon impregnando el soporte con una disolución saturada 3.8 M de nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) calentada a 60-80 °C. El volumen de disolución añadido se corresponde con el volumen total de poros en las partículas de soporte (0.4 mL de disolución por gramo de soporte). La disolución fue añadida lentamente sobre las

partículas de Al_2O_3 , las cuales se encontraban en agitación en un mezclador planetario a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, las partículas de transportador se calcinaron en una mufla a $550\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire durante 30 minutos para descomponer el nitrato a óxido. Finalmente, después de una segunda impregnación, el transportador de oxígeno se calcinó en una mufla durante 1 hora a $950\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire. En la Figura 3.4 se muestra el aspecto físico de las partículas de este material y el detalle de la sección transversal de una partícula. El contenido de óxido de hierro (Fe_2O_3) en las partículas de transportador fue del 20.4 % en peso. Dicho material fue designado como $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$.

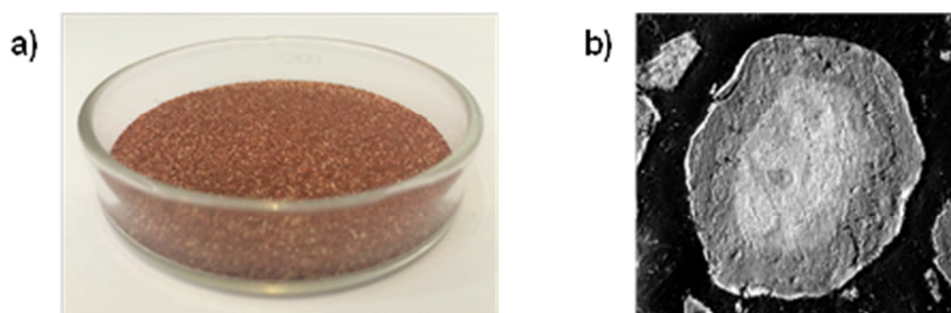


Figura 3.4. Transportador de oxígeno $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$. (a) Aspecto físico de las partículas y (b) detalle de la sección transversal de una partícula por microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.2 Caracterización de transportadores sólidos de oxígeno

Tanto muestras frescas de los transportadores de oxígeno empleados en esta tesis doctoral, es decir, aquellas que no fueron sometidas a reacción, como usadas, aquellas que tuvieron algún tiempo de reacción, se caracterizaron física y químicamente mediante el empleo de diferentes técnicas con el fin de conocer los posibles cambios que pudieran experimentar las partículas en cada una de las pruebas realizadas. A continuación se comentan brevemente las técnicas de caracterización empleadas para tal fin.

La fuerza necesaria para fracturar una partícula se midió utilizando un dinamómetro Shimpo FGN-5X. El valor de resistencia a la rotura se tomó a partir de la media de, al menos, 20 medidas. La resistencia a la rotura es un indicador preliminar para determinar la resistencia a la atrición de un material. A priori, cuanto mayor sea el valor de resistencia a la rotura, mayor será la tensión y el esfuerzo que podrá soportar el sólido al estar en continuo movimiento dentro de los dos lechos fluidizados interconectados y, por lo tanto, menor será su atrición. En este sentido, aunque la relación entre la

resistencia a la rotura y el tiempo de vida de la partícula no está bien establecida para un proceso CLC, se cree que valores inferiores a 1 N pueden ser demasiado bajos para que las partículas de transportador circulen durante largos periodos de tiempo en óptimas condiciones.¹²⁷

La resistencia a la atrición se determinó con un equipo ATT-100M (ver Figura 3.5) configurado según la Norma ASTM-D-5757-95.¹²⁸ Para realizar un ensayo de atrición conforme a dicha norma se toman 50 gramos de material, los cuales se someten a un flujo continuo de aire de 10 L/min. La pérdida de peso en forma de finos es registrada después de 1 y 5 horas de operación, respectivamente. El porcentaje de finos después de 5 horas se define como el índice de atrición (AJI, en inglés). Según esta norma ASTM, se consideran finos aquellas partículas con un tamaño inferior a 20 μm .

La distribución de tamaño de partículas (PSD, en inglés) se determinó con un equipo LS 13 320 de Beckman Coulter.

La porosidad y la distribución de tamaño de poros se analizaron mediante porosimetría de mercurio en un equipo Quantachrome PoreMaster 33, mientras que el área superficial de las partículas se estimó mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando un equipo Micromeritics ASAP 2020 de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 3.5. Equipo ATT-100M para medir la resistencia a la atrición de los transportadores de oxígeno.

La densidad específica de los materiales se calculó mediante la técnica de picnometría de helio midiendo la cantidad de helio desplazada por la muestra. El equipo comercial

utilizado fue un picnómetro AccuPyc II 1340 de Micromeritics.

Por otro lado, el grado de reducibilidad de los transportadores de oxígeno fue determinado mediante experimentos de reducción a temperatura programada (TPR, en inglés) en un equipo AUTOCHEM II de Micromeritics. Inicialmente, se hace pasar una corriente de argón (Ar) por la muestra a analizar durante 1 hora. Después de este pretratamiento, las muestras son calentadas a una velocidad de 7 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1000 °C a la vez que interaccionan con un caudal de 20 mL/min de una mezcla 10 % H₂/90 % Ar.

La identificación de las especies químicas cristalinas presentes en las partículas de los diferentes materiales estudiados se llevó a cabo mediante la técnica de difracción por rayos X (XRD, en inglés) con un difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2.

Para comprobar la presencia de azufre en las partículas de los transportadores de oxígeno se utilizó un analizador Thermo Flash 1112. Además, el contenido total de óxido metálico presente en las partículas de los transportadores se determinó mediante espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma por acoplamiento inductivo, ICP-AES, en inglés. El equipo comercial utilizado para tal fin fue un espectrómetro Jobin Yvon 2000.

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, en inglés) se determinó la microestructura de las partículas y se llevaron a cabo microanálisis elementales sobre las mismas. Para ello, se empleó un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa al que se le acopla un detector de Si/Li para captar la energía dispersiva de rayos X (EDX, en inglés).

Finalmente, la superficie de las partículas de los transportadores de oxígeno también fue caracterizada mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, en inglés) con un sistema ESCA+ OMICROM equipado con una fuente de rayos X con ánodo doble (Al/Mg) y analizador hemisférico con detector multiplicador de electrones de 7 canales.

En la Tabla 3.1 se muestran las principales propiedades físico-químicas correspondientes a partículas frescas de todos los transportadores de oxígeno empleados en esta tesis doctoral.

Tabla 3.1. Propiedades físico-químicas de los transportadores de oxígeno frescos.

	Ni11CaAl	CaMn _{0.9} Mg _{0.1} O _{3-δ}	Fe ₂₀ γAl	Cu14γAl
Contenido en óxido metálico (% en peso)	11.8	---	20.4	14.2
Capacidad de transporte de oxígeno, R_{OC} (%) ^a	2.5	10	2.0	2.9
Tamaño de partícula (μm)	100-300	100-220	200-400	300-500
Densidad del sólido (kg/m ³)	2400	4300	3900	3700
Porosidad (%)	40.4	31.7	50.5	50.0
Superficie específica BET (m ² /g)	2.1	0.2	39.1	91.3
Resistencia a la rotura (N)	1.2	1.1	1.5	2.9
Índice de atrición (%)	---	14.1	4.7	3.5
Compuestos cristalinos, XRD	NiO CaAl ₂ O ₄ CaAl ₄ O ₇	CaMnO ₃	Fe ₂ O ₃ α-Al ₂ O ₃	CuO, CuAl ₂ O ₄ γ-Al ₂ O ₃

^a R_{OC} calculado en base al contenido teórico determinado por ICP-AES.

3.3 Reactividad por termogravimetría

Para reducir el inventario de transportador sólido de oxígeno existente en un sistema CLC, así como el tamaño de los reactores de reducción y oxidación, se necesita un material con una elevada reactividad tanto en la etapa de reducción como en la etapa de oxidación.

Los ensayos de reactividad de las partículas frescas y usadas de los distintos transportadores de oxígeno se llevaron a cabo mediante análisis termo-gravimétrico (TGA, en inglés), el cual se fundamenta en la medición de la variación de la masa de muestra con el tiempo o la temperatura. El cambio de masa experimentado se debe a procesos de reducción y oxidación de los óxidos metálicos que constituyen la fase activa de dichos transportadores con los diferentes gases de reacción considerados. Los experimentos en TGA permiten analizar la reactividad de los transportadores de oxígeno bajo diferentes condiciones de concentración de gas reactivo y temperatura.

3.3.1 Descripción del equipo

El equipo experimental utilizado para el análisis de la reactividad de los transportadores de oxígeno consiste principalmente de un sistema de alimentación de gases, una termobalanza CI Electronics y un sistema de recogida de datos. La termobalanza consta fundamentalmente de una microbalanza situada en la parte superior o cabeza, un reactor

de cuarzo, un horno eléctrico donde está situado el reactor y un sistema de medición y control de la temperatura en el interior del horno. En la Figura 3.6 se muestra un esquema y una fotografía de la instalación.

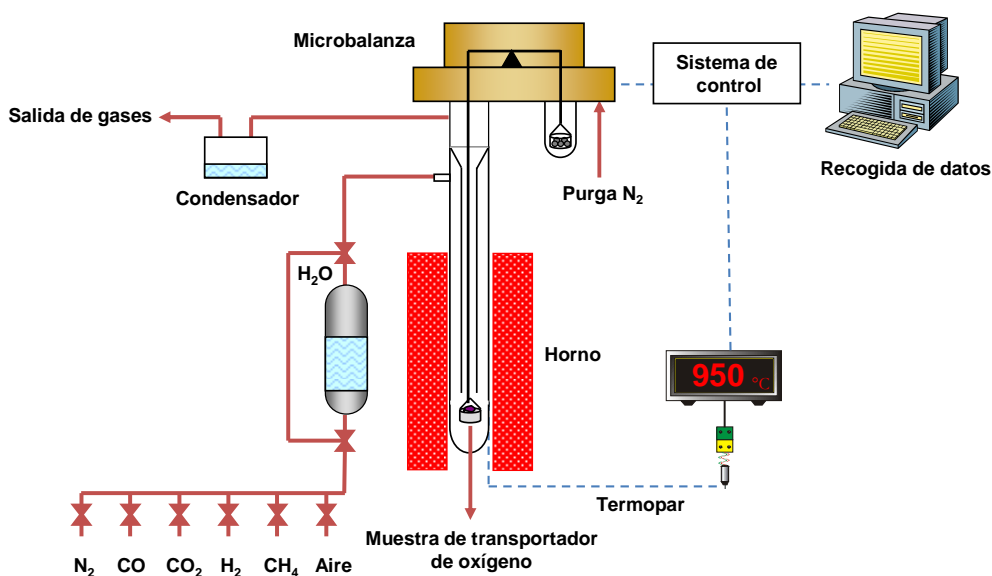


Figura 3.6. Esquema y fotografía de la instalación de TGA.

El reactor consiste en dos tubos concéntricos de cuarzo (24 mm d.i. y 10 mm d.i.) emplazados en el interior de un horno que puede trabajar a temperaturas de hasta 1200 °C. La muestra de transportador de oxígeno se cuelga en una cestilla de hilo de platino (14 mm de diámetro y 8 mm de altura) para reducir la resistencia a la transferencia de masa alrededor de la muestra. La masa de muestra empleada en cada uno de los experimentos fue de 50 mg aproximadamente. Esta masa es lo

suficientemente grande para que la termobalanza sea 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.¹⁰⁵ Los datos de temperatura y masa de muestra se miden continuamente y se registran en un ordenador.

El caudal de gases reactivos ($25 \text{ L}_N/\text{h}$) se controla mediante una serie de controladores de flujo másico y es alimentado por la parte superior del reactor. Dicho caudal es el necesario para minimizar la resistencia del gas a la difusión en la capa límite alrededor de las partículas. En algunos casos, se utiliza vapor de agua para evitar la deposición de carbonilla durante los experimentos mediante su gasificación (ver reacción 3.1). Para alimentar dicho vapor al sistema, los gases de reducción atraviesan un borboteador con agua destilada que se calienta mediante una resistencia hasta la temperatura deseada. De este modo, los gases se saturan con la cantidad de agua correspondiente a la presión de vapor a la temperatura fijada. Todas las líneas desde el borboteador hasta la termobalanza se encuentran calorifugadas para evitar la condensación del agua. En otros casos, cuando se trabaja con CO como gas reactivo, se requiere la adición de CO_2 para evitar la formación de carbonilla por la reacción de Boudouard (reacción 3.2).



El flujo de gases desciende por la sección anular entre los dos tubos concéntricos hasta llegar a la cestilla de muestra. Durante este recorrido el gas se calienta hasta alcanzar la temperatura de reacción. Una vez que el gas llega a la cestilla que contiene el transportador de oxígeno, reacciona con él y abandona la zona de reacción por el interior del tubo de diámetro más pequeño. Por la cabeza de la termobalanza se introduce un flujo constante de N_2 ($9 \text{ L}_N/\text{h}$) para evitar que el mecanismo interno de la microbalanza quede expuesto a los gases de reacción y prevenir la corrosión de las partes eléctricas. Dicho flujo de gas proveniente de la cabeza de la termobalanza se mezcla con el gas reactivo que abandona la zona de reacción.

Los ensayos de reactividad se llevaron a cabo tanto a temperatura constante como con variación de temperatura programada. En el primer caso, las muestras de transportador de oxígeno fueron calentadas inicialmente en atmósfera de aire hasta la temperatura de

trabajo. Una vez estabilizada la masa de muestra a dicha temperatura, se realizaban ciclos redox alternando la oxidación con aire y la reducción con CH₄, H₂ y CO. El número de ciclos de reducción y oxidación llevados a cabo sobre cada muestra dependió del material empleado y de la finalidad del análisis realizado (medida de la reactividad de muestras frescas y usadas en la planta CLC en continuo, estudio cinético, etc.). Entre cada periodo de reducción y oxidación se purgó el reactor con N₂ durante un par de minutos para evitar el contacto entre los gases reactivos.

En los ensayos con variación de temperatura programada, las muestras de transportador de oxígeno se calentaron hasta una temperatura inicial de 200 °C en atmósfera de aire. Una vez alcanzada dicha temperatura, se introducía la corriente de gases de reacción (25 L_N/h) con la composición deseada y se aumentaba la temperatura del reactor hasta 1000 °C a una velocidad de calentamiento fija de 20 °C/min. La variación de masa de la muestra se registraba en función de la temperatura. A partir de los ensayos con variación de temperatura programada se pudieron determinar y cuantificar las especies reducibles de cada uno de los transportadores de oxígeno estudiados.

En la Tabla 3.2 se presenta un resumen de los experimentos de termo-gravimetría realizados en esta tesis doctoral en el que se incluye las concentraciones de los gases de reacción y las temperaturas empleadas en dichos experimentos.

Tabla 3.2. Resumen de los experimentos de termo-gravimetría realizados en esta tesis doctoral.

Transportador /Artículos	Experimento	Nº ciclos redox	Reducción						T (°C)	Oxidación	
			Concentración de gases (% vol.)							O ₂	T (°C)
			H ₂	CO	CH ₄	H ₂ O	CO ₂	N ₂ ^a			
Ni / II	Tª constante	3	15	15	15	20	20	950	21	950	
Mn / III,VII	Tª constante	3-10	5-60	5-60	5-60	20	20	100	5-21	700-1000	
Mn / III,VII	Tª programada	---	15		15	20		100	Rampa (20°C/min)		
Fe / IV,V,VI,VIII	Tª constante	1-3	5-30	5-60	5-30	0-48	0-50	700-1050	5-21	800-1000	
Cu / V	Tª constante	3			15			800	21	800	

^a N₂ ajusta el balance como gas inerte salvo en algunos experimentos realizados con el transportador de oxígeno basado en manganeso en los que únicamente se utiliza este gas durante la reacción de *oxygen uncoupling*.

3.3.2 Tratamiento de los datos

Con los datos registrados de variación de masa de sólido en función del tiempo o de la temperatura de reacción se puede calcular la conversión de los transportadores de

oxígeno a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Para el proceso de reducción: } X_r = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad (\text{E 3.1})$$

$$\text{Para el proceso de oxidación: } X_o = 1 - \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad (\text{E 3.2})$$

donde m , m_{ox} y m_{red} son las masas del transportador de oxígeno en cualquier instante, en su forma oxidada y en su forma reducida, respectivamente. Reemplazando R_{OC} (ecuaciones 1.1 y 1.2) en las ecuaciones 3.1 y 3.2, se obtiene la conversión del transportador de oxígeno en función de su capacidad de transporte. Tal y como se comentó en el apartado 1.4.2, la capacidad de transporte de oxígeno de un transportador depende del óxido metálico, de las reacciones redox y de la fracción másica activa del material consideradas.

$$X_r = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} \cdot R_{OC}} \quad (\text{E 3.3})$$

$$X_o = 1 - \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} \cdot R_{OC}} \quad (\text{E 3.4})$$

3.4 Experimentos en lecho fluidizado discontinuo

En los experimentos multi-ciclo en un reactor de lecho fluidizado discontinuo se pretende simular las condiciones a las cuales estarán sometidos los transportadores de oxígeno en un proceso CLC en continuo. A partir de este tipo de experimentos se puede conocer la distribución de los productos gaseosos y el comportamiento de dichos transportadores en cuanto a la tendencia de deposición de carbonilla, aglomeración y atrición durante un elevado número de ciclos reducción-oxidación.

3.4.1 Descripción de la instalación

En la Figura 3.7 se muestra una imagen y un esquema de la instalación de lecho fluidizado discontinuo empleada para estudiar el comportamiento de transportadores de oxígeno. Dicha instalación consiste en un sistema de alimentación de gases, un reactor de lecho fluidizado, un sistema doble de filtros en caliente para recoger los sólidos elutriados del lecho y un sistema de análisis de gases.

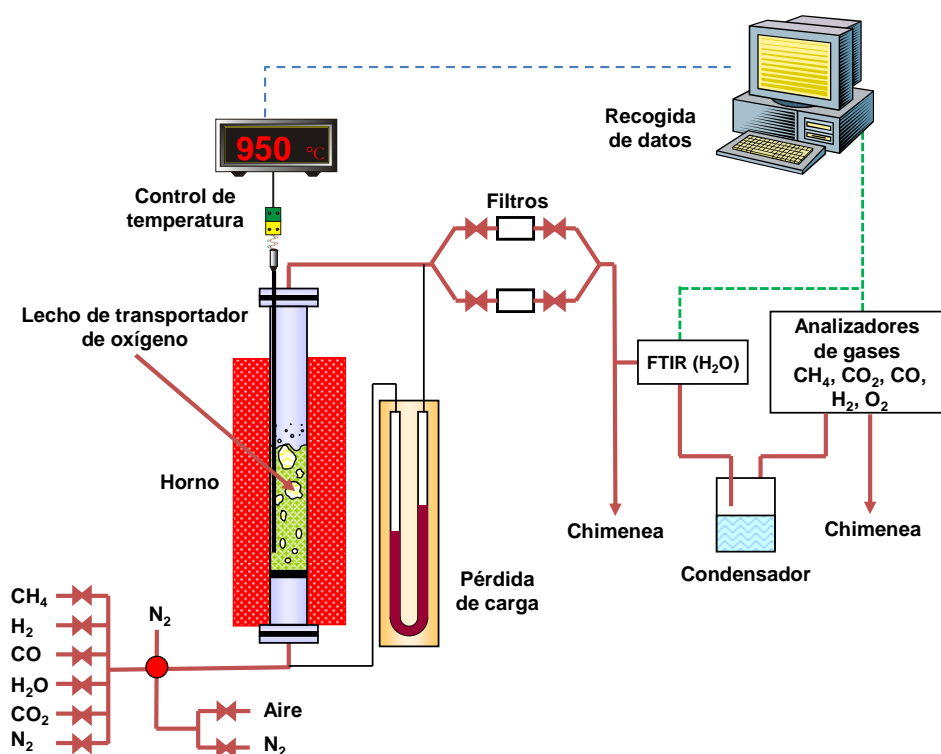


Figura 3.7. Esquema y fotografía de la instalación de lecho fluidizado discontinuo.

El sistema de alimentación de gases y vapor está formado por diferentes medidores-controladores de flujo másico conectados a una válvula automática de tres vías. Esta válvula actúa de tal manera que entre los periodos de reducción y oxidación se pasa un flujo de N_2 (inerte) para evitar el contacto entre el gas reductor y el gas oxidante. El vapor se alimenta a partir de un depósito presurizado de agua, la cual se evapora a la entrada del reactor.

El reactor de lecho fluidizado, construido en Kanthal, tiene 0.054 m de diámetro interno y 0.5 m de altura con una zona de precalentamiento de 0.3 m justo debajo del distribuidor, el cual consiste en una placa perforada. A la salida del lecho fluidizado se sitúan dos filtros en caliente que permiten recuperar los sólidos elutriados durante los sucesivos ciclos de reducción/oxidación y así evaluar la atrición del material estudiado a diferentes tiempos o número de ciclos. El reactor dispone además de dos tomas de presión para medir la pérdida de carga en el lecho. En el caso de que se produzcan problemas de aglomeración, éstos pueden detectarse por una disminución de la pérdida de carga en el lecho durante la operación.

La composición del gas a la salida del reactor de lecho fluidizado se mide en continuo con diferentes analizadores de gases. Las concentraciones de CO, CO₂ y CH₄ se miden con un analizador infrarrojo no dispersivo (NDIR) Siemens Ultramat 23, la concentración de H₂O con un analizador FTIR (Gaset CX4000), la concentración de H₂ con un analizador de conductividad térmica (Maihak S710 THERMOR) y la concentración de O₂ con un analizador paramagnético (Siemens OXYMAT 5E).

Los experimentos se realizaron con una muestra de 250 gramos del transportador de oxígeno Ni₁₁CaAl (**artículo II**) a dos temperaturas diferentes, 830 y 900 °C, 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 los ciclos de reducción fue 15 % CH₄ y el resto N₂. Por otro lado, la composición en volumen del gas de alimentación durante los ciclos de oxidación fue 10 % O₂ y el resto N₂. No se usó aire para evitar un aumento considerable de la temperatura en el reactor. Entre cada ciclo de oxidación-reducción se purgaba el reactor con N₂ durante 2 minutos para evitar mezclas combustible-oxígeno. La duración del periodo de reducción se varió entre 90 y 270 segundos, mientras que periodos de oxidación entre 600 y 1200 segundos fueron necesarios para re-oxidar completamente las partículas de transportador. En total, el material Ni₁₁CaAl se sometió a 35 ciclos de reducción/oxidación.

3.4.2 Tratamiento de los datos

El registro continuo de las concentraciones de los gases a la salida del reactor permite el cálculo de la conversión del sólido en función del tiempo con las siguientes ecuaciones:

Reducción:

$$X_r = \int_{t_0}^{t_r} \left(\frac{F_s}{n_o} (2y_{CO_2,s} + y_{CO,s} + y_{H_2O,s}) - \frac{F_e}{n_o} (2y_{CO_2,e} + y_{CO,e} - y_{H_2O,e}) \right) dt \quad (E 3.5)$$

$$F_s = F_e \left(\frac{y_{N_2,e}}{y_{N_2,s}} \right) = F_e \left(\frac{y_{N_2,e}}{(1 - y_{CH_4,s} - y_{CO_2,s} - y_{CO,s} - y_{H_2,s} - y_{H_2O,s})} \right) \quad (E 3.6)$$

Oxidación:

$$X_o = \int_{t_0}^{t_o} \frac{2F_s}{n_o} \left(\frac{F_e}{F_s} y_{O_2,e} - y_{O_2,s} - \frac{1}{2} y_{CO,s} - y_{CO_2,s} \right) dt \quad (E 3.7)$$

$$F_s = \frac{F_e (1 - y_{O_2,e})}{(1 - y_{CO_2,s} - y_{CO,s} - y_{O_2,s})} \quad (E 3.8)$$

donde X es la conversión del transportador de oxígeno, F_e es el flujo molar de gas a la entrada al reactor, F_s es el flujo molar de gas a la salida del reactor, $y_{i,e}$ es la fracción molar del gas i a la entrada del reactor; $y_{i,s}$ es la fracción molar del gas i a la salida del reactor; n_o son los moles de oxígeno que puede aportar el transportador de oxígeno totalmente oxidado y t es el tiempo de reacción.

Para determinar la conversión del sólido durante los procesos de reducción y oxidación, en primer lugar se calculan los correspondientes caudales de salida mediante las ecuaciones 3.6 y 3.8 teniendo en cuenta los caudales de entrada de gas al reactor y las composiciones del gas a la salida. A continuación, con los caudales y las composiciones del gas a la salida, se obtienen las conversiones de reducción y oxidación del transportador mediante las ecuaciones 3.5 y 3.7, respectivamente.

Los dos últimos términos de la ecuación 3.7 tienen en cuenta la posible formación de CO y CO₂ durante el periodo de oxidación debido a la oxidación de la carbonilla formada (reacciones 3.3 y 3.4) durante el periodo de reducción (reacciones 1.4-1.6).



Puesto que los experimentos se realizaron en un lecho fluidizado discontinuo, la concentración de los gases varía con el tiempo de reacción. Para eliminar la modificación de la concentración de los gases originada por la dispersión de gases en la línea de análisis y en los propios analizadores, y así obtener la concentración real de los gases a la salida del reactor, los perfiles de concentración de gas obtenidos se corrigieron mediante un método de deconvolución considerando el modelo de dispersión descrito por Levenspiel.¹²⁹

3.5 Planta piloto de CLC de 500 W_t

Los experimentos en continuo en una planta piloto permiten evaluar el comportamiento de los transportadores de oxígeno en unas condiciones similares a las existentes en una planta industrial CLC. La planta piloto es lo suficientemente flexible para poder evaluar el efecto de diferentes condiciones de operación como temperatura, velocidad de circulación de sólidos, caudal de gases de entrada, etc., sobre las eficacias de combustión obtenidas.

3.5.1 Descripción general de la planta

La Figura 3.8 muestra dos imágenes y un esquema de la planta piloto CLC utilizada para analizar el comportamiento de los transportadores de oxígeno en condiciones de operación en continuo. Dicha planta fue diseñada y construida en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Esta instalación está compuesta por dos reactores de lecho fluidizado interconectados, un *riser* para el transporte de sólidos, una válvula de sólidos para controlar la cantidad de transportador de oxígeno alimentada al reactor, un reactor de cierre y un ciclón. Su diseño permite el control y la medida del caudal de circulación de sólidos entre los dos reactores. Gracias al tamaño compacto de esta planta piloto, esta instalación puede emplearse para probar diferentes transportadores de oxígeno que presenten características prometedoras utilizando cantidades de sólidos muy inferiores a las que serían necesarias en instalaciones de mayor tamaño.

El reactor de reducción (1) consiste en un lecho fluidizado burbujeante (0.05 m d.i.) con una altura de lecho de 0.1 m. En este reactor, el gas combustible reacciona con el transportador de oxígeno para formar CO₂ y H₂O. Las partículas de transportador de oxígeno reducidas pasan al reactor de oxidación (3) a través de un reactor de cierre en forma de U (2), el cual evita la mezcla de gases entre el aire y el combustible.

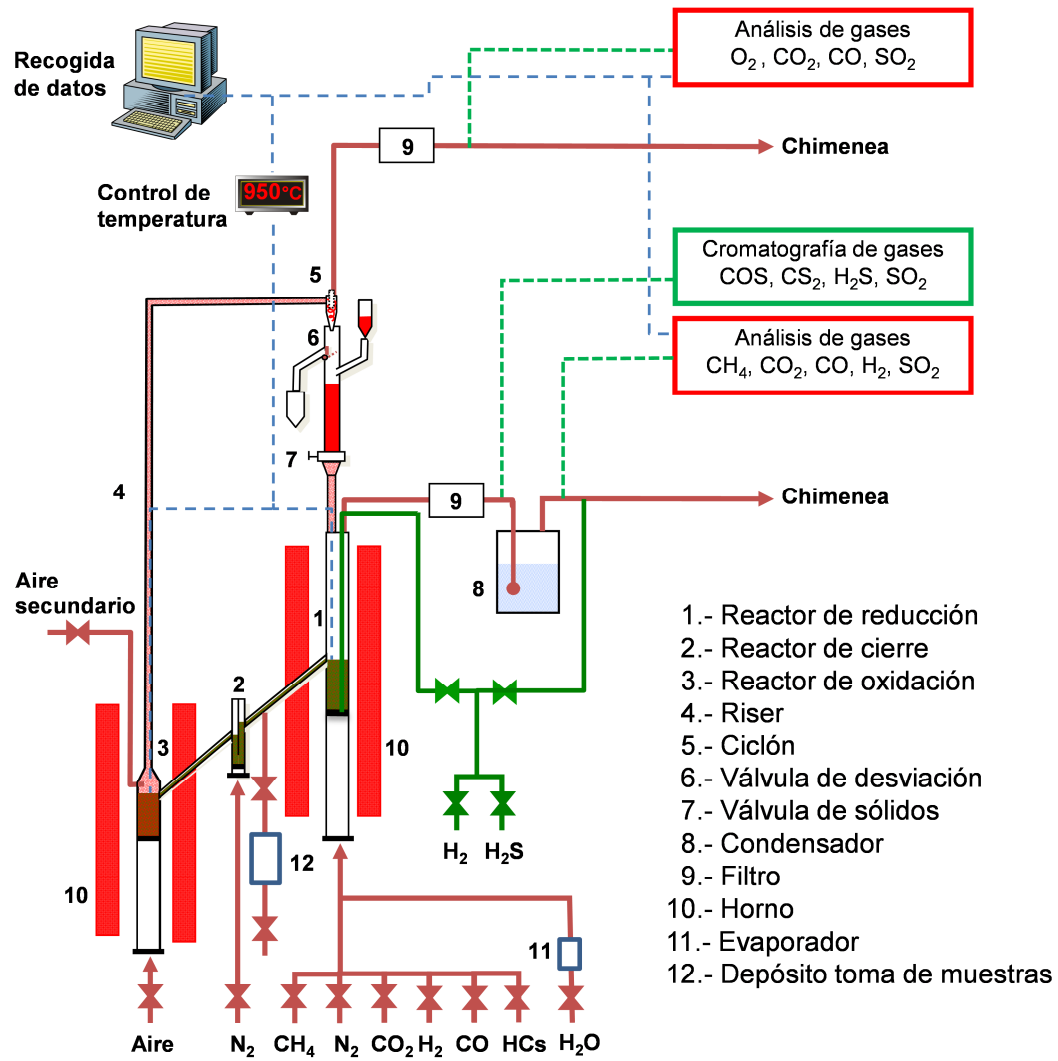


Figura 3.8. Esquema y fotografías de la planta CLC en continuo de 500 W_r.

El proceso de oxidación del transportador tiene lugar en el reactor de oxidación, un lecho fluidizado burbujeante (0.05 m d.i.) con una altura de lecho de 0.1 m, permitiendo tiempos de residencia lo suficientemente grandes, superiores a 2 minutos, como para que se produzca la oxidación completa del transportador reducido. Este hecho se podía comprobar experimentalmente de manera continuada extrayendo muestras de transportador de oxígeno de la planta CLC. Además, en el reactor de oxidación se introduce una corriente de aire secundario en la parte superior del lecho para favorecer el arrastre de las partículas en el *riser* (4), el cual tiene un diámetro interno de 0.02 m y una altura de 1 m. El N₂ y el O₂ sin reaccionar abandonan el reactor de oxidación pasando a través de un ciclón de alta eficacia (5) y de un filtro (9) antes de llegar a la chimenea. Las partículas de transportador recuperadas por el ciclón son enviadas a un depósito situado sobre el reactor de reducción el cual actúa como un segundo reactor de cierre para evitar la mezcla entre los gases procedentes de ambos reactores. Las partículas regeneradas regresan al reactor de reducción por gravedad a través de una válvula de sólidos (7), la cual controla el caudal introducido. Una válvula de desviación de sólidos (6) localizada por debajo del ciclón permite la medida del caudal de sólidos en cualquier momento de operación.

Se pueden extraer muestras de partículas durante la operación de la planta en continuo en dos puntos diferentes y así poder caracterizar sus propiedades dependiendo de las condiciones experimentales utilizadas. Por un lado, se recogieron partículas completamente oxidadas del reactor de oxidación durante las medidas de circulación de sólidos llevadas a cabo a la salida del ciclón. Por otro lado, se recogieron partículas parcialmente reducidas del reactor de reducción a través de un pequeño depósito (12) que está conectado a una tubería que une dicho reactor con el reactor de cierre. Las partículas de finos producidas por fenómenos de fragmentación o atrición en la planta son recuperadas por el ciclón y los filtros que se encuentran aguas abajo de los reactores de reducción y oxidación.

Esta planta piloto también dispone de varias herramientas de medida y control. En este sentido, los caudales de alimentación de gases a los reactores (aire, N₂, gases combustibles) se controlan mediante medidores-controladores de flujo másico. El vapor se alimenta por medio de un sistema que consiste en un depósito de agua presurizado, una bomba, un controlador de flujo másico que regula la cantidad a alimentar y un

evaporador. Además, la instalación dispone de medidores de presión diferencial que permiten conocer las pérdidas de carga a través de los lechos. A partir de dichas pérdidas de carga, se puede calcular la cantidad de sólidos presente en los distintos reactores tomando en consideración las dimensiones de los mismos. Finalmente, una serie de termopares situados en diferentes puntos de la planta permiten conocer la temperatura en todo momento. Las temperaturas de los reactores de reducción y oxidación se controlan de forma independiente en cada horno (10).

Una parte de la corriente de gases de salida de los reactores de reducción y oxidación es enviada a sus respectivos analizadores de gases para obtener datos en continuo relativos a su composición. Tras la condensación del agua (8), las concentraciones de CO₂, CO y CH₄ a la salida del reactor de reducción se miden por medio de un analizador de infrarrojos no dispersivo (Siemens/Ultramat 23). Por otro lado, la concentración de H₂ de dicha corriente de gas se mide con un analizador de conductividad térmica (Maihak S710). En cuanto a la corriente del gas de salida del reactor de oxidación, el CO y el CO₂ se miden con un analizador de infrarrojos no dispersivo (Siemens/Ultramat 22P) y el O₂ por medio de un analizador paramagnético (Siemens/Oxymat 5E). Todos los analizadores se encuentran conectados a un ordenador que registra las concentraciones de cada uno de los gases medidos en los equipos. A partir de las concentraciones de salida del reactor de reducción, y corrigiendo de forma apropiada los valores obtenidos debido a la dilución con el N₂ proveniente del reactor de cierre, se puede calcular la conversión del combustible.

3.5.2 Planta piloto CLC adaptada para operar con *sour gas* y *acid gas*

Para llevar a cabo los trabajos de investigación sobre el comportamiento de transportadores de oxígeno en la planta piloto CLC para la combustión de *sour gas* y *acid gas*, se realizaron importantes modificaciones en dicha instalación para poder utilizar una elevada concentración de H₂S, hasta un 20 % en volumen, en condiciones de máxima seguridad y óptima operación (**artículos V y VI**). En la Figura 3.9 se muestra una imagen y un esquema resultante de la planta piloto una vez realizadas las modificaciones pertinentes que se detallan a continuación.

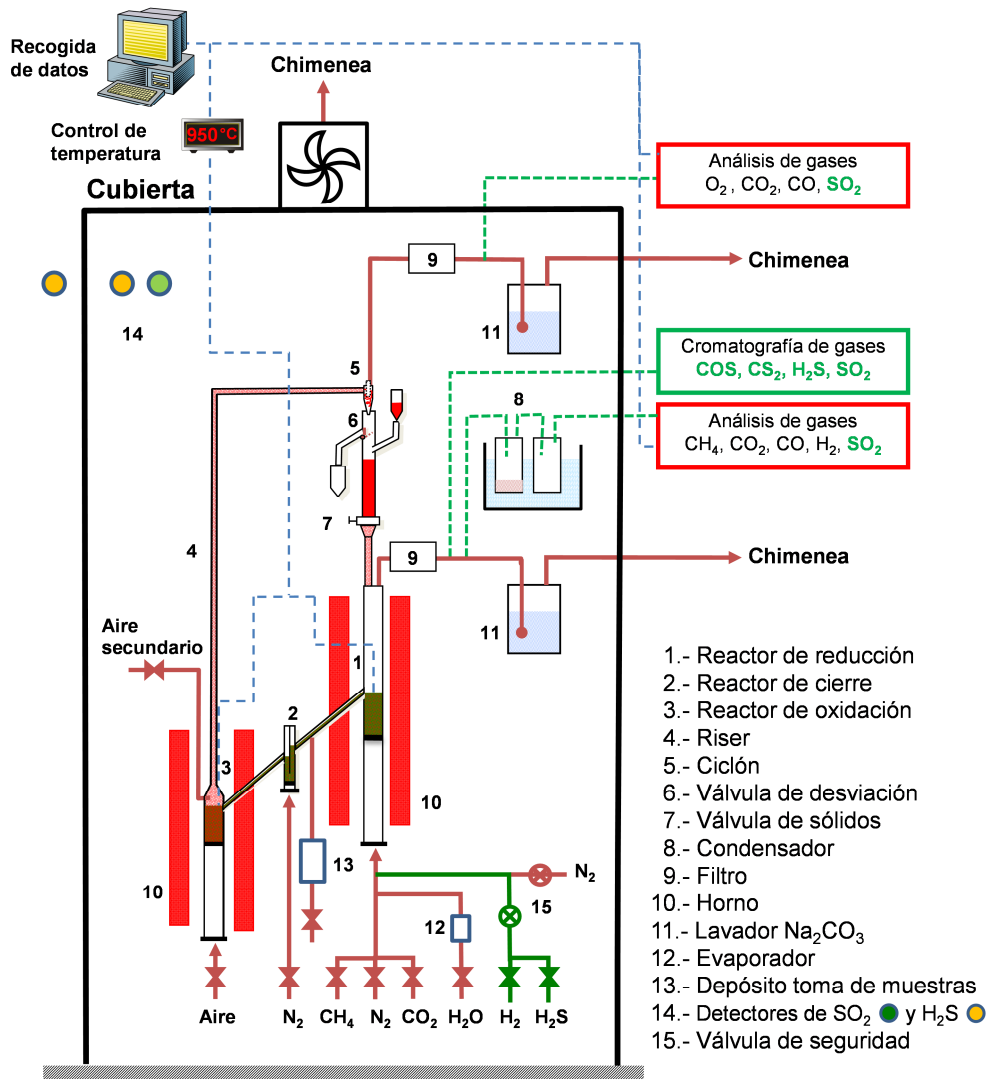


Figura 3.9. Esquema y fotografía de la planta CLC en continuo de 500 W_t adaptada para operar con *sour gas* y *acid gas*.

En términos de seguridad, la planta piloto fue aislada en el interior de un armario con un ventilador situado en la parte superior, el cual estaba en funcionamiento de manera continua durante los experimentos de combustión. Además, se incluyó una instalación específica para la detección de posibles fugas. Este sistema de seguridad está compuesto por tres detectores de gases, una unidad de control y dos electroválvulas. Se situaron dos detectores de gases (uno para H_2S y otro para SO_2) en el interior del armario que aísla la planta CLC y el tercer detector, de H_2S , se instaló en las proximidades de la planta por la parte exterior. Los tres detectores de gases estaban conectados a la unidad de control, la cual hacía saltar una alarma visible y sonora cuando la concentración de H_2S o SO_2 superaba el valor de 5 ppmv, y actuaba sobre las electroválvulas cortando el flujo de H_2S y purgando la línea de alimentación de gases con N_2 .

Con la finalidad de evitar problemas operacionales al trabajar con *sour gas* y *acid gas*, se realizaron las siguientes modificaciones. Los gases combustibles se alimentaron a la planta piloto CLC de dos maneras diferentes dependiendo de la concentración de H_2S . Cuando se estudió el efecto sobre los transportadores de oxígeno de la presencia de bajas concentraciones de azufre en el gas combustible (**artículos III y IV**), se incluyeron dos controladores de flujo másico específicos para H_2S e H_2 en la planta CLC. En este sentido, se alimentaron pequeñas cantidades de H_2 (hasta un 2 % en volumen) junto con el H_2S (hasta 3400 ppmv) para evitar la descomposición de este último en las tuberías de alimentación. La mezcla de H_2S y H_2 se introdujo directamente en el interior del reactor de reducción por medio de una sonda, mientras que el resto de los gases (CH_4 y N_2) se introducía por la placa distribuidora. Sin embargo, cuando la concentración de H_2S en el gas combustible era elevada, la mezcla H_2S/H_2 se alimentaba por la parte inferior del reactor de reducción, lo cual requirió el uso de una placa distribuidora especial fabricada en Kanthal APM. Además, para evitar problemas de corrosión debido a las elevadas concentraciones de H_2S , se añadió cierta cantidad de vapor (10-20 % H_2O vol.) en la corriente de alimentación en todos los experimentos. Por otro lado, se colocaron dos lavadores de gases con disoluciones saturadas de carbonato de sodio (Na_2CO_3) a la salida de los reactores de reducción y oxidación para evitar emisiones de azufre por la chimenea.

Para determinar las concentraciones de los compuestos de azufre en la corriente de salida de ambos reactores se emplearon diferentes equipos de medición. Por un lado, se

utilizaron dos analizadores de infrarrojo no dispersivo (Siemens Ultramat U22) para detectar SO_2 a la salida de los reactores de oxidación y reducción. Por otro lado, para medir la concentración de compuestos tales como H_2S , SO_2 o COS en la corriente de salida del reactor de reducción, se utilizó un cromatógrafo de gases (Varian 3400-CX GC) equipado con una columna PORAPAK-Q y con dos detectores. En este sentido, para medir bajas (hasta 0.5 % en volumen) y altas (hasta 20 % en volumen) concentraciones de SO_2 se utilizó un detector fotométrico de llama y otro de conductividad térmica (TCD, en inglés), respectivamente.

3.5.3 Experimentos realizados en la planta

En esta planta piloto CLC de 500 W_t se evaluó el comportamiento de cuatro transportadores de oxígeno con diferentes combustibles: CH_4 , CO , H_2 , gas de síntesis, C_2H_6 , C_3H_8 , $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$, *sour gas* y *acid gas*. Las principales condiciones de operación empleadas con cada material se resumen en la Tabla 3.3. Se empleó un inventario de sólidos entre 1000 y 1700 gramos de transportador de oxígeno dependiendo de la densidad del material en cuestión. El caudal de combustible alimentado al reactor de reducción varió entre 170 y 255 L_N/h , correspondiente a una velocidad de entre 0.1 y 0.15 m/s. Como agente de fluidización en el reactor de cierre se empleó N_2 con un caudal de 45 L_N/h , el cual produce una dilución de las corrientes de salida de los reactores. Esta dilución se consideró para realizar los cálculos del balance de materia, asumiendo que la distribución de gas era similar entre las dos ramas del reactor.⁶¹ En el reactor de oxidación se alimentó aire en dos zonas diferenciadas. Por la parte inferior del lecho se alimentó como aire primario un caudal de 720 L_N/h , y, como aire secundario, un caudal de 150 L_N/h por la parte superior. Las velocidades del gas en el reactor de oxidación y en el *riser* fueron de 0.46 m/s y 2.8 m/s, respectivamente.

En total se llevaron a cabo casi 350 horas de operación en continuo en caliente en la planta piloto CLC de 500 W_t , de las cuales 237 horas fueron en condiciones de combustión con diferentes gases combustibles.

Tabla 3.3. Condiciones de operación empleadas en los experimentos en continuo llevados a cabo en la planta CLC.

Transportador de oxígeno	Concentración de gases (% vol.) ^a								T _{RR} (°C)	T _{RO} (°C)	t _c ^b (h)	t _t ^c (h)
	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ O	H ₂ S				
Ni11CaAl	40-80	40-60		25-50	11-17	8-12	0-30		880-900	950	50	90
CaMn _{0.9} Mg _{0.1} O ₃₋₅				20-60				0.045-0.34	900	950	55	71
Fe20γAl/ <i>sour gas</i>		5	0-65	10-30			0-20	0.075-15	880-900	950	74	100
Fe20γAl/ <i>acid gas</i>		5	55-70				20	5-20	900	950	18	24
Cu14γAl		5		10-30			10	0.3-15	800	850	40	63
											237	348

^a N₂ ajusta el balance (salvo en los experimentos del material Fe20γAl con *acid gas*), ^b tiempo con adición de gas combustible, ^c tiempo total (incluye calentamiento).

3.5.4 Tratamiento de los datos

El comportamiento de los transportadores de oxígeno con los diferentes gases combustibles se evaluó por medio del estudio del efecto de la relación óxido metálico/combustible sobre la eficacia de combustión.

La relación óxido metálico/combustible, ϕ , viene definida por la ecuación 3.9, donde F_{MeO} es el flujo molar de óxido metálico, F_{Comb} es el flujo molar de combustible a la entrada del reactor de reducción y b es el coeficiente estequiométrico de los moles de MeO por cada mol de combustible. Un valor de $\phi = 1$ se corresponde con la cantidad estequiométrica de óxido metálico necesaria para obtener una conversión completa del combustible a CO₂ y H₂O:

$$\phi = \frac{F_{MeO}}{b \cdot F_{Comb}} \quad (E\ 3.9)$$

El coeficiente estequiométrico de la mezcla de gas combustible se calcula como:

$$b = \frac{4 \cdot y_{CH_4} + y_{CO} + y_{H_2} + 7 \cdot y_{C_2H_6} + 10 \cdot y_{C_3H_8} + 3 \cdot y_{H_2S}}{y_{CH_4} + y_{CO} + y_{H_2} + y_{C_2H_6} + y_{C_3H_8} + y_{H_2S}} \quad (E\ 3.10)$$

La eficacia de combustión, η_c , se define como la relación entre el oxígeno transferido al combustible en el reactor de reducción y el que necesita el gas combustible para quemarse completamente a CO₂ y H₂O.

$$\eta_c = \frac{\left(2y_{CO_2} + y_{CO} + y_{H_2O} + \frac{3}{2}y_{SO_2}\right)_s F_{s,RR} - \left(2y_{CO_2} + y_{CO} + y_{H_2O}\right)_e F_{e,RR}}{\left(y_{CO} + y_{H_2} + 4y_{CH_4} + 7y_{C_2H_6} + 10y_{C_3H_8} + 3y_{H_2S}\right)_e \cdot F_{e,RR}} \quad (E 3.11)$$

donde $F_{e,RR}$ es el flujo molar de la corriente de gases de entrada al reactor de reducción, $F_{s,RR}$ es el flujo molar de la corriente de gases de salida del reactor de reducción e y_i es la fracción molar del gas i . El flujo molar de la corriente de gases de salida del reactor de reducción, $F_{s,RR}$, se calcula realizando un balance de N_2 empleando la concentración de los gases de salida y el caudal de entrada.

A partir de las concentraciones de los diferentes gases medidos a la salida del reactor de reducción, y corrigiendo de forma apropiada los valores obtenidos debido a la dilución del N_2 proveniente del reactor de cierre, se calcula la conversión del combustible. De esta manera, la eficacia de combustión da una idea de lo cerca o lejos que el sistema CLC se encuentra de la condición de combustión completa del gas combustible alimentado.

El valor del parámetro ϕ se puede relacionar con la variación de conversión del sólido en la planta CLC, ΔX , mediante la ecuación 3.12.

$$\Delta X = X_{o,RO} - X_{o,RR} = \frac{\eta_c}{\phi} \quad (E 3.12)$$

El efecto de la relación óxido metálico/combustible, ϕ , sobre la eficacia de combustión puede analizarse de dos formas diferentes. Por un lado, variando el flujo de gas combustible alimentado y manteniendo constante la velocidad de circulación de sólidos. Por otro lado, variando la velocidad de circulación de sólidos mediante la regulación de la apertura de la válvula de sólidos, manteniendo constantes las demás condiciones experimentales. El análisis de ambos métodos es diferente, ya que afectan de manera distinta sobre las condiciones existentes en el reactor de reducción, y se discutirán posteriormente.

3.5.5 Estudio de la atrición y aglomeración

La idoneidad del uso de los transportadores de oxígeno evaluados en la planta CLC en continuo también se analizó en términos de aglomeración y velocidad de atrición. El fenómeno de aglomeración se puede manifestar mediante la caída de la pérdida de carga

en los reactores o mediante variaciones bruscas del caudal de circulación de sólidos o de las temperaturas en los reactores y en el *riser*.

Por otro lado, la atrición abrasiva y los finos generados por la fragmentación de las partículas son dos mecanismos posibles de generación de finos que pueden tener lugar en lechos fluidizados. Las partículas elutriadas de los reactores de lecho fluidizado durante la operación en continuo fueron recogidas en los filtros y posteriormente pesadas para determinar la velocidad de atrición. La pérdida de finos se define como la pérdida de partículas cuyo tamaño sea inferior a 40 μm .¹³⁰ Las partículas recogidas en los filtros con tamaños superiores a 40 μm se devolvían de nuevo al sistema.

La velocidad de atrición obtenida en la planta CLC, A (%/h), se define a través de la ecuación 3.13, donde m_f es la masa de partículas elutriadas $< 40\mu\text{m}$ durante un periodo de tiempo Δt , y m_t es la masa total de inventario de sólido.

$$A = \frac{m_f}{m_t \cdot \Delta t} \cdot 100 \cdot 3600 \quad (\text{E 3.13})$$

A partir de la velocidad de atrición se puede estimar la vida media de las partículas en la planta CLC, t_{VM} , con la ecuación 3.14:

$$t_{VM} = \frac{100}{A} \quad (\text{E 3.14})$$

Capítulo 4. Resultados y discusión

4. Resultados y discusión

Tal y como se comentó en el Capítulo 2 de esta memoria, en esta tesis doctoral se seleccionaron cuatro de los materiales más prometedores para su uso como transportadores de oxígeno en el proceso CLC. Todos ellos poseen propiedades adecuadas para la combustión de gas natural. En primer lugar, se analizaron las características y el comportamiento de un transportador de oxígeno basado en níquel con un bajo contenido en NiO (11 % en peso). Es conocido que los transportadores de oxígeno basados en NiO son sensibles a la presencia de H₂S. Una cantidad superior a 100 ppm de H₂S produce la desactivación de la fase activa. Por lo tanto, este transportador de oxígeno se propone para la combustión de gases dulces o refinados, es decir, tras una etapa de limpieza del posible H₂S presente en el gas inicial. Por ello, se evaluó el comportamiento del transportador de oxígeno basado en NiO en la planta piloto de CLC en continuo de 500W_t para la combustión de diferentes combustibles gaseosos, tales como CH₄, gas de síntesis e hidrocarburos ligeros en ausencia de H₂S. En segundo lugar, se estudió el comportamiento de tres transportadores de oxígeno basados en manganeso, cobre y hierro, respectivamente, en la misma planta piloto CLC durante la combustión de gas natural, tanto en ausencia como en presencia de H₂S como impureza. De este modo, se evaluará la posibilidad de utilizar gas sulfuroso en el proceso CLC sin la necesidad de una etapa de limpieza antes de su uso.

4.1 Transportador de oxígeno con un bajo contenido en níquel

El transportador de oxígeno Ni11CaAl fue evaluado en la planta CLC de 500W_t en continuo durante la combustión de diferentes combustibles gaseosos tales como CH₄, gas de síntesis e hidrocarburos ligeros (**artículo I**). A continuación, se llevó a cabo una caracterización físico-química exhaustiva de las partículas de este material tanto frescas como usadas en la planta CLC (**artículo II**) con la finalidad de dilucidar su distinto comportamiento en términos de combustión en comparación con otros transportadores de oxígeno basados en níquel.

4.1.1 Ensayos de combustión en la planta piloto CLC en continuo

El material Ni11CaAl fue sometido a 90 horas de operación en continuo en la planta piloto CLC de 500 W_t, de las cuales 50 horas correspondieron a experimentos de

combustión con CH_4 , CO , H_2 , gas de síntesis e hidrocarburos ligeros tales como C_2H_6 y C_3H_8 . La temperatura de operación en el reactor de reducción se varió entre 880 y 900 °C, mientras que la temperatura en el reactor de oxidación se fijó en 950 °C durante todos los experimentos realizados.

La Figura 4.1 muestra una comparación del efecto de la relación NiO/combustible, definida por el parámetro ϕ , sobre la eficacia de combustión para la serie de experimentos con CH_4 llevada a cabo con el transportador Ni11CaAl. A modo de comparación, también se incluyen los resultados obtenidos en la serie de experimentos correspondientes al transportador Ni18- α Al:IMP evaluado por Adánez y cols.⁷³

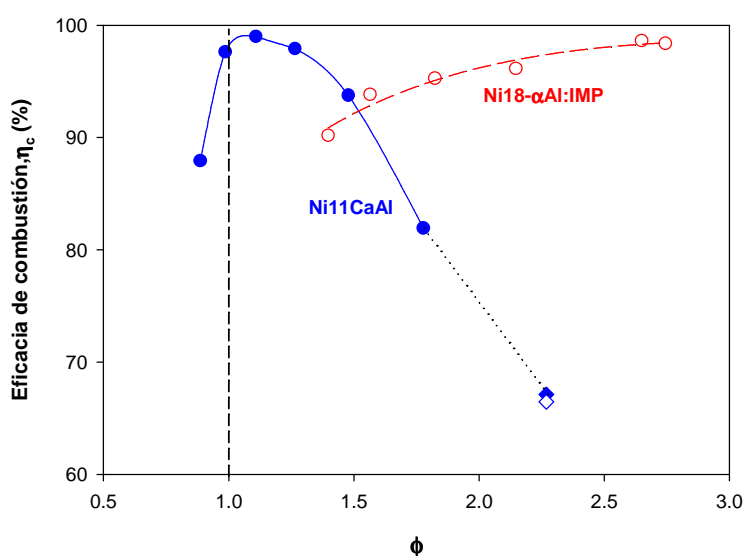


Figura 4.1. Efecto de la relación NiO/combustible (ϕ) sobre la eficacia de combustión (η_c) de CH_4 con el material Ni11CaAl (—●—). Ensayos para estudiar el efecto de la presencia de vapor de agua en el gas combustible (◇ con vapor de agua, ◆ sin vapor de agua). A modo de comparación, también se incluyen los ensayos experimentales llevados a cabo con el transportador de oxígeno Ni18- α Al:IMP por Adánez y cols. (—○—).⁷³

Con respecto a los ensayos de combustión realizados con el material Ni11CaAl, se obtuvieron eficacias de combustión de CH_4 muy altas operando con relaciones NiO/combustible bajas, entre 1.1 y 1.2. Esta es una diferencia muy importante con respecto a los resultados obtenidos en la bibliografía para la mayoría de los transportadores de oxígeno probados en sistemas de CLC hasta ese momento,³³ incluyendo el transportador desarrollado por Adánez y cols.⁷³ donde se necesitaron valores mayores de ϕ para maximizar la eficacia de combustión. En este sentido, con los transportadores de oxígeno basados en níquel desarrollados previamente en la literatura

resultaba necesario operar con valores de ϕ más altos (3-3.5) para alcanzar eficacias de combustión casi completas.^{52,57,73} Sin embargo, con este material la eficacia de combustión alcanzó el máximo valor permitido por la termodinámica para valores de ϕ comprendidos entre 1.1 y 1.2. De este modo, para transportadores de oxígeno basados en níquel, se obtiene en condiciones de equilibrio un grado de conversión de entre 99-99.5 % para H_2 y de entre 98-99 % para CO .³³ Un incremento mayor del parámetro ϕ conllevó un efecto negativo sobre la eficacia de combustión. Por otro lado, si la relación NiO/combustible se situaba por debajo de 1.0, la eficacia de combustión también decrecía ya que se disponía de una cantidad de oxígeno insuficiente para llevar a cabo la oxidación completa del combustible, es decir, la combustión se realizaba en condiciones sub-estequiométricas.

En las Figuras 4.2 (a) y (b) se muestra el efecto del valor de ϕ sobre la eficacia de combustión para los ensayos de combustión de gas de síntesis e hidrocarburos ligeros, respectivamente.

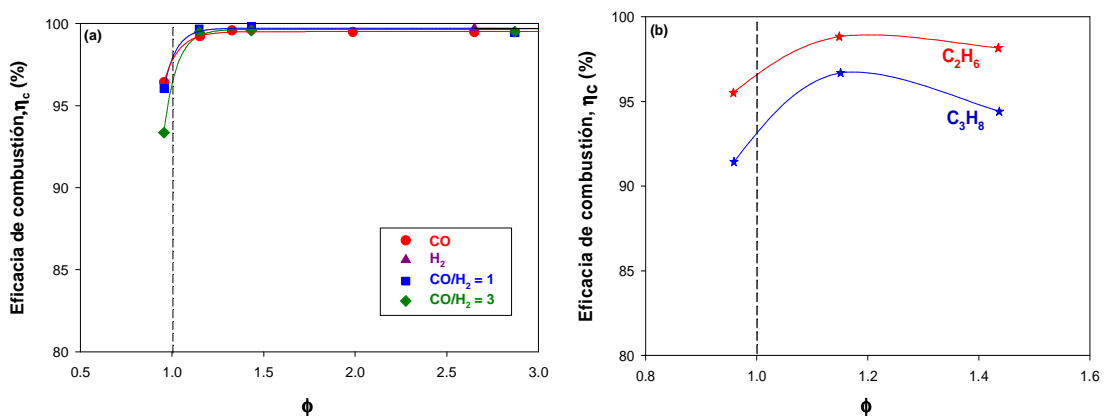


Figura 4.2. Efecto de la relación NiO/combustible (ϕ) sobre la eficacia de combustión (η_c) de (a) gas de síntesis e (b) hidrocarburos ligeros con el material Ni11CaAl.

Para el caso de los ensayos con gas de síntesis, se alcanzaron condiciones de combustión completa trabajando con relaciones NiO/combustible superiores a 1.3 para cualquier composición de gas establecida. Por otro lado, cuando se alimentó C_2H_6 y C_3H_8 como gases combustibles a la planta CLC, las máximas eficacias de combustión se obtuvieron para los mismos valores de ϕ que en el caso de los ensayos con CH_4 . Además, las eficacias de combustión alcanzadas con C_2H_6 fueron superiores a las alcanzadas con C_3H_8 para un mismo valor de ϕ .

En las Figuras 4.3 (a) y (b) se muestra la composición de la corriente gaseosa obtenida a la salida del reactor de reducción en función del parámetro ϕ para los diferentes ensayos de combustión con CH_4 e hidrocarburos ligeros, respectivamente. Tal y como puede observarse en la Figura 4.3 (a), el CH_4 se convertía de forma completa para valores de ϕ entre 1.1 y 1.2. Sin embargo, conforme aumentaba el valor de este parámetro, la concentración de CH_4 sin reaccionar se incrementaba. Por otro lado, para valores de ϕ inferiores a 1 no se detectó CH_4 sin reaccionar, teniendo lugar en este caso una oxidación incompleta del combustible con presencia de CO e H_2 en los gases.

Para el caso de los ensayos de combustión de hidrocarburos ligeros, cabe destacar la aparición de CH_4 en la corriente de salida del reactor de reducción para los diferentes valores de ϕ estudiados. Este resultado difiere de los obtenidos por Adánez y cols.⁷⁵, donde nunca se detectó CH_4 cuando se quemaban hidrocarburos ligeros, pero sí CO e H_2 sin reaccionar. Estos autores obtuvieron con el material Ni18- α Al:IMP eficacias de combustión cercanas a las correspondientes al equilibrio termodinámico cuando operaban con valores del parámetro ϕ superiores a 3. En el caso del material Ni11CaAl, la cantidad de CH_4 sin reaccionar aumentaba cuando el valor de ϕ se incrementaba desde 0.9 hasta 1.4. Por otro lado, para valores de ϕ inferiores a 1, los principales productos inquemados fueron CO e H_2 .

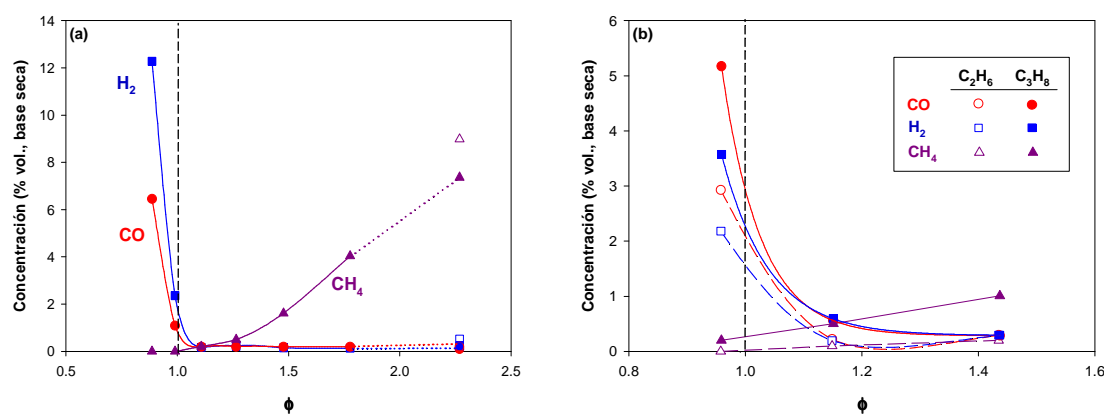
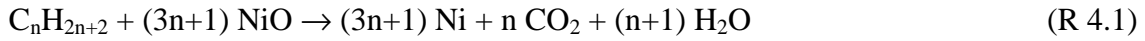


Figura 4.3. Concentraciones de CO , H_2 y CH_4 medidas a la salida del reactor de reducción durante los ensayos de combustión con (a) CH_4 e (b) hidrocarburos ligeros. $T_{\text{RR}} = 880\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$.

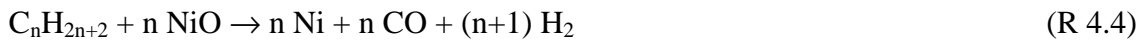
Para explicar los resultados experimentales obtenidos, se van a analizar las posibles reacciones químicas que pueden tener lugar en un proceso de CLC entre gases combustibles, tales como CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , H_2 y CO , y un transportador de oxígeno

basado en níquel. Las reacciones que pueden tener lugar en el reactor de reducción son las siguientes:

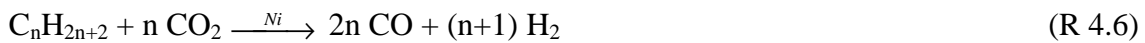
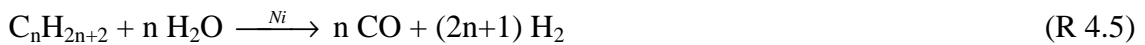
Combustión



Oxidación parcial



Reformado catalítico



Reacción Water Gas Shift



Metanización



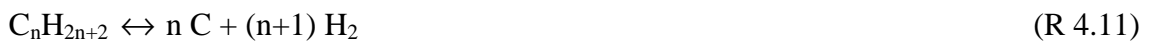
Deshidrogenación



Craqueo



Formación de carbonilla



Gasificación de carbonilla



Y en el reactor de oxidación:

Oxidación del transportador de oxígeno



Combustión de carbonilla



Con respecto a la combustión de CH₄, se tiene la evidencia de que las reacciones de oxidación parcial y reformado catalítico (4.4-4.6) pueden ser decisivas cuando se utilizan transportadores de níquel. Para este tipo de transportadores, los productos no convertidos son H₂ y CO cuando la temperatura es baja¹³¹ o se ha agotado el oxígeno en las partículas.^{99,132-136} Este hecho se relaciona con que el H₂ y el CO se producen como productos intermedios a través de la oxidación parcial o el reformado de CH₄ y, a continuación, se transforman en CO₂ y H₂O a través de las reacciones 4.2 y 4.3. Por ello, el mecanismo de conversión de CH₄ a través de la oxidación parcial o el reformado catalítico con vapor puede adquirir una importancia mayor que la conversión directa del CH₄ a CO₂ y H₂O bajo ciertas condiciones de operación. Además, el grado de reducción de las partículas de NiO ha mostrado tener una influencia muy fuerte sobre la actividad catalítica en el reformado catalítico de CH₄. Un grado de oxidación alto en las partículas provoca la desactivación casi completa de los sitios activos del níquel para la adsorción de CH₄, lo que hace que disminuya la actividad catalítica del material.¹³⁷ En este sentido, diversos investigadores han sugerido que la reacción de reformado con vapor se cataliza por el níquel metálico formado durante la reacción de reducción.^{67,138} Ortiz y cols.¹³⁹ encontraron que la actividad catalítica de los transportadores de oxígeno de níquel preparados por impregnación dependía de su grado de oxidación/reducción, incrementándose cuando aumentaba la conversión de reducción en las partículas de dichos transportadores. En este punto debe recordarse que el valor del parámetro ϕ tiene

una relación inversa con la variación de la conversión de sólido en la planta CLC, ΔX , a través de la ecuación 3.12.

En cuanto al mecanismo de combustión de los hidrocarburos ligeros con el material Ni11CaAl, se puede afirmar que la primera etapa de reacción tiene lugar a través de la reacción de craqueo (4.10) debido a la aparición de CH_4 en la corriente de salida del reactor de reducción para los diferentes valores de ϕ estudiados, ver Figura 4.3 (b). En una etapa posterior, el mecanismo de reacción predominante para la conversión de CH_4 varía en función de la relación NiO/combustible en el sistema CLC.

El proceso de formación de carbonilla también fue analizado durante los ensayos de combustión de hidrocarburos ligeros llevados a cabo en la planta CLC en continuo. La carbonilla formada sobre las partículas del transportador Ni11CaAl en el reactor de reducción debería ser transferida al reactor de oxidación y quemada allí generando CO y/o CO_2 . Sin embargo, en ningún momento se detectó CO o CO_2 a la salida del reactor de oxidación, lo cual indicaba la ausencia de formación de carbonilla y, consecuentemente, no se producía una pérdida de la eficacia de captura de CO_2 por la transferencia de carbonilla al reactor de oxidación.

4.1.2 Caracterización del transportador de oxígeno Ni11CaAl

A lo largo de las 90 horas de operación en caliente llevadas a cabo en la planta CLC en continuo con el transportador de oxígeno Ni11CaAl, se recogieron distintas muestras, tanto del reactor de reducción como del reactor de oxidación, para ser posteriormente caracterizadas.

Las partículas del transportador de oxígeno Ni11CaAl fueron caracterizadas por TGA para analizar la reactividad de las mismas. La Figura 4.4 muestra las curvas de variación de pérdida de masa normalizada, ω , en función del tiempo con respecto a diferentes gases de combustión (CH_4 , H_2 , CO) para partículas frescas y extraídas de la planta CLC a diferentes tiempos de operación. El parámetro ω representa la fracción de masa restante durante la reducción del transportador de oxígeno completamente oxidado y se calcula como:

$$\omega = \frac{m}{m_{ox}} \quad (\text{E 4.1})$$

Según las ecuaciones 1.1, 1.2 y 4.1, la capacidad de transporte de oxígeno puede calcularse como:

$$R_{OC} = 1 - \omega_r \quad (\text{E 4.2})$$

donde ω_r es la masa normalizada cuando la muestra está completamente reducida.

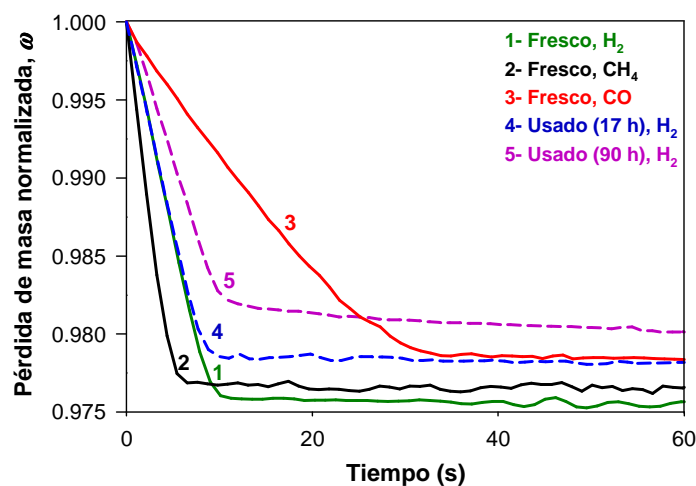


Figura 4.4. Curvas de pérdida de masa normalizada frente al tiempo de partículas frescas y usadas utilizando CH₄, H₂ y CO como gases de reacción para el periodo de reducción. T = 950 °C. 1^{er} ciclo.

Las partículas frescas exhibieron una velocidad de reducción muy rápida con H₂ y CH₄, alcanzando el 90 % de la capacidad total de transporte en menos de 10 segundos, siendo ésta algo más lenta con CO. Estos resultados mejoran considerablemente los alcanzados por otros transportadores de oxígeno basados en níquel desarrollados por el método de impregnación empleando α -Al₂O₃ o γ -Al₂O₃ como soporte.⁴⁶ Esta mejora tan importante en la reactividad de reducción se puede explicar por el uso de CaAl₂O₄ como soporte, el cual permite que la mayoría del NiO impregnado se encuentre como NiO libre en las partículas. En otros casos, existe la interacción total o parcial del NiO con Al₂O₃ para formar NiAl₂O₄, compuesto caracterizado por una baja reactividad. Por otro lado, durante las reacciones de oxidación, tanto las partículas frescas como usadas presentaron reactividades muy altas alcanzando valores cercanos al 90 % de la capacidad total de transporte en menos de 20 segundos.

La evolución de la capacidad de transporte de oxígeno del material Ni11CaAl fue también analizada a lo largo del tiempo de operación en la planta CLC. El contenido activo de NiO fue determinado a partir de experimentos de TGA utilizando H₂ como

agente reductor. El valor de R_{OC} obtenido para las partículas frescas fue 2.5 %, lo suficientemente alto como para transferir la cantidad de oxígeno necesaria para convertir completamente el gas combustible a CO_2 y H_2O . En la Figura 4.4 también se muestra la capacidad de transporte de oxígeno de las partículas después de 17 y 90 horas de operación, respectivamente. En términos de contenido activo de NiO en las partículas del material, dicho valor disminuyó desde un 11.8 % en peso en las partículas frescas hasta un 9.6 % en las partículas usadas después de 90 horas de operación en continuo. Sin embargo, la elevada reactividad de las partículas frescas se mantuvo durante todos los experimentos realizados.

La resistencia a la rotura fue otro parámetro evaluado del transportador de oxígeno Ni11CaAl a lo largo de su operación en continuo en la planta CLC. Las partículas frescas presentaron un valor medio de resistencia de 1.2 N. Sin embargo, este parámetro, después de 90 horas de operación a alta temperatura, se redujo hasta 0.6 N. Este valor se situaba en el límite para un sistema CLC ya que valores considerablemente inferiores a 1 N pueden ser demasiado bajos a largo plazo para utilizar el material en óptimas condiciones en lechos fluidizados.¹²⁷ A priori, cuanto mayor sea el valor de resistencia a la rotura, mayor será la tensión y el esfuerzo que podrá soportar el sólido al estar en continuo movimiento dentro de los dos lechos fluidizados interconectados y, por lo tanto, menor será su atrición y formación de finos. La atrición se estabilizó al cabo de unas 40 horas en un valor aproximado de 0.25 %/h, lo que suponía un tiempo de vida de las partículas de 400 horas. Este valor de tiempo de vida es bastante bajo en comparación con otros transportadores de oxígeno de níquel preparados por el método de impregnación.⁷³ Los finos recogidos en los filtros a la salida del reactor de reducción y del reactor de oxidación estaban enriquecidos en NiO, lo cual explica el descenso detectado por TGA en el contenido activo de NiO en las partículas del material.

No obstante, en este punto resulta necesario comentar que las partículas de este transportador de oxígeno se prepararon a escala de laboratorio, sin el empleo de partículas de soporte fabricadas a nivel industrial, las cuales son mucho más homogéneas y presentan mejores características estructurales. Así pues, se prevé que con la utilización de un proceso de fabricación a escala industrial tanto la resistencia mecánica como la velocidad de atrición del material, y en consecuencia, la pérdida de

contenido activo de NiO a lo largo del tiempo de operación, mejorarían de forma considerable.

Finalmente, cinco muestras diferentes fueron caracterizadas por XRD, TPR y XPS. Las muestras seleccionadas fueron las siguientes: una muestra fresca del material Ni11CaAl y una muestra extraída de los reactores de reducción y oxidación a la finalización de dos ensayos M3 y M7, ver Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Muestras del transportador de oxígeno Ni11CaAl sometidas a análisis por XRD, TPR y XPS.

Muestra	ϕ	ΔX	η_c (%)	Fases XRD
Fresca	---	---	---	NiO, CaAl ₂ O ₄ , CaAl ₄ O ₇
M3-RO	1.1	0.9	99	NiO, CaAl ₂ O ₄ , CaAl ₄ O ₇
M3-RR	1.1	0.9	99	Ni, NiO, CaAl ₂ O ₄ , CaAl ₄ O ₇
M7-RO	2.2	0.3	67	NiO, CaAl ₂ O ₄ , CaAl ₄ O ₇
M7-RR	2.2	0.3	67	Ni, NiO, CaAl ₂ O ₄ , CaAl ₄ O ₇

La selección de dichas muestras no fue al azar ya que se buscaban condiciones de operación con las que se obtuviesen resultados completamente diferentes, ver Figura 4.1. Mientras que durante el ensayo M3 se obtuvieron las máximas eficacias de combustión operando con valores de ϕ muy bajos (~ 1.1) y una conversión de reducción de las partículas muy alta ($\Delta X \sim 0.9$), durante el ensayo M7 la relación NiO/combustible fue mucho mayor ($\phi = 2.2$), obteniéndose eficacias de combustión muy bajas, lo cual implicaba una menor conversión de reducción del sólido ($\Delta X \sim 0.3$).

A partir de los análisis realizados mediante las técnicas de XRD y TPR se corroboró la ausencia de formación de especies de níquel menos reactivas, como el NiAl₂O₄, en las partículas tanto frescas como usadas de dicho material. La formación de NiAl₂O₄ se evitó debido a la interacción del calcio (Ca) con Al₂O₃ para formar dos aluminatos de calcio diferentes: CaAl₂O₄ y CaAl₄O₇. Los análisis por XPS también demostraron que la interacción del NiO con el soporte no se debía a la formación de NiAl₂O₄, sino a la presencia de monocapas de NiO bidimensionales en la superficie del soporte. Por otro lado, el espectro del orbital 2p del níquel para las muestras extraídas del reactor de reducción se desplazó hacia valores menores de energía de enlace (853.2-853.6 eV) en comparación con la muestra fresca y con las muestras extraídas del reactor de oxidación. Este hecho indicó la presencia de níquel metálico en las muestras extraídas del reactor de reducción. Aunque la cantidad total de níquel presente en la superficie de las muestras fue similar, la distribución del metal entre sus componentes fue muy

diferente. Para la muestra M3, la mayor parte del níquel superficial estaba presente como níquel metálico debido al mayor grado de conversión de las partículas ($\Delta X \sim 0.9$) en comparación con la muestra M7 ($\Delta X \sim 0.3$) en la que la conversión de reducción de las mismas era menor al operar en la planta CLC con un valor de ϕ más alto (2.2). Sin embargo, en esta segunda muestra, la mayor parte del níquel superficial estaba presente como NiO con una interacción débil con el soporte. Para los casos de la muestra fresca y de las muestras extraídas del reactor de oxidación, el primer pico, determinado a una energía de enlace entre 854.0-854.1 eV, se atribuyó a Ni^{II} en sitios octaédricos de la estructura del níquel en forma de NiO, y el segundo pico se asignó a NiO con una interacción moderada con el soporte, pero a una energía de enlace inferior a la correspondiente para el NiAl₂O₄ (856.0-856.1 eV).

El análisis por XPS ofrece información sobre el estado de oxidación del níquel superficial. Complementariamente, los análisis por TPR o XRD ofrecen información sobre el estado del níquel o las fases cristalinas presentes en toda la masa del sólido. De este modo, se podrá relacionar el estado del níquel en la superficie con procesos que tienen lugar en ella, como es el reformado catalítico de CH₄.

Este estudio de caracterización por análisis XPS confirmó la relación existente entre el valor de ϕ empleado en la planta y el comportamiento del transportador de oxígeno sobre la eficacia de combustión de CH₄ (nivel macroscópico) con el grado de conversión de reducción de las partículas a través del porcentaje de níquel atómico presente en la superficie de las mismas (nivel atómico) en su forma oxidada (NiO) y reducida (Ni). En la Tabla 4.2 se muestran las diferentes especies de níquel presentes en las muestras analizadas según las energías de enlace obtenidas por XPS.

Tabla 4.2. Distribución del níquel en especies en la superficie del sólido obtenida mediante análisis XPS.

Muestra	Ni ⁰ (%)	Ni ^{II} (%)	Interacc. NiO-CaAl ₂ O ₄ débil (%)	Interacc. NiO-CaAl ₂ O ₄ moderada (%)
Fresca		64.7		35.3
M3-RR	89.8		10.2	
M3-RO		64.2		35.8
M7-RR	32.4		67.6	
M7-RO		67.7		32.3

4.1.2.1 Ensayos de combustión en un lecho fluidizado discontinuo

A partir de la caracterización físico-química de las partículas frescas y usadas del transportador de oxígeno Ni11CaAl parece confirmarse que el grado de reducción del NiO en las partículas resulta de gran importancia para determinar la conversión de CH₄ e hidrocarburos ligeros en la planta piloto CLC. Para el caso de los ensayos de combustión de CH₄, únicamente trabajando con relaciones NiO/combustible muy bajas (1.1-1.2), que se correspondían con valores de conversión de reducción del sólido muy elevados ($\Delta X = 0.8\sim 0.9$), se alcanzó la máxima conversión del gas gracias a la actividad catalítica que el transportador de oxígeno presentaba bajo dichas condiciones. En el caso de la combustión de hidrocarburos ligeros, la cantidad de CH₄ sin reaccionar aumentaba cuando el valor de ϕ se incrementaba desde 0.9 hasta 1.4. Este resultado difiere de los obtenidos por Adánez y cols.⁷⁵, que utilizaban un transportador de níquel soportado sobre Al₂O₃, ya que en ese trabajo nunca se detectó CH₄ cuando se quemaban hidrocarburos ligeros. Esta diferencia de comportamiento se cree que se debe a que, al utilizar α -Al₂O₃ como soporte, se formaba la espinela NiAl₂O₄ como una fase estable de níquel adicional al NiO. En este sentido, el níquel proveniente del NiAl₂O₄ presentaba actividad catalítica para el reformado de CH₄ lo cual permitía la conversión completa de los hidrocarburos incluso en la situación en la que el grado de reducción de las partículas de NiO era bajo.¹³⁹

Por otro lado, diversas técnicas de caracterización han demostrado que el uso de CaAl₂O₄ como soporte en el material Ni11CaAl evita la formación de compuestos de níquel menos reactivos, como el NiAl₂O₄, disponiendo de todo el níquel presente en las partículas en forma de NiO libre. Este hecho puede ser la causa de la alta reactividad del transportador de oxígeno con CO e H₂ ya que permite que dichos gases reaccionen de forma más rápida con el NiO a través de las reacciones 4.2 y 4.3.

Con el fin de corroborar estas hipótesis planteadas, se llevaron a cabo experimentos de combustión adicionales con CH₄ en un reactor de lecho fluidizado discontinuo que permite analizar la distribución de productos en función del grado de conversión del sólido.

La Figura 4.5 muestra la distribución de productos de combustión y la conversión de las partículas del material Ni11CaAl durante un ciclo de reducción-oxidación en el reactor

de lecho fluidizado. Se puede observar que durante los primeros segundos de la reacción de reducción, la concentración de CH_4 era alta. Esta situación en el reactor de lecho fluidizado discontinuo es equivalente a la que se presentaba en la planta CLC en continuo en la cual, operando con relaciones $\text{NiO}/\text{combustible}$ altas, la eficacia de combustión resultante era baja. La concentración de CH_4 sin quemar en estas condiciones era alta porque la cantidad de níquel metálico procedente de la reducción del NiO no era suficiente para catalizar la reacción de reformado (R 4.5). Conforme avanzaba el tiempo de reducción, la concentración de CH_4 sin reaccionar disminuía ya que la conversión de reducción del transportador de oxígeno dentro del reactor aumentó y, consecuentemente, la actividad catalítica del material Ni11CaAl mejoró. Finalmente, durante la última parte del periodo de reducción, la conversión de reducción del transportador de oxígeno era muy elevada, por lo que el aporte de oxígeno por parte de las partículas para quemar el combustible se vio muy reducido produciéndose entonces la oxidación parcial del mismo a CO e H_2 . Este periodo final se corresponde con valores de ϕ inferiores a 1 en la operación de la planta CLC en continuo. En este sentido, hasta que no se alcanzaron valores de ϕ tan bajos, las concentraciones de CO e H_2 eran prácticamente despreciables debido a la elevada reactividad que el material Ni11CaAl presentaba con ambos gases.

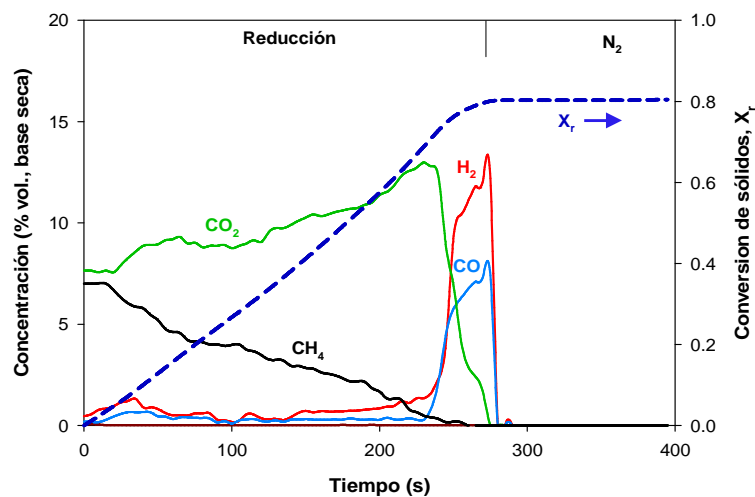


Figura 4.5. Distribución de productos de combustión durante la etapa de reducción en el reactor de lecho fluidizado discontinuo con el material Ni11CaAl . Condiciones del ensayo: $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$; gas de combustión: CH_4 ; periodo de reducción: 270 s.

A la vista de estos resultados, se puede afirmar que los ensayos de combustión realizados en el lecho fluidizado discontinuo corroboran las hipótesis planteadas a partir

de los resultados obtenidos durante los experimentos de combustión llevados a cabo en la planta piloto CLC en continuo y de la caracterización físico-química de las muestras frescas y usadas de este material. Por un lado, el bajo contenido de níquel presente en las partículas de este material hizo necesario el uso de conversiones de reducción muy altas para disponer de suficiente níquel metálico en el reactor de reducción que catalizara la reacción de reformado de CH_4 , y así obtener altas eficacias de combustión. Por otro lado, la alta reactividad del transportador de oxígeno $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}$ con los diferentes gases combustibles se confirmó por la presencia de todo el níquel presente en las partículas en forma de NiO libre gracias al uso de CaAl_2O_4 como soporte. Esta alta reactividad también se vio reflejada en los valores de inventario de sólidos necesarios en la planta piloto CLC. Por ejemplo, el inventario de sólidos necesario en el reactor de reducción para obtener una eficacia de combustión de CH_4 del 99 % se situó en 180 kg/MW. Este valor es muy inferior a otros encontrados en la literatura relativos a materiales de níquel altamente reactivos, tal y como se puede observar en la Figura 4.6. Además, las diferencias existentes en la cantidad de níquel entre estos transportadores de oxígeno también son destacables. En este sentido, en base a la cantidad de níquel por megavatio de potencia química en el combustible, el inventario de níquel para el transportador $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}$ se situó en 17 kg Ni/MW. Este valor extremadamente bajo se debe tanto a la alta reactividad del material como a la baja cantidad de NiO (11% en peso) que contienen sus partículas.

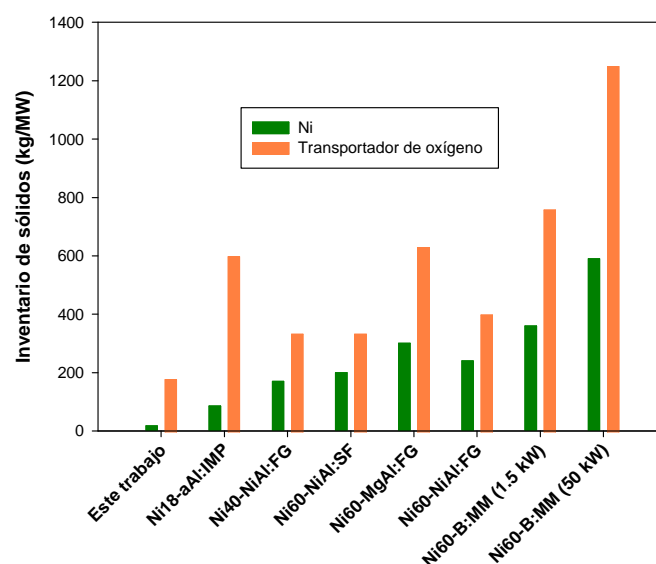


Figura 4.6. Inventarios de sólidos necesarios en el reactor de reducción para obtener una eficacia de combustión de CH_4 del 99 % utilizando diferentes transportadores de oxígeno de níquel en plantas piloto CLC.⁷³

En definitiva, en este trabajo se demostró que el material Ni₁₁CaAl es un transportador de oxígeno altamente reactivo con un bajo contenido en NiO, con el cual se obtienen altas eficacias de combustión en una planta CLC en continuo en un rango bien definido de condiciones de operación. No obstante, un aspecto a tener en cuenta para considerar el uso de este transportador de oxígeno a mayor escala consistiría en el desarrollo y fabricación a nivel comercial de un soporte de CaAl₂O₄ con mejores propiedades físicas que el empleado en este trabajo. Finalmente, hay que considerar que los transportadores de oxígeno basados en níquel no son adecuados para ser utilizados en un proceso CLC con combustibles que contengan H₂S como impureza.⁷⁶ La solución a adoptar consistiría en la desulfuración previa del combustible antes de ser alimentado en la planta CLC.

4.2 Transportador de oxígeno basado en manganeso (CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3.8})

4.2.1 Ensayos de combustión en la planta piloto CLC en continuo

La perovskita CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3.8} había sido previamente evaluada en un reactor de lecho fluidizado discontinuo con resultados prometedores en cuanto a sus características fluidodinámicas y reactividad.¹¹⁸ En esta tesis doctoral, este material se sometió a diferentes ensayos de combustión en la planta piloto CLC de 500W_t. Por un lado, se determinó el comportamiento de este material durante la combustión de CH₄ y, por otro lado, se analizó el efecto de la presencia de H₂S en el gas combustible en términos de eficacia y productos de combustión, distribución de azufre entre reactores, así como de reactividad y tendencia a la aglomeración del material (**artículo III**).

En total se llevaron a cabo 71 horas de operación en continuo, de las cuales 55 fueron en condiciones de combustión con CH₄ a diferentes concentraciones (20-60 vol.%). La temperatura en el reactor de reducción y oxidación se fijó en 900 °C y 950 °C, respectivamente, para todos los experimentos realizados.

Tal y como se mencionó anteriormente (apartado 1.5.2.4), la perovskita CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3.8} tiene la capacidad de liberar O₂ en el reactor de reducción lo cual favorece la combustión de un combustible gaseoso, CH₄ en este caso, a través de una reacción gas-gas mucho más rápida según el esquema de reacción del proceso CLOU. Por ello, en primer lugar se evaluó la capacidad de generación de O₂ en la planta en continuo de 500 W_t a distintas temperaturas.

La Figura 4.7 muestra la concentración de O_2 a la salida del reactor de reducción en función de la temperatura cuando éste se fluidizaba con N_2 durante el periodo de calentamiento de la unidad CLC. Tal y como puede observarse, la capacidad CLOU de este material aumentaba conforme se incrementaba la temperatura alcanzando concentraciones de O_2 cercanas al 6 % en volumen a temperaturas de 900 °C. Dicha concentración de O_2 fue siempre inferior a la correspondiente al equilibrio termodinámico para cualquier temperatura.¹⁴⁰ Este hecho indica que, aun siendo posible la transferencia de oxígeno desde el reactor de oxidación hasta el reactor de reducción, la generación de oxígeno en este último a partir del oxígeno presente en la perovskita se encuentra limitada por la reactividad del material.

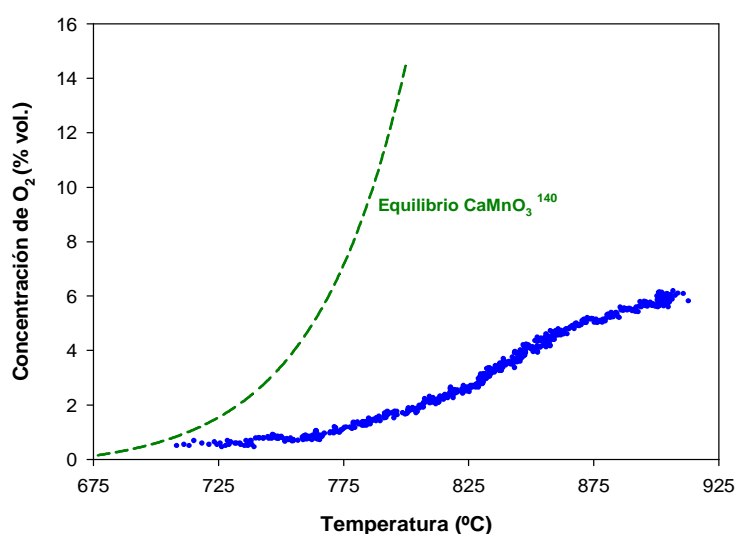


Figura 4.7. Concentración de O_2 en el reactor de reducción en función de la temperatura durante el periodo de calentamiento de la planta piloto CLC de 500 W_t .

Los experimentos de combustión se realizaron utilizando CH_4 como combustible en condiciones isotermas. La Figura 4.8 (a) muestra la composición del gas obtenido a la salida del reactor de reducción en función del parámetro ϕ , relación transportador de oxígeno ($CaMnO_3$)/combustible. En este caso, el parámetro ϕ se puede expresar a partir de esta relación ya que la fórmula correspondiente a la perovskita completamente oxidada a una temperatura de 1000 °C es $CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{2.9}$, la cual se puede expresar como $(CaO MgO)_{0.1} \cdot (CaMnO_3)_{0.9}$. En esta gráfica se puede observar que la concentración de CH_4 a la salida del reactor de reducción disminuía conforme aumentaba la relación $CaMnO_3$ /combustible. Las concentraciones de CO e H_2 fueron despreciables durante todos los ensayos realizados. Estos resultados sugieren que, con

este transportador de oxígeno, la conversión de CH_4 no se produce principalmente a partir de la reacción de reformado con vapor como ocurría con los materiales basados en níquel. Por otro lado, en cuanto al efecto CLOU que presentaba el material durante su operación en continuo en la planta CLC cabe destacar que cierta cantidad de O_2 (hasta 0.9 % en volumen) fue detectada a la salida del reactor de reducción cuando la relación $\text{CaMnO}_3/\text{combustible}$ era elevada ($\phi > 10$). Esta presencia de O_2 se puede explicar en base a la elevada conversión del combustible, lo que permite la acumulación de oxígeno en los gases de combustión. Por otro lado, operando con una relación $\text{CaMnO}_3/\text{combustible}$ menor, la combustión era incompleta y, consecuentemente, no se detectaba O_2 a la salida del reactor de reducción.

La Figura 4.8 (b) muestra el efecto del parámetro ϕ sobre la eficacia de combustión (η_c). Para obtener condiciones de combustión completa de CH_4 se necesitaban valores altos del parámetro ϕ y de inventario de sólidos, superiores a 11 y 700 kg/MW, respectivamente. No obstante, valores de eficacias de combustión similares podrían haberse obtenido con inventarios de sólido menores que los utilizados en este trabajo. Operar con valores altos de la relación $\text{CaMnO}_3/\text{combustible}$ implica que la conversión del material en el reactor de reducción es baja, $\Delta X \sim 0.1$ (para $\phi \sim 10$). En estas condiciones, la capacidad CLOU del material puede ser importante para convertir completamente el combustible.

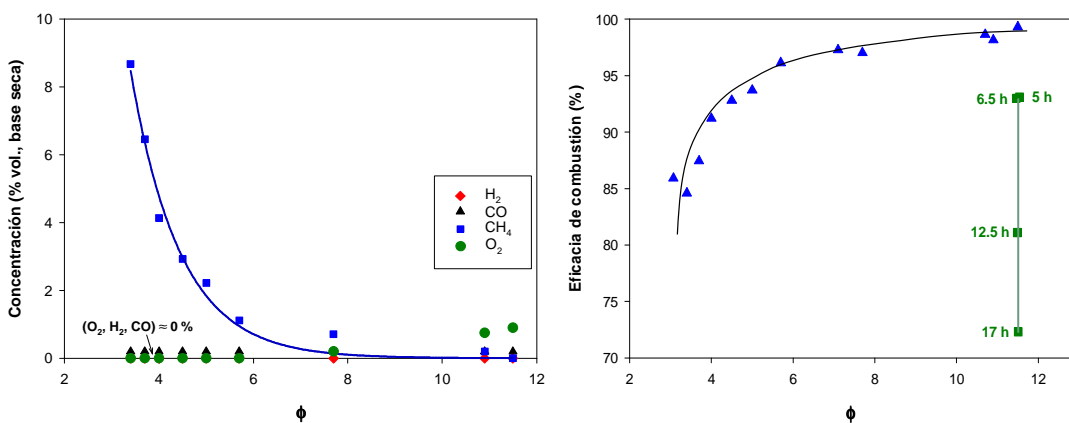


Figura 4.8. Efecto de la relación $\text{CaMnO}_3/\text{combustible}$, definido según el parámetro ϕ , sobre (a) la distribución de productos a la salida del reactor de reducción y (b) sobre la eficacia de combustión η_c con el material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Los tiempos se corresponden con las horas acumuladas de operación con adición de H_2S (■).

Una de las principales preocupaciones del uso de la perovskita CaMnO_3 como transportador de oxígeno para el proceso CLC con combustibles gaseosos es su posible envenenamiento con azufre debido a la presencia de calcio en la estructura del material. A partir de estudios termodinámicos previos, se concluyó que ambos elementos podrían interactuar entre sí dando lugar a compuestos indeseables, tales como sulfato de calcio (CaSO_4) y sulfuro de calcio (CaS), que dañarán la estructura de la perovskita.¹⁴¹ Por esta razón, se evaluó el comportamiento de este transportador de oxígeno en un proceso CLC en continuo con combustibles que contuvieran H_2S en su composición. En total fueron 17 horas de operación en continuo durante las cuales se alimentó CH_4 a la planta piloto con dos concentraciones de H_2S diferentes, 450 y 3400 ppmv respectivamente.

La Figura 4.9 muestra la distribución de productos a la salida de los reactores de reducción y oxidación durante los ensayos con adición de H_2S .

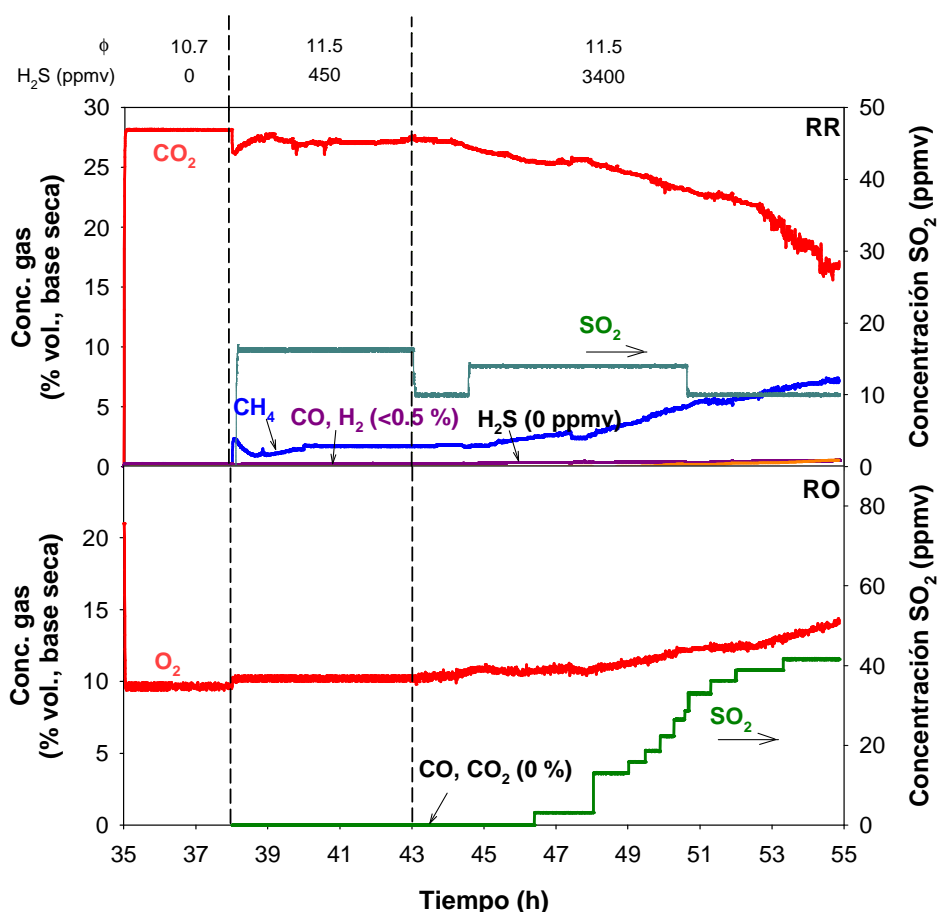


Figura 4.9. Distribución de productos a la salida de los reactores de reducción y oxidación durante los ensayos de combustión de CH_4 (30 % vol.) en presencia de H_2S . $T_{\text{RR}} = 900$ °C. $T_{\text{RO}} = 950$ °C.

Durante el último ensayo sin adición de H_2S se obtuvo la combustión completa de CH_4 . Después de 38 horas de combustión con CH_4 , se introdujo una concentración de 450 ppmv de H_2S . Inmediatamente se observó un súbito descenso en la eficacia de combustión ya que la concentración de CH_4 sin reaccionar a la salida del reactor de reducción aumentó hasta un valor de 2.5 % vol. Este resultado reveló que la adición de pequeñas concentraciones de H_2S afectaba inmediatamente, y en gran medida, al comportamiento del transportador de oxígeno. Además, a la salida del reactor de reducción no se detectó la presencia de H_2S y la concentración de SO_2 era muy baja tanto en la corriente de salida del reactor de reducción, como en el de oxidación (< 20 ppmv). Este hecho indicaba que la mayor parte del azufre presente en el gas combustible se estaba acumulando en las partículas del transportador de oxígeno.

Durante el último ensayo, con una concentración alimentada de H_2S mayor (3400 ppmv), la eficacia de combustión siguió disminuyendo ya que la concentración de CH_4 sin reaccionar aumentó hasta valores superiores al 7 % en volumen. Al igual que en el ensayo anterior, las concentraciones de SO_2 detectadas a la salida de los reactores de reducción y oxidación fueron muy bajas (20 y 40 ppmv respectivamente) lo que parecía demostrar que la acumulación de azufre en las partículas afectaba de manera negativa al comportamiento del material. En la Figura 4.8 se observa el descenso dramático de la eficacia de combustión a lo largo del tiempo de operación manteniendo prácticamente constante el valor del parámetro ϕ . En apenas 17 horas de operación con H_2S , la eficacia de combustión en el sistema CLC descendió desde el 99 % al 72 %, confirmando la alta sensibilidad de este material al envenenamiento por azufre.

4.2.2 Caracterización del transportador de oxígeno

Con el objetivo de determinar el efecto de la presencia de azufre en el gas combustible sobre el comportamiento de las partículas de este material durante el proceso CLC en continuo, se extrajeron varias muestras de la planta piloto antes, durante y después de los experimentos con adición de H_2S , las cuales fueron sometidas a diferentes análisis para su caracterización.

En primer lugar, tanto partículas frescas como usadas fueron analizadas en TGA para determinar la reactividad inicial de este material y su evolución a lo largo del tiempo en la planta CLC en continuo. En la Figura 4.10 (a) se muestran las curvas de conversión

de reducción en función del tiempo para muestras frescas y usadas utilizando CH_4 como agente reductor. Las partículas mantuvieron su reactividad durante las primeras horas de operación (35 h), las cuales se corresponden con los ensayos de combustión sin la presencia de H_2S . Sin embargo, después de la finalización de los experimentos con H_2S (71 h), la reactividad de las partículas disminuyó considerablemente. Este descenso es especialmente destacable cuando la conversión del material, X_r , es inferior a 0.2. Además, esta pérdida de reactividad también fue confirmada a partir de ensayos TPR, en los cuales se observó que conforme aumentaban las horas de operación con presencia de azufre en el gas combustible, mayor era la temperatura a partir de la cual las partículas del transportador de oxígeno comenzaban a mostrar cierta reactividad con H_2 . Asimismo, se sometieron muestras frescas y usadas a ciclos N_2 -aire en TGA para determinar la evolución de la capacidad CLOU de este material con el tiempo de operación. Como se observa en Figura 4.10 (b), se confirmó que las partículas perdían su capacidad CLOU a medida que aumentaba su tiempo de operación en la planta piloto. Esta pérdida de capacidad se hacía más notoria durante las últimas horas de operación, las cuales se correspondían con los experimentos con adición de H_2S . Esta pérdida de capacidad CLOU junto con una considerable reducción de la reactividad de las partículas puede explicar el descenso importante de la eficacia de combustión durante los experimentos con presencia de azufre en el combustible.

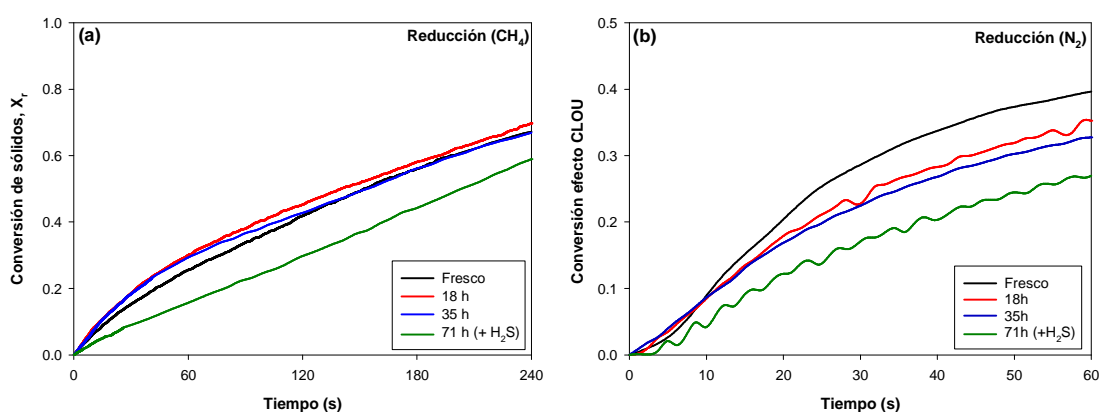


Figura 4.10. Curvas obtenidas por TGA de conversión frente al tiempo de (a) reducción con CH_4 ; y de (b) pérdida de O_2 en atmósfera inerte (N_2) correspondientes a muestras del material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ extraídas de la planta CLC a diferentes tiempos de operación (0, 18, 35 y 71 horas). $T = 900^\circ\text{C}$.

Por otro lado, las partículas fueron también caracterizadas mediante la técnica de SEM-EDX para comprobar si el azufre presente en el combustible alimentado a la planta CLC, y no detectado en las corrientes de salida de los reactores de oxidación y

reducción, se acumulaba en las mismas. Estos análisis revelaron la presencia de importantes cantidades de azufre en partículas extraídas tanto del reactor de reducción, como del reactor de oxidación, alcanzando valores de hasta un 6 % atómico. Además, el azufre se encontraba distribuido de manera uniforme en las partículas.

Finalmente, la tendencia a la aglomeración de las partículas de este transportador de oxígeno fue otro de los parámetros evaluados durante los experimentos en continuo. Con la perovskita $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ no se detectaron signos de aglomeración o defluidización durante las primeras 70 horas de operación en continuo. Sin embargo, a la hora 71 se produjo una circulación inestable de sólidos debido a problemas de aglomeración. Las partículas aglomeradas bloquearon las tuberías de conexión entre los distintos reactores evitando la adecuada circulación de las mismas entre los lechos fluidizados. Cuando se abrió el reactor de reducción, se encontró gran cantidad de aglomerados con un tamaño medio de entre 1 y 3 cm, ver Figura 4.11 (a).

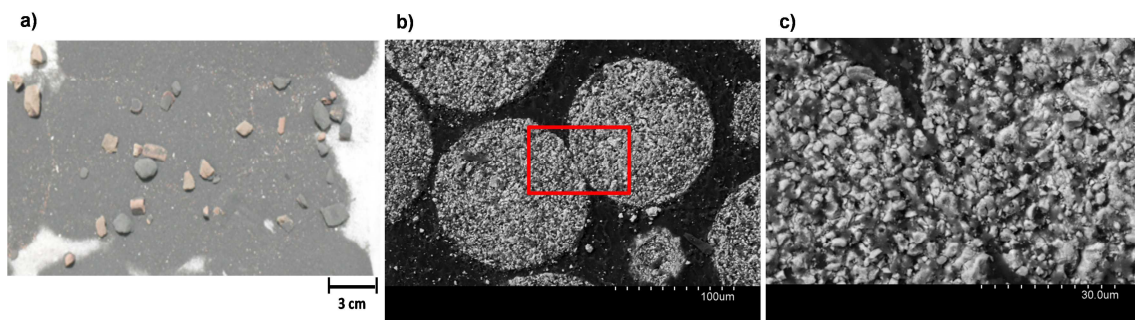


Figura 4.11. Aglomeración de las partículas: (a) fotografía de algunas partículas aglomeradas encontradas en el reactor de reducción al final de la experimentación, (b, c) imágenes SEM de la sección transversal de dos partículas aglomeradas.

Los aglomerados formados se analizaron por SEM-EDX para investigar de forma más detallada el mecanismo de formación de los mismos. Las Figuras 4.11 (b) y 4.11 (c) muestran imágenes SEM de la sección transversal de dos partículas aglomeradas. La composición de las partículas, especialmente en las zonas de conexión, se determinó mediante análisis EDX. Este análisis dio como resultado que ni en las zonas de contacto ni en el centro de las partículas aglomeradas existía una diferencia significativa en la relación atómica Ca:Mn:O en comparación con partículas frescas o partículas usadas extraídas de la planta CLC previamente a la aparición de estos problemas de aglomeración. Sin embargo, y aunque el mecanismo de formación de los aglomerados no pudo ser explicado, sí se demostró que la presencia de azufre en el gas combustible

afectó al comportamiento fluidodinámico del transportador de oxígeno, ya que en extracciones de material de la planta CLC previas a la realización de los experimentos con presencia de H₂S no se había detectado ningún indicio de posibles problemas de aglomeración.

Considerando todos los resultados experimentales obtenidos con la perovskita CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} durante las 71 horas de operación en continuo llevadas a cabo en la planta piloto CLC, se puede concluir que este transportador de oxígeno presenta un buen comportamiento para el proceso CLC con combustibles gaseosos en términos de reactividad y eficacia de combustión cuando no existe presencia de azufre en la composición del combustible alimentado. En el caso de que se quisiera alimentar un combustible con cierto contenido de azufre a una planta CLC en la que se trabajara con este transportador de oxígeno, sería necesario que dicho combustible se sometiera a un proceso de desulfuración completo ya que la presencia de este compuesto reduciría en gran medida las prestaciones del transportador de oxígeno y generaría problemas operacionales.

4.3 Transportador de oxígeno basado en cobre (Cu14γAl)

Durante esta tesis doctoral, el comportamiento del transportador de oxígeno Cu14γAl, desarrollado para el proceso CLC por nuestro grupo de investigación del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), fue evaluado para la combustión de CH₄ con altas concentraciones de H₂S. Este estudio estuvo motivado por los buenos resultados obtenidos en trabajos previos del grupo durante la combustión de CH₄ con bajas concentraciones de H₂S (hasta 1300 ppmv).⁹²

Aunque el excelente comportamiento de este material con bajas concentraciones de H₂S hace pensar que también sería adecuado para la combustión de *sour gas*, en la literatura no existía trabajo alguno que lo corroborara. Por ello, se propuso analizar el efecto de la presencia de altas concentraciones de H₂S, hasta un 15 % en volumen, un valor unas 100 veces superior al estudiado en trabajos previos. Hasta la fecha no se ha encontrado en la literatura una evaluación del proceso CLC con concentraciones tan altas de H₂S.

4.3.1 Estudio termodinámico

Mediante un estudio termodinámico con el software HSC Chemistry 6.1¹⁴² se evaluó la posible interacción de compuestos de azufre, H₂S en este caso, cuando se usa como transportador de oxígeno óxido de cobre (CuO) soportado sobre alúmina (Al₂O₃). La caracterización por XRD mostró que el material Cu₁₄γAl estaba compuesto por CuO y también por aluminato de cobre, CuAl₂O₄, debido a la interacción de la fase activa (CuO) con el soporte (γ-Al₂O₃).⁶¹ La distribución entre CuO y CuAl₂O₄ en el transportador de oxígeno depende de varios factores, pero la presencia de este último puede alcanzar el 75 % en condiciones normales de operación.⁴⁸ La experiencia adquirida en trabajos previos realizados en el grupo con transportadores de oxígeno basados en cobre ha indicado que ambos compuestos son capaces de reaccionar con gases combustibles con similar reactividad.^{48,62,143}

La Figura 4.12 muestra el equilibrio termodinámico en el reactor de reducción para dos composiciones de *sour gas* diferentes (*sour gas* 1: 99.5 % vol. CH₄-0.5 % vol. H₂S; *sour gas* 2: 85 % vol. CH₄-15 % vol. H₂S) en función de la relación CuO o CuAl₂O₄/combustible definida por el parámetro ϕ . Los resultados aportados por Jacob y Alcock¹⁴⁴ fueron empleados para realizar los cálculos termodinámicos considerando CuAl₂O₄ como fase activa. Los valores están expresados como porcentaje volumétrico de los productos obtenidos durante la combustión y como porcentaje molar de las especies de azufre presentes en los productos de combustión en relación a la cantidad de azufre alimentada al sistema. La temperatura de reacción considerada fue 800 °C.

Las reacciones consideradas entre el combustible (CH₄ + H₂S) y CuO como la fase activa del transportador de oxígeno son las siguientes dependiendo del valor del parámetro ϕ :



Por otro lado, las reacciones que tienen lugar en el reactor de reducción entre el CuAl_2O_4 y la fracción combustible del *sour gas* son las siguientes:

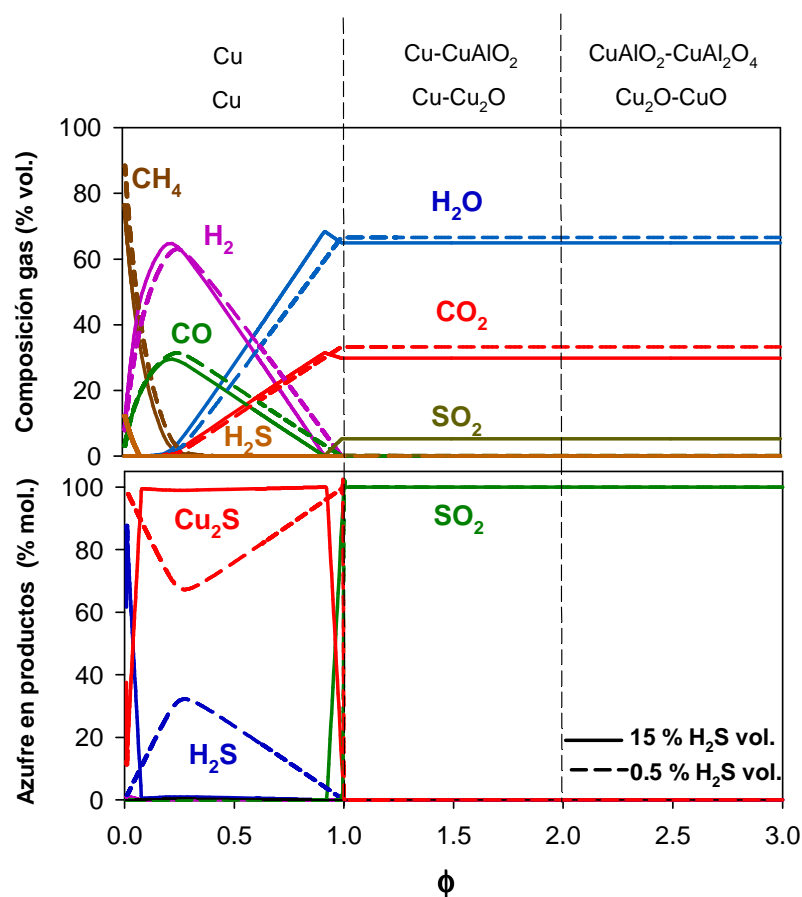
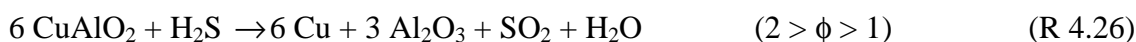
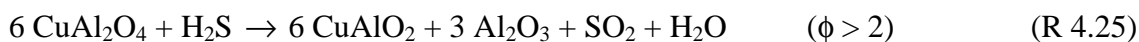
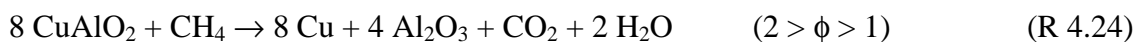
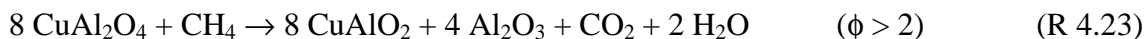
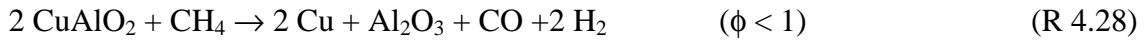


Figura 4.12. Cálculos termodinámicos para los sistemas CuO/sour gas y $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{sour gas}$. Composición *sour gas* 1 (---): 99.5 % vol. CH_4 -0.5 % vol. H_2S . Composición *sour gas* 2 (—): 85 % vol. CH_4 -15 % vol. H_2S . $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para valores de ϕ superiores a 1, el equilibrio termodinámico predice la combustión completa del combustible a CO_2 , H_2O y SO_2 (ver reacciones 4.19 – 4.26). En estas condiciones, la única especie estable de azufre es SO_2 . Si la relación entre CuO o CuAl_2O_4 y el combustible disminuye por debajo de $\phi = 1$, aparece en el equilibrio H_2 y CO sin reaccionar según las reacciones 4.27 y 4.28 alcanzando sus valores máximos de

concentración cuando las concentraciones de CO₂ y H₂O son prácticamente nulas. Para valores de ϕ todavía más bajos aparece CH₄ sin convertir.



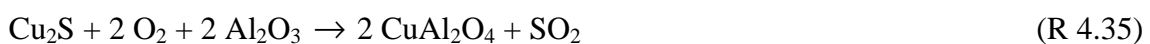
Por otro lado, en condiciones sub-estequiométricas, Cu₂S y H₂S son las especies presentes en el equilibrio termodinámico en fase sólida y gaseosa que contienen azufre. La concentración de H₂S y Cu₂S en equilibrio depende de la concentración de H₂ a través de la reacción 4.29. Además, en la Figura 4.12 también se puede observar como la cantidad de Cu₂S en equilibrio aumenta al incrementarse el contenido de H₂S en el gas combustible.



La oxidación de las fases activas del transportador de oxígeno en el reactor de oxidación se produce a través de las reacciones 4.30 - 4.33:



Además, los posibles sulfuros de cobre formados en el reactor de reducción pueden reaccionar con el oxígeno alimentado en el reactor de oxidación para formar CuO o CuAl₂O₄ con liberación de SO₂.



Por último, se debe indicar que los resultados obtenidos considerando CuO y CuAl₂O₄ como fases activas del material fueron idénticos, y que cálculos termodinámicos realizados a diferentes temperaturas en el rango de 700 a 1000 °C también mostraron resultados muy similares entre sí.

4.3.2 Comportamiento del material durante los ensayos de combustión con *sour gas*.

Para evaluar la idoneidad del material Cu14 γ Al para la combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H₂S se llevaron a cabo diferentes ensayos en la planta piloto CLC de 500W_t. La concentración de H₂S en el gas combustible se varió entre 3000 ppmv y 15 % vol.

El resultado más destacable de estos experimentos fue que en todas las pruebas realizadas se obtuvo la combustión completa del combustible a CO₂, H₂O y SO₂, aunque se detectaron cantidades apreciables de SO₂ a la salida del reactor de oxidación, las cuales se incrementaban cuanto menor era el valor del parámetro ϕ . En la Figura 4.13 se puede observar que durante el ensayo con una concentración de H₂S del 15 % vol. y una relación óxido metálico/combustible de $\phi = 1.8$, se midieron concentraciones de SO₂ superiores a 5000 ppmv (14300 mg/Nm³) a la salida del reactor de oxidación. Cuando los valores de concentración de SO₂ registrados a la salida de este reactor se normalizaron para un exceso de un 6 % vol. de O₂, las emisiones resultantes en todos los ensayos realizados fueron superiores a 35 mg/Nm³, que es el límite de emisión impuesto por la UE para calderas industriales con una potencia superior a 50 MW_t.

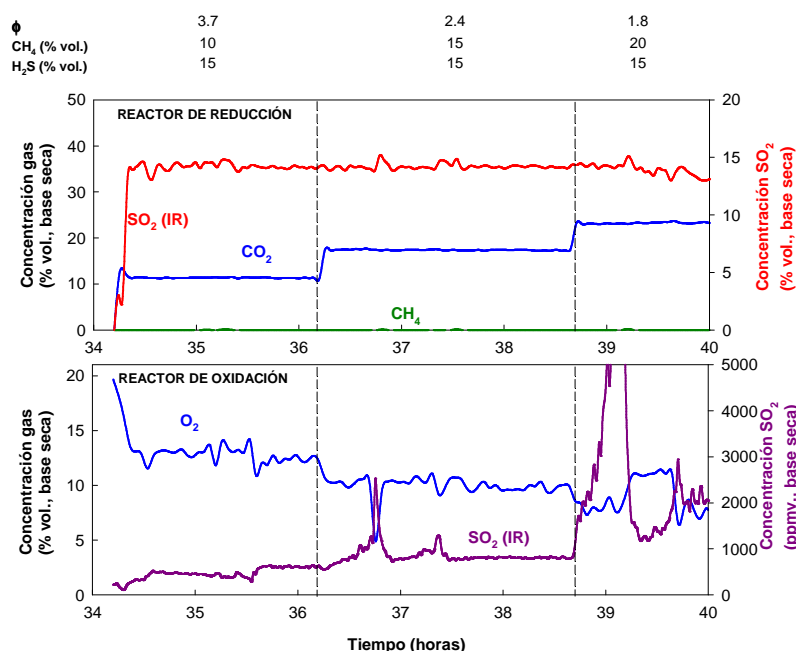


Figura 4.13. Composición de las corrientes de salida de los reactores de reducción y oxidación correspondientes a los ensayos de combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H₂S con el transportador de oxígeno Cu14 γ Al.

A continuación se llevó a cabo un balance de azufre relativo a cada uno de los ensayos de combustión realizado en la planta piloto con el material Cu14γAl. En este caso, se analizó tanto la distribución de azufre entre los reactores de oxidación y reducción como la posible presencia de sulfuros de cobre en las partículas. En la Figura 4.14 se representa en gris y rojo el porcentaje molar de azufre emitido en forma de SO₂ en el reactor de reducción y oxidación, respectivamente, correspondiente a cada ensayo realizado en orden cronológico. Se observó que en las partículas frescas se formaban sulfuros de cobre muy rápido ya que gran parte del azufre alimentado (77 %) no era detectado en forma de SO₂ o H₂S en ninguna de las corrientes de salida del sistema CLC. Posteriormente, se observó que la acumulación de compuestos de azufre en las partículas del transportador de oxígeno aumentaba conforme se incrementaba la concentración de H₂S en el *sour gas*, es decir, conforme disminuía la relación CH₄/H₂S en el gas alimentado. Finalmente, en el último ensayo se aumentó la relación CH₄/H₂S a 6 y se obtuvieron resultados similares a los logrados en el experimento previo realizado bajo dichas condiciones. Este resultado sugiere que tanto la acumulación de sulfuros de cobre en las partículas del transportador de oxígeno para unas mismas condiciones de operación, como la descomposición parcial de dichos sulfuros en el reactor de oxidación, se mantiene aproximadamente constante con el tiempo de operación.

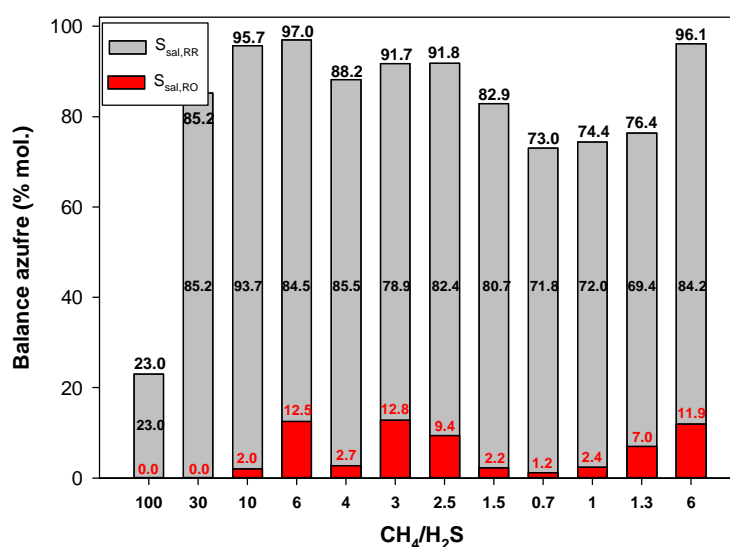


Figura 4.14. Balances de azufre correspondientes a los diferentes ensayos de combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H₂S con el transportador Cu14γAl. ■ Reactor de reducción. ■ Reactor de oxidación. En el eje de abscisas se representa la relación molar CH₄/H₂S existente en cada experimento realizado.

Según los resultados obtenidos a partir del análisis termodinámico presentado anteriormente, y considerando que todos los ensayos se realizaron con valores de ϕ superiores a 1, no se deberían formar sulfuros de cobre bajo ninguna de las condiciones de operación establecidas en este trabajo. Sin embargo, existieron evidencias de su formación. Para confirmar esta posibilidad se llevó a cabo una caracterización exhaustiva de muestras extraídas de la planta piloto CLC a diferentes tiempos de operación por medio de análisis elemental y SEM-EDX. A modo de ejemplo, en la Figura 4.15 se muestra la imagen SEM de la sección transversal de una partícula extraída de la planta piloto CLC después de 40 horas de combustión con *sour gas*. En la imagen se puede observar la presencia significativa de azufre en zonas de la partícula próximas a los puntos donde se produce la acumulación de cobre metálico.

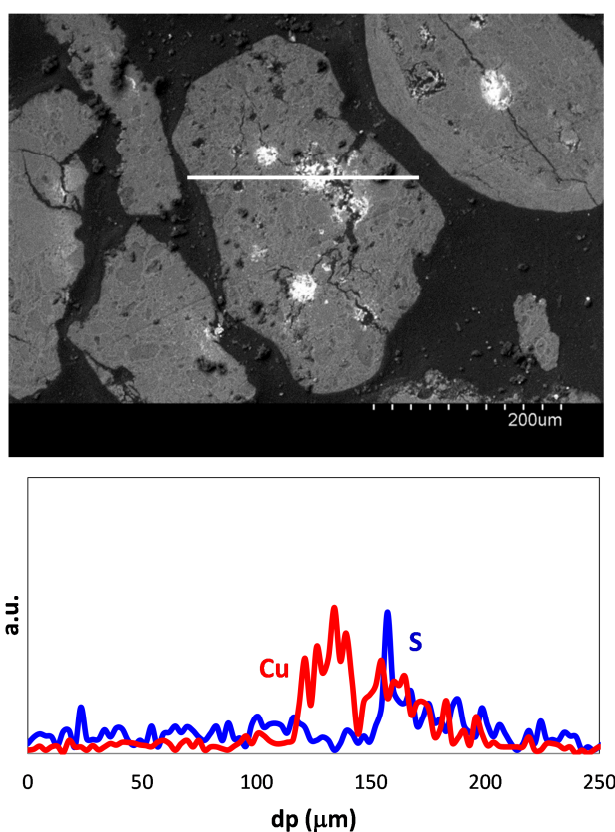


Figura 4.15. Imagen SEM-EDX de la sección transversal de una partícula del transportador Cu14 γ Al después de 40 horas de combustión de *sour gas* en la planta piloto CLC.

Una posible explicación a la formación de sulfuros de cobre es que dentro del lecho fluidizado correspondiente al reactor de reducción pueden existir zonas reductoras con altas concentraciones de CO e H₂ y elevada presencia de cobre metálico en las

partículas que favorezcan la formación de sulfuros de cobre a través de la reacción 4.29.⁹² Debido a la acumulación de azufre en el transportador de oxígeno, era esperable un efecto sobre la reactividad del mismo. Por ello, se determinó la reactividad de las partículas del transportador de oxígeno a lo largo del tiempo de operación por TGA. En la Figura 4.16 se observa cómo las partículas perdieron cierta reactividad y capacidad de transporte de oxígeno con el tiempo. Sin embargo, las partículas mantuvieron una reactividad elevada hasta que alcanzaron una conversión de reducción aproximada del 40 %. Por esta razón, en los ensayos en los que la relación óxido metálico/combustible era alta ($\phi > 1.8$) no se detectó un descenso en la conversión de CH_4 tal y como pudo observarse en la Figura 4.13. Sin embargo, se prevé que la presencia de cantidades importantes de azufre en el *sour gas* alimentado a una planta CLC industrial reduciría la reactividad de este material por debajo de un nivel aceptable para largos tiempos de combustión.

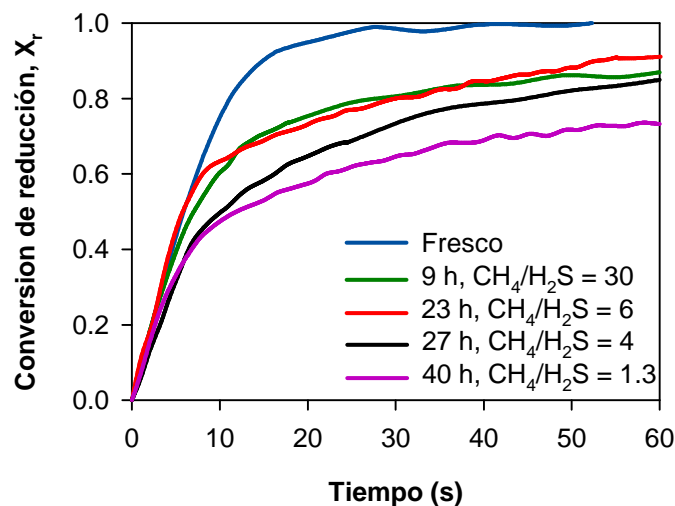


Figura 4.16. Reactividad de reducción de partículas de $\text{Cu}_{14}\gamma\text{Al}$ extraídas después de los diferentes ensayos de combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H_2S . Gas de reducción: 15 % vol. CH_4 . $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$.

Considerando los resultados anteriores, en especial la superación del límite de emisiones de SO_2 impuesto por la UE en el reactor de oxidación y la confirmación de la acumulación de azufre en las partículas del material $\text{Cu}_{14}\gamma\text{Al}$ bajo todas las condiciones de operación, se concluye que el uso de transportadores de oxígeno basados en cobre no es recomendable para la combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H_2S . La solución a adoptar para emplear este material con combustibles que contuvieran azufre en su composición consistiría, de nuevo, en la desulfuración previa de los mismos antes

de ser alimentados en la planta CLC. En este caso, la limpieza del gas combustible no tendría que ser tan exhaustiva como con los transportadores de oxígeno basados en níquel ya que la tolerancia del CuO al azufre es superior a la del NiO, tal y como se comentó anteriormente (1300 ppm frente a 100 ppm).

4.4 Transportador de oxígeno basado en hierro (Fe₂O₃/Al)

El transportador de oxígeno basado en hierro seleccionado en esta tesis doctoral, denominado Fe₂O₃/Al, fue desarrollado por Gayán y cols.¹⁰⁷ y resultó ser adecuado para la conversión de CH₄ en una planta en continuo de CLC. Sin embargo, el efecto de la presencia de azufre en el gas combustible no había sido analizado previamente y, por tanto, se propuso evaluar el comportamiento de dicho material en la planta en continuo CLC de 500 W_t durante la combustión de *sour gas*. Además, este transportador de oxígeno también se sometió en la misma planta piloto a experimentos de combustión con *acid gas*, un combustible con una concentración de H₂S elevada que se obtiene a partir del proceso de purificación del gas natural.

4.4.1 Estudio termodinámico

Previamente a la realización de los experimentos de combustión en continuo en la planta CLC, se llevó a cabo un estudio termodinámico utilizando el software HSC Chemistry 6.1¹⁴² para determinar el efecto del azufre cuando se usa un transportador de oxígeno basado en Fe₂O₃ soportado sobre Al₂O₃ en una planta CLC con *sour gas*.

Los cálculos termodinámicos se realizaron considerando como gas combustible mezclas de CH₄/H₂S con concentraciones de este último de hasta un 15 % en volumen. La temperatura de reacción se varió entre 700 y 1000 °C. La Figura 4.17 muestra el equilibrio termodinámico de los compuestos existentes en el reactor de reducción a una temperatura de 950 °C en función de la relación molar Fe₂O₃/CH₄ para dos concentraciones de H₂S diferentes: (a) 0.5 % en volumen y (b) 15 % en volumen, respectivamente.

Con respecto a la composición de equilibrio, se observa, tanto para concentraciones bajas como para concentraciones altas de H₂S, que para valores de ϕ superiores a 1 se produce la combustión completa de CH₄ y H₂S a CO₂, H₂O y SO₂. En estas condiciones, Fe₂O₃ y FeAl₂O₄ son las únicas especies de hierro presentes en el

equilibrio. Si el valor del parámetro ϕ disminuye por debajo de 1, aparecen H_2 y CO como productos inquemados, cuyas composiciones alcanzan un máximo cuando se establece el equilibrio $Fe-FeAl_2O_4$. En ese caso, ni CO_2 ni H_2O están presentes en el equilibrio. Por el contrario, comienza a aparecer CH_4 sin quemar, cuya concentración se incrementa para valores muy bajos de ϕ correspondientes a la reducción a hierro metálico (Fe^0).

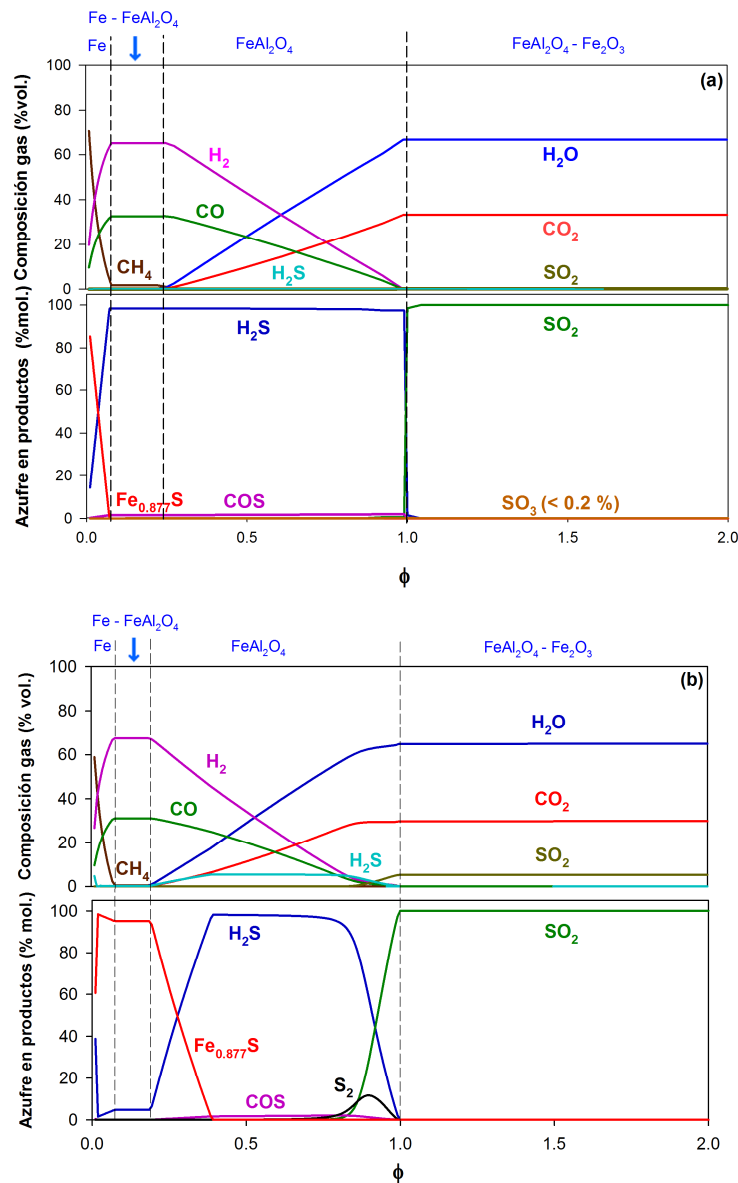


Figura 4.17. Cálculos termodinámicos para el sistema $Fe_2O_3-FeAl_2O_4/sour\ gas$. Composición gas combustible: (a) 99.5 % vol. $CH_4-0.5$ % vol. H_2S ; (b) 85 % vol. CH_4-15 % vol. H_2S . $T = 950$ °C.

En cuanto a los compuestos de azufre presentes en el equilibrio termodinámico, en ambos casos la única especie estable en el reactor de reducción cuando ϕ es mayor de 1 es SO_2 . En condiciones sub-estequiométricas, se pueden formar diferentes compuestos

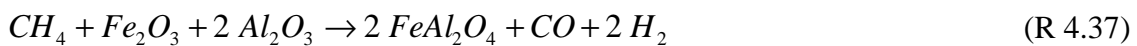
de azufre en fase sólida y gaseosa dependiendo de la cantidad de oxígeno presente en el sistema. En estas condiciones, se observaron pequeñas diferencias dependiendo de la concentración de H₂S presente en el *sour gas*. Mientras que para bajas concentraciones de H₂S únicamente se forma un compuesto sólido de azufre, Fe_{0.877}S, trabajando con valores muy bajos de la relación óxido metálico/combustible ($\phi < 0.1$), la formación de sulfuros de hierro para altas concentraciones de H₂S era posible para valores de ϕ ligeramente superiores ($\phi < 0.4$). Por último, se debe mencionar que los cálculos termodinámicos realizados a diferentes temperaturas mostraron resultados similares.

Con el objetivo de explicar los resultados mostrados en la Figura 4.17, a continuación se propusieron las posibles reacciones que se pueden producir en los reactores de reducción y oxidación entre el transportador de oxígeno basado en hierro y el *sour gas* (CH₄+H₂S).

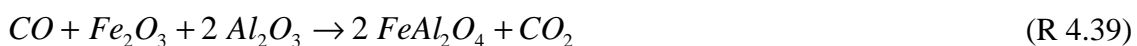
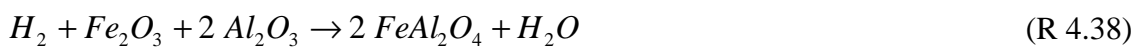
En el reactor de reducción, la reacción de combustión completa de CH₄ a CO₂ y H₂O con un transportador de oxígeno de hierro impregnado sobre Al₂O₃ es la siguiente:



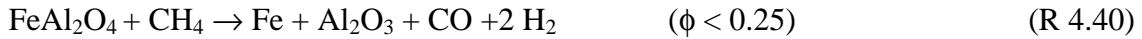
Además, pueden aparecer CO e H₂ debido a la oxidación parcial de CH₄ con el transportador de oxígeno:



Ambos compuestos pueden reaccionar posteriormente con el transportador de oxígeno según las reacciones 4.38 y 4.39.



Si la relación Fe₂O₃/CH₄ disminuye por debajo de $\phi = 1$, aparece H₂ y CO sin reaccionar ya que la reacción de oxidación parcial de CH₄ adquiere mayor importancia según la reacción 4.37, alcanzando sus valores máximos de concentración cuando las concentraciones de CO₂ y H₂O son prácticamente nulas y se establece el equilibrio entre Fe⁰ y FeAl₂O₄ (ver reacción 4.40). Para valores de ϕ todavía más bajos, cuando todo el Fe₂O₃ se ha reducido a Fe⁰, aparece CH₄ sin convertir.



La inclusión de H_2S en el gas combustible hace que el número de reacciones químicas que se puedan producir con el transportador de oxígeno en el reactor de reducción se incremente. Para valores de ϕ superiores a 1, la reacción principal que tiene lugar entre el Fe_2O_3 y el H_2S es la siguiente:



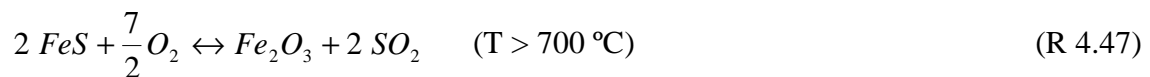
Los cálculos termodinámicos mostraron que el compuesto $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$ era el único sulfuro de hierro estable que podía formarse cuando existía hierro elemental o FeAl_2O_4 en el equilibrio. Con el fin de facilitar el ajuste de las reacciones 4.42 y 4.43, se ha establecido la estequiometría FeS como ejemplo.



Por otro lado, cuando las partículas del transportador de oxígeno pasan al reactor de oxidación, el FeAl_2O_4 o el hierro metálico se oxidan de nuevo a Fe_2O_3 :



Además, los posibles sulfuros de hierro formados en el reactor de reducción pueden reaccionar con el oxígeno alimentado en el reactor de oxidación para formar sulfato de hierro (FeSO_4) o Fe_2O_3 con liberación de SO_2 .



Como la temperatura en el reactor de oxidación en una planta CLC es siempre superior a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, se supone que los sulfuros de hierro se descompondrán en este reactor liberando SO_2 si la cinética de esta reacción es suficientemente rápida.

4.4.2 Comportamiento del material Fe₂O₃/Al durante la combustión de sour gas

En primer lugar, se evaluó el comportamiento del material Fe₂O₃/Al durante la combustión de CH₄ con concentraciones de H₂S de hasta 2000 ppmv, siendo ésta la primera vez que se estudiaba el efecto de la presencia de azufre en materiales basados en hierro en procesos CLC en continuo (**artículo IV**). A la vista de los buenos resultados obtenidos, y teniendo en cuenta que el contenido de H₂S en una corriente de *sour gas* puede ser mucho más elevado, a continuación se llevaron a cabo experimentos de combustión con concentraciones de H₂S de hasta un 15 % en volumen en el *sour gas* alimentado (**artículo V**). En este caso, también fue la primera vez que se evaluaron altas concentraciones de H₂S en un combustible en un proceso CLC.

4.4.2.1 Sour gas con bajas concentraciones de H₂S

Para determinar el comportamiento del transportador de oxígeno durante la combustión de *sour gas* en un proceso CLC, se llevaron a cabo varios ensayos en la planta piloto CLC bajo condiciones de operación en continuo utilizando una mezcla de CH₄ y H₂S como gas combustible. Tal y como se comentó con anterioridad, la concentración máxima de H₂S utilizada durante una primera etapa experimental fue de 2000 ppmv. Se investigó la influencia de la concentración de H₂S sobre los productos y la eficacia de combustión, la distribución de azufre entre reactores y la posible desactivación del transportador. Además, se analizó la evolución de las propiedades físico-químicas del material a lo largo del tiempo de operación.

La Figura 4.18 muestra las concentraciones de los diferentes gases presentes en la corriente de salida de los reactores de reducción y oxidación durante los ensayos de combustión llevados a cabo con una relación óxido metálico/combustible de $\phi = 1.9$. Durante estos ensayos, la combustión de CH₄ fue completa a CO₂ y H₂O. Además, se observó que los perfiles de concentración no se vieron afectados por la presencia de H₂S en el combustible independientemente de la concentración alimentada, salvo la propia concentración de SO₂ a la salida del reactor de reducción. Todo el azufre alimentado como H₂S se oxidó a SO₂ en el reactor de reducción, lo cual está de acuerdo con los cálculos termodinámicos. En este sentido, no se detectó en ningún caso la presencia de H₂S, COS o CS₂ a la salida del reactor. Además, no se detectaron CO₂ ni CO en la

corriente de salida del reactor de oxidación, lo cual indicó la ausencia de formación de carbonilla en el reactor de reducción que pudiera trasladarse al reactor de oxidación junto con el transportador de oxígeno. Finalmente, resulta importante destacar que nunca se detectó SO_2 en la corriente de salida del reactor de oxidación.

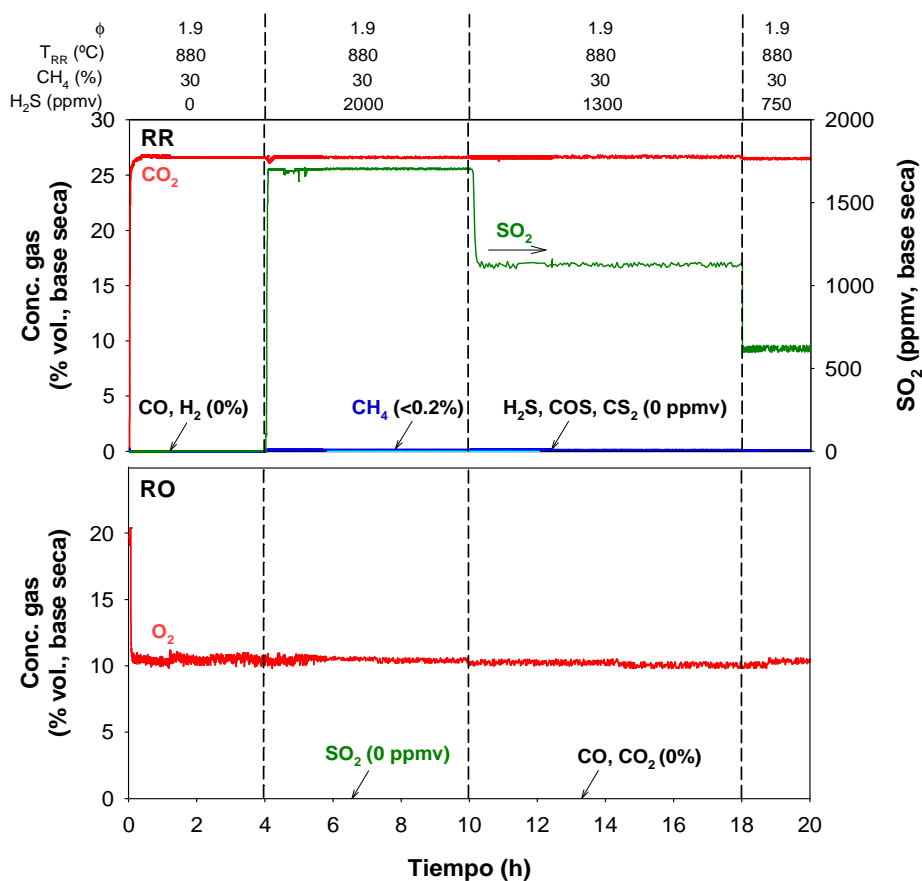


Figura 4.18. Distribución de productos de combustión obtenida a la salida de los reactores de reducción y oxidación durante los ensayos de *sour gas* con concentraciones de H_2S de hasta 2000 ppmv con el material $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$. $T_{RR} = 880$ °C, $T_{RO} = 950$ °C.

La eficacia de combustión, η_c , alcanzada en la planta piloto CLC se empleó como un parámetro destacable para evaluar el comportamiento del transportador de oxígeno durante los diferentes ensayos de combustión llevados a cabo con *sour gas*. La Figura 4.19 muestra el efecto de la relación óxido metálico/combustible sobre la eficacia de combustión para cada ensayo. Tal y como se puede comprobar, no se produjeron diferencias significativas con respecto a los resultados obtenidos por Gayán y cols.¹⁰⁷ trabajando con el mismo transportador de oxígeno en ausencia de H_2S . Por ello, se pudo concluir que la presencia de concentraciones de H_2S menores a 2000 ppm en el gas combustible no afectaba a la eficacia de combustión de CH_4 incluso con relaciones

óxido metálico/combustible próximas al valor estequiométrico. Además, la planta piloto presentó un buen funcionamiento durante las 75 horas de operación en continuo llevadas a cabo con este material, durante las cuales no se manifestaron problemas reseñables, tales como corrosión o aglomeración.

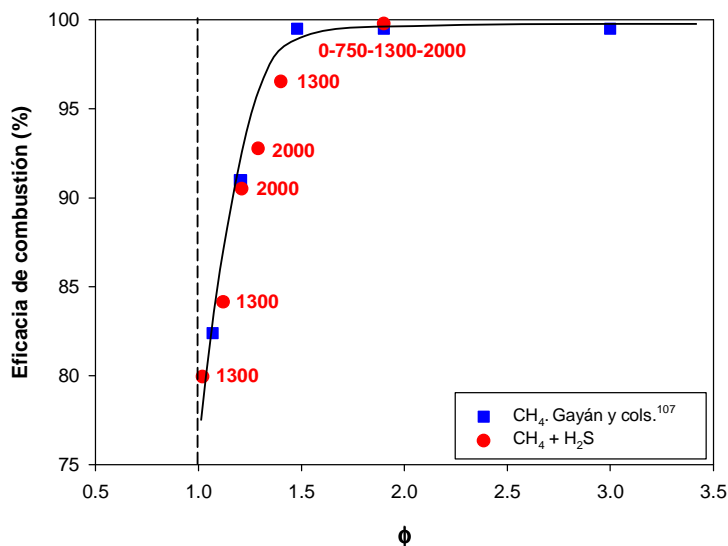


Figura 4.19. Efecto de la relación óxido metálico/combustible, ϕ , sobre la eficacia de combustión de *sour gas* con concentraciones de H₂S de hasta 2000 ppmv. Los números corresponden a la concentración de H₂S en cada uno de los experimentos expresada en partes por millón en volumen (ppmv). A modo de comparación, se incluyen los ensayos realizados por Gayán y cols.¹⁰⁷ con este mismo material en ausencia de H₂S (■). T_{RR} = 880 °C, T_{RO} = 950 °C.

Los balances de materia de azufre realizados en el sistema CLC correspondientes a los diferentes ensayos de combustión están recogidos en la Tabla 4.3. Estos balances se obtuvieron a partir de la integración del flujo de SO₂ en la corriente de salida del reactor de reducción a lo largo del tiempo ya que tanto las emisiones de H₂S sin reaccionar en el reactor de reducción como de SO₂ en el reactor de oxidación fueron nulas en todos los ensayos. Estos balances de azufre cerraron con un error de ± 5 % en peso con respecto a la cantidad de azufre alimentada. Esta diferencia en el cierre del balance puede ser atribuida a errores experimentales o a la posible formación de sulfuros de hierro en las partículas de transportador en el reactor de reducción. Para poder discernir el origen de esta diferencia, se emplearon diferentes técnicas de caracterización para determinar la presencia de azufre en las partículas usadas de este material. Además, se analizó la evolución de las propiedades físico-químicas del material a lo largo del tiempo de operación en continuo. El análisis de estos resultados se mostrará en el apartado 4.4.2.3.

Tabla 4.3. Balances de azufre correspondientes a los ensayos de combustión de *sour gas* con bajas concentraciones de H₂S.

ϕ	1.9	1.9	1.9	1.4	1.3	1.2	1.1	1.0
H₂S alimentado (ppmv)	2000	1300	750	1300	2000	2000	1300	1300
Distribución de azufre (%)								
Entrada	100	100	100	100	100	100	100	100
Salida RR	95.8	97.4	102.3	98.5	97.7	95.3	96.2	94.9
Salida RO	0	0	0	0	0	0	0	0

4.4.2.2 Sour gas con altas concentraciones de H₂S

Debido al buen comportamiento de este transportador de oxígeno ante la presencia de H₂S a bajas concentraciones y a que la concentración de H₂S en fuentes de *sour gas* puede llegar a ser muy elevada (superiores al 10 % en volumen),⁵⁴⁻⁵⁵ se continuó la investigación del efecto del azufre en el material Fe20γAl utilizando concentraciones de H₂S de hasta un 15 % en volumen, es decir, 75 veces superiores a las empleadas en los experimentos anteriores. Para ello, se llevaron a cabo experimentos de combustión en la planta piloto CLC de 500W_t durante 20 horas con una temperatura de 900 °C en el reactor de reducción y concentraciones de H₂S del 5, 10 y 15 % en volumen. El ratio H₂S/CH₄ se varió entre 0.25 y 1.5.

A modo de ejemplo, la Figura 4.20 muestra los resultados obtenidos durante los experimentos de combustión realizados con un valor de la relación óxido metálico/combustible $\phi > 2.2$. En la corriente de gas de salida del reactor de reducción no se detectaron CH₄, CO e H₂ en ninguno de los experimentos, con presencia o no de H₂S en el gas combustible. Además, en el reactor de oxidación no se detectaron CO y CO₂ en ninguno de los ensayos, lo cual indicaba que no se depositaba carbonilla sobre el transportador de oxígeno durante la combustión del *sour gas* en el reactor de reducción. Por tanto, en todos los casos se obtuvo combustión completa de CH₄ con 100 % de captura de CO₂ a través de las reacciones químicas 4.36-4.39, incluso en presencia de concentraciones de H₂S de hasta un 15 % en volumen en el gas alimentado.

Por otro lado, en la Figura 4.20 también se puede observar que todo el H₂S alimentado se transformó en SO₂, ya que en ningún momento se detectó la presencia de H₂S sin reaccionar en la corriente de salida del reactor de reducción.

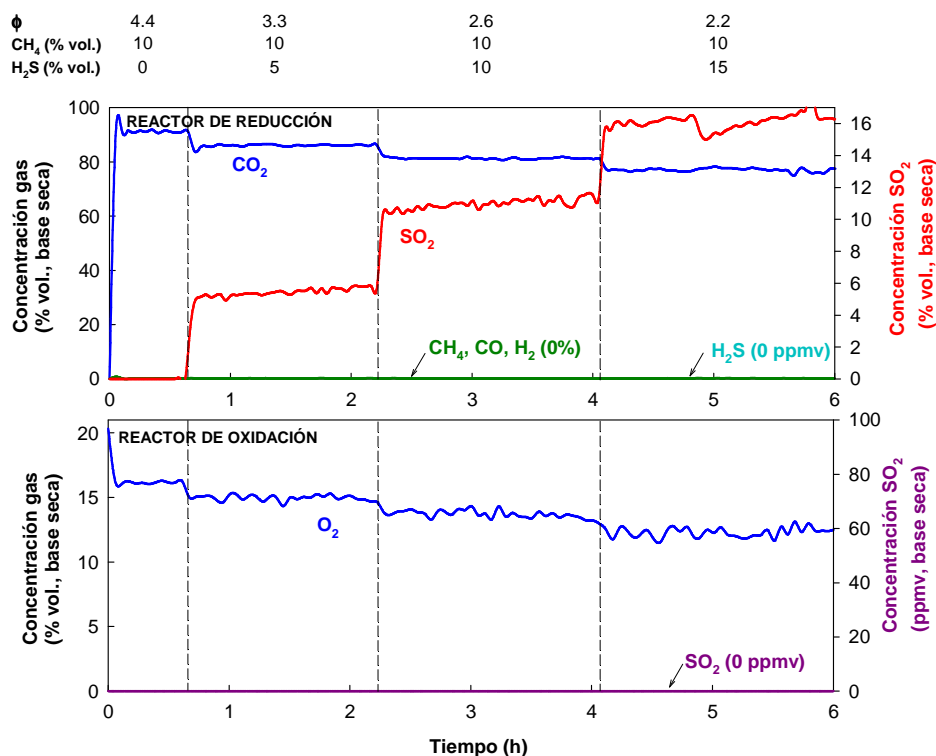


Figura 4.20. Composición de las corrientes de salida de los reactores de reducción y oxidación correspondientes a los ensayos de combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H₂S con el transportador de oxígeno Fe₂O₃.

A partir de los datos experimentales obtenidos, se realizó un balance de azufre para cada uno de los ensayos de combustión (ver Figura 4.21). Estos balances están expresados en términos de porcentaje molar de azufre considerando respectivamente las cantidades alimentadas en forma de H₂S y liberadas en forma de SO₂ en los reactores de reducción y oxidación. Los balances de azufre correspondientes a los ensayos de combustión en los que la relación óxido metálico/combustible era superior a 1.5 cerraban con una desviación máxima del 8 %.

Se disminuyó el valor de ϕ para analizar el efecto de este parámetro sobre la eficacia del proceso y únicamente en un ensayo con un valor de relación óxido metálico/combustible bajo ($\phi = 1.3$), el balance de azufre no cerraba de manera adecuada ya que la cantidad total de azufre detectada a la salida del sistema CLC en fase gas era considerablemente inferior a la cantidad alimentada en forma de H₂S, ver Figura 4.21. Además, durante este ensayo cierta cantidad de SO₂ se detectó en el reactor de oxidación. Estos resultados podrían indicar que en estas condiciones de operación se favorecería la formación de sulfuros de hierro con descomposición parcial de los

mismos a través de la reacción 4.47. Sin embargo, cuando se volvía a operar con valores de ϕ mayores, se obtuvo una cantidad de azufre superior a la alimentada, lo cual apuntaba a la regeneración del material con la eliminación total de los posibles sulfuros de hierro formados en el reactor de reducción. Finalmente, se realizó un último ensayo de combustión de CH_4 sin la presencia de H_2S para comprobar si las partículas del transportador de oxígeno mantenían su reactividad después de los ensayos con una baja relación óxido metálico/combustible ($\phi = 1.3$) y posterior regeneración. Los resultados obtenidos fueron muy satisfactorios ya que se obtuvo combustión completa del combustible y no se detectó la presencia de ningún compuesto de azufre ni en las partículas del material ni en los gases de salida de ambos reactores.

En conclusión, el comportamiento del transportador de oxígeno $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}$ para la combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H_2S fue muy satisfactorio. Este material fue capaz de quemar completamente el combustible para valores del parámetro ϕ mayores de 1.5. En estas condiciones, todo el azufre alimentado se liberaba en forma de SO_2 en la corriente de salida del reactor de reducción y no se formaban sulfuros de hierro. Únicamente cuando se operaba con valores de ϕ bajos, se formaban sulfuros de hierro, los cuales eran eliminados cuando se volvía a trabajar con relaciones óxido metálico/combustible mayores, regenerándose así el transportador de oxígeno.

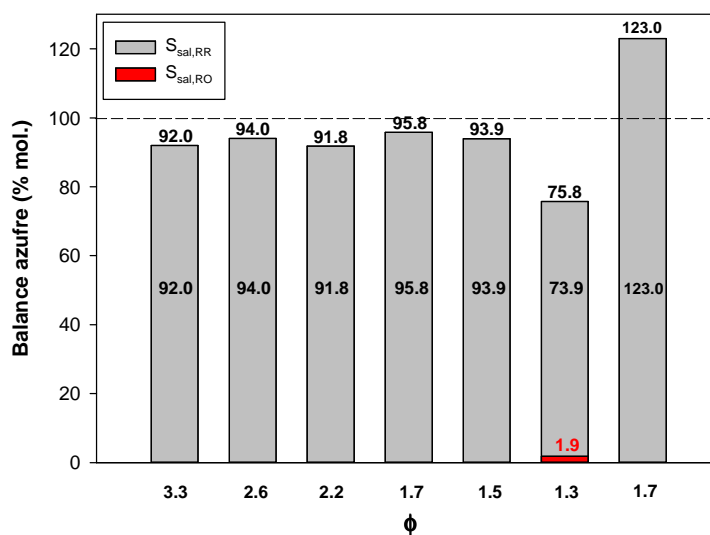


Figura 4.21. Balances de materia de azufre correspondientes a los diferentes ensayos de combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H_2S con el transportador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}$.

4.4.2.3 Caracterización físico-química del transportador de oxígeno Fe₂O₃/Al durante la combustión de *sour gas*

En primer lugar, se evaluó la integridad mecánica del lote de partículas frescas y usadas correspondiente a los ensayos de combustión de *sour gas* con bajas concentraciones de H₂S (75 horas de operación en continuo) mediante diferentes métodos. Se estudió la evolución de la resistencia a la fractura, la cual disminuyó desde un valor de 1.5 N en las partículas frescas hasta 0.9 en las partículas usadas después de 75 horas de operación. Asimismo, se midió el índice de atrición de las partículas mediante el método propuesto en la norma ASTM-D-5757-95.¹²⁸ Según este método, las partículas frescas presentaron un índice de atrición del 4.7 %, el cual es un valor adecuado ya que materiales con un índice de atrición inferior al 5 % se consideran aptos para su uso en un reactor de transporte.¹⁴⁵ Sin embargo, el índice de atrición se incrementó hasta un 12.8 % en las partículas extraídas de la planta piloto CLC a la finalización de este trabajo experimental. Este incremento pudo ser debido al descenso de la resistencia a la fractura experimentado por las partículas durante las 75 horas de operación en continuo.

Además, durante la operación en continuo, las partículas elutriadas de ambos reactores se recogieron en los filtros y se pesaron para calcular la velocidad de atrición del transportador de oxígeno. Dicha velocidad fue alta durante las primeras horas de operación a consecuencia del efecto de redondeo de las irregularidades presentes en las partículas. Finalmente, la velocidad de atrición del transportador de oxígeno Fe₂O₃/Al se estabilizó en un valor aproximado de 0.09 % / h, el cual se traduce en una vida media de las partículas de 1100 horas. Este valor era similar al encontrado por Gayán y cols.¹⁰⁷ cuando el gas combustible no contenía H₂S. Por tanto, la vida media de las partículas no se vio afectada por la presencia de H₂S.

Otras propiedades importantes del transportador de oxígeno que pueden verse afectadas durante la operación con H₂S son la reactividad y la capacidad de transporte de oxígeno. Por ello, se realizó una evaluación mediante TPR y TGA de dichas características. Así, a partir de los análisis de TPR, se concluyó que tras la reducción de las partículas del transportador de oxígeno en el reactor de reducción, se formaba FeAl₂O₄ a través de la reacción 4.36. Este resultado confirmó experimentalmente que la presencia de Al₂O₃ en las partículas del transportador de oxígeno permitía la reducción de Fe^{III} en forma de

Fe_2O_3 a Fe^{II} en forma de FeAl_2O_4 , mientras que es termodinámicamente posible la conversión completa del gas combustible a CO_2 y H_2O . Además, en las muestras extraídas del reactor de reducción después de cada ensayo también fue detectada la presencia de FeAl_2O_4 mediante análisis XRD. Por otro lado, los análisis TPR también corroboraron que la capacidad de reducción del transportador de oxígeno $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ no se vio afectada por la presencia de azufre en el gas combustible.

En cuanto a la reactividad del material, la Figura 4.22 muestra la conversión de reducción obtenida tanto para el material fresco como para muestras extraídas de la planta después de diferentes horas de operación durante los ensayos de combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H_2S . Estas tres muestras exhibieron una reactividad de reducción muy similar, lo cual confirmó que la presencia de altas concentraciones de H_2S en la corriente de *sour gas* apenas afectaba a la reactividad del transportador de oxígeno. Incluso en las condiciones en las que se formaron sulfuros de hierro, $\phi = 1.3$, la reactividad del material no se vio alterada.

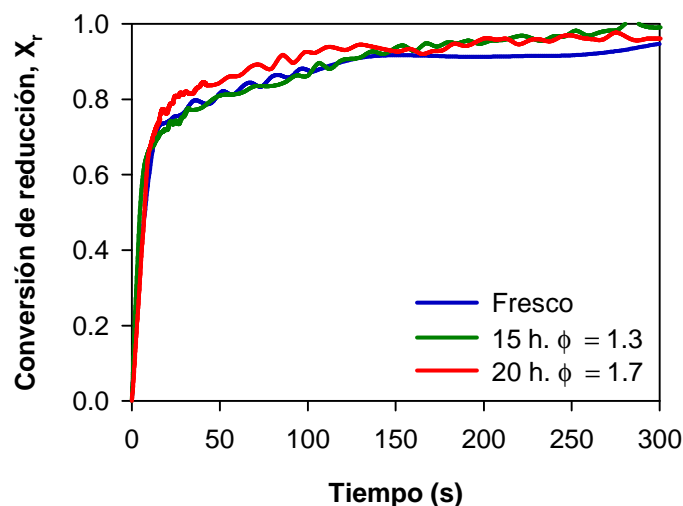


Figura 4.22. Reactividad de reducción del transportador de oxígeno $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ durante los ensayos de combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H_2S . Gas de reducción: 15 % vol. CH_4 . $T = 950$ °C.

Las partículas del transportador de oxígeno $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ también se analizaron por SEM-EDX para comprobar si se formaban sulfuros de hierro durante los ensayos con adición de azufre. La Figura 4.23 (a) muestra, a modo de ejemplo, la imagen de la sección transversal de una partícula extraída de la planta piloto CLC después de 75 horas de operación en continuo a la finalización de los ensayos de combustión de *sour gas* con bajas concentraciones de H_2S . Al igual que en el resto de partículas de este lote, no se

detectó la presencia de azufre ni en el interior ni en la superficie externa de las mismas.

En el caso de los ensayos de combustión de sour gas con altas concentraciones de H_2S , además de análisis por SEM-EDX, también se realizaron análisis elementales a partículas extraídas de la planta CLC para evaluar la posible presencia de azufre en las partículas de este transportador de oxígeno. Las únicas partículas en las que se detectó una pequeña cantidad de azufre (0.02 % en peso) fueron las extraídas a la finalización del ensayo con la relación óxido metálico/combustible más baja ($\phi = 1.3$), durante el cual únicamente el 76 % del azufre alimentado se liberó en forma de SO_2 (ver Figura 4.23 (b)). En ensayos posteriores no se detectó la presencia de azufre por lo que los sulfuros de hierro habían desaparecido y el material se había regenerado por completo.

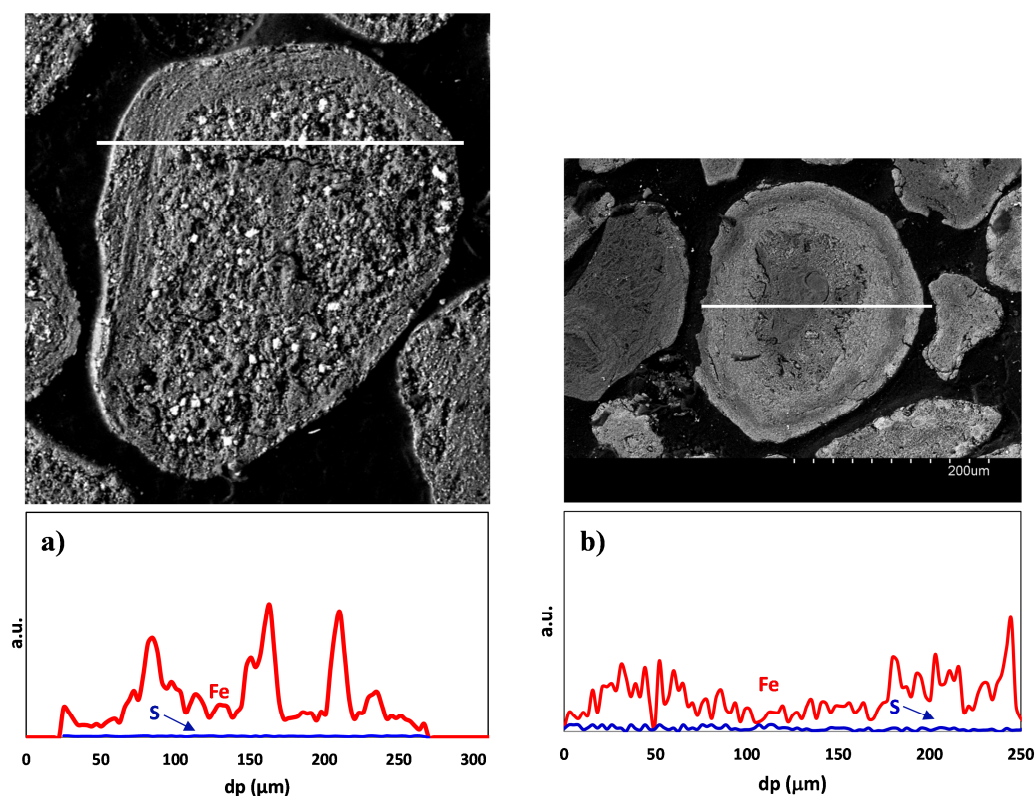


Figura 4.23. Imágenes SEM-EDX de la sección transversal de partículas del transportador $Fe_{20}\gamma Al$: (a) después de 75 horas de operación en la planta piloto CLC con bajas concentraciones de H_2S ; (b) después del ensayo correspondiente a un valor de $\phi = 1.3$ en la planta piloto CLC con altas concentraciones de H_2S .

Estos resultados permiten concluir que este material es muy adecuado para la conversión de *sour gas*, incluso con altas concentraciones de H_2S en sistemas CLC. En concreto, este material mantuvo una elevada y constante reactividad a lo largo del

tiempo de operación, logró la combustión completa del combustible con eficacias de captura de CO_2 del 100 % y no generó emisiones de SO_2 a la atmósfera bajo condiciones de operación habituales en un sistema CLC.

4.4.3 Comportamiento del material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ durante la combustión de *acid gas*

Hasta este momento, en esta tesis doctoral se ha puesto de manifiesto el excelente comportamiento del material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ para la combustión de gas natural en presencia de H_2S , denominado como *sour gas*, en una planta piloto CLC. Sin embargo, por medio de la tecnología CLC también se puede aprovechar el potencial energético de otras mezclas gaseosas como, por el ejemplo, del *acid gas*. En la industria gasista y petrolera, la corriente residual del proceso de purificación de *sour gas* se conoce como *acid gas*, la cual está compuesta fundamentalmente por H_2S y CO_2 . De este modo, H_2S es el combustible y no un componente más como es en el caso del *sour gas*. En este sentido, la compañía Shell Global Solutions International BV ha desarrollado una patente de un proceso mejorado de producción de H_2SO_4 con captura de CO_2 por medio de la tecnología CLC.¹²⁴ Este nuevo proceso de producción de H_2SO_4 es significativamente más atractivo desde un punto de vista económico ya que los requisitos energéticos son menores y los equipos necesarios más baratos por su menor volumen. No obstante, la viabilidad de la combustión de H_2S en un sistema CLC no se había demostrado experimentalmente hasta la realización de esta tesis doctoral.

La Figura 4.24 muestra el esquema del aprovechamiento energético de una corriente de *acid gas* a través del proceso CLC. Además de aprovechar dicho potencial energético, la tecnología CLC permite obtener un gas de salida altamente concentrado en CO_2 y SO_2 , reduciéndose así los costes de separación de este último compuesto para aplicaciones posteriores tales como la producción de H_2SO_4 .

Por todo lo anterior, se planteó utilizar el transportador de oxígeno $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ en un proceso de aprovechamiento energético de *acid gas* (**artículo VI**). Así, se llevaron a cabo 18 horas de combustión de *acid gas* en la planta CLC de 500W_t en continuo. La concentración de H_2S en la corriente de CO_2 se varió entre un 5 y un 20 % en volumen. Estos valores de concentración de H_2S tan elevados son habituales en corrientes de *acid gas*, pudiéndose alcanzar valores incluso del 40 % en volumen.¹⁴⁶

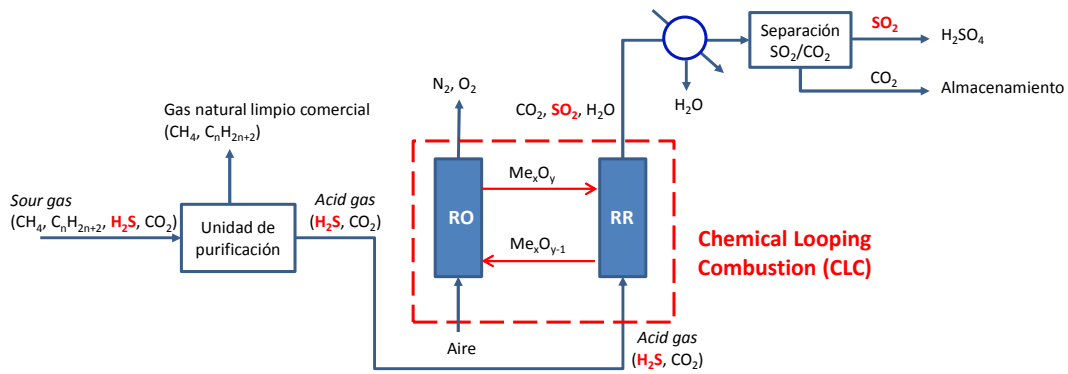


Figura 4.24. Esquema para realizar la combustión de gases ácidos a través de la tecnología CLC.

La Figura 4.25 muestra la composición de los productos de combustión obtenida a la salida de los reactores de reducción y oxidación para los cuatro ensayos llevados a cabo con acid gas como combustible. Los resultados obtenidos fueron muy satisfactorios ya que para todas las condiciones de operación el H_2S se quemó completamente a SO_2 en el reactor de reducción de tal manera que en ningún momento se detectó la presencia de SO_2 a la salida del reactor de oxidación. Además, hay que remarcar que este ha sido el primer trabajo en el que se ha evaluado el aprovechamiento energético del H_2S mediante la tecnología CLC.

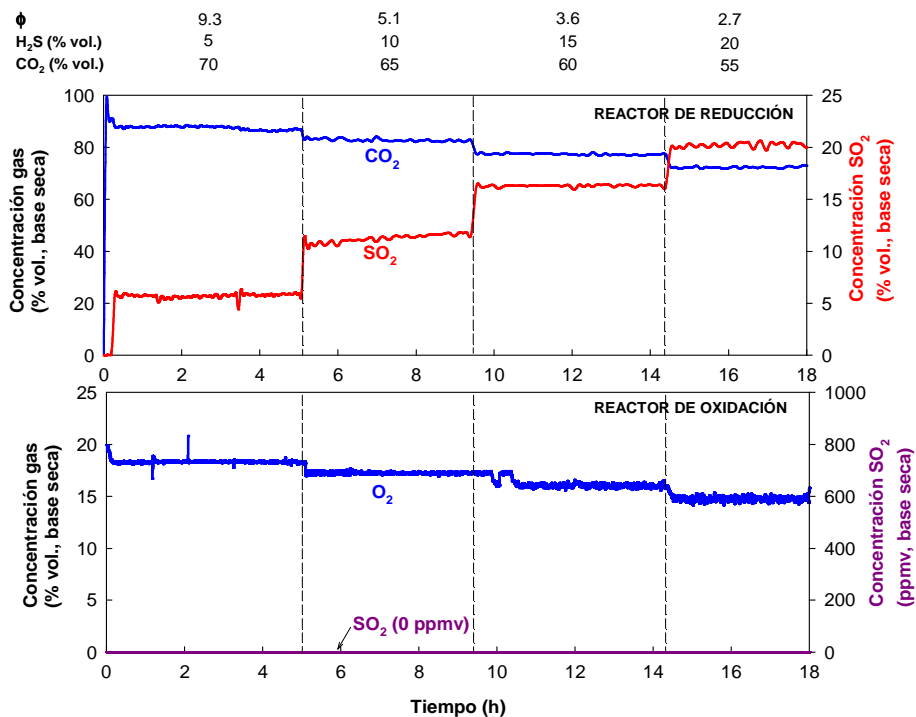


Figura 4.25. Composición de las corrientes de salida de los reactores de reducción y oxidación correspondientes a los ensayos de combustión de acid gas con el transportador de oxígeno $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$.

A partir de los datos experimentales obtenidos, se llevaron a cabo balances de azufre globales para cada ensayo realizado. La Figura 4.26 muestra estos balances considerando el azufre liberado como SO_2 . Hay que tener en cuenta que en ningún momento se detectó H_2S sin reaccionar en las corrientes de salida de gases de la planta piloto. En la Figura se puede observar que en cada uno de los ensayos realizados el azufre sólo apareció en el reactor de reducción y que los balances cerraron con menos del 10 % de desviación.

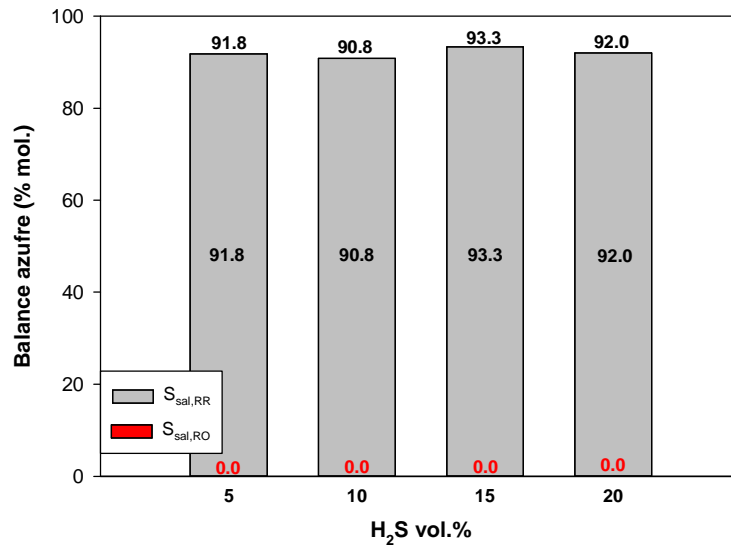


Figura 4.26. Balances de azufre correspondientes a los diferentes ensayos de combustión de *acid gas* con el transportador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$.

Por medio de diferentes técnicas de caracterización físico-químicas se estudió si la causa de la desviación encontrada en los balances de azufre se debía a la presencia de azufre en las partículas del material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ en forma de sulfuros de hierro o a errores experimentales. La técnica de análisis elemental indicó que el azufre no estaba presente en ninguna de las muestras extraídas de la planta piloto CLC. Además, los análisis por SEM-EDX también confirmaron la ausencia de azufre en el interior de las mismas. Por ello, se pudo concluir que las pequeñas desviaciones encontradas en los balances de azufre se debieron a errores experimentales. Finalmente, la caracterización por TGA demostró que las partículas del transportador de oxígeno mantenían su alta reactividad durante las 18 horas de operación en continuo con adición de *acid gas* en la planta piloto CLC incluso bajo condiciones de operación tan agresivas correspondientes a la presencia de un 20 % vol. de H_2S en el gas combustible.

Capítulo 5. Evaluación comparativa de los transportadores de oxígeno

5. Evaluación comparativa de los transportadores de oxígeno

Una vez evaluados los cuatro transportadores de oxígeno seleccionados para esta tesis en una planta piloto de 500 W_t para la combustión de CH_4 en CLC, con presencia o no de H_2S , se plantea identificar el transportador de oxígeno más adecuado para su escalado a una planta CLC industrial de gas natural. Los dos parámetros de diseño fundamentales para el uso de transportadores de oxígeno en una planta CLC son la velocidad de circulación de sólidos y el inventario de sólidos en los reactores de oxidación y reducción. Dichos parámetros dependen de la capacidad de transporte de oxígeno y de la reactividad del transportador de oxígeno considerado. Por un lado, la capacidad de transporte de oxígeno (R_{OC}) afecta en gran medida a la velocidad de circulación de sólidos necesaria entre ambos reactores. Por otro lado, el inventario de sólidos necesario en los reactores de reducción y oxidación para transferir la suficiente cantidad de oxígeno para la combustión del combustible está directamente relacionado con la reactividad del transportador de oxígeno, aunque también se encuentra afectado por la velocidad de circulación de sólidos.⁴⁵

Estos dos parámetros, la velocidad de circulación de sólidos (\dot{m}_{OC}) y el inventario de sólidos (m_{OC}), se pueden utilizar para hacer una evaluación comparativa de diferentes materiales. Para ello, es necesaria la determinación del valor de R_{OC} y de la cinética de reacción. La cinética de los transportadores de oxígeno basados en níquel y cobre ya está disponible en la literatura.¹²⁵⁻¹²⁶ El uso de datos cinéticos de las correspondientes reacciones de reducción y oxidación para los transportadores de oxígeno de cobre y níquel se ha utilizado en modelos de reactor para la combustión de gas natural que han sido validados con resultados experimentales.^{90,147-150} Por ello, en esta tesis doctoral se incluyen los estudios cinéticos correspondientes a las reacciones de reducción y oxidación de los transportadores de manganeso y hierro seleccionados (**artículos VII y VIII**), con la finalidad de que los datos cinéticos obtenidos en ambos trabajos puedan ser utilizados para predecir, diseñar y optimizar sistemas CLC que trabajen con dichos transportadores de oxígeno.

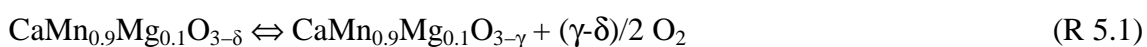
5.1 Cinética de reacción del transportador de oxígeno $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

La reactividad del material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ con varios gases de reacción, así como su capacidad de transporte de oxígeno, fueron analizadas por TGA. Además, se determinó la evolución de estas propiedades con el número de ciclos. La cinética de las reacciones de reducción y oxidación de las partículas se obtuvo a partir de la evolución de la conversión del transportador de oxígeno con el tiempo bajo diferentes condiciones de operación tales como la temperatura y la concentración del gas de reacción. También se determinó la cinética de la reacción de generación de O_2 en una atmósfera inerte. Esta reacción resultó ser determinante para obtener combustión completa durante la campaña experimental.

5.1.1 Determinación de la capacidad de transporte de oxígeno

La estructura de una perovskita se caracteriza por una celda unidad de tipo $\text{ABO}_{3-\delta}$, siendo A un catión grande y B un catión pequeño. Las vacantes de oxígeno en el sólido vienen dadas por el parámetro δ , el cual está relacionado con la capacidad de transporte de oxígeno. Sin embargo, la cantidad estequiométrica de oxígeno en estos materiales depende de la temperatura y de la concentración de oxígeno. Por tanto, la masa del transportador de oxígeno completamente oxidado depende de estos parámetros. Por ejemplo, para el caso de la oxidación del material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en aire, el valor $3-\delta$ disminuye de 2.9 a 2.83 cuando la temperatura se incrementa desde 800 °C a 1000 °C.

La pérdida de masa correspondiente a la capacidad de generación de oxígeno gaseoso viene dada por la siguiente reacción:



Esta es la reacción predominante en la transferencia de oxígeno en el proceso CLOU.

Además, este material es capaz de liberar O_2 para reaccionar con el combustible, por ejemplo CH_4 , hasta la formación de la estructura $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ según la siguiente reacción:



Para el estudio de la cinética de reacción del transportador de oxígeno $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

se han establecido dos definiciones diferentes de capacidad de transporte de oxígeno. R_{OC} y $R_{OC,CLOU}$ se han utilizado dependiendo de la fracción de oxígeno involucrada en el proceso químico. R_{OC} se utilizó para describir la conversión de sólidos correspondiente a la fracción total de oxígeno que puede ser transferida al combustible. Por otro lado, $R_{OC,CLOU}$ se empleó para describir la fracción de oxígeno involucrada en la reacción de generación de O_2 (R 5.1), la cual puede llevarse a cabo sin la presencia de un gas reductor. A 1000 °C, los valores de R_{OC} y $R_{OC,CLOU}$ son, en base a las propiedades termodinámicas del material $CaMnO_3$,¹⁴⁰ 10.4 % y 2.0 % en peso, respectivamente.

La Figura 5.1 muestra la variación de pérdida de masa normalizada, ω , durante los experimentos de TPR en N_2 , H_2 y CH_4 . El parámetro ω representa la fracción de masa restante durante la reducción del transportador de oxígeno completamente oxidado y se calcula según la ecuación 4.1. En el caso de este transportador de oxígeno basado en manganeso, m_{ox} es la masa de muestra inicial de perovskita expresada en forma de $CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{2.9}$, que es el grado de oxidación máximo para este material.

Por otro lado, la capacidad de transporte de oxígeno también puede calcularse en función de la variación de pérdida de masa normalizada según la ecuación 4.2.

Cuando únicamente se alimentó N_2 al reactor, la generación de oxígeno comenzó a una temperatura de 657 °C y éste se liberó de manera lenta y continuada hasta la temperatura máxima del experimento (1000 °C). El valor máximo del parámetro ω obtenido se correspondió con una capacidad de transporte de oxígeno para el proceso CLOU de $R_{OC,CLOU} = 1.92$ %.

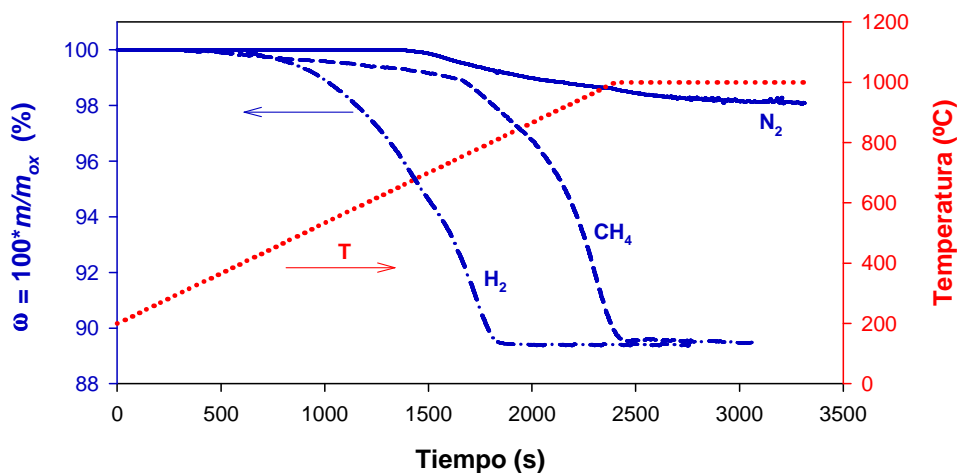


Figura 5.1. Perfiles de pérdida de masa normalizada del transportador de oxígeno $CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\delta}$ durante experimentos de TPR en TGA con N_2 , CH_4 e H_2 .

Durante los experimentos con CH_4 e H_2 , la reacción comenzó a $337\text{ }^\circ\text{C}$ y $307\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. La velocidad de reacción con CH_4 e H_2 fue más rápida que la generación de oxígeno. A su vez, la reducción con H_2 fue más rápida que con CH_4 . Sin embargo, la pérdida de masa normalizada de la muestra completamente reducida fue la misma en ambos casos ($\omega_r = 0.895$). Este hecho indicó que la capacidad total de transporte de oxígeno era $R_{OC} = 10.5\%$, el mismo valor independientemente del gas de reducción usado.

5.1.2 Evolución de las propiedades redox con el número de ciclos

5.1.2.1 Capacidad de transporte de oxígeno y reactividad relacionada con la capacidad CLOU

La estabilidad de la capacidad CLOU con el número de ciclos se analizó realizando dos series de ensayos de 10 ciclos redox a $900\text{ }^\circ\text{C}$, ver Figura 5.2. En la primera serie, la etapa de reducción se llevó a cabo con N_2 puro durante 350 s. De esta manera, la pérdida de masa únicamente se debía a la liberación de O_2 gaseoso; ver reacción 5.1. El transportador de oxígeno mostró una estabilidad adecuada con respecto a su capacidad de regeneración durante la etapa de oxidación. La pérdida de masa fue constante durante los ciclos alcanzando un valor aproximado del 1.1 %.

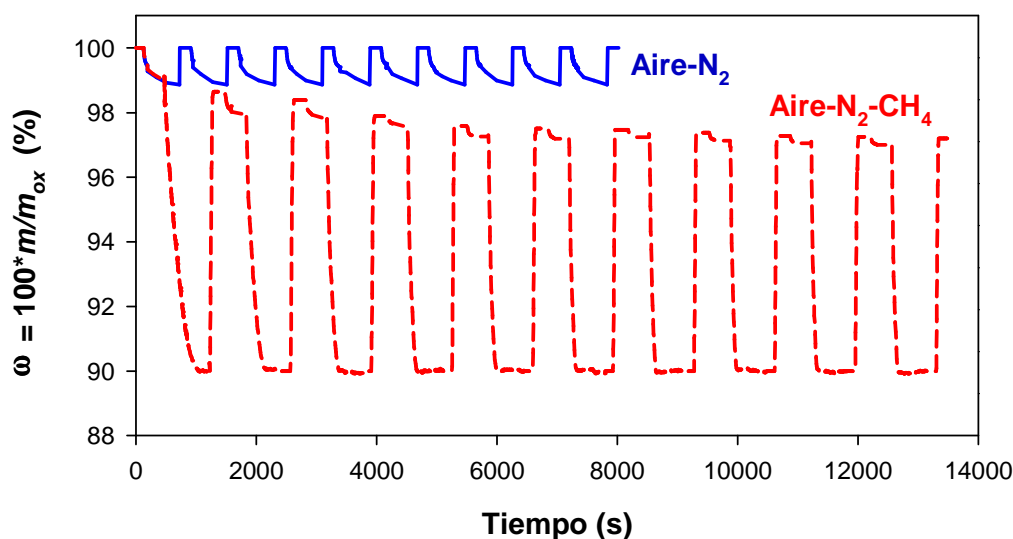


Figura 5.2. Variación de masa normalizada durante 10 ciclos redox en TGA. Reducción: (—) 100 % vol. N_2 durante 350 s; (- - -) 100 % vol. N_2 durante 350 s seguido de 600 s en 15 % vol. CH_4 + 20 % vol. H_2O . Oxidación en aire. $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$.

Durante la segunda serie de experimentos, la etapa de reducción consistió en 350 s iniciales con N₂ seguidos de 600 s con un 15 % vol. CH₄ para analizar la estabilidad de la capacidad CLOU del material cuando éste reacciona con un gas combustible. En este caso, la capacidad de transporte de oxígeno descendió con el número de ciclos. Sin embargo, el resultado más destacado fue la pérdida de capacidad CLOU con los mismos.

5.1.2.2 Capacidad de transporte de oxígeno y reactividad con gases de reducción

Se realizaron tres series de 10 ciclos redox mediante TGA con la finalidad de analizar la variación de la capacidad de transporte de oxígeno y la reactividad del transportador de oxígeno con el número de ciclos. El material mostró un comportamiento diferente dependiendo de la duración del periodo de reducción. Cuando el periodo de reducción era corto (40 s), el grado de reducción del material era bajo y se mantuvo constante a lo largo de los 10 ciclos, ver Figura 5.3 (a). Además, la perovskita era capaz de re-oxidarse completamente en aire, indicando una buena estabilidad en estas condiciones. Después de los 10 ciclos redox, se llevó a cabo un nuevo ciclo de reducción hasta alcanzar la reducción completa del material. En este sentido, se confirmó que la capacidad de transporte de oxígeno se mantenía constante en el 10 % en peso, lo cual está de acuerdo con una reducción de la perovskita hasta CaMn_{0,9}Mg_{0,1}O₂.

El comportamiento del material CaMn_{0,9}Mg_{0,1}O_{3-δ} fue diferente cuando el periodo de reducción fue más largo. La Figura 5.3 (b) muestra la variación de masa normalizada durante 10 ciclos redox con un periodo de reducción de 90 s. De nuevo, el transportador de oxígeno no era capaz de reducirse completamente, pero el grado de reducción aumentó con el número de ciclos. Al mismo tiempo, el material tampoco era capaz de oxidarse hasta el mismo nivel inicial. De hecho, el grado de oxidación disminuyó con el número de ciclos. Este resultado indica que la capacidad de transporte de oxígeno efectiva disminuye con el número de ciclos en estas condiciones. Con respecto a la evolución de la reactividad, el material tuvo una ganancia gradual en su velocidad de reducción para un periodo de reducción de 90 s. Los cambios en la reactividad y en la capacidad de transporte de oxígeno fueron más intensos cuando la reducción fue completa en cada ciclo, ver Figura 5.3 (c). El grado de oxidación después de cada ciclo redox completo disminuyó claramente a lo largo de los ciclos. Este descenso fue de

menor importancia a partir del quinto ciclo. La capacidad de transporte de oxígeno después de 10 ciclos redox fue $R_{OC} = 7.5 \%$. La capacidad CLOU del material disminuyó con el número de ciclos, pero la reactividad con CH_4 se incrementó hasta el cuarto o quinto ciclo y a partir de ahí se estabilizó. Por tanto, se observó un proceso de activación que hizo que la reactividad de reducción se multiplicara por cuatro durante los primeros ciclos de reacción. Por otro lado, la velocidad de oxidación se mantuvo constante a lo largo de los ciclos. Sin embargo, el grado de oxidación disminuyó con el número de ciclos, y consecuentemente, la capacidad de transporte de oxígeno.

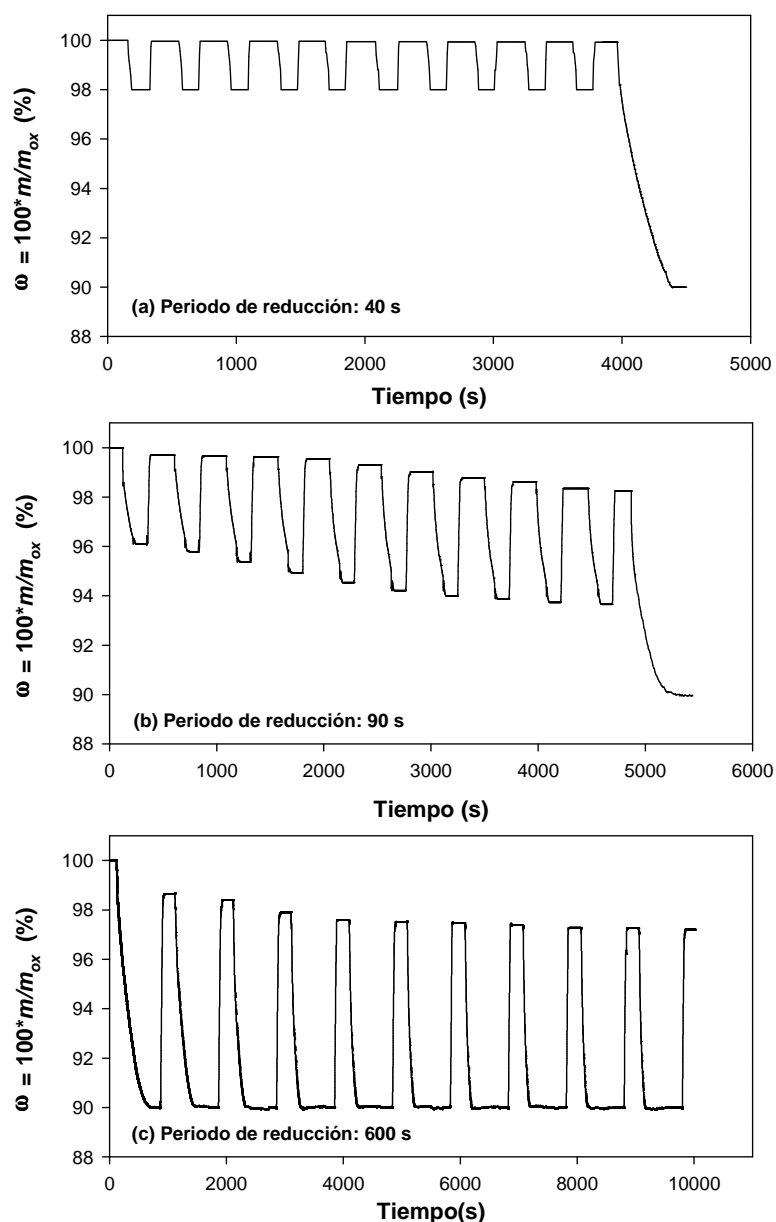


Figura 5.3. Variación de masa normalizada durante 10 ciclos redox en TGA. Reducción: 15 % vol. CH_4 + 20 % vol. H_2O . Oxidación: aire. $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.3 Ciclos redox para la determinación de la cinética de reacción

Tal y como se ha comprobado anteriormente, la reactividad y la capacidad de transporte de oxígeno de las partículas del material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ difieren dependiendo de las condiciones de operación y del número de ciclos redox. Dependiendo de las condiciones de operación en una unidad CLC la reactividad de las partículas puede mantenerse constante o aumentar hasta alcanzar un estado “activado”. Por ello, las velocidades de reacción del material fresco y activado se obtuvieron para diferentes temperaturas (700-1000 °C) y concentraciones de gas (5-60 % vol.). La cinética de reacción de las partículas frescas se determinó a partir de los resultados obtenidos en el primer ciclo de reducción y oxidación. Por otro lado, se seleccionó el quinto ciclo de reacción para determinar la cinética de las partículas activadas ya que la reactividad apenas variaba en ciclos posteriores. Los valores de conversión normalizada se obtuvieron a partir de las ecuaciones 5.1 y 5.2 empleando la capacidad de transporte de oxígeno correspondiente a la reacción y temperatura considerada. Por ello, los valores de conversión varían entre 0 y 1 en todos los casos.

$$X_{N,r} = \frac{m_{ox} - m}{R_{OC} \cdot m_{ox}} \quad (\text{E 5.1})$$

$$X_{N,o} = \frac{m - m_{red}}{R_{OC} \cdot m_{ox}} \quad (\text{E 5.2})$$

Cuando la reducción se lleva a cabo con un gas combustible, el valor de R_{OC} varía entre 10.4 % a 700 °C y 9.7 % a 1000 °C para las partículas frescas.¹⁴⁰ Para las partículas activadas, el valor de R_{OC} es de 7.5 %.

5.1.3.1 Efecto del tipo de combustible

La reactividad de reducción se estudió con CH_4 , CO e H_2 como gases combustibles. La Figura 5.4 (a) muestra las curvas conversión-tiempo para los tres gases considerados. La reactividad de la perovskita $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ siguió el orden $\text{H}_2 > \text{CO} > \text{CH}_4$ para partículas frescas, mientras que para las partículas activadas el orden fue $\text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO}$. Por otro lado, la oxidación fue relativamente rápida, alcanzando una conversión del 80 % en 60 s para las partículas frescas y en 45 s para las partículas activadas.

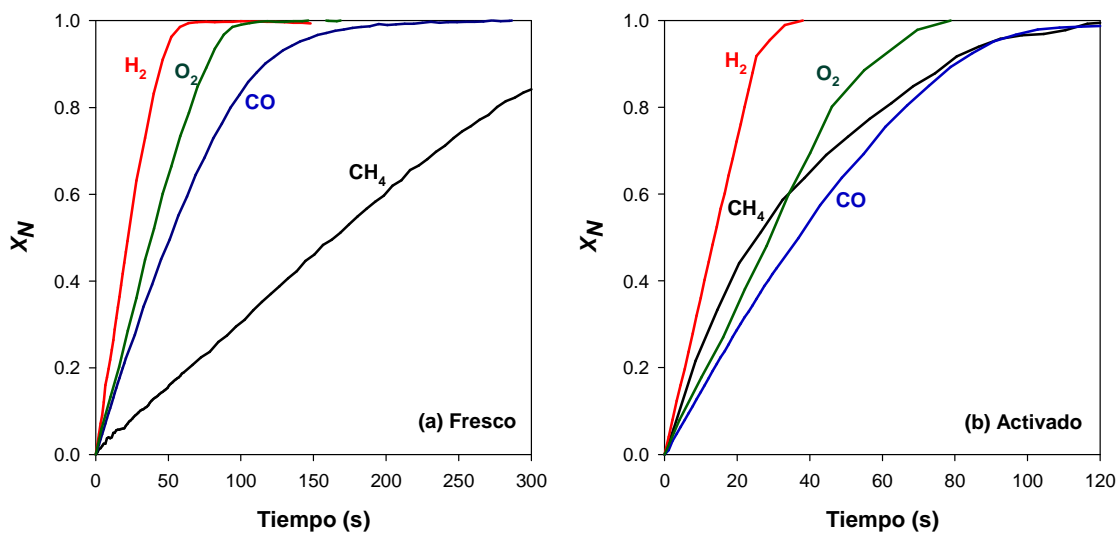


Figura 5.4. Curvas conversión-tiempo durante el periodo de reducción con CH_4 , CO o H_2 y de oxidación con O_2 para partículas (a) frescas y (b) activadas de la perovskita $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.8}$. $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$; 15 % vol. gas de reducción; 10 % vol. O_2 .

5.1.3.2 Efecto de la concentración de gas

Para determinar el efecto de la concentración del gas sobre la velocidad de la reacción de reducción, se llevaron a cabo varios experimentos a una temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ con diferentes concentraciones de gas. A esta temperatura, el material era capaz de oxidarse completamente a $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$, presentando una capacidad de transporte de oxígeno de $R_{OC} = 10.4\%$. Como ejemplo, en la Figura 5.5 se muestran las curvas conversión-tiempo obtenidas con CH_4 , H_2 , CO y O_2 para las partículas activadas. En esta Figura se puede observar una relación directa entre la concentración del gas y la velocidad de reacción. Tal y como era de esperar, un aumento en la concentración del gas produjo un incremento en la velocidad de reacción.

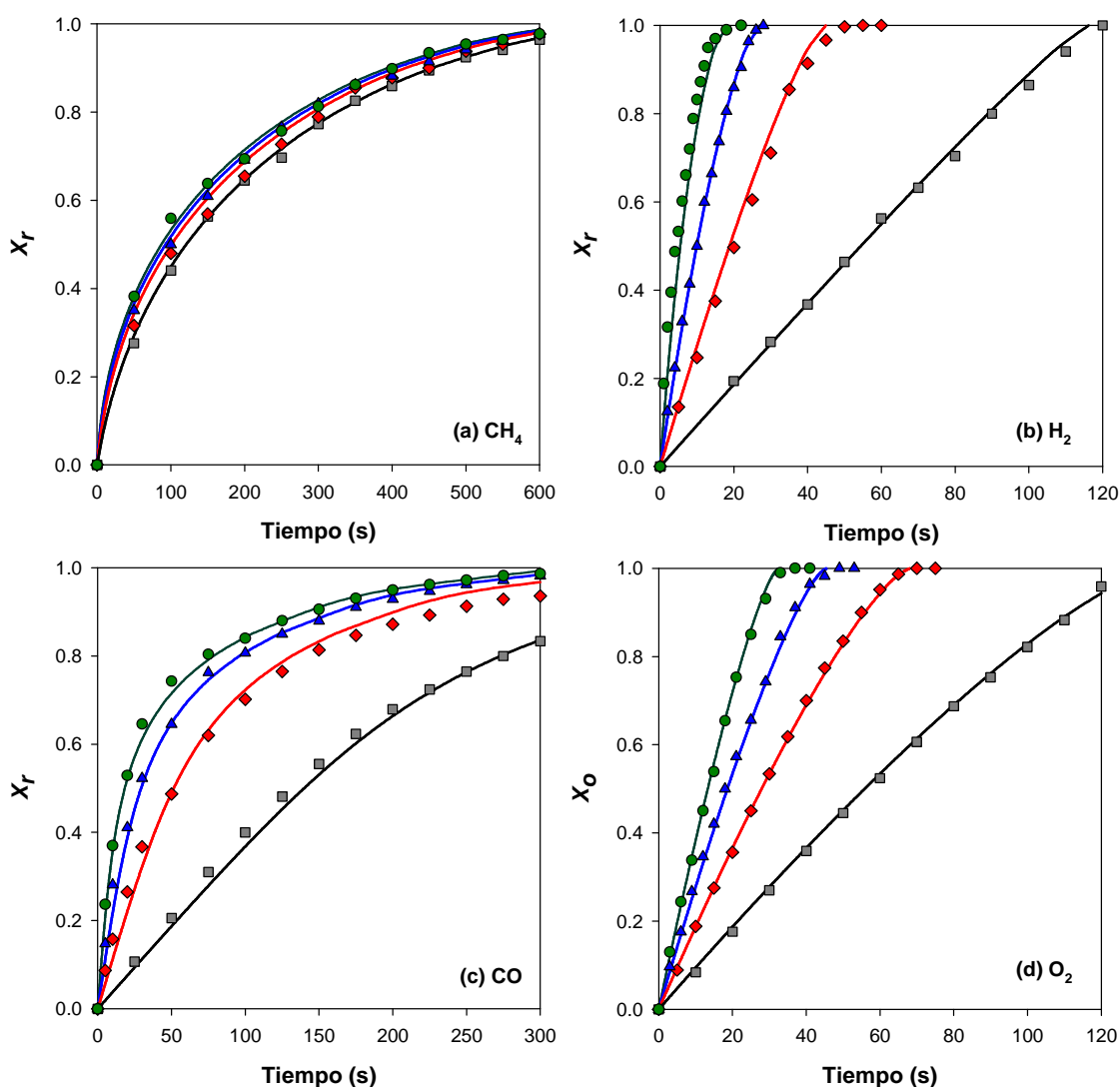


Figura 5.5. Efecto de la concentración de gas sobre la velocidad de reacción del material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.8}$ activado con (a) CH_4 , (b) H_2 , (c) CO , y (d) O_2 . $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$. Concentración de gas para las reacciones de reducción: \blacksquare 5 % vol.; \blacklozenge 15 % vol.; \blacktriangle 30 % vol.; \bullet 60 % vol. Concentración de oxígeno: \blacksquare 5 % vol.; \blacklozenge 10 % vol.; \blacktriangle 15 % vol.; \bullet 21 % vol. Líneas continuas: predicción del modelo.

5.1.3.3 Efecto de la temperatura de reacción

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción se investigó en el intervalo $700\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$. La Figura 5.6 muestra las curvas conversión-tiempo para la reducción del material fresco con CH_4 , H_2 y CO , así como para la oxidación con O_2 . En todos los casos, la velocidad de reacción se vio afectada por la temperatura. Un aumento de la temperatura produjo un incremento en la velocidad de reacción, aunque este efecto era bastante menor en el proceso de oxidación. Por otro lado, se observó un descenso en la

velocidad de reacción conforme aumentaba la conversión de sólidos, particularmente para la reducción con CO. Este fenómeno también se observó durante los experimentos realizados al estudiar el efecto de la concentración de gas sobre la velocidad de reacción, el cual se puede atribuir a un cambio en el mecanismo de control de la reacción.

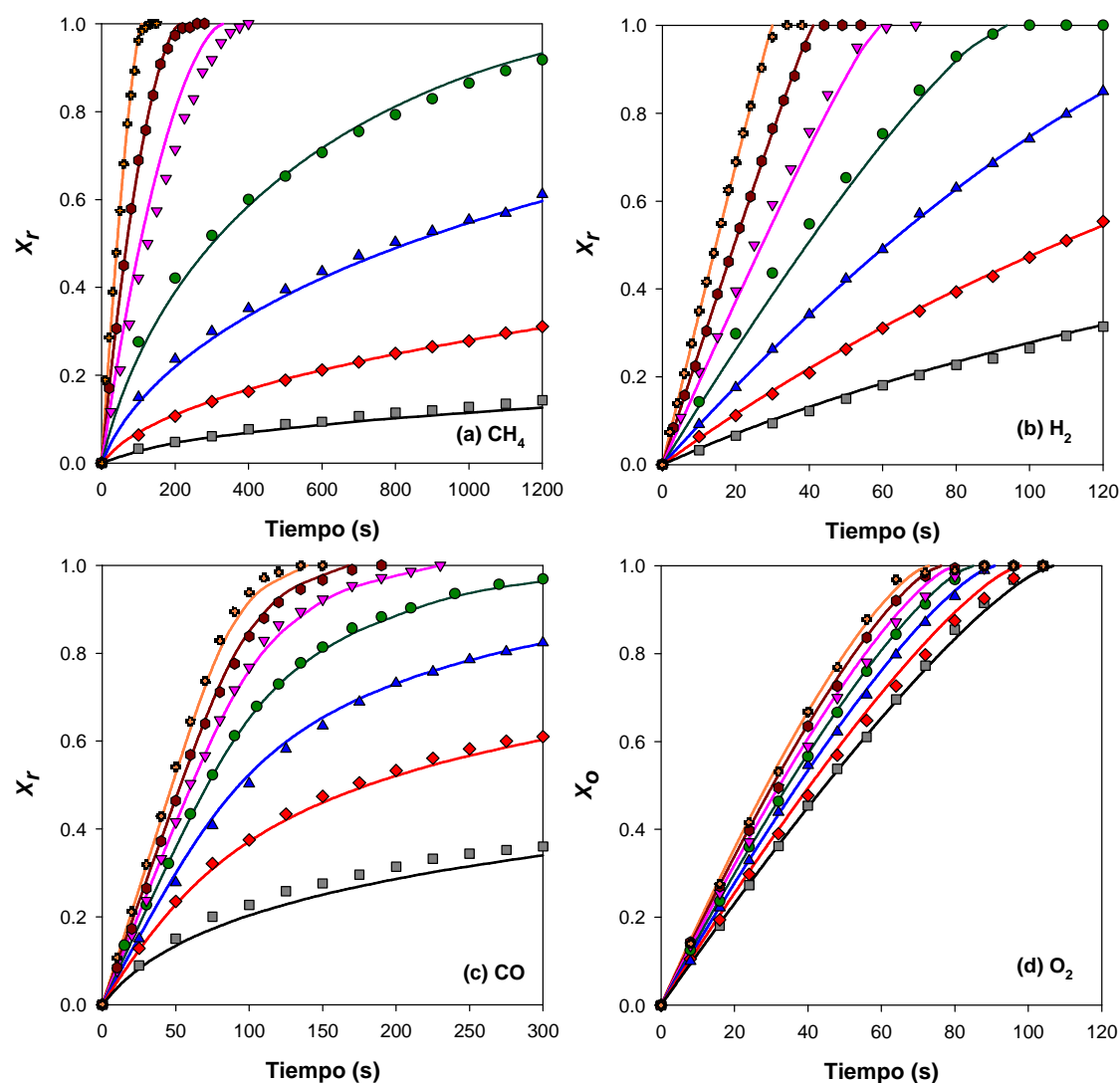


Figura 5.6. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción del material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ fresco con (a) CH_4 , (b) H_2 , (c) CO, y (d) O_2 . Concentración agente reductor: 15 % vol. Concentración agente oxidante: 10 % vol. O_2 . Temperatura de reacción: \square 700 °C; \blacklozenge 750 °C; \blacktriangle 800 °C; \bullet 850 °C; \blacktriangledown 900 °C; \bullet 950 °C; \bullet 1000 °C. Líneas continuas: predicción del modelo.

Finalmente, también se analizó el efecto de la temperatura sobre la velocidad del proceso CLOU para el material fresco, ver Figura 5.7. En este caso, se observó la necesidad de operar a elevadas temperaturas (> 900 °C) para lograr altas velocidades de reacción para el proceso CLOU.

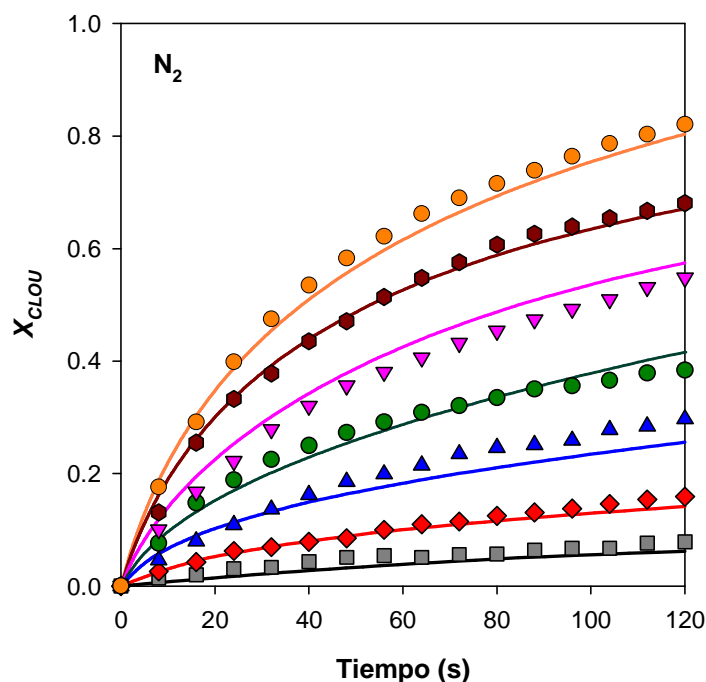


Figura 5.7. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción del proceso CLOU del material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ fresco con N_2 puro. Temperatura de reacción: \square 700 °C; \blacklozenge 750 °C; \blacktriangle 800 °C; \bullet 850 °C; \blacktriangledown 900 °C; \bullet 950 °C; \bullet 1000 °C. Líneas continuas: predicción del modelo.

5.1.4 Modelo cinético

Se consideró el modelo de grano para las reacciones de reducción y oxidación de las partículas del transportador de oxígeno. El modelo supone que las partículas están formadas por una cierta cantidad de granos esféricos, cada uno de los cuales reacciona siguiendo el modelo de núcleo decreciente.¹⁵¹ A partir de la forma de las curvas conversión-tiempo se pudo extraer cierta información acerca del mecanismo de control de las reacciones. En las reacciones de reducción y oxidación se observó una dependencia lineal con el tiempo de reacción para valores bajos de conversión de sólido. Sin embargo, la velocidad de la reacción disminuía con el tiempo para valores altos de conversión. La dependencia lineal de la conversión con el tiempo podía atribuirse a la reacción en la interfase gas-sólido con control de la reacción química. Adicionalmente, el descenso en la velocidad de reacción para valores altos de conversión podía atribuirse a un cambio en el mecanismo de control hacia la difusión a través de la capa de producto alrededor de los granos. Teniendo en cuenta las consideraciones previas, y suponiendo que la resistencia a la transferencia de masa en la película gaseosa y a la difusión dentro de las partículas es despreciable, las ecuaciones que describen el modelo cinético son las siguientes:¹²⁹

$$t = \tau_{ch} \cdot X + \tau_{pl} \left[1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \right] \quad (\text{E 5.3})$$

$$\tau_{ch} = \frac{1}{k_s (C_i^n - C_{i,eq}^n)} \quad (\text{E 5.4})$$

$$k_s = k_{s,0} \cdot e^{\frac{-E_{ch}}{R_s T}} \quad (\text{E 5.5})$$

$$\tau_{pl} = \frac{1}{D_{pl} (C_i^n - C_{i,eq}^n)} \quad (\text{E 5.6})$$

$$D_{pl} = D_{pl,0} \cdot e^{\frac{-E_{pl}}{R_s T}} \quad (\text{E 5.7})$$

donde $C_{i,eq}$ es la concentración de equilibrio del gas de reacción. La concentración de equilibrio de cada gas combustible (CH_4 , H_2 o CO) se asume que es 0 ya que el material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ es capaz de convertirlos completamente a CO_2 y H_2O .

Cuando se observaba un descenso brusco en la velocidad de reacción, resultaba necesario incluir un término adicional que modificara la difusividad efectiva a través de la capa de producto. En este caso, D_{pl} se calculaba como:

$$D_{pl} = D_{pl,0} \cdot e^{\frac{-E_{pl}}{R_s T}} \cdot e^{-k_X X} \quad (\text{E 5.8})$$

donde

$$k_X = k_{X,0} \cdot e^{\frac{-E_X}{R_s T}} \quad (\text{E 5.9})$$

Estas dos últimas ecuaciones sólo se utilizaron para el caso de la reducción con CO .

En el caso de la reacción CLOU, ver reacción 5.1, se consideró la concentración de O_2 en condiciones de equilibrio. En este caso, sólo se consideró el control de la reacción química, y la evolución de la conversión con el tiempo se definió mediante la siguiente ecuación:

$$t = \frac{1}{k_s (C_{\text{O}_2,eq}^n - C_{\text{O}_2}^n)} X \quad (\text{E 5.10})$$

5.1.5 Determinación de los parámetros cinéticos

El modelo cinético descrito en el apartado anterior se utilizó para determinar los parámetros cinéticos correspondientes a las reacciones de reducción con CH₄, H₂ y CO y de oxidación con O₂. Los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la Tabla 5.1 y se calcularon mediante ajuste de las curvas predichas por el modelo a las curvas experimentales obtenidas a diferentes temperaturas y concentraciones de gas reactivo.

Tabla 5.1. Parámetros cinéticos para la reacción de partículas frescas y activadas del material CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} con CH₄, CO, H₂ y O₂ y CLOU con N₂.

	unidades	Material fresco					Material activado			
		CH ₄	H ₂	CO	O ₂	N ₂	CH ₄	H ₂	CO	O ₂
<i>n</i>	---	0.5	1	1	1	0.5	0.5	1	1	1
<i>k_{s,0}</i>	m ³ⁿ mol ⁻ⁿ s ⁻¹	2.7·10 ²	7.2·10 ¹	3.1·10 ⁻¹	2.1·10 ⁻¹	4.4	2.4·10 ¹	2.0	1.0	2.4·10 ⁻¹
<i>E_{ch}</i>	kJ/mol	107.3	84.7	39.7	25.1	55.6	66.1	42.9	44.9	25.1
<i>n'</i>	---	0	0	0	1	---	0	0	0	1
<i>D_{pl,0}</i>	m ^{3n'} mol ^{-n'} s ⁻¹	4.1·10 ⁹	6.7·10 ⁸	4.9·10 ¹⁸	3.1·10 ⁻²	---	3.2·10 ⁵	3.5·10 ⁶	7.0·10 ⁹	4.2·10 ⁻²
<i>E_{pl}</i>	kJ/mol	291.2	234.2	424.8	13.4	---	187.8	170.4	242.2	13.4
<i>k_{X,0}</i>	---	---	---	5.4·10 ²	---	---	---	---	1.8·10 ¹	---
<i>E_X</i>	kJ/mol	---	---	43.9	---	---	---	---	16.2	---

Los valores de energía de activación variaron entre 25 y 107 kJ/mol en la primera etapa de reacción con control de la reacción química. En general, las energías de activación fueron inferiores para las partículas activadas, excepto en el caso del CO, para el cual se obtenían valores similares. Por otro lado, el orden de reacción calculado fue $n = 1$ para todos los gases de reacción, excepto en el caso del CH₄, para el cual se obtuvo $n = 0.5$ tanto para partículas frescas como activadas. Con respecto a los parámetros cinéticos en las etapas de reacción con control de la difusión en la etapa de producto, se encontró que el mecanismo de difusión no era dependiente de la concentración del gas de reducción (CH₄, CO o H₂). Sin embargo, sí que era dependiente de la concentración de O₂ durante la oxidación con $n' = 1$. Este resultado sugiere que el proceso limitante era la difusión de los aniones oxígeno en la capa de producto en el grano, lo cual concuerda con la formulación del modelo cinético empleado.

En cuanto a la reacción CLOU, se determinó un valor de k_s para cada temperatura ajustando las curvas experimentales de conversión-tiempo a través de la ecuación 5.10.

En este punto hay que tener en cuenta que la concentración de oxígeno en equilibrio variaba con la conversión del sólido. El orden de reacción afectaba a la curvatura de las líneas conversión-tiempo y se determinó por un método de ajuste con $n = 0.5$.

Por último, cabe destacar el buen ajuste del modelo cinético seleccionado a las curvas experimentales conversión-tiempo obtenidas en el rango completo de condiciones de operación estudiadas, i.e., concentración de gas, temperatura y tipo de reacción, como se muestra en las Figuras 5.5 - 5.7.

5.2 Cinética de reacción del transportador de oxígeno Fe₂₀γAl

Durante los experimentos en la planta CLC en continuo con este transportador de oxígeno se encontró, mediante análisis XRD, que la especie reducida mayoritaria presente en las partículas extraídas del reactor de reducción era FeAl₂O₄. Este resultado indicaba que el mecanismo de la reacción de reducción de este material en presencia de los gases de reacción estaba basado en la interacción de Fe₂O₃ con Al₂O₃ para formar FeAl₂O₄ como especie de hierro estable. Por ello, la conversión de sólidos, y consecuentemente, las cinéticas de reducción y oxidación se calcularon tomando como referencia el par redox Fe₂O₃ (Al₂O₃)-FeAl₂O₄.

5.2.1 Cinética de reducción

5.2.1.1 Efecto del tipo de combustible

La cinética de reducción del transportador de oxígeno Fe₂₀γAl se estudió por TGA utilizando tres combustibles diferentes: CH₄, CO e H₂. Dicha cinética se determinó en un amplio rango de temperaturas (700-1050 °C) y concentraciones de gas (5 % vol.- 60 % vol.). La Figura 5.8 muestra las curvas conversión-tiempo para los tres gases combustibles considerados. Tal y como se puede observar, la velocidad de reducción fue muy alta en los tres casos hasta un valor de conversión del sólido de 0.6. Más allá de este punto, el transportador de oxígeno presentó un comportamiento ligeramente diferente dependiendo del gas de reducción considerado. En los casos de H₂ y CH₄, la velocidad de reacción disminuyó rápidamente y la conversión de Fe₂O₃ a FeAl₂O₄ no pudo completarse en su totalidad. Sin embargo, cuando se usó CO como gas de reducción, la velocidad de reducción disminuyó de manera notable para valores de conversión de sólido superiores a 0.6, pero dicha velocidad era todavía lo

suficientemente alta como para reducir completamente el transportador de oxígeno a FeAl_2O_4 después de 600 segundos de reacción. En ese punto, la reacción se paró y el material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ no fue capaz de reducirse hasta hierro metálico aunque el experimento en TGA se prolongara hasta 3600 segundos.

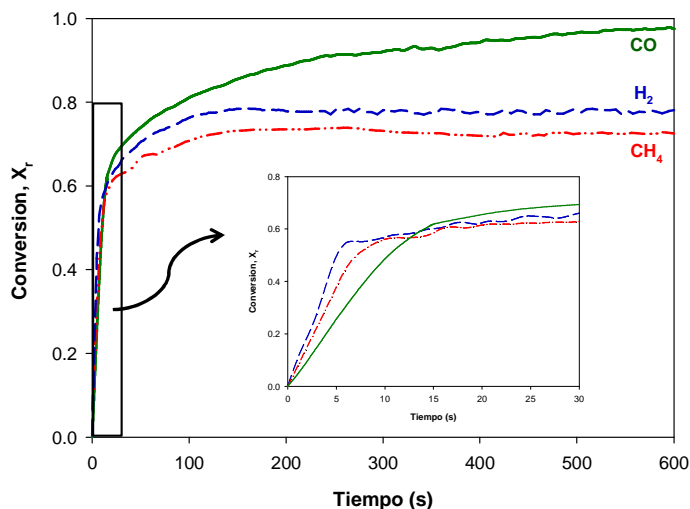


Figura 5.8. Curvas obtenidas por TGA conversión-tiempo durante los periodos de reducción con CH_4 , CO e H_2 . Condiciones de operación: $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$; mezclas gases de reducción: 15 % H_2 vol. + 20 % H_2O vol.; 15 % CO vol. + 20 % CO_2 vol.; 15 % CH_4 vol. + 20 % H_2O vol. (N_2 para completar).

5.2.1.2 Efecto de la concentración

El efecto de la concentración del gas combustible sobre la reducción del transportador de oxígeno $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ se determinó mediante ensayos por TGA con diferentes concentraciones de CH_4 , CO e H_2 a una temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$. En los casos de CH_4 e H_2 , la concentración de gas se varió entre 5 y 30 % en volumen mientras que en el caso del CO ésta se incrementó hasta el 60 %. Para todos los gases, se observó un incremento de la velocidad de reacción durante la primera parte del periodo de reducción conforme la concentración de combustible aumentaba. En todos los casos, al comienzo del ciclo de reducción, la velocidad de reacción era muy alta. Sin embargo, esta velocidad disminuyó después de unos segundos de reacción y se mantuvo en un valor bajo durante el resto del ciclo, independientemente de la concentración del combustible empleada. Este comportamiento indicaba que las reacciones de reducción estaban controladas por dos resistencias diferentes. El cambio en el mecanismo de control sucedió a valores de conversión de 0.45 para CH_4 e H_2 y de 0.7 para el CO . A modo de ejemplo, en la Figura 5.9 se muestran las curvas conversión-tiempo para el caso del uso de CO como agente reductor.

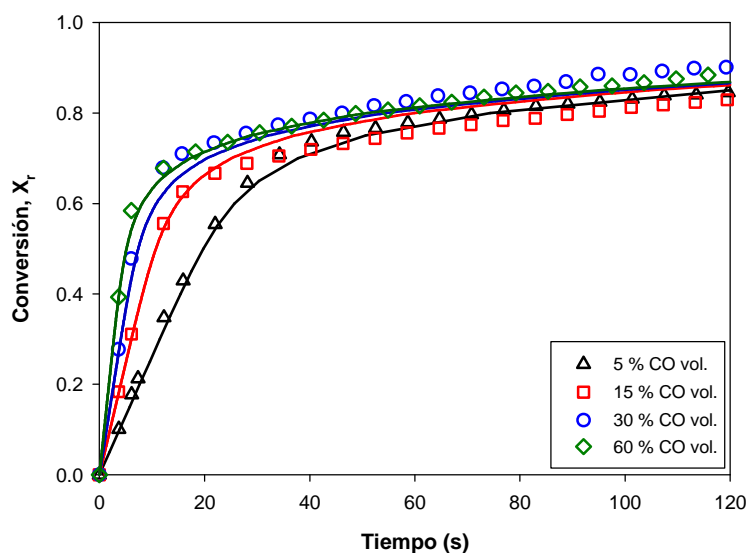


Figura 5.9. Efecto de la concentración de gas combustible en la reacción de reducción con CO. T = 900 °C. Líneas continuas: predicción del modelo.

5.2.1.3 Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre la reactividad de reducción del transportador de oxígeno $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ también se analizó en detalle. En este caso, la concentración de los gases de reducción fue fijada y la temperatura se varió entre 700 y 1050 °C. Tanto la velocidad de reacción como la conversión final de reducción del material se vio afectada por la temperatura, ya que un incremento de este parámetro produjo un aumento en ambos términos. En este sentido, el grado de reducción a FeAl_2O_4 estaba claramente influenciado por la temperatura. La Figura 5.10 muestra a modo de ejemplo las curvas conversión-tiempo a diferentes temperaturas para una composición de gas de reducción 15 % CH_4 vol. + 20 % H_2O vol. En esta Figura se puede observar que la conversión del sólido era bastante baja para temperaturas inferiores a 800 °C. Sin embargo, la velocidad de reacción era relativamente rápida durante los primeros segundos del periodo de reducción, cuando $X_r < 0.2$. Como en el caso anterior, este comportamiento indica que la reacción de reducción estaba controlada por dos resistencias diferentes dependiendo de la conversión del sólido alcanzada. Conforme las partículas del transportador de oxígeno se reducían en mayor medida, la etapa controlante cambiaba y la velocidad de reacción disminuía rápidamente. Este mismo comportamiento se observó a altas temperaturas con todos los gases de reducción empleados, con la diferencia de que la conversión de reducción a la cual la velocidad de reacción cambiaba de rápida a lenta aumentaba con la temperatura.

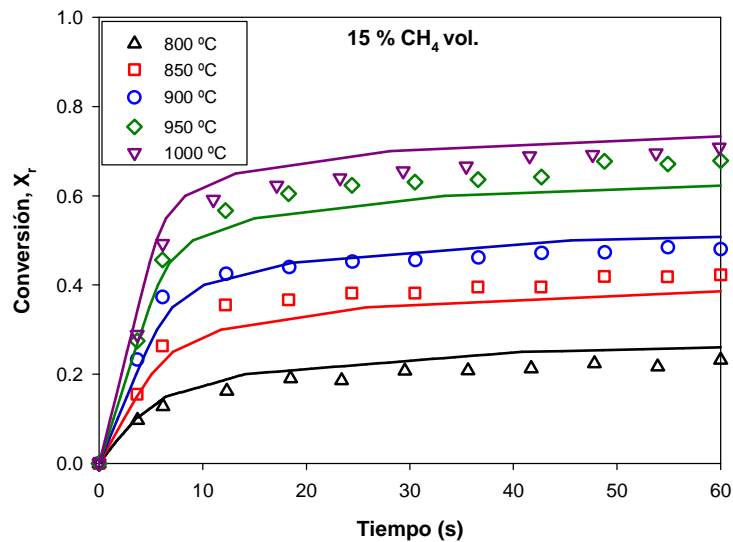


Figura 5.10. Efecto de la temperatura en la reacción de reducción con CH₄. Gas de reducción: 15 % CH₄ vol. + 20 % H₂O vol. Líneas continuas: predicción del modelo.

5.2.2 Cinética de oxidación

En un proceso CLC, las partículas parcial o completamente reducidas provenientes del reactor de reducción se exponen a aire en el reactor de oxidación con la finalidad de regenerar el transportador de oxígeno para un nuevo ciclo. En el estudio cinético de la reacción de oxidación, la concentración de O₂ se varió entre el 5 y el 21 % vol. Por otro lado, el intervalo de temperaturas analizado fue 800-1000 °C.

Los principales resultados del estudio de la cinética de oxidación fueron los siguientes:

- Las muestras de transportador de oxígeno se oxidaron completamente en todos los casos y el tiempo para obtener conversión completa varió entre 15 y 55 segundos.
- La velocidad de reacción aumentaba conforme se incrementaba la concentración de O₂.
- La variación de la temperatura apenas afectó a la velocidad de reacción (ver Figura 5.11).

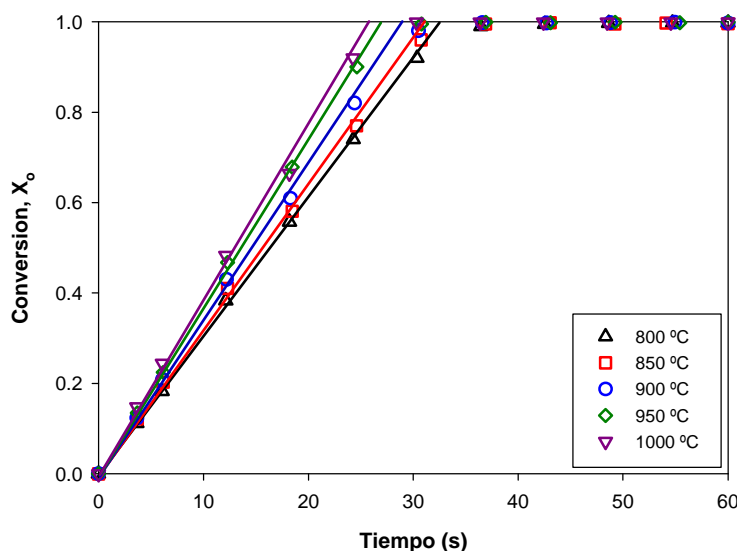


Figura 5.11. Efecto de la temperatura en la reacción de oxidación con O_2 . Gas de oxidación: 10 % O_2 vol. Líneas continuas: predicción del modelo.

5.2.3 Modelo cinético

Al igual que en el caso del transportador de oxígeno de manganeso utilizado, se seleccionó el modelo de grano con conversión uniforme en la partícula y reacción en los granos siguiendo el modelo de núcleo decreciente como modelo cinético. Para materiales preparados por el método de impregnación, como el material $Fe_{20}\gamma Al$, la elección de este modelo se adecúa a los resultados experimentales.¹⁵²

Analizando las curvas conversión-tiempo experimentales obtenidas para el transportador de oxígeno basado en hierro se pudo obtener información valiosa acerca de los mecanismos que controlan las reacciones. Para el caso de las reacciones de reducción, la velocidad de reacción era muy rápida con todos los gases al comienzo del periodo de reducción. Sin embargo, ésta disminuyó inmediatamente y continuó a un valor muy bajo el resto del periodo. Este comportamiento indica que las reacciones de reducción estaban controladas por dos resistencias diferentes.

La Figura 5.12 muestra una ilustración del mecanismo de reacción propuesto para la reducción de CH_4 con el transportador de oxígeno $Fe_{20}\gamma Al$. El modelo de reacción para la cinética de reducción asume una primera etapa con la velocidad de reacción controlada por la reacción química en la superficie de grano.¹⁵³⁻¹⁵⁴ Durante la primera etapa, la alúmina y el oxígeno deben difundir hacia la interfase de reacción. Como resultado, se forma una capa de producto de $FeAl_2O_4$. En una segunda etapa, el

mecanismo que controla la reacción a valores altos de conversión es la difusión a través de la capa de producto de FeAl_2O_4 alrededor de los granos. Además, la velocidad de reacción durante esta etapa es independiente de la concentración de gas combustible. Este hecho sugiere que la difusión del gas de reacción se bloquea, pero el oxígeno debe difundir hacia el exterior.¹⁵³ Por tanto, la reacción química todavía tiene lugar en la superficie del grano, pero la velocidad de reacción está ahora limitada por la difusión de oxígeno a través de la capa de producto.

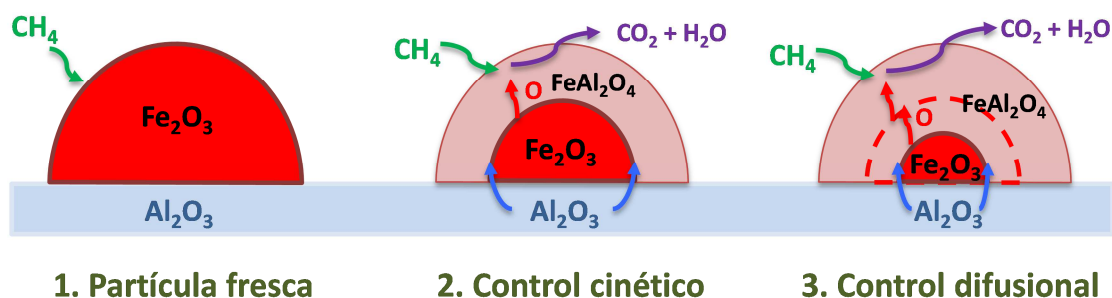


Figura 5.12. Esquema del mecanismo de reacción para la reducción de CH_4 con el transportador de oxígeno $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

El modelo cinético aplicable a las reacciones de reducción con el transportador de oxígeno $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ es el mismo que en el estudio anterior con el material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, con las mismas etapas de control. Por lo tanto, las ecuaciones que rigen dicho modelo son las mismas que las que aparecían en el apartado 5.1.4; ver ecuaciones 5.3 - 5.9.

Con respecto a la cinética de oxidación del material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, el modelo de reacción asume una velocidad de reacción únicamente controlada por la reacción química ya que ésta era muy rápida durante toda la conversión del transportador de oxígeno. Por tanto, la dependencia de la conversión de oxidación con el tiempo para este material se describe mediante la siguiente ecuación:

$$t = \tau_{ch} \cdot X_o \quad (\text{E 5.11})$$

5.2.4 Determinación de los parámetros cinéticos

Los parámetros cinéticos para la reducción con CH_4 , H_2 y CO y oxidación con O_2 se calcularon a partir del modelo cinético presentado en el apartado anterior. En la Tabla 5.2, se recogen los parámetros cinéticos calculados, incluyendo los relativos a la etapa

con control de la difusión en la capa de producto para valores altos de conversión de reducción de sólidos. Con respecto a estos últimos, se encontró que la concentración del gas de reacción no tenía influencia sobre el mecanismo de difusión.

Tabla 5.2. Parámetros cinéticos para la reacción de las partículas del transportador de oxígeno Fe₂O₃ con gases reductores (CH₄, H₂, CO) y oxidantes (O₂).

	Unidades	CH ₄	H ₂	CO	O ₂
<i>n</i>	---	0.25	0.3	0.6	0.9
<i>k_{s,0}</i>	m ³ⁿ mol ⁻ⁿ s ⁻¹	4.34·10 ¹	1.45·10 ⁻¹	1.59·10 ⁻¹	3.64·10 ⁻¹
<i>E_{ch}</i>	kJ/mol	66	8	14	23
<i>n'</i>	---	0	0	0	---
<i>D_{pl,0}</i>	m ^{3n'} mol ^{-n'} s ⁻¹	9.80·10 ³⁰	1.40·10 ¹³	2.29·10 ⁹	---
<i>E_{pl}</i>	kJ/mol	672	288	204	---
<i>k_{X,0}</i>	---	20	14	10	---
<i>E_X</i>	kJ/mol	0	0	0	---

Además, se observó que la constante de decaimiento, *k_X*, no dependía de la temperatura de reacción ya que no se observaron variaciones importantes en la pendiente de las curvas conversión-tiempo cuando la velocidad de reacción estaba controlada por el mecanismo de difusión. En este punto debe mencionarse que el parámetro *k_X* afecta a la intensidad del descenso de la velocidad de reacción en la segunda etapa, el cual fue similar para todas las temperaturas estudiadas en este trabajo. Por ello, se consideró que la energía de activación para *k_X* era *E_X* = 0 kJ/mol.

5.3 Determinación de los parámetros básicos para el diseño de sistemas CLC

Los parámetros básicos para el diseño de sistemas CLC son la velocidad de circulación de sólidos entre el reactor de reducción y el reactor de oxidación y el inventario de sólidos necesario en ambos reactores. La velocidad de circulación de sólidos debe ser lo suficientemente alta como para transferir el oxígeno necesario para quemar el combustible. Además, si la reacción en el reactor de reducción es endotérmica, los sólidos recirculados desde el reactor de oxidación deben proporcionar calor suficiente para mantener una temperatura óptima en el sistema CLC. Por otro lado, en un proceso CLC es deseable minimizar la cantidad de transportador de oxígeno existente en los reactores de reducción y oxidación para reducir el tamaño de los reactores y los costes relativos al material.

En un trabajo previo, Abad y cols.⁴⁵ desarrollaron un modelo simplificado para determinar el inventario de sólidos y la velocidad de circulación de sólidos en un sistema CLC teniendo en consideración la reactividad y la capacidad de transporte de las partículas de transportador de oxígeno. Este método permite establecer un orden de magnitud para estos parámetros de diseño y, por tanto, permite realizar una comparación entre los diferentes transportadores de oxígeno utilizados en esta tesis doctoral.

5.3.1 Velocidad de circulación de sólidos

La velocidad de circulación de sólidos depende del transportador de oxígeno y del combustible utilizado, así como de la variación de conversión de sólidos en los reactores de reducción y oxidación. Tal y como se ha mencionado anteriormente, la velocidad de recirculación necesaria se calculó siguiendo el modelo desarrollado por Abad y cols.⁴⁵ Este parámetro se define mediante la ecuación 5.12 expresada como el flujo másico de material completamente oxidado, tomando como referencia 1 MW de potencia suministrado por el combustible y asumiendo conversión completa del gas ($\Delta X_g = 1$).

$$\dot{m}_{OC} = \frac{\dot{m}_c}{\Delta X} \quad (\text{E 5.12})$$

donde \dot{m}_c es la velocidad de circulación característica, un parámetro específico para cada combinación transportador de oxígeno-combustible.

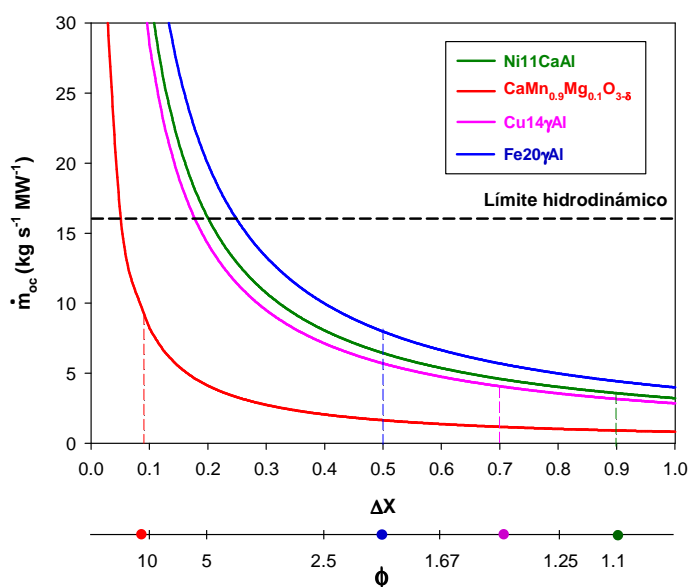
$$\dot{m}_c = \frac{2 \cdot d \cdot M_o}{R_{OC} \cdot \Delta H_C^0} \quad (\text{E 5.13})$$

En la Tabla 5.3 se muestran las velocidades de circulación características con CH₄, H₂ y CO para los cuatro transportadores de oxígeno utilizados en esta tesis doctoral: Ni₁₁CaAl, CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}, Cu₁₄γAl y Fe₂₀γAl. En el caso del transportador de oxígeno basado en manganeso, los cálculos se han realizado a una temperatura de 950 °C, lo cual supone $R_{OC} = 9.6 \%$.

Tabla 5.3 Velocidades de circulación características ($\text{kg s}^{-1} \text{MW}^{-1}$) de los transportadores de oxígeno con CH_4 , H_2 y CO .

Material	R_{OC}	CH_4	H_2	CO
Ni11CaAl	0.025	3.2	2.7	2.3
$\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.096	0.8	0.7	0.6
Cu14 γ Al	0.028	2.9	2.4	2.0
Fe20 γ Al	0.020	4.0	3.3	2.8

La Figura 5.13 ilustra la velocidad de circulación para los cuatro transportadores de oxígeno, \dot{m}_{OC} , en función de la variación de conversión de sólidos en el reactor de reducción cuando se utiliza CH_4 como combustible. En esta Figura se puede observar que el parámetro \dot{m}_{OC} disminuye cuanto mayor es la variación de conversión de sólidos, ΔX .

**Figura 5.13.** Velocidades de circulación de sólidos (\dot{m}_{OC}) frente a la variación de conversión de sólido (ΔX) en el reactor de reducción, y al valor del parámetro ϕ correspondiente, para los diferentes transportadores de oxígeno. Gas de reducción: CH_4 .

Para obtener combustión completa ($\eta_c \approx 1$) en la planta CLC se necesitaron unos valores del parámetro ϕ específicos para cada transportador de oxígeno. En el caso del transportador de oxígeno Ni11CaAl, se obtenía combustión completa para $\phi = 1.1$. Para la perovskita $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, la relación $\text{CaMnO}_3/\text{combustible}$ necesaria era superior a 11. Por otro lado, con el material Cu14 γ Al se obtenía conversión completa de CH_4

para $\phi > 1.4$.⁹⁴ Finalmente, se obtuvo experimentalmente que el transportador de oxígeno Fe₂₀γAl era capaz de quemar completamente el combustible a CO₂ y H₂O para valores de ϕ entre 1.5 y 2.

Estos valores del parámetro ϕ se corresponden con unos determinados valores de conversión de reducción (ΔX) de los distintos materiales a través de la ecuación 3.12. A partir de la Figura 5.13, y con los valores de ΔX correspondientes, se calcularon las velocidades de circulación de sólidos necesarias para obtener combustión completa con cada material evaluado. En la Tabla 5.4 se recogen los valores de velocidad de circulación obtenidos y se puede observar que todos ellos se situaron por debajo del límite establecido por la tecnología actual de lechos fluidizados circulantes fijado en $16 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$.⁴⁵

Tabla 5.4. Velocidades de circulación ($\text{kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$) necesarias para obtener combustión completa de CH₄ con los cuatro transportadores de oxígeno evaluados en esta tesis doctoral.

	Ni11CaAl	CaMn _{0,9} Mg _{0,1} O _{3,8}	Cu14γAl	Fe20γAl
Velocidad de circulación, m_{OC} ($\text{kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$)	3.6	9.0	4.1	8.0

En el caso del transportador de oxígeno basado en hierro, se debe indicar que el estudio cinético realizado a este material concluyó que la máxima variación de conversión de reducción para la cual la cinética de reacción estaba controlada por la reacción química dependía de la temperatura. En la Figura 5.13 se puede observar que con el material Fe₂₀γAl se debe trabajar con una variación de conversión de sólidos superior a 0.25 para no superar el límite de velocidad de circulación de sólidos establecido. En este sentido, a partir del estudio cinético previo, se encontró que para obtener un valor de $\Delta X = 0.25$ era necesaria una temperatura en el reactor de reducción superior a 825 °C. Por tanto, se puede concluir que la temperatura en el reactor de reducción de una planta CLC que trabajara con este transportador de oxígeno debería ser superior a 825 °C para no superar el límite hidrodinámico previamente mencionado.

5.3.2 Inventario de sólidos

El inventario de sólidos puede ser determinado a partir de un balance de masa al transportador de oxígeno y al gas combustible en ambos reactores en combinación con las cinéticas de reacción. Por lo tanto, el inventario de sólidos está directamente

relacionado con la reactividad del transportador de oxígeno y con la capacidad de transporte de oxígeno del material.

Como en el caso de la determinación de la velocidad de circulación de sólidos, el cálculo del inventario de sólidos también está basado en la metodología desarrollada por Abad y cols.⁴⁵ Los inventarios de sólidos en los reactores de reducción y oxidación, $m_{OC,RR}$ y $m_{OC,RO}$, pueden expresarse según las ecuaciones 5.14 y 5.15:

$$m_{OC,RR} = \dot{m}_c \frac{\tau_r}{\Phi_{RR}} \quad (\text{E 5.14})$$

$$m_{OC,RO} = \dot{m}_c \frac{\tau_o}{\Phi_{RO}} \quad (\text{E 5.15})$$

donde τ_r y τ_o son los tiempos para la conversión completa de las partículas en el reactor de reducción y oxidación, respectivamente. Estos parámetros se obtienen para una concentración media de gas de reacción calculada a partir de la siguiente expresión:

$$\bar{C}_i = \frac{\Delta X_g \cdot C_{i,0}^n}{\int_{X_{g,ent}}^{X_{g,sal}} \left[\frac{1 + \varepsilon_g \cdot X_g}{1 - X_g} \right]^n dX_g} \quad (\text{E 5.16})$$

donde ε_g representa la expansión volumétrica como resultado de la reacción química, y puede calcularse como:

$$\varepsilon_g = \frac{V_{g,X_g=1} - V_{g,X_g=0}}{V_{g,X_g=0}} \quad (\text{E 5.17})$$

donde $V_{g,X_g=0}$ and $V_{g,X_g=1}$ son los volúmenes de la mezcla gaseosa para $X_g = 0$ y $X_g = 1$, respectivamente. El valor de este parámetro depende del gas combustible considerado para el proceso CLC. Por ejemplo, ε_g toma el valor de 2 para CH_4 , 0 para H_2 y CO y -0.21 para la reacción de oxidación con aire.

Las concentraciones medias se calcularon para los distintos materiales a unas temperaturas determinadas. Además, se consideraron los órdenes de reacción calculados que aparecen, por un lado, en las Tablas 5.1 y 5.2 para los transportadores de oxígeno

basados en manganeso y hierro, y, por otro lado, en los trabajos de Dueso y cols.,¹²⁵ y Abad y cols.,¹²⁶ para los transportadores de oxígeno basados en níquel y cobre, respectivamente.

Las ecuaciones 5.14 y 5.15 también dependen de los parámetros Φ_{RR} y Φ_{RO} , los cuales representan la reactividad característica en los reactores de reducción y oxidación, respectivamente. Asumiendo mezcla perfecta de los sólidos en ambos reactores, Φ_j puede expresarse como función de la variación de conversión de sólidos y de la conversión de sólidos a la entrada de cada reactor. Para el modelo cinético utilizado para los distintos transportadores de oxígeno, las expresiones de Φ_j son las siguientes y toman un valor entre 0 y 1:

$$\Phi_{RR} = 1 - \exp\left(-\frac{(1 - X_{r,ent RR})}{\Delta X} \Phi_{RR}\right) \quad (E 5.18)$$

$$\Phi_{RO} = 1 - \exp\left(-\frac{(1 - X_{o,ent RO})}{\Delta X} \Phi_{RO}\right) \quad (E 5.19)$$

El inventario total de sólidos en el sistema CLC, definido en términos de kilogramos de transportador de oxígeno completamente oxidado por megavatio de combustible, puede ser calculado sumando las masas obtenidas en los reactores de reducción y oxidación:

$$m_{OC} = m_{OC,RR} + m_{OC,RO} \quad (E 5.20)$$

El inventario de sólidos mínimo se obtiene cuando la variación de conversión de sólidos en los reactores es muy baja ($\Delta X \rightarrow 0$) y la reactividad característica alcanza el valor máximo, $\Phi_j = 1$. En la Tabla 5.5 se muestran los inventarios de sólidos mínimos (kg/MW) en los reactores de reducción y oxidación correspondientes a los cuatro materiales estudiados en esta tesis doctoral para la combustión de CH₄, H₂ y CO. Los cálculos se realizaron a una temperatura de 950 °C en ambos reactores para los materiales Ni11CaAl, CaMn_{0,9}Mg_{0,1}O_{3-δ} y Fe20γAl, y de 800 °C para el material Cu14γAl.

Tabla 5.5. Inventarios de sólidos mínimos, expresados en términos de kilogramos de material por megavatio, en los reactores de reducción y oxidación para los cuatro materiales estudiados en esta tesis doctoral durante la combustión de CH₄, H₂ y CO.

Material	CH ₄			CO			H ₂		
	RR	RO	Total	RR	RO	Total	RR	RO	Total
Ni11CaAl	24	30	54	37	22	59	19	25	44
CaMn _{0.9} Mg _{0.1} O _{3.8} *	109	42	151	65	30	95	27	35	62
Cu14γAl	38	71	109	43	50	93	23	58	81
Fe20γAl	54	95	149	42	68	110	37	79	116

* Material fresco.

El material Ni11CaAl presenta los menores inventarios de sólidos con los tres gases combustibles considerados. Este buen resultado se explica en base a la alta reactividad que presentaba este transportador de oxígeno tanto con CH₄ como con gas de síntesis gracias al uso de CaAl₂O₄ como soporte, lo cual evitaba la formación de NiAl₂O₄ que es un compuesto mucho menos reactivo que el NiO libre. Además, si los valores de inventario de sólidos para este material se expresaran en términos de kilogramos de metal, níquel en este caso, por megavatio de potencia, serían aún menores en comparación con el resto de transportadores de oxígeno ya que el material Ni11CaAl es el que presenta el menor contenido en metal de todos ellos.

El transportador de oxígeno Cu14γAl presentó un valor de inventario de sólidos intermedio entre el transportador de oxígeno basado en níquel y los basados en manganeso y hierro para la reducción con CH₄. Para el caso de este material resulta importante destacar que este valor de inventario se obtuvo a una temperatura de operación de 800 °C, una temperatura sensiblemente inferior a la necesaria para los otros tres transportadores de oxígeno (950 °C).

Los materiales basados en hierro y manganeso presentaron los inventarios mínimos más elevados con CH₄, en torno a 150 kg/MW, debido a la menor reactividad de estos metales con dicho combustible. Sin embargo, estos valores son bastante reducidos en comparación con otros transportadores de oxígeno basados en dichos metales,^{33,45,112,154} lo cual corrobora la elevada reactividad de los mismos.

En el caso del transportador de oxígeno basado en manganeso, se seleccionaron los valores de inventarios mínimos en el reactor de reducción correspondientes a la cinética

de las partículas frescas ya que los resultados obtenidos en la planta CLC en continuo para alcanzar combustión completa requerían valores de ϕ superiores a 11, lo que implicaba que el grado de conversión del material alcanzado durante todos los experimentos era muy bajo y, por tanto, el material no se activaba.

Por otro lado, para el cálculo de los inventarios mínimos correspondientes al transportador de oxígeno Fe₂₀γAl hay que tener en cuenta que la máxima variación de conversión de sólidos obtenida a 950 °C para la cual la cinética de reacción estaría controlada por la reacción química sería $\Delta X_{r,rq} = 0.52$. Por lo tanto, en esas condiciones el valor de R_{OC} sería 1.04 % y el tiempo de conversión completa de las partículas vendría dado por la expresión:

$$\tau_r' = \Delta X_{r,rq} \cdot \tau_r \quad (\text{E 5.21})$$

Los inventarios de sólidos mostrados en la Tabla 5.5 son los mínimos necesarios para transferir el oxígeno requerido en el reactor de reducción. Sin embargo, el inventario de sólidos depende del grado de oxidación de las partículas del transportador de oxígeno a la entrada de ambos reactores y del valor de ΔX . Debe tenerse en cuenta que en un sistema CLC industrial es posible que el transportador de oxígeno no esté completamente oxidado cuando entre en el reactor de reducción. No obstante, los inventarios de sólidos mostrados en la Tabla 5.5 pueden usarse como una herramienta para comparar reactividades de distintos transportadores de oxígeno teniendo en cuenta, no solo la velocidad de reacción, sino también la capacidad de transporte de oxígeno de los materiales.

A modo de ejemplo, se muestra a continuación el efecto sobre el inventario de sólidos de la variación de conversión de sólidos y de la oxidación parcial del transportador de oxígeno en el reactor de oxidación. La Figura 5.14 muestra el inventario total de sólidos necesario del material Fe₂₀γAl para la combustión de CH₄ en función de la conversión de oxidación de las partículas a la entrada del reactor de reducción considerando que la variación de conversión de sólidos, ΔX , está limitada al valor mínimo relacionado con la velocidad de circulación máxima de sólidos de 16 kg s⁻¹ MW⁻¹. Por tanto, estos cálculos de inventarios fueron realizados considerando una variación de conversión de sólidos $\Delta X = 0.25$, ver Figura 5.13. Este valor de ΔX es adecuado ya que está dentro del rango

óptimo propuesto por Abad y cols.⁴⁵, $\Delta X = 0.2-0.5$, para obtener inventarios de sólidos bajos y valores razonables de velocidades de circulación de sólidos. Considerando como fracción activa de Fe_2O_3 únicamente aquella que reaccionaba bajo control de la reacción química, la conversión máxima alcanzable por el transportador de oxígeno en el reactor de reducción es $X_{r,rq} = 0.52$. La fracción $(1 - X_{r,rq})$ se consideraba inerte para la reacción de reducción. Con las consideraciones anteriores, la conversión de entrada de sólidos en el reactor de reducción debía cumplir $X_{o,ent RR} > \Delta X + (1 - X_{r,rq})$. En la Figura 5.14 se puede observar que la conversión de oxidación mínima a la entrada del reactor de reducción es $X_{o,ent RR} = 0.73$ para $\Delta X = 0.25$.

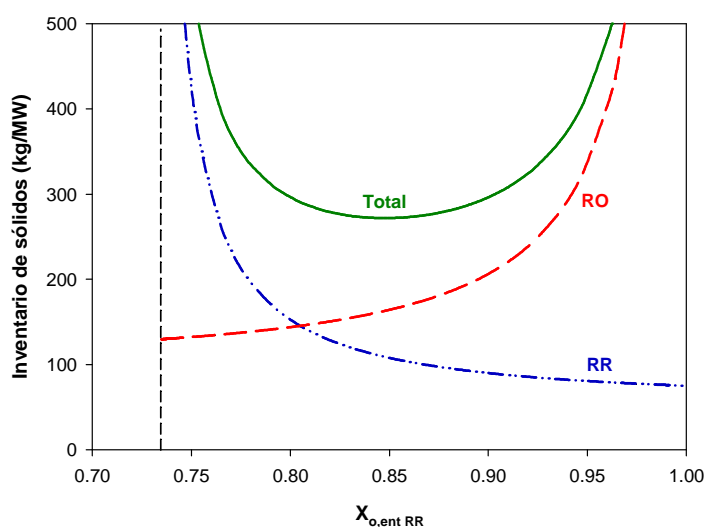


Figura 5.14. Inventario total de sólidos del material $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$ en función de la conversión de sólidos a la entrada del reactor de reducción ($X_{o,ent RR}$). Gas de reducción: CH_4 . $\Delta X = 0.25$. $T = 950$ °C.

Si el valor del parámetro $X_{o,ent RR}$ está muy cercano al límite mencionado, la disponibilidad de oxígeno para la conversión de reducción será baja ya que las partículas del transportador de oxígeno están muy reducidas y, en consecuencia, el inventario de sólidos requerido en este reactor tiende a infinito. Al mismo tiempo, un valor bajo de $X_{o,ent RR}$ en el reactor de reducción supone que el inventario de sólidos necesario en el reactor de oxidación disminuye. El razonamiento contrario puede realizarse para valores muy altos de conversión de oxidación a la entrada del reactor de reducción. La combinación de ambos efectos sobre el inventario total de sólidos implica la aparición de un mínimo, el cual se corresponde con el inventario de sólidos óptimo en el sistema CLC bajo estas condiciones. En este caso, la cantidad mínima de material

necesaria fue de 272 kg/MW para un valor aproximado de $X_{o,ent RR} = 0.85$.

Tal y como se ha comentado anteriormente, los resultados de inventarios de sólidos mínimos correspondientes a los cuatro transportadores de oxígeno empleados en esta tesis doctoral proporcionan información valiosa con fines comparativos, así como una primera aproximación al inventario total de sólidos necesario en un sistema CLC industrial. En este sentido, los cálculos de inventarios llevados a cabo a partir del modelo simplificado desarrollado por Abad y cols.⁴⁵ no tenían en cuenta efectos de fluidización tales como la resistencia al intercambio de gas entre las fases emulsión¹²⁹ y burbuja en el lecho fluidizado. Por ello, los valores de inventarios de sólidos en sistemas CLC serían entre 2 y 10 veces mayores a los calculados según este modelo.⁹⁰ Por ejemplo, para la combustión de CH₄ en la planta piloto CLC de 500 W_t con el material Fe₂O₃/Al era necesario un inventario de sólidos en el reactor de reducción de 500 kg/MW. Por otro lado, para la combustión de CH₄ con el transportador de oxígeno Ni₁/Ca/Al en la misma planta CLC experimental era necesario un inventario de sólidos en el reactor de reducción de 180 kg/MW. Por tanto, los inventarios de sólidos experimentales estarían dentro del rango establecido por Abad y cols.⁹⁰ tomando como referencia los valores que aparecen en la Tabla 5.5.

5.4 Selección del transportador de oxígeno más prometedor para su escalado a una planta industrial CLC de gas natural

Como objetivo final de esta tesis doctoral se planteó identificar el transportador de oxígeno más prometedor para su escalado a una planta industrial CLC de gas natural. Tal y como se comentó en el Capítulo 2 de esta memoria, los cuatro materiales estudiados en esta tesis doctoral fueron escogidos a partir de un trabajo previo de selección, mostrando todos ellos propiedades adecuadas para la combustión de gas natural mediante el proceso CLC. En esta tesis doctoral se ha evaluado el comportamiento de los cuatro transportadores de oxígeno en una planta CLC en continuo en términos de eficacia de combustión, se ha llevado a cabo una caracterización físico-química exhaustiva de las partículas tanto frescas como usadas de dichos materiales, se ha analizado la reactividad de los mismos bajo diferentes condiciones de operación y se ha estudiado la presencia de H₂S en el gas combustible alimentado a la planta CLC en términos de distribución de productos de combustión y

de reparto de azufre entre las partículas del transportador y las corrientes de gases de salida de ambos reactores. Atendiendo a los resultados obtenidos a partir de este estudio de investigación, y teniendo también en consideración aspectos no menos importantes como la toxicidad, el impacto ambiental y el coste, se puede seleccionar el transportador de oxígeno más adecuado para su futuro escalado a una planta industrial CLC de gas natural.

Previamente a la designación del material en cuestión, a continuación se exponen las principales fortalezas y debilidades de cada transportador de oxígeno evaluado.

El transportador de oxígeno basado en níquel, Ni₁₁CaAl, es un material altamente reactivo con un bajo contenido en NiO con el cual se obtienen altas eficacias de combustión en una planta CLC en continuo en un rango bien definido de condiciones de operación, así como los valores más bajos de inventario de sólidos. Sin embargo, este material presenta algunas desventajas para su uso en una planta CLC a nivel industrial como son la posible presencia de azufre en el combustible alimentado a dicha instalación y la necesidad de desarrollar y fabricar un soporte de CaAl₂O₄ a nivel comercial con mejores propiedades físicas. Además, el uso del material Ni₁₁CaAl implica la presencia de níquel en su composición, el cual es un material tóxico para el ser humano, peligroso para el medioambiente y más caro que el resto de los metales presentes en los otros tres transportadores de oxígeno.

El transportador de oxígeno basado en manganeso, CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}, presenta un buen comportamiento para el proceso CLC con combustibles gaseosos en términos de reactividad y eficacia de combustión cuando no existe presencia de azufre en la composición del combustible alimentado. Además, es un material relativamente barato y su uso no conlleva riesgos importantes para la salud humana y el medioambiente. Sin embargo, la presencia de azufre en el gas combustible reduce en gran medida las prestaciones de este transportador de oxígeno y genera ciertos problemas operacionales en términos de aglomeración.

El material Cu₁₄γAl muestra unas características físico-químicas adecuadas para su uso como transportador de oxígeno en un sistema CLC que use gas natural como combustible. Este material también presenta una elevada reactividad con diferentes gases combustibles y un buen comportamiento en términos de eficacias de combustión

durante largos periodos de tiempo de operación en continuo. En este caso, el elevado coste del cobre podrá verse compensado por la relativa alta vida media y su bajo contenido en CuO. Sin embargo, este material presenta un comportamiento no idóneo cuando el gas combustible alimentado a la planta CLC presenta elevadas concentraciones de H₂S, aunque puede ser empleado con un gas con bajas concentraciones de este compuesto (< 1300 ppmv).

Finalmente, el transportador de oxígeno Fe₂O₃γAl preparado por el método de impregnación incipiente sobre γ-Al₂O₃ presenta un comportamiento óptimo para la combustión de gas natural con presencia de H₂S, incluso para la combustión de *sour gas* con concentraciones muy elevadas de este contaminante. Además, este material exhibe una elevada estabilidad mecánica, térmica y química durante largos periodos de operación en continuo en una planta CLC, así como una alta reactividad bajo diferentes condiciones de operación. En este sentido, el inventario de sólidos necesario para quemar gas natural es muy bajo en comparación con otros transportadores de oxígeno basados en hierro estudiados en la literatura. Asimismo, otros aspectos tales como el bajo coste del hierro o la compatibilidad medioambiental son también ventajosos con respecto a los otros transportadores de oxígeno utilizados.

Para finalizar, se ha realizado un sencillo análisis de costes comparativo relativo a los cuatro transportadores de oxígeno empleados en esta tesis doctoral fundamentado en el procedimiento de cálculo del coste de renovación del caudal de transportador de oxígeno por tonelada de CO₂ evitada, χ_{OC} , en un proceso CLC propuesto por Abad y cols.⁴⁵

El parámetro χ_{OC} se calcula a partir de la ecuación 5.22:

$$\chi_{OC} = 10^3 \cdot \dot{\mu}_{0,OC} \cdot C_{OC} \quad (\text{E 5.22})$$

donde $\dot{\mu}_{0,OC}$ es el caudal de transportador de oxígeno fresco añadido a la planta CLC, expresado en kg/s de sólido por kg/s de CO₂ evitado a la atmósfera, y C_{OC} es el coste unitario de transportador sólido de oxígeno, expresado en €/kg de material.

El caudal de transportador de oxígeno a reponer en la planta CLC está relacionado con el tiempo de vida media de las partículas, t_{VM} , a través de la ecuación 5.23:

$$\dot{\mu}_{0,OC} = \frac{\mu_{OC,RO+RR}}{t_{VM}} \quad (E 5.23)$$

donde $\mu_{OC,RO+RR}$ es el inventario de sólidos expresado en términos de kilogramos de transportador de oxígeno por kg/s de CO₂ evitado. Los tiempos de vida media seleccionados fueron los obtenidos a partir de los correspondientes ensayos de combustión en continuo en la planta CLC de 500W_t, para los transportadores basados en níquel, manganeso y hierro, y en la planta de 10 kW_t para el transportador basado en cobre.⁶² Estos valores fueron 400 horas para el material Ni11CaAl, 1100 horas para los materiales Fe20γAl y CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}, y 2700 horas para el material Cu14γAl. Por otro lado, el parámetro $\mu_{OC,RO+RR}$ se calcula a partir de la ecuación 5.24:

$$\mu_{OC,RO+RR} = \frac{\Delta H_c^0}{s_e M_{CO_2}} m_{OC} \quad (E 5.24)$$

donde ΔH_c^0 es la entalpía de combustión estándar del combustible seleccionado, s_e es la emisión específica, expresada en moles de CO₂ emitidos por mol de combustible (1 para el caso de CH₄), M_{CO_2} es la masa molecular de CO₂ y m_{OC} es el inventario de transportador de oxígeno en la planta CLC que se puede calcular a partir de las ecuaciones 5.14-5.20. Los inventarios de sólidos considerados para realizar este análisis de costes comparativo fueron los inventarios de sólidos mínimos calculados que aparecen en la Tabla 5.5. En este sentido, ya se comentó previamente que los inventarios de sólidos en una planta CLC serían mayores a los calculados mediante el modelo simplificado empleado en esta tesis doctoral.

Por otro lado, a partir de la ecuación 5.22 se ha visto que el coste de renovación del transportador de oxígeno también dependía del coste unitario del material en cuestión, el cual se puede calcular a partir de la ecuación 5.25:

$$C_{OC} = x_{OC} \cdot C_{MeO} + (1 - x_{OC}) \cdot C_I + C_m \quad (E 5.25)$$

En el coste unitario del material se incluye el coste de la fase activa del transportador de oxígeno, C_{MeO} , el coste del material inerte, C_I , y el coste de fabricación, C_m . Los costes relativos a las fases activas de los cuatro materiales se determinaron en base a los valores dados en el apartado 1.4.2 de esta tesis doctoral. Los costes de material inerte se seleccionaron a partir de los datos aportados al respecto por Abad y cols.⁴⁵ Finalmente, para todos los transportadores de oxígeno se asumió un coste de fabricación de 0.75€/kg.

El coste relativo a la reposición de cada transportador de oxígeno se muestra en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Costes de renovación de material por tonelada de CO₂ evitada para los cuatro transportadores de oxígeno evaluados en esta tesis doctoral.

	Ni11CaAl	CaMn _{0.9} Mg _{0.1} O _{3-δ}	Cu14γAl	Fe20γAl
Coste de renovación de material (€/t CO₂)	1.8	1.2	0.4	0.7

El coste calculado para el transportador de oxígeno Ni11CaAl fue el más elevado con 1.8 €/t CO₂ evitada debido al alto precio del níquel y a la baja vida media de las partículas de este material. El segundo coste más elevado lo presentó la perovskita CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} con 1.2 €/t CO₂ evitada. Los costes más reducidos los presentaron los materiales basados en hierro y cobre con 0.7 y 0.4 €/t CO₂ evitada, respectivamente. El coste de renovación del material Cu14γAl es bajo gracias a su alta resistencia a la atrición y a su elevada reactividad, propiedades que compensan el elevado coste de fabricación de este transportador de oxígeno sintético basado en un metal caro como es el cobre.

En la Figura 5.15 se recoge una valoración de los cuatro materiales evaluados en esta tesis doctoral considerando las principales características que debe poseer un material para ser considerado como transportador de oxígeno en el proceso CLC.

Figura 5.15. Comparación de las propiedades de los transportadores de oxígeno evaluados en esta tesis doctoral.

	Ni11CaAl	CaMn _{0.9} Mg _{0.1} O _{3-δ}	Cu14γAl	Fe20γAl
Capacidad de transporte de oxígeno	+	+ +	+	+
Conversión del combustible a CO ₂ y H ₂ O	+	+ +	+ +	+ +
Reactividad con CH ₄	+ +	+	+ +	+
Resistencia a la atrición	-	+	+ +	+
Deposición de carbonilla	+	+ +	+ +	+ +
Tendencia a la aglomeración	+ +	-	+	+ +
Coste	-	+	+ +	+ +
Impacto ambiental y toxicidad	- -	+ +	+	+ +
Sensibilidad a la presencia de azufre	- -	- -	-	+ +

Analizando las ventajas e inconvenientes que presenta cada uno de los cuatro materiales, se llega a la conclusión de que el material Fe20γAl es el que muestra el mejor comportamiento en términos globales para la combustión de gas natural en presencia de H₂S como impureza, y por ello se propone como el material para el escalado a una planta industrial CLC de gas natural. Aunque este transportador de oxígeno no presenta las mejores características en algunos aspectos (no es el material más reactivo ni el que posee la mayor capacidad de transporte de oxígeno o resistencia a la atrición), su bajo coste y toxicidad, su resistencia a la aglomeración y su alta resistencia a la presencia de azufre hacen que sea el candidato con una evaluación global más favorable.

Capítulo 6. Conclusiones

6. Conclusiones

Para la realización de esta tesis doctoral se seleccionaron cuatro transportadores de oxígeno con propiedades prometedoras para la combustión de gas natural mediante el proceso CLC, uno por cada uno de los óxidos metálicos más usados para esta tecnología: materiales basados en níquel, manganeso, cobre y hierro, respectivamente. El presente trabajo ha evaluado, por un lado, el comportamiento de un transportador de oxígeno basado en níquel con un contenido en NiO muy reducido (11 % en peso), denominado como Ni₁₁CaAl, en una planta CLC de 500W_t en continuo para la combustión de diferentes combustibles gaseosos (CH₄, gas de síntesis e hidrocarburos ligeros). Por otro lado, también se ha analizado en la misma planta experimental el comportamiento de otros tres transportadores de oxígeno basados en manganeso, cobre y hierro para la combustión de gas natural en presencia de H₂S como contaminante. Estos tres materiales se denominaron CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}, Cu₁₄γAl y Fe₂₀γAl, respectivamente.

Finalmente, esta tesis doctoral se concluye con una comparación de los cuatro transportadores de oxígeno utilizados con el objetivo de seleccionar el material más prometedor para el escalado de la tecnología CLC para la combustión de gas natural con captura de CO₂. Para llevar a cabo dicha comparación, se realizaron en primer lugar los estudios cinéticos de las reacciones de oxidación y reducción de los transportadores de manganeso y hierro con O₂, CH₄, H₂ y CO, y, además, se incluyeron los datos cinéticos de los materiales de níquel y cobre existentes en la literatura. A continuación, se estimaron las velocidades de circulación e inventarios de sólidos necesarios en un sistema CLC cuando se trabaja con los cuatro materiales seleccionados. También se tomaron en consideración aspectos relacionados con el coste y el riesgo medioambiental de los transportadores de oxígeno evaluados de cara a la selección del material óptimo.

Considerando los resultados obtenidos en este trabajo, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Transportador de oxígeno Ni₁₁CaAl con un bajo contenido en níquel

Los valores máximos de eficacia de combustión con CH₄ en la planta CLC en continuo se obtuvieron con relaciones NiO/combustible muy bajas, correspondientes a valores de

ϕ entre 1.1 y 1.2.

El reformado catalítico de CH_4 con presencia de níquel reducido en el reactor de reducción resultó fundamental para la conversión completa del combustible.

El bajo contenido de níquel presente en las partículas y el grado de reducción de dicho metal en la superficie de las mismas hizo necesario el uso de conversiones de reducción del sólido muy altas para disponer de suficiente cantidad de níquel metálico en el reactor de reducción para catalizar la reacción de reformado de CH_4 , y así obtener altas eficacias de combustión.

Este transportador de oxígeno presentó una alta reactividad con los diferentes gases combustibles gracias al uso de CaAl_2O_4 como soporte que evitaba la formación de NiAl_2O_4 . Esta alta reactividad también se vio reflejada en la necesidad de valores muy reducidos de inventario de sólidos en la planta piloto CLC. Por ejemplo, el inventario de sólidos necesario en el reactor de reducción para obtener una eficacia de combustión de CH_4 del 99 % se situó en 180 kg/MW, siendo éste un valor muy inferior con respecto a otros encontrados en la literatura relativos a materiales de níquel altamente reactivos.

Los transportadores de oxígeno basados en níquel presentan ciertos inconvenientes para su uso en una planta CLC a nivel industrial como son la pérdida de reactividad por la presencia de azufre en el combustible alimentado o la toxicidad y peligrosidad del níquel para la salud humana y el medioambiente. Además, el transportador de oxígeno $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}$ evaluado en esta tesis doctoral requiere el desarrollo de un soporte de CaAl_2O_4 a nivel comercial que mejore las propiedades mecánicas del material.

Transportador de oxígeno $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

La perovskita $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ presentó un buen comportamiento para la combustión de CH_4 en la planta CLC en continuo en términos de reactividad y eficacia de combustión cuando no existía la presencia de azufre en el combustible alimentado. Para alcanzar condiciones de combustión completa resultaba necesario trabajar con una gran cantidad de oxígeno en exceso sobre las condiciones estequiométricas ($\phi > 11$). En tales condiciones, la capacidad CLOU del material era muy importante para convertir completamente el combustible, y se detectaron concentraciones de O_2 a la salida del reactor de reducción de hasta 1 % en volumen.

Por otro lado, la adición de pequeñas concentraciones de H₂S al combustible afectaba inmediatamente y en gran medida al comportamiento del transportador de oxígeno. En apenas 17 horas de operación con H₂S, la eficacia de combustión en el sistema CLC descendió desde el 99 % al 72 % y la reactividad de las partículas disminuyó de manera considerable, confirmando de esta forma la alta sensibilidad de este material al envenenamiento por azufre. Además, la presencia de azufre en el gas combustible afectó al comportamiento fluidodinámico del transportador de oxígeno con la aparición de problemas de aglomeración.

Transportador de oxígeno Cu14γAl

El comportamiento del transportador de oxígeno Cu14γAl fue evaluado para la combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H₂S en la planta CLC en continuo de 500 W_t. Durante los experimentos correspondientes, la planta CLC operó en condiciones muy estables y en ningún momento se detectaron problemas de aglomeración del material.

El transportador de oxígeno fue capaz, en todos los casos, de quemar completamente la corriente de *sour gas* alimentada. Sin embargo, también se detectaron cantidades de SO₂ en la corriente de salida del reactor de oxidación siempre superiores al límite legal de 35 mg/Nm³, que es el límite de emisiones establecido por la UE para calderas industriales con una potencia superior a 50 MW_t. Además, se confirmó la acumulación de azufre en las partículas del material Cu14γAl bajo todas las condiciones de operación estudiadas. Por todas estas razones, se concluyó que los transportadores de oxígeno basados en cobre no son adecuados para la combustión de *sour gas* con concentraciones de H₂S superiores a 1300 ppmv en procesos CLC.

Transportador de oxígeno Fe20γAl

El transportador de oxígeno Fe20γAl preparado por el método de impregnación húmeda incipiente sobre γ-Al₂O₃ presentó un comportamiento óptimo para la combustión de gas natural con presencia de H₂S, incluso para la combustión de *sour gas* con concentraciones muy elevadas de este contaminante, de hasta un 15 % en volumen. En concreto, este material logró la combustión completa del combustible con eficacias de captura de CO₂ del 100 % a una temperatura de 900 °C en el reactor de reducción y con

una relación óxido metálico/combustible superior a 1.5. Bajo estas condiciones, no se detectó la presencia de azufre ni en el interior ni en la superficie externa de las partículas y tampoco se generaron emisiones de SO₂ en el reactor de oxidación lo que evitaría emisiones de SO₂ a la atmósfera en una planta industrial.

Por otro lado, en esta tesis doctoral se ha demostrado el excelente comportamiento del transportador de oxígeno Fe₂₀γAl para aprovechar, por medio de un proceso CLC, el potencial energético de corrientes de *acid gas* sin emisiones de SO₂ a la atmósfera y con una captura eficiente de CO₂. Durante los experimentos llevados a cabo se quemaron corrientes de *acid gas* con concentraciones de H₂S de hasta un 20 % en volumen, siendo esta concentración de H₂S la más alta empleada en un proceso CLC en continuo hasta la fecha. El uso de este transportador de oxígeno permitió la combustión completa de H₂S en el *acid gas* a SO₂ sin perjuicio sobre las partículas del material ni emisiones de SO₂ por el reactor de oxidación.

Además, este material presentó una elevada estabilidad mecánica, térmica y química durante largos periodos de operación en continuo, así como una alta reactividad bajo diferentes condiciones de operación.

Cinética de reacción e inventarios de sólidos

El modelo de grano, asumiendo un control mixto de la reacción química y la difusión a través de la capa de producto, resultó adecuado para predecir los resultados experimentales correspondientes a los estudios cinéticos llevados a cabo en TGA con los transportadores de oxígeno CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} y Fe₂₀γAl en las reacciones de reducción con CH₄, H₂ y CO. No obstante, la reacción de oxidación estaba predominantemente controlada por la reacción química.

Con respecto al estudio de la cinética de reducción y oxidación relativo a la perovskita CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}, se encontró que las partículas de este material sufrían un proceso de activación para las reacciones de reducción. Durante este proceso de activación, la reactividad con CH₄ aumentaba considerablemente, mientras que la capacidad de transporte del material disminuía de 10.5 % a 7.5 %.

Por otro lado, a partir del estudio cinético correspondiente al material Fe₂₀γAl se encontró que este material se reducía a FeAl₂O₄ independientemente de la conversión

final de reducción alcanzada. Además, el valor máximo de conversión de reducción, así como las velocidades de reacción de reducción, estaban claramente influenciadas por la temperatura. A una temperatura de 950 °C, la velocidad de reducción del transportador de oxígeno con CH₄, CO e H₂ era muy elevada hasta valores de conversión del sólido de 0.6, alcanzándose dicho grado de conversión en menos de 10 segundos para los tres casos.

Los inventarios mínimos de sólidos calculados resultaron muy similares para los transportadores de oxígeno basados en manganeso y hierro, con valores en torno a 150 kg/MW para la combustión de CH₄ en ambos casos. Estos valores de inventarios de sólidos eran superiores a los calculados para los transportadores de oxígeno basados en cobre y níquel. No obstante, comparados con los obtenidos para otros transportadores de oxígeno basados en manganeso y hierro estudiados en la literatura son significativamente menores, lo cual corroboraba la elevada reactividad de los mismos.

Conclusión final

El objetivo final de esta tesis consistía en identificar el transportador de oxígeno más prometedor para su escalado a una planta industrial CLC de gas natural. Analizando las ventajas e inconvenientes de cada uno de los cuatro materiales evaluados en esta tesis doctoral, se ha llegado a la conclusión de que el material Fe₂₀γAl es el que presenta el mejor comportamiento en términos globales para la combustión de gas natural en presencia de H₂S como impureza. Por ello, se propone su escalado a una planta industrial CLC de gas natural.

Acrónimos y nomenclatura

Acrónimos

AJI: índice de atrición

ASU: *air separation unit*

CAC: captura y almacenamiento de CO₂

CE: Comisión Europea

CLC: *chemical looping combustion*

CLOU: *chemical looping with oxygen uncoupling*

CLR: *chemical looping reforming*

COP: co-precipitación

EOR: *enhanced oil recovery*

FG: *freeze granulation*

GEI: gases de efecto invernadero

g.n: gas natural

ICP-AES: espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma por acoplamiento inductivo

IMP: impregnación

MM: mezcla mecánica

NGCC: *natural gas combined cycle*

PSA: *pressure swing adsorption*

PSD: distribución de tamaño de partículas

SD: *spray drying*

SEM-EDX: microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X

SF: *spin flash*

SR-CLC: *steam reforming-chemical looping combustion*

TCD: detector de conductividad térmica

TGA: termobalanza - Análisis termo-gravimétrico

TO: transportador de oxígeno

TPR: reducción a temperatura programada

UE: Unión Europea

UPC: unidad de purificación y compresión de CO₂

WSA: *wet sulfuric acid process*

XPS: espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

XRD: difracción por rayos X

Nomenclatura

A = velocidad de atrición (%/h)

b = coeficiente estequiométrico de la mezcla del gas combustible

C_i = concentración del gas de reacción i (mol/m³)

\bar{C}_i = concentración media del gas i en el reactor (mol/m³)

$C_{i,eq}$ = concentración en equilibrio del gas de reacción i (mol/m³)

$C_{i,0}$ = concentración del gas i a la entrada del reactor (mol/m³)

C_I = coste unitario de inerte en el transportador de oxígeno (€/kg)

C_m = coste de fabricación del transportador de oxígeno (€/kg)

C_{MeO} = coste de la fase activa en el transportador de oxígeno (€/kg)

C_{OC} = coste unitario de transportador de oxígeno (€/kg)

d = factor estequiométrico en la reacción de combustión con oxígeno (mol O₂/mol de combustible)

d_p = diámetro de partícula (μm)

D_{pl} = difusividad efectiva en el capa de producto (m³ⁿ mol⁻ⁿ s⁻¹)

$D_{pl,0}$ = factor pre-exponencial para la difusividad efectiva en la capa de producto (m³ⁿ mol⁻ⁿ s⁻¹)

E_{ch} = energía de activación de la constante cinética de la reacción química (kJ/mol)

E_{pl} = energía de activación de la difusividad efectiva en la capa de producto (kJ/mol)

E_X = energía de activación que modifica la constante de decaimiento para la difusividad en la capa de producto (kJ/mol)

F = flujo molar de gas (mol/s)

F_{Comb} = flujo molar de combustible alimentado al reactor de reducción (mol/s)

F_{MeO} = flujo molar de óxido metálico (mol/s)

k_s = constante cinética de la reacción química (m³ⁿ mol⁻ⁿ s⁻¹)

$k_{s,0}$ = factor pre-exponencial para la constante cinética (m³ⁿ mol⁻ⁿ s⁻¹)

k_X = constante de decaimiento para la difusividad en la capa de producto

$k_{X,0}$ = factor pre-exponencial para la constante de decaimiento para la difusividad en la capa de producto

m = masa de transportador de oxígeno (kg)

\dot{m}_c = velocidad de circulación característica (kg s⁻¹ MW⁻¹)

M_{CO_2} = masa molecular del CO₂ (g/mol)

m_f = masa de partículas elutriadas de la planta CLC con un diámetro de partícula inferior a 40 μm durante un periodo de tiempo determinado (kg)

M_O = masa molecular del oxígeno (g/mol)

m_{OC} = inventario total de sólidos (kg/MW)

$m_{OC,j}$ = inventario de sólidos en el reactor j (kg/MW)

\dot{m}_{OC} = velocidad de circulación del transportador de oxígeno completamente oxidado (kg s⁻¹ MW⁻¹)

m_{ox} = masa de muestra del transportador de oxígeno cuando está completamente oxidada (kg)

m_{red} = masa de muestra del transportador de oxígeno en forma reducida (kg)

m_t = masa total de inventario de sólidos en la planta CLC (kg)

n = orden de reacción para el gas en la reacción química gas-sólido

n' = constante exponencial para la concentración de gas en el proceso de difusión en la capa de producto

n_o = moles de oxígeno que puede aportar el transportador de oxígeno completamente oxidado (mol)

R_g = constante de los gases ideales ($R_g = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

R_o = capacidad de transporte de oxígeno del óxido metálico puro (kg oxígeno/kg óxido metálico)

R_{OC} = capacidad de transporte del transportador de oxígeno (kg oxígeno/kg transportador de oxígeno)

$R_{OC,CLOU}$ = capacidad de transporte de oxígeno para el proceso CLOU

s_e = emisión específica (mol CO₂/mol combustible)

t = tiempo de reacción (s)

T = temperatura (°C)

t_c = tiempo con adición de gas combustible (h)

t_t = tiempo total de operación en caliente en la planta CLC (h)

t_{VM} = tiempo de vida medio de las partículas (s)

$V_{g,Xg=0}$ = volumen de la mezcla gaseosa para $X_g = 0$ (m^3)

$V_{g,Xg=1}$ = volumen de la mezcla gaseosa para $X_g = 1$ (m^3)

X = conversión de sólidos

X_{CLOU} = conversión del material $CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\delta}$ correspondiente al proceso CLOU

X_g = conversión de gas

$X_{g,ent}$ = conversión del gas a la entrada del reactor

$X_{g,sal}$ = conversión del gas a la salida del reactor

X_N = conversión normalizada de sólidos

x_{OC} = fracción másica activa en el transportador de oxígeno

$X_{o,ent RO}$ = conversión de oxidación de sólidos a la entrada del reactor de oxidación

$X_{o,ent RR}$ = conversión de oxidación de sólidos a la entrada del reactor de reducción

$X_{r,ent RR}$ = conversión de reducción de sólidos a la entrada del reactor de reducción

$X_{r,rq}$ = máxima conversión de reducción de sólidos cuando la cinética de reacción está controlada por la reacción química

y_i = fracción molar del gas i

Letras griegas

χ = coste de renovación del caudal de transportador de oxígeno por tonelada de CO_2 evitada ($\text{€}/t CO_2$)

δ = parámetro en el subíndice para el oxígeno en el estado oxidado de la perovskita $CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\delta}$

ΔH = variación de entalpía de reacción (kJ/mol)

ΔH^0 = variación de entalpía de reacción estándar (kJ/mol)

ΔH_c = variación de entalpía correspondiente a la reacción química neta (kJ/mol)

ΔH_c^0 = variación de entalpía de combustión estándar (kJ/mol)

Δt = periodo de tiempo durante el cual se mide la atrición de las partículas de transportador de oxígeno (s)

ΔX = variación de conversión de sólidos entre el reactor de reducción y reactor de oxidación

ΔX_g = variación de conversión de gas

$\Delta X_{r,rq}$ = variación de conversión de sólidos entre el reactor de reducción y el reactor de oxidación cuando la cinética de reacción está controlada por la reacción química

ε_g = coeficiente de expansión de la mezcla gaseosa

ϕ = relación óxido metálico/combustible

Φ_j = reactividad característica en el reactor j

γ = parámetro en el subíndice para el oxígeno en el estado reducido de la perovskita $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\gamma}$

$\dot{\mu}_{0,OC}$ = caudal de transportador de oxígeno fresco añadido a la planta CLC (kg/s por kg CO_2 evitado/s)

$\mu_{OC,RO+RR}$ = inventario de sólidos (kg por kg CO_2 evitado/s)

η_c = eficacia de combustión

τ_{ch} = tiempo para la conversión completa cuando la reacción química controla el proceso de reacción (s)

τ_o = tiempo para la conversión completa de las partículas en el reactor de oxidación (s)

τ_{pl} = tiempo para la conversión completa cuando la difusión a través de la capa de producto controla el proceso de reacción (s)

τ_r = tiempo para la conversión completa de las partículas en el reactor de reducción (s)

τ'_r = tiempo para la conversión completa de las partículas en el reactor de reducción cuando la cinética de reacción está controlada por la reacción química (s)

ω = fracción de masa restante durante la reducción del transportador de oxígeno completamente oxidado

Subíndices y superíndices

e = entrada

i = gas

j = reactor (RR = reactor de reducción, RO = reactor de oxidación)

o = oxidación

r = reducción

s = salida

0 = inicial

Bibliografía

Bibliografía

- [1] IEA, International Energy Agency. *World Energy Outlook*. **2013**.
- [2] The oil drum. *Discussions about energy and our future*. Mayo **2014**.
<http://www.theoil drum.com/>
- [3] ESRL. Earth System Research Laboratory. Julio **2014**.
<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
- [4] IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Technical Summary*. Working Group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report (AR5). **2013**.
- [5] IEA, International Energy Agency. *IEA Statistics. CO₂ emissions from fuel combustion. Highlights*. **2013**.
- [6] Naciones Unidas. *Protocolo de Kyoto de la convención marco de las Naciones Unidas sobre cambio climático*, **1998**.
- [7] COP-18, XVIII Conferencia Internacional sobre el Cambio Climático. Doha, Qatar, 26 de noviembre - 7 de diciembre de **2012**.
- [8] IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. *Special report: Carbon dioxide capture and storage*. **2005**.
- [9] IEA, International Energy Agency. *World Energy Outlook*. **2008**.
- [10] IEA, International Energy Agency. *Natural Gas. Market Review*. **2009**.
- [11] IEA, International Energy Agency. *Oil & Gas Security. Emergency Response of IEA Countries. Spain*. **2011**.
- [12] EIA, U.S. Energy Information Administration. *Annual Energy Outlook 2013 with projections to 2040*. **2013**.
- [13] Agencia Internacional de la Energía. Mayo **2014**. <http://www.iea.org/>
- [14] IEA, International Energy Agency. *Energy Technology Perspectives 2012. Pathways to a Clean Energy System*. **2012**.

- [15] Weijermars R. *US shale gas production outlook based on well roll-out rate scenarios*. Applied Energy, **2014**:124,283-97.
- [16] IEA, International Energy Agency. *Tracking Clean Energy Process 2013*. IEA Input to the Clean Energy Ministerial. **2013**.
- [17] Informe de la Comisión al Parlamento Europeo y al Consejo. *Estado del Mercado europeo del carbon en 2012*. Bruselas, **2012**. Disponible en: http://ec.europa.eu/clima/politicas/ets/reform/docs/com_2012_652_es.pdf
- [18] SENDECO, *Sistema Electrónico de Negociación de Derechos de Emisión de Dióxido de Carbono*. Octubre **2014**. <http://www.sendeco2.com>
- [19] ZEP. *European technology platform for zero emission fossil fuel power plant. The costs of CO₂ capture. Post-demonstration CCS in the EU*. **2011**. Disponible en: <http://www.zeroemissionsplatform.eu/library/publication/166-zep-cost-report-capture.html>
- [20] Rubin ES, Mantripragada H, Marks A, Versteeg P, Kitchin J. *The outlook for improved carbon capture technology*. Progress in Energy and Combustion Science, **2012**:38,630-71.
- [21] Global CCS Institute. Octubre **2014**. <http://www.globalccsinstitute.com/>
- [22] Thomas DC, Benson SM. *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO₂ Capture Project, vol 1*. Elsevier, **2005**. Oxford, Inglaterra.
- [23] 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**.
- [24] Asociación de la Plataforma Tecnológica Española del CO₂. *Almacenamiento de CO₂: tecnologías, oportunidades y expectativas*. Editor: Plataforma Tecnológica Española del CO₂. Enero, **2012**.
- [25] IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2007. Synthesis Report*. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth

- Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. **2007**.
- [26] EASAC, European Academies Science Advisory Council. *Carbon capture and storage in Europe*. **2013**.
- [27] Lewis WK, Gilliland ER. *Production of pure carbon dioxide*. S.O.D Company. **1954**. Patente: US2665971.
- [28] Richter HJ, Knoche K. *Reversibility of combustion processes. Efficiency and costing - Second law analysis of processes*. ACS Symposium Series, **1983**:235,71-85.
- [29] Ishida M, Zheng D, Akehata T. *Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis*. Energy, **1987**:12,147-54.
- [30] Ishida M, Jin H. *A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion*. Energy, **1994**:19,415-22.
- [31] 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.
- [32] IEA Greenhouse Gas R&D Programme. Octubre **2014**. <http://www.ieaghg.org/publications/greenhouse-news/68-greenhouse-issues-july-2004-number-73>
- [33] Adánez J, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. *Progress in Chemical Looping Combustion and Reforming Technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, **2012**:38,215-82.
- [34] Kvamsdal HM, Jordal K, Bolland O. *A quantitative comparison of gas turbine cycles with CO₂ capture*. Energy, **2007**:32,10-24.
- [35] Ishida M, Jin H. *A novel chemical-looping combustor without NO_x formation*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **1996**:35,2469-72.
- [36] Foster Wheeler Energy Oy. *Circulating Fluidized Bed Technology Towards 800 MWe Scale-Lagisza 460 MWe Supercritical CFB Operation Experience*. Power Gen Europe. **2011**. Milán, Italia.
- [37] Alstom Power. *Baima-China. Circulating Fluidised Bed (CFB) Boiler*. Octubre

2014. <http://www.alstom.com/Global/Power/Resources/Documents/Brochures/baima-steam-power-plant-case-study.pdf>

[38] 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**:18,371-7.

[39] 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.

[40] Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. *Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on SiO₂ and MgAl₂O₄*. Energy and Fuels, **2006**:20,34-44.

[41] Tian H, Chaudhari K, Simonyi T, Poston J, Liu T, Sanders T, Veser GT, Siriwardane R. *Chemical-looping combustion of coal-derived synthesis gas over copper oxide oxygen carriers*. Energy and Fuels, **2008**:22,3744-55.

[42] Son SR, Go KS, Kim SD. *Thermogravimetric analysis of copper oxide for chemical-looping hydrogen generation*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2009**:48,380-7.

[43] Ishida M, Takeshita K, Suzuki K, Ohba T. *Application of Fe₂O₃-Al₂O₃ composite particles as solid looping material of the chemical-loop combustor*. Energy and Fuels, **2005**:19,2514-18.

[44] Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. *Thermal analysis of chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Research and Design, **2006**:84,795-806.

[45] 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, **2007**:62,533-49.

[46] 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.

- [47] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. *Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2005**:44,668-76.
- [48] de Diego LF, 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**:19,1850-6.
- [49] Copeland RJ, Alptekin G, Cesario M, Gershanovich Y. *Sorbent energy transfer system (SETS) for CO₂ separation with high efficiency*. 27th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems. **2002**. Clearwater (Florida), EE.UU.
- [50] London Metal Exchange. Settlement prices. Octubre **2014**. <http://www.lme.com/>
- [51] Mineral Prices. The Global Source. Octubre **2014**. <http://www.mineralprices.com/>
- [52] Lyngfelt A, Thunman H. *Construction and 100 h of operational experience of a 10-kW chemical-looping combustor. Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations-Results from the CO₂ capture project, vol. 1*. Elsevier, **2005** [capítulo 36]. Oxford, Inglaterra.
- [53] Katz DL, Cornell D, Vary JA, Kobayasi R, Elenbaas JR, Poettmann FH, Weinaug CF. *Handbook of Natural Gas Engineering*. McGraw-Hill Book Company, **1959**. Nueva York, EE.UU.
- [54] Hammer G, Lübcke T, Kettner R, Pillarella MR, Recknagel H, Commichau A, Neumann HJ, Paczynska-Lahme B. *Natural Gas. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, **2006**. Weinheim, Alemania.
- [55] Lallemand F, Perdu G, Maretto C, Weiss C, Magne-Drisch J, Lucquin AC. *Solutions for the treatment of highly sour gases. Process technologies for the cost-effective treatment of natural gas with high and ultra-high acid gas content*. **2012**. Disponible en: Digital Refining. www.digitalrefining.com/article/1000356.
- [56] 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.

- [57] 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.
- [58] 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, **2009**: 88,2083-96.
- [59] 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.
- [60] Lyngfelt A. *Oxygen carriers for chemical looping combustion-operational experience*. 1st International Conference on Chemical Looping. **2010**. Lyon, Francia.
- [61] Adánez J, Gayán P, Celaya J, de Diego LF, García-Labiano F, Abad A. *Chemical looping combustion in a 10 kW_{th} prototype using a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier: Effect of operating conditions on methane combustion*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2006**:45,6075-80.
- [62] 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.
- [63] Riffart 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*. 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-10). **2010**. Amsterdam, Países Bajos.
- [64] 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. **2004**. Vancouver, Canadá.
- [65] 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*

particles. 5th China-Korea Joint Workshop on Clean Energy Technology. **2004**. Universidad de Qingdao, China.

[66] Ryu HJ, Jo SH, 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*. 1st International Conference on Chemical Looping. **2010**. Lyon, Francia.

[67] Kolbitsch P, Bolhàr-Nordenkamp J, Pröll T, Hofbauer H. *Comparison of two Ni-based oxygen carriers for chemical looping combustion of natural gas in 140 kW continuous looping operation*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2009**:48,5542-7.

[68] Kolbitsch P, Pröll T, Bolhar-Nordemkamp J, Hofbauer H. *Operating experience with chemical looping combustion in a 120 kW dual circulating fluidized bed (DCFB) unit*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2010**:4,180-5.

[69] Bolhàr-Nordenkamp J, Pröll T, Kolbitsch P, Hofbauer H. *Performance of a NiO-based oxygen carrier for chemical looping combustion and reforming in a 120 kW unit*. *Energy Procedia*, **2009**:1,19-25.

[70] Pröll T, Kolbitsch P, Bolhar-Nordenkamp J, Hofbauer H. *Operation of a chemical looping pilot plant up to 150 kW fuel power - results for a nickel-based oxygen carrier and discussion of further scale-up scenarios*. 1st International Conference on Chemical Looping. **2010**. Lyon, Francia.

[71] 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.

[72] Sit SP, Reed A, Hohenwarter U, Horn V, Marx K, Proell T. *Cenovus 10 MW CLC Field Pilot*. *Energy Procedia*, **2013**:37,671-6.

[73] Adánez J, Dueso C, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A. *Methane combustion in a 500 W_{th} chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier*. *Energy and Fuels*, **2009**:23,130-42.

[74] 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.

[75] Adánez J, Dueso C, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A. *Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 2. Fate of light hydrocarbons*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2009**:48,2509-18.

[76] García-Labiano F, de Diego LF, 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 sulphur*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2009**:48,2499-508.

[77] Shen L, Zheng M, Xiao J, Xiao R. *Sulfur behavior in chemical looping combustion with NiO/Al₂O₃ oxygen carrier*. Combustion and Flame, **2010**:157,853-63.

[78] 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, **2006**:84, 819-27.

[79] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. *Use of NiO/NiAl₂O₄ particles in a 10 kW chemical-looping combustor*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2006**. 45,5911-19.

[80] Ishida M, Yamamoto M, Ohba T. *Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl₂O₄ particle circulation at 1200 °C*. Energy Conversion and Management, **2002**:43,1469-78.

[81] Kolbitsch P, Pröll T, Bolhàr-Nordenkamp J, Hofbauer H. *Characterization of chemical looping pilot plant performance via experimental determination of solid conversion*. Energy and Fuels, **2009**:23,1450-55.

[82] Pröll T, Kolbitsch P, Bolhar-Nordemkamp J, Hofbauer H. *A novel dual circulating fluidized bed system for chemical looping processes*. Environmental and Energy Engineering, **2009**:55,3255-66.

[83] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. *Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers*. Energy and Fuels, **2008**:22,2585-97.

- [84] Mattisson T, García-Labiano F, Kronberger B, Lyngfelt A, Adánez J, Hofbauer H. *Chemical-looping combustion using syngas as fuel*. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2007**:1,158-69.
- [85] Son SR, Kim SD. *Chemical-looping combustion with NiO and Fe₂O₃ in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2006**:45,2689-96.
- [86] Rydén M, Johansson M, Lyngfelt A, Mattisson T. *NiO supported on Mg-ZrO₂ as oxygen carrier for chemical-looping combustion and chemical looping reforming*. Energy and Environmental Science, **2009**:2,970-81.
- [87] Ryu HJ, Park J, Lee SY, Park MH. *Effect of CO₂ concentration on reduction reactivity of oxygen carriers*. 1st International Conference on Chemical Looping. **2010**. Lyon, Francia.
- [88] Gayán P, Forero CR, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. *Effect of support on the behaviour of Cu-based oxygen carriers during long-term CLC operation at temperatures above 1073 K*. Energy and Fuels, **2011**:25,1316-26.
- [89] García-Labiano F, Gayán P, Adánez J, de Diego LF, Forero CR. *Solid waste management of a chemical-looping combustion plant using Cu-based oxygen carriers*. Environmental Science and Technology, **2007**:41,5882-7.
- [90] Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P. *Modeling of the chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen carrier*. Combustion and Flame, **2010**:157,602-15.
- [91] 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.
- [92] Forero CR, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Adánez J. *Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper-based oxygen carriers: Fate of sulphur*. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2010**:4,762-70.
- [93] 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.

[94] 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.

[95] Ortiz M, de Diego LF, Gayán P, Pans MA, García-Labiano F, Abad A, Adánez J. *Hydrogen production coupled with CO₂ capture by chemical-looping using mixed Fe-Ni oxygen carriers*. 1st International Conference on Chemical Looping. **2010**. Lyon, Francia.

[96] Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A, Johansson M. *The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor*. Fuel, **2007**:86,1021-35.

[97] 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**:85,1174-85.

[98] 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.

[99] Dueso C, Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J, Lyngfelt A. *Reactivity of a NiO/Al₂O₃ oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion*. Fuel, **2010**:89,3399-409.

[100] 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.

[101] 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 silica-supported copper oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane*. Energy and Fuels, **2006**:20,148-154.

[102] Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott SA. *Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Combustion and Flame,

2008:154,109-21.

[103] Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott SA. *Kinetics of the chemical looping oxidation of CO by a co-precipitated mixture of CuO and Al₂O₃*. Proceedings of the Combustion Institute, **2009**:32,2633-40.

[104] 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.

[105] 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, **2007**:21,1843-53.

[106] Moldenhauer P, Ryden M, Lyngfelt A. *Testing of minerals and industrial byproducts as oxygen carriers for chemical-looping combustion in a circulating fluidized-bed 300W laboratory reactor*. Fuel, **2012**:93:351-63.

[107] Gayán P, Pans MA, Ortiz M, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F. *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.

[108] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. *CO₂ capture from coal combustion using chemical-looping combustion-Reactivity investigation of Fe, Ni and Mn based oxygen carriers using syngas*. Proceedings of the Clearwater Clean Coal Conference. **2006**. Clearwater, Florida, EE.UU.

[109] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. *Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion of methane-rich fuels*. 19th International Conference on FBC. **2006**. Viena, Austria.

[110] Stobbe ER, de Boer BA, Geus JW. *The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides*. Catalysis Today, **1999**:47,161-7.

[111] Adánez-Rubio I, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. *Identification of operational regions in the Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process with a Cu-based oxygen carrier*. Fuel, **2012**:102,634-45.

- [112] Zafar Q, Abad A, Mattisson T, Gevert B, Strand M. *Reduction and oxidation kinetics of $Mn_3O_4/Mg-ZrO_2$ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science, **2007**:62,6556-67.
- [113] Leion H, Larring Y, Bakken E, Bredesen R, Mattisson T, Lyngfelt, A. *Use of $CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O_3$ as Oxygen Carrier in Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling*. Energy and Fuels, **2009**:23,5276-83.
- [114] Sarshar Z, Kleitz F, Kaliaguine S. *Novel oxygen carriers for chemical looping combustion: $La_{1-x}Ce_xBO_3$ ($B = Co, Mn$) perovskites synthesized by reactive grinding and nanocasting*. Energy and Environmental Science, **2011**:4,4258-69.
- [115] Sarshar Z, Sun Z, Zhao D, Kaliaguine S. *Development of Sinter-Resistant Core-Shell $LaMn_xFe_{1-x}O_3@mSiO_2$ Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion*. Energy and Fuels, **2012**:26,3091-102.
- [116] Fossdal A, Bakken E, Øye BA, Schøning C, Kaus I, Mokkelbost T, Larring Y. *Study of inexpensive oxygen carriers for chemical looping combustion*. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2011**:5,483-88.
- [117] Arjmand M, Hedeyati A, Azad AM, Leion H, Rydén M, Mattisson T. *$Ca_xLa_{1-x}Mn_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($M = Mg, Ti, Fe, or Cu$) as Oxygen Carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU)*. Energy and Fuels, **2013**:27,4097-107.
- [118] Hallberg P, Jing D, Rydén M, Mattisson T, Lyngfelt A. *Chemical Looping Combustion and Chemical Looping with Oxygen Uncoupling Experiments in a Batch Reactor Using Spray-Dried $CaMn_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ ($M = Ti, Fe, Mg$) Particles as Oxygen Carriers*. Energy and Fuels, **2013**:27,1473-81.
- [119] Fout T. *Oxy-combustion: research, development and system analysis*. 3rd Meeting of the oxy-fuel combustion network. **2008**. Yokohama, Japón.
- [120] Hebden D, Strout HJF. Coal Gasification Processes. Chemistry of coal utilization. Wiley & Sons, **1981** [capítulo 24]. Nueva York, EE.UU.
- [121] Sass B, Monzyk B, Ricci S, Gupta A, Hindin B, Gupta N. *Impact of SO_x and NO_x in flue gas on CO_2 separation, compression, and pipeline transmission. Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations-Results from the CO_2 capture project*,

vol. 2. Elsevier, **2005** [capítulo 17]. Oxford, Inglaterra.

[122] Bryant S, Lake LW. *Effect of impurities on subsurface CO₂ storage processes. Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations-Results from the CO₂ capture project*, vol. 2. Elsevier, **2005** [capítulo 18]. Oxford, Inglaterra.

[123] Wang B, Yan R, Lee DH, Liang DT, Zheng Y, Zhao H, Zheng C. *Thermodynamic investigation of carbon deposition and sulphur evolution in chemical looping combustion with syngas*. Energy and Fuels, **2005**:22,1012-20.

[124] Sprachmann G, Smit CJ, Mirfenderski Y. *Method for producing sulphuric acid*. **2013**. Patente WO/2013/098329.

[125] Dueso C, Ortiz M, Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, 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**:188,142-54.

[126] Abad A, Gayán P, García-Labiano F, de Diego L.F, Adánez J. *Relevance of oxygen carrier characteristics on CLC design for gaseous fuels*. 3rd International Conference on Chemical Looping. **2014**. Gotemburgo, Suecia.

[127] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. *Investigation of Fe₂O₃ with MgAl₂O₄ for chemical-looping combustion*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2004**:43, 6978-87.

[128] Norma ASTM D5757-95: *Standard Test Method for Determination of Attrition and Abrasion of Powdered Catalysts by Air Jets*. ASTM. **1995**. Filadelfia, EE.UU.

[129] Levenspiel O. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley and Sons, **1981**. Nueva York, EE.UU.

[130] Lyngfelt A, Kronberger B, Adánez J, Morin JX, Hurst P, Rubin ES, Keith DW, Gilboy CF, Wilson M, Morris T, Gale J, Thambimuthu K. *The GRACE project: Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor*. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2005**:7,115-23.

[131] Jin H, Ishida M. *Reactivity study on natural-gas-fueled chemical-looping*

combustion by a fixed-bed reactor. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2002**:41,4004-7.

[132] Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Celaya J, Abad A. *Nickel-copper oxygen carriers to reach zero CO and H₂ emissions in chemical-looping combustion*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2006**:45,2617-25.

[133] Chandel MK, Hoteit A, Delebarre A. *Experimental investigation of some metal oxides for chemical looping combustion in a fluidized bed reactor*. Fuel, **2009**:88,898-908.

[134] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. *The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion*. Fuel, **2006**:85,736-47.

[135] Ryu HJ, Bae DH, Jin GT. *Effect of temperature on reduction reactivity of oxygen carrier particles in a fixed bed chemical-looping combustor*. Korean Journal of Chemical Engineering, **2003**:20,960-6.

[136] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. *Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Thermal Science, **2006**:10,93-107.

[137] Dewaele O, Froment GF. *TAP study of the mechanism and kinetics of the adsorption and combustion of methane on Ni/Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃*. Journal of Catalysis, **1999**:184,499-513.

[138] Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Kolbitsch P, Pröll T. *CLC Modeling the fuel reactor at fast fluidization - Conversion of CH₄ using a NiO-based oxygen carrier in a 120 kW_{th} unit*. 1st International Conference on Chemical Looping. **2010**. Lyon, Francia.

[139] Ortiz M, de Diego LF, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, Adánez J. *Catalytic Activity of Ni-Based Oxygen-Carriers for Steam Methane Reforming in Chemical-Looping Processes*. Energy and Fuels, **2012**:26,791-800.

[140] Leonidova EI, Leonidov IA, Patrakeevev MV, Kozhevnikov VL. *Oxygen non-stoichiometry, high-temperature properties, and phase diagram of CaMnO_{3-δ}*. Journal of Solid State Electrochemistry, **2011**:15,1071-5.

[141] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. *CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O₃ as oxygen carrier for chemical oxygen combustion with oxygen uncoupling (CLOU)-Experiments in a*

continuously operating fluidized-bed reactor system. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2011**:5,356-66.

[142] HSC Chemistry 6.1. *Chemical Reaction and Equilibrium Software with Thermochemical Database and Simulation Module*. Outotec Research Oy., **2008**. Pori, Finlandia.

[143] de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Gayán P, Abad A, Corbella BM, Palacios JM. *Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Fuel, **2004**:83,1749-57.

[144] Jacob KT, Alcock CB. *Thermodynamics of CuAlO_2 and CuAl_2O_4 and Phase equilibria in the system $\text{Cu}_2\text{O-CuO-Al}_2\text{O}_3$* . Journal of the American Ceramic Society, **1975**:58,192-5.

[145] Gupta RP, Turk BS, Vierheilig AA. *Desulfurization Sorbents for Transport-Bed Applications*. Proceedings of the Advanced Coal-Based and Environmental Systems. **1997**. Pittsburgh, EE.UU.

[146] Jammaluddin AKM, Bennion DB, Thomas FB. *Acid/Sour Gas Management in the Petroleum Industry*. Petroleum Exhibition and Conference. **2009**. Abu Dhabi, Emiratos Árabes Unidos.

[147] Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Kolbitsch P, Pröll T. *CLC modeling: the fuel-reactor at fast fluidization - Conversion of CH_4 using a NiO-based oxygen-carrier in a 120 kW_{th} unit*. 1st International Conference on Chemical Looping. **2010**. Lyon, Francia.

[148] Mahalatkar K, Kuhlman J, Huckaby ED, O'Brien T. *Computational fluid dynamic simulations of chemical looping fuel reactors utilizing gaseous fuels*. Chemical Engineering Science, **2011**:66,469-79.

[149] Mahalatkar K, Kuhlman J, Huckaby ED, O'Brien T. *Simulations of a circulating fluidized bed chemical looping combustion system utilizing gaseous fuel*. Oil and Gas Science and Technology, **2011**:66,301-11.

[150] Yazdanpanah MM, Forret A, Gauthier T, Delebarre A. *Modeling of CH_4 combustion with $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ in a 10 kW_{th} CLC pilot plant*. 2nd International Conference on Chemical Looping. **2012**. Darmstadt, Alemania.

- [151] Szekely J, Evans JW. *A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary*. Chemical Engineering Science, **1970**:25,1091-1107.
- [152] García-Labiano F, de Diego L.F, Adánez J, Abad A, Gayán P. *Reduction and oxidation kinetics of a copper-based oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2004**:43,8168-77.
- [153] Readman JE, Olafsen A, Smith JB, Blom R. *Chemical looping combustion using NiO/NiAl₂O₄: mechanisms and kinetics of reduction–oxidation (Red–Ox) reactions from in situ powder X-ray diffraction and thermogravimetry experiments*. Energy and Fuels, **2006**:20,1382-7.
- [154] Abad A, Adánez J, Cuadrat A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. *Reaction kinetics of ilmenite for chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science, **2011**:66,689-702.