



COMBUSTIÓN DE GAS CON CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO BASADOS EN CuO

TESIS DOCTORAL
Carmen Rosa Forero Amórtegui

Enero de 2011



COMBUSTIÓN DE GAS CON CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO BASADOS EN CuO

Carmen Rosa Forero Amórtegui

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:

Dña. Carmen Rosa Forero Amórtegui

Zaragoza, Enero de 2011

COMBUSTIÓN DE GAS CON CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO BASADOS EN CuO

RESUMEN

La combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion – CLC) es una tecnología de combustión con separación inherente del CO₂ mediante el uso de transportadores sólidos de oxígeno - TOs (óxidos metálicos) en dos lechos fluidizados interconectados, el reactor de reducción (RR) y el de oxidación (RO). Estos sólidos transfieren el oxígeno del aire al combustible evitando el contacto directo entre ellos.

Este trabajo ha centrado su investigación en el desarrollo y caracterización de transportadores sólidos de oxígeno basados en CuO adecuados al proceso y en demostrar la viabilidad del proceso CLC a nivel de planta piloto cuando se emplea como gas de combustión gas de síntesis o metano. Además se ha analizado el efecto de impurezas en el gas combustible como azufre ó hidrocarburos ligeros. Para la operación del proceso CLC con transportadores de cobre a alta temperatura se desarrollaron diferentes transportadores de oxígeno preparados por impregnación en soportes de alúmina comercial modificada térmica o químicamente.

La evaluación de estos transportadores se llevó a cabo en una planta piloto de dos lechos fluidizados interconectados de 500 W_t. Los resultados obtenidos mostraron que los transportadores sólidos de oxígeno basados en CuO son adecuados para un proceso CLC de combustión de gas de síntesis o metano y que además la presencia de impurezas como hidrocarburos ligeros o azufre en el gas no afecta de forma importante al proceso. El transportador de oxígeno basado en CuO y preparado con γ Al₂O₃, modificada químicamente mediante la adición de una pequeña cantidad de NiO, es adecuado para operar en un sistema CLC a altas temperaturas (T_{RR}=900 °C, T_{RO}=950 °C) sin presentar problemas de aglomeración y/o atrición.

Además, los residuos sólidos generados en un proceso CLC con transportadores sólidos de oxígeno basados en CuO no presentan problemas en su disposición final, ya que pueden clasificarse como desechos peligrosos estables no reactivos que pueden ser admitidos en vertederos para residuos no peligrosos. Adicionalmente, se desarrolló un proceso para la recuperación y reutilización del CuO contenido en estos residuos.

Palabras Clave: Captura de CO₂, chemical looping combustion, cobre, transportadores sólidos de oxígeno.

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

- I. Forero, C. R., Gayán, P., de Diego, L. F., 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 Process. Technol.* 90, 2009, 1471-1479. Factor de Impacto 2009: 2.321.
- II. Forero, C. R., Gayán, P., García-Labiano, F., de Diego, L. F., Abad, A., Adánez, J. Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper-based oxygen carriers: Fate of sulphur. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 4, 2010, 762-770. Factor de Impacto 2009: 3.644.
- III. Gayán, P., Forero, C. R., de Diego, L. F., Abad, A., García-Labiano, F., Adánez, J. Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper-based oxygen carriers: Fate of light hydrocarbons. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 4, 2010, 13-22. Factor de Impacto 2009: 3.644.
- IV. Forero, C.R., Gayán P., García-Labiano F., de Diego L. F., Abad A. and Adánez J. High temperature behaviour of CuO/ γ -Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion. Enviado a *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010. Factor de Impacto 2009: 3.644.
- V. Gayán P., Forero, C.R., Abad A., de Diego L. F., García-Labiano F., and Adánez J. Effect of support on the behaviour of Cu-based oxygen carriers during long term CLC operation at temperatures above 1073 K. Enviado a *Energy and Fuels*, 2010. Factor de Impacto 2009: 2.319.
- VI. García-Labiano, F., Gayán, P., Adánez, J., de Diego, L. F., Forero, C.R. Solid waste management of a chemical-looping combustion plant using Cu-based oxygen carriers. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2007, 5882 -5887. Factor de Impacto 2009: 4.630.

Mi contribución como autora en cada uno de los artículos de esta memoria ha sido:

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

Artículo VI, responsable de la parte experimental y del análisis de los resultados.

Además he participado en los siguientes trabajos presentados a congresos:

1. García-Labiano, F., de Diego, L. F., Adánez, J., Gayán, P., Dueso C., Forero C. R. Operation of a 500 W_{th} chemical looping combustion plant using syngas as fuel. Presentación oral en 2007 International Conference on Coal Science and Technology (2007ICCS&T), Nottingham - UK, 28-31 de Agosto de 2007.
2. C.R. Forero, P. Gayán, García-Labiano, F., de Diego, L.F., Abad, A., Adánez, J. Operación de una planta CLC de 10 kW sin emisiones de CO₂. Aumento de la vida media del transportador de oxígeno y caracterización de residuos. Póster IX Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC), Teruel - España, 22-24 de octubre 2007.

3. Adánez, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., Dueso, C., Forero, C.R., Ortiz, M. Desarrollo de transportadores de oxígeno para la combustión de gases con captura de CO₂. Póster IX Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC), Teruel - España, 22-24 de octubre 2007.
4. Adánez, J., García-Labiano, F., Gayán, P., de Diego, L.F., Abad, A., Dueso, C., Forero, C.R. Effect of gas impurities on the behavior of Ni-based oxygen carriers on chemical-looping combustion. Póster 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies – GHGT – 9. Washington DC - EEUU, 16-20 de noviembre de 2008. Artículo en Energy Procedia 1 (2009), 11-18
5. Forero, C.R., García-Labiano, F., de Diego, L. F., Gayán, P., Adánez, J., Abad A. Efecto del azufre en el proceso de combustión de gas con transportadores sólidos basados en CuO. Póster Jornada de Jóvenes Investigadores. Universidad de Zaragoza, 10 de diciembre de 2008.
6. Forero, C.R., Adánez, J., Gayán, P., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Abad, A. Captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno-chemical looping combustión. Presentación oral VIII Congreso Nacional y III Internacional de Ciencia y Tecnología del carbón y combustibles alternativos. Bogotá - Colombia, 12-14 de noviembre de 2009. Publicado en Revista Colombiana de Química 2010, 39(2), 271-285.
7. Forero, C.R., Gayán, P., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Abad, A., Adánez, J. Effect of gas impurities on the behavior of Cu-based oxygen carriers on Chemical-Looping Combustion. Presentación oral 1st International Conference on Chemical Looping. Lyon - Francia, 17-19 de marzo de 2010.
8. Forero, C.R., Gayán, P., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Abad, A., Adánez, J. CuO-based oxygen carriers for high temperature chemical-looping combustion process. Presentación oral 2nd International Conference on Innovation for Sustainable Production – Carbon Capture and Storage. Bruges - Bélgica, 18-21 de abril de 2010.
9. Forero, C.R., Adánez, J., Gayán, P. Desarrollo de transportadores de oxígeno basados en CuO con propiedades mejoradas para el proceso CLC - chemical looping combustión. Póster X Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC), Girona - España, 10-12 de mayo 2010.

Juan Adánez Elorza, Profesor de Investigación del CSIC, y

Pilar Gayán Sanz, Científico Titular del CSIC,

CERTIFICAN:

que la presente memoria, titulada: **“Combustión de gas con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno basados en CuO”**, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de Carboquímica (CSIC) por Dña. Carmen Rosa Forero Amórtegui, autorizando su presentación como compendio de publicaciones.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza a 13 de enero de 2011.

Fdo: Dr. Juan Adánez Elorza

Fdo: Dra. Pilar Gayán Sanz

*“Cuánto gané, cuánto perdí,
Cuánto de niño pedí,
Cuánto de grande logré...”*

Pablo Milanés

AGRADECIMIENTOS

No fue necesario llegar hasta el final del camino para estar definitivamente convencida que haberlo hecho sin la ayuda y el apoyo de las innumerables personas que estuvieron a mi lado sería por demás imposible; como imposible sería nombrarlos a todos sin el temor de olvidar a alguien.

Sin embargo el hecho de convivir muchas horas del día con algunas personas hace que sus nombres se hayan convertido en parte de mi lenguaje diario y es para mi indispensable ponerle algunos nombres a estos agradecimientos.

Juan y Pili, tutores de vocación encargados de llevar ideas a buen puerto, gracias por su apoyo, consejo y motivación. Luis, Paco y Alberto, prestadores incondicionales de un apoyo académico indispensable y por extensión a todo ese gran número de personas y compañeros que integran el grupo de Combustión y Gasificación quienes conmigo compartieron conocimiento. María, Cristina y Marga, nuevas amigas que le dieron calidez a un espacio frío como puede llegar a ser una oficina.

A la Universidad del Valle, la Universidad de Zaragoza, el Banco Santander Central Hispano y al Instituto de Carboquímica-CSIC por su apoyo financiero y en especial a todas las personas de dichas instituciones que me acogieron cariñosamente.

A toda mi familia y amigos que me han dado su apoyo emocional y han estado presentes en los momentos difíciles del camino. En especial aquellos que han partido pero me dejaron un legado enorme de amor y fortaleza.

Y por último, pero los más importantes, Néstor y Luisa María quienes estuvieron a mi lado rodeándome con todo su amor.

ÍNDICE

Capítulo 1	Introducción	1
1.1	Contexto mundial de emisiones de CO₂	3
1.2	Captura y almacenamiento del CO₂ - CAC	6
1.2.2	Captura de CO ₂	9
1.3	Combustión con transportadores sólidos de oxígeno - Chemical Looping Combustion – CLC	13
1.3.1	Concepto de combustión con transportadores sólidos (CLC)	14
1.3.2	Transportadores sólidos de oxígeno - TOs	15
1.3.3	Desarrollo del proceso CLC	19
1.3.4	Transportadores sólidos de oxígeno basados en CuO	27
1.4	Trabajos realizados y aportaciones	32
Capítulo 2	Resumen	39
2.1	Objetivos y plan de trabajo	41
2.2	Parte experimental	42
2.2.1	Preparación de transportadores sólidos de oxígeno	42
2.2.2	Caracterización de transportadores sólidos de oxígeno	45
2.2.3	Reactividad por termogravimetría	46
2.2.4	Experimentos en lecho fluidizado discontinuo	49
2.2.5	Experimentos en continuo en una planta piloto de CLC de 500 W _t	53
2.2.6	Caracterización de los residuos de un proceso CLC con TO-Cu	61
2.3	Resultados y discusión	62
2.3.1	Efecto del tipo de combustible	64
2.3.2	Efecto de las impurezas del gas combustible	68
2.3.3	Efecto de la temperatura de operación en el TO Cu-γAl	84
2.3.4	Efecto del soporte en el comportamiento del TO-CuO en experimentos de alta temperatura	92
2.3.5	Gestión de los residuos de una planta CLC con TOs basados en cobre	100
2.4	Implicaciones en el uso a nivel industrial de TO basados en CuO para el proceso CLC.	104
2.4.1	Evaluación técnica	104
2.4.2	Evaluación medioambiental	107
Capítulo 3	Conclusiones	111
	Nomenclatura	117
	Bibliografía	123

Capítulo 1 Introducción

1.1 Contexto mundial de emisiones de CO₂

La relación energía-medio ambiente ha tenido cambios profundos en el plano mundial, que han repercutido en forma creciente sobre las condiciones y orientaciones del desarrollo energético de cada país. En la agenda ambiental mundial se han realizado una serie de acuerdos para reducir los contaminantes lesivos para los ecosistemas y las sociedades. La convención de Basilea y los Protocolos de Montreal y Kyoto inciden de forma directa sobre el sector energético. La convención de Basilea ^[1] se dedica a los compuestos orgánicos persistentes, entre ellos los aceites dieléctricos; el protocolo de Montreal ^[2] intenta reducir los gases empleados en refrigeradores y el protocolo de Kyoto ^[3], mediante acuerdos de reducción de Gases de Efecto Invernadero - GEI, propone reducir al menos un 5 % las emisiones de GEI con respecto a las de 1990, expresadas en dióxido de carbono equivalente, para el período comprendido entre el 2008 y el 2012 mediante acciones individuales o conjuntas por parte de los países comprometidos. Más recientemente, se han desarrollado diversas reuniones para preparar los nuevos compromisos post-Kyoto, entre ellas la COP-15, 2009 ^[4], en la cual finalmente se planteó como objetivo “que la temperatura global de la tierra no suba más de dos grados centígrados”, sin definir porcentajes de reducción o límites de tiempo, como sí lo establecía el objetivo inicial presentado a la conferencia, el cual obligaba a los países desarrollados a reducir las emisiones de CO₂ equivalente entre un 25% y un 40% con respecto a las de 1990 hasta el 2020.

Conseguir estos objetivos exige la adopción de nuevas estrategias en materia de energía como adoptar un modelo de desarrollo sostenible que posibilite la mejora de la calidad de vida, en cuanto a más y mejores servicios energéticos. Los cuales deben obtenerse en forma racional, respetando y cuidando las comunidades de seres vivos, sin romper los límites de la capacidad del planeta en facilitar las fuentes de energía y, así mismo, asimilando los residuos de su producción. El modelo posibilitará, en definitiva, integrar el desarrollo y la conservación del medio ambiente.

Para que un modelo esté enmarcado en el desarrollo sostenible en materia de fuentes de energía, debe tener en cuenta el dominio y cumplimiento de las siguientes directrices:

Para una fuente renovable: Utilizarla en una proporción no mayor que su razón de regeneración.

Para una fuente no renovable: Emplear una proporción no mayor que la razón a la cual un recurso renovable, usado de forma sostenible, puede ser capaz de sustituirla.

Para un contaminante: El contaminante y su emisión se produzcan a una razón no mayor que la que permite que él mismo sea absorbido o reciclado sin perjuicio para el medio ambiente.

Según la Agencia Internacional de la Energía ^[5], desde la revolución industrial las emisiones anuales de dióxido de carbono que se originan de la combustión de combustibles fósiles se han incrementado drásticamente hasta 29 GtCO₂/año en el 2007. La Figura 1.1 muestra la distribución de las emisiones de CO₂ por sectores a nivel mundial durante el año 2007 y como puede verse el 41 % de las emisiones totales de CO₂ procedía del sector de la generación de electricidad y calor, seguido por los sectores del transporte con un 23% y de la industria con un 20%.

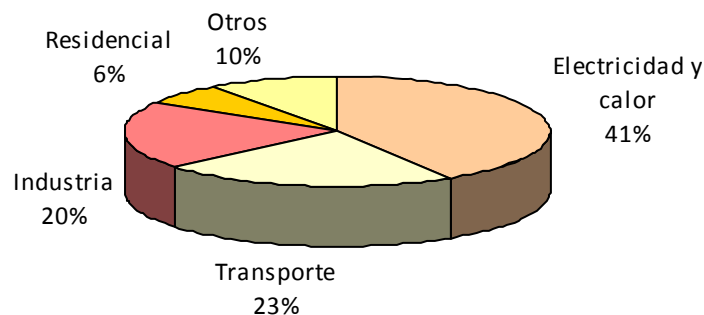


Figura 1.1. Emisiones de CO₂ por sectores en el año 2007. Total: 29 GtCO₂/año. ^[5]

“El aumento observado del promedio mundial de las temperaturas desde mediados del siglo XX se debe en su mayor parte, muy probablemente, al aumento observado de las concentraciones de GEI antropógenos” ^[6].

Según el escenario de referencia planteado por la IEA para analizar las perspectivas mundiales de la energía ^[7], si los gobiernos no realizan acciones para cambiar las tendencias de oferta y demanda de energía, es un hecho que entre el 2007 y el 2030 los combustibles fósiles seguirán representando casi un 80 % de las fuentes primarias de energía a nivel mundial y por tanto las emisiones de CO₂ seguirán aumentando, llegando a valores de 40.2 GtCO₂/año en 2030, produciendo un aumento en la concentración de gases de efecto invernadero (GEI)

superiores a 1000 ppm de CO₂ equivalente, lo cual conllevaría a un incremento de la temperatura media de la tierra de 6 °C. Este aumento de temperatura afectaría no solo al clima, sino a la salud, la calidad del agua, los ecosistemas y la agricultura. Cada uno de estos factores no actúan por separado sino que interactúan con procesos sociales, económicos y ecológicos más amplios que determinarán las oportunidades para el desarrollo humano ^[8].

Aunque es difícil establecer un nivel de emisiones anuales de CO₂ que permitan un desarrollo sostenible en el uso de los recursos energéticos, se está forjando un consenso científico en torno a la necesidad de limitar la elevación de la temperatura global en 2 °C con respecto a la era preindustrial. En la sociedad actual, el crecimiento económico está directamente relacionado con la energía y las predicciones de emisiones de CO₂ a nivel mundial dependen del escenario de crecimiento que se asuma. Si se considera un escenario de desarrollo económico intermedio, como el B2 propuesto por el IPCC ^[9], para lograr un 50% de posibilidades de no superar este aumento de 2 °C, se requiere de una estabilización de los gases de efecto invernadero en concentraciones cercanas a las 450 ppm de CO₂ equivalente, conocido como el escenario 450 que plantea la Agencia Internacional de la Energía ^[7]. En este escenario, las emisiones de CO₂ relacionadas con la energía llegarían a 26.4 GtCO₂/año en el año 2030. Para lograr esta reducción de 13.8 GtCO₂/año con respecto al escenario de referencia, se necesitaría, entre otras, una profunda reducción en las emisiones de cada una de las fuentes. Para reducir las emisiones de dióxido de carbono se han propuesto varias alternativas, que se pueden agrupar en tres rutas:

Mejorar la eficacia energética: tanto en su generación como en su uso, lo cual produce menos emisiones por unidad de energía generada.

Reducir o anular el contenido de carbono en las fuentes de energía: mediante el cambio de combustibles (carbón a gas, gasolina a biocombustibles, etc.), empleando energías sin generación de CO₂ como las energías renovables (biomasa, eólica, solar) o la nuclear.

Secuestrar el CO₂ generado: mediante sumideros naturales o mediante su captura y almacenamiento, lo cual se conoce comúnmente por sus siglas en español como CAC (Captura y almacenamiento del CO₂).

Las dos primeras rutas se están utilizando actualmente y han generado reducciones útiles, y se puede seguir aunando esfuerzos en estas direcciones. Una profunda reducción podría ser

proporcionada por la segunda opción, por ejemplo empleando energía renovable, o energía nuclear, utilizando gas natural comprimido para uso vehicular, biocombustibles, pilas de hidrógeno u otros combustibles, etc. Sin embargo, hay una gran incertidumbre sobre la rapidez con que estas fuentes puedan ser introducidas. Todo esto, sumado al hecho de que los combustibles fósiles proporcionan más del 80% de la energía que consume el mundo actual, da cabida a la importancia de tener una tecnología que permita continuar empleando los combustibles fósiles, pero sin el problema de las emisiones sustanciales de dióxido de carbono. Esto puede lograrse con la tercera opción, la captura y almacenamiento del CO₂ - CAC.

En la mayoría de los escenarios de estabilización de las concentraciones atmosféricas de GEI, la CAC contribuiría entre el 15 y el 55 % del esfuerzo mundial de mitigación acumulativo hasta 2100 ^[10]. La Figura 1.2 muestra un ejemplo de la magnitud de las principales alternativas para la reducción de las emisiones de CO₂, destacándose la contribución de la CAC.

1.2 Captura y almacenamiento del CO₂ - CAC

La captura y almacenamiento del CO₂ constituyen un proceso que consiste en la separación del CO₂ de las fuentes asociadas a la industria o a la generación de energía, transportarlo hacia un almacenamiento seguro y aislarlo de la atmósfera durante un largo período de tiempo.

El CO₂ capturado se podría emplear como materia prima para la obtención de productos que contengan carbono o ser empleado como líquido o gas en la industria. Aunque estos usos industriales son un mercado maduro, no se espera que contribuyan en gran medida a la disminución de las emisiones de CO₂, porque no logran reducciones netas en el ciclo de vida de los productos o es retenido durante períodos de tiempo muy cortos. Es por ello que se han planteado los siguientes métodos para el almacenamiento de CO₂:

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. Este tipo de almacenamiento ha demostrado ser económicamente viable bajo ciertas condiciones

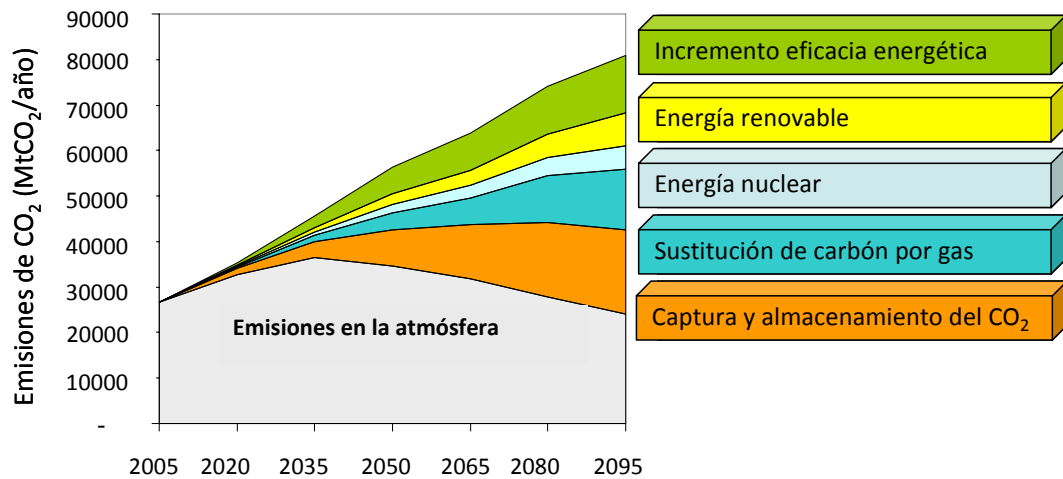


Figura 1.2. Emisiones mundiales de CO₂ (en gris) y contribuciones correspondientes de las principales medidas de reducción de las emisiones (en color).^[10]

específicas; por ejemplo, en un régimen fiscal favorable o en un mercado especializado, que suponga el procesamiento de al menos 0,1 Mt de CO₂ al año^[6]. Las estimaciones representativas de los costos de almacenamiento en formaciones salinas a gran profundidad y en yacimientos petrolíferos y de gas agotados suelen oscilar entre 0,5 y 8 dólares por cada tonelada de CO₂ inyectado^[6]. Hasta el momento, a nivel mundial, hay cuatro proyectos de almacenamiento geológico para la CAC operando a escala industrial^[11]. El proyecto Sleipner en el Mar del Norte, fue el primer proyecto dedicado al almacenamiento geológico de CO₂ en una formación salina. La formación ha sido objeto de seguimiento desde 1994 y la inyección de aproximadamente 1 millón de toneladas anuales de CO₂ se inició en 1996. El seguimiento ha sido un éxito y ha demostrado que este tipo de almacenamiento es un sello eficaz e impide la migración de CO₂ fuera del almacenamiento^[10, 12]. El proyecto Weyburn CO₂ EOR (recuperación mejorada de petróleo) en Saskatchewan, Canadá, está en funcionamiento desde el año 2000 y está programado para inyectar aproximadamente 0,8 millones de toneladas anuales de CO₂ en la cuenca del yacimiento de petróleo Willison. En el campo de gas Sonatrack en In Salah Gas Field, BP y Statoil iniciaron el primer proyecto de almacenamiento de CO₂ a gran escala en un yacimiento de gas. La inyección de CO₂ empezó en el año 2004 y, durante la vida útil del proyecto, se estima que se podrán almacenar 17 MtCO₂ a un ritmo de ~ 1.2 millones de toneladas anuales. Por último, Snøhvit en el mar Barentz (Noruega) inició en el año 2008 un almacenamiento de 0.7 millones de toneladas anuales de CO₂ en una formación salina. Existen 36 proyectos más repartidos a lo largo del planeta^[13] que estarán operativos en los próximos años.

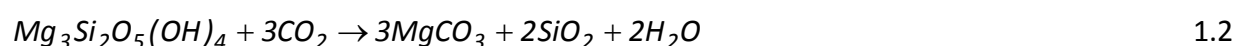
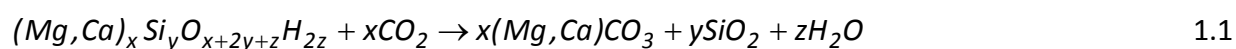
Almacenamiento en el Océano. Puede realizarse de dos maneras; bien sea por la liberación directa y disolución del CO₂ en las columnas de agua del océano a más de 1000 m de profundidad, mediante gasoductos fijos o por buques en desplazamiento; o bien mediante el depósito de CO₂ por medio de un gasoducto fijo o una plataforma marítima sobre el piso marino a más de 3000 m de profundidad, donde la densidad del CO₂ es mayor que la del agua y formaría un lago, retrasando de esta forma su disolución. Los costes de este tipo de almacenamiento se han estimado entre 5 y 30 dólares por cada tonelada de CO₂ inyectado, dependiendo de la distancia del depósito a la costa y del tipo de transporte empleado ^[6]. La Tabla 1.1 resume la capacidad estimada de almacenamiento de CO₂ de los diferentes métodos de almacenamiento. Como se puede ver en la tabla, el almacenamiento en el océano tiene una gran capacidad, sin embargo, este tipo de almacenamiento se encuentra en fase de investigación. El principal inconveniente de este tipo de almacenamiento es el impacto ambiental que generaría en las zonas donde se deposite el CO₂, ya que investigaciones parciales han detectado que se produce un aumento de la acidez, lo cual afectaría a los ciclos vitales de los organismos marinos, previéndose una mortalidad inmediata en grandes áreas ^[6].

Tabla 1.1. Capacidad estimada de almacenamiento de CO₂ en diferentes métodos. ^[6]

Método	Capacidad (Gt CO ₂)
Océano	2000 – 12000
Formaciones salinas profundas	1000 – 10000 *
Pozos agotados (gas y petróleo)	675 - 900
Minas de carbón no explotables	3 - 200

* Valor aproximado

Fijación industrial del CO₂ en carbonatos inorgánicos mediante la reacción con silicatos naturales básicos o materiales de desecho para formar carbonatos más estables. Este método está en fase de investigación y de demostración respectivamente. La Ecuación 1.1 presenta la reacción generalizada de la carbonatación mineral y las Ecuaciones 1.2 y 1.3 presentan las reacciones para la serpentina y la olivina respectivamente ^[14].



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. Además, aún deben aclararse diversas cuestiones para poder facilitar cualquier estimación del potencial de almacenamiento de la carbonatación mineral. Tales cuestiones comprenden no sólo las evaluaciones de la viabilidad técnica y las necesidades energéticas correspondientes a gran escala, sino también la fracción de reservas de silicato cuya explotación es técnica y económicamente posible para el almacenamiento de CO₂. Los costos de este método son más altos que los anteriores. El coste estimado de este proceso varía entre 50 y 100 dólares por tonelada neta de CO₂ mineralizado ^[6].

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. El CO₂ gaseoso se comprime a 8 MPa para aumentar la densidad del CO₂ y así facilitar y abaratar el transporte. Para el transporte de CO₂ en largas distancias se hace muy atractivo el uso de grandes buques. Actualmente tanto el gas natural como los gases licuados del petróleo (GLP) son transportados en grandes barcos cisterna a escala comercial. El CO₂ se puede licuar (presión de 0.7 MPa) y transportar de la misma forma, aprovechando los mismos buques. Las propiedades físico-químicas del CO₂ licuado son similares a las del GLP con lo cual se podría utilizar la tecnología ya existente o ampliarla en el caso de una gran demanda de este tipo de transporte. En la Figura 1.3 se muestran los costes estimados del transporte de CO₂ en función de la distancia y del medio de transporte utilizado según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático ^[6]. Para distancias cortas (inferiores a 1500 km) es más económico el transporte por gasoducto terrestre, a partir de esta distancia el transporte marítimo es la opción más barata. El gasoducto marítimo debido a las dificultades técnicas es el más caro.

1.2.2 Captura de CO₂

En la combustión tradicional el combustible entra en contacto con el aire, el cual contiene un 21% de oxígeno y por tanto se produce una corriente de gases de combustión con contenido muy bajo de CO₂ (3 - 15 % en volumen). Si bien esta corriente se puede transportar y

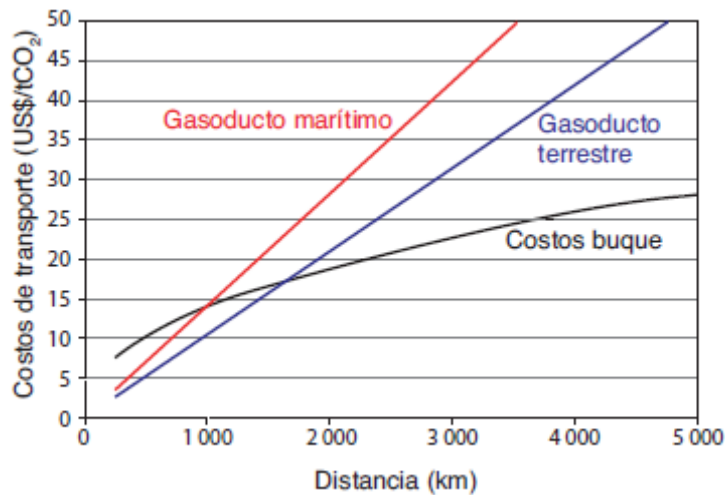


Figura 1.3. Costes por tonelada de CO₂ transportado en relación con la distancia para diferentes medios. ^[6]

almacenar, los costos de la energía necesaria para su compresión, la capacidad de almacenamiento y otros gastos ligados hacen que este método sea poco práctico y se requiera necesariamente su concentración, siendo esta la finalidad de la captura de CO₂. En lo referente al sector de generación de electricidad y calor hay diversos sistemas de captura de CO₂ que se enmarcan en tres tipos de tecnologías, de acuerdo al sitio de captura: post-combustión, pre-combustión y oxicomcombustión.

La captura del CO₂ en post-combustión. El CO₂ se captura en los humos de combustión, como se muestra en la Figura 1.4. Para ello se requiere su separación mediante el empleo de diferentes métodos: absorción física o química, adsorción, membranas, separación criogénica, etc. Los sistemas de captura posterior a la combustión más desarrollados utilizan un solvente orgánico (aminas) que se rocía en contracorriente a los humos de combustión ^[6].

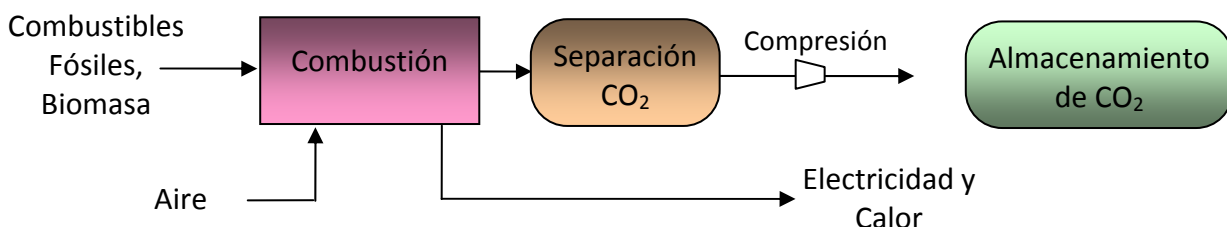
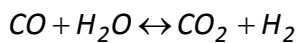


Figura 1.4. Captura de CO₂ en Post-combustión.

Según el combustible utilizado la concentración de CO₂ en el humo de combustión puede variar desde 4% para el gas natural hasta un 14% para el carbón ^[15]. Es necesaria una etapa de

regeneración del solvente que requiere mucha energía y por tanto su integración en la central térmica disminuye la eficacia global de la generación de energía. Se ha estimado que la captura de CO₂ de las plantas de carbón mediante la captura en post-combustión reduciría su eficiencia entre 8 y 16 puntos porcentuales y para una planta con ciclo combinado de gas natural (NGCC por sus siglas en inglés) entre 5 y 10 puntos porcentuales ^[16].

La captura de CO₂ en pre-combustión se aplica en la producción del hidrógeno. El combustible primario se somete inicialmente a la gasificación si se usa carbón o al reformado si se usa gas. Este proceso se realiza con vapor y oxígeno para producir una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, conocida como “gas de síntesis”. La composición de este gas se modifica por medio de la reacción de intercambio (WGS por sus siglas en inglés) en la que el CO reacciona con el vapor para producir mayoritariamente hidrógeno y CO₂ (Ecuación 1.4), mezcla que se separa para obtener hidrógeno como producto energético que se encargará de generar energía eléctrica y/o calor (Ver Figura 1.5).



1.4

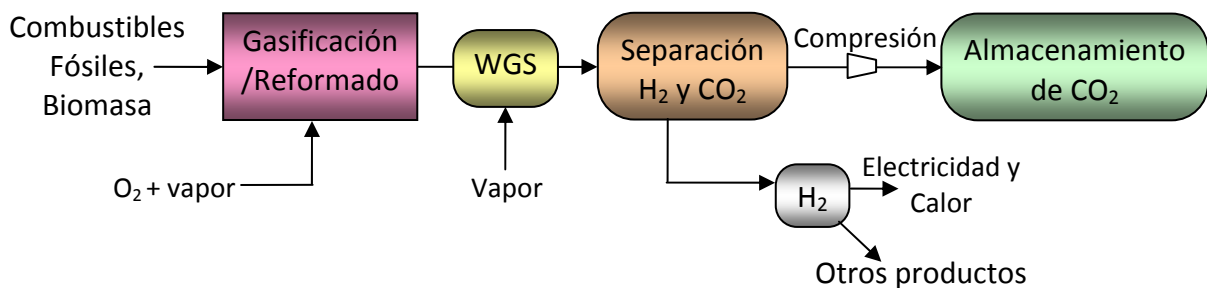


Figura 1.5. Captura de CO₂ en Pre-combustión.

Aunque este método requiere de una unidad de separación de aire y los pasos iniciales de conversión del combustible son elaborados y costosos, la obtención de una corriente más concentrada de CO₂ (15-60% en volumen) y a presión elevada, hace más favorable su separación en comparación con los procesos de post-combustión ^[6]. La reducción estimada de la eficiencia en una planta de gasificación de carbón oscila entre 7 y 13 puntos y en una de reformado de gas natural entre 4 y 11 puntos ^[16].

La captura de CO₂ en oxcombustión (combustión sin nitrógeno) utiliza oxígeno de una pureza elevada en vez de realizar la combustión con aire. Esto da lugar a altas

concentraciones del CO_2 (>80 % en volumen) en la corriente de gases de combustión y, por lo tanto, a una separación más fácil del CO_2 (ver Figura 1.6). La desventaja de este tipo de tecnología es el alto requerimiento energético para la separación del oxígeno del aire. Además, al realizar la combustión directa con oxígeno se producen temperaturas muy altas en la caldera y por tanto se requiere de una recirculación de CO_2 para controlarla y de esta manera evitar daños en los equipos por esfuerzos térmicos. Las estimaciones para la penalización de la eficiencia en este caso son de 5 a 7 puntos porcentuales en el caso de la unidad de separación de aire (ASU) y 4 puntos porcentuales debido a la recirculación del dióxido de carbono. La reducción total estimada de la eficiencia en una planta de gasificación de carbón oscila entre 6 y 9 puntos y en una de gas natural entre 5 y 12 puntos. Dependiendo de la presión y la temperatura máxima del ciclo, se han estimado eficiencias del proceso global incluyendo la captura de CO_2 superiores al 50% ^[16].

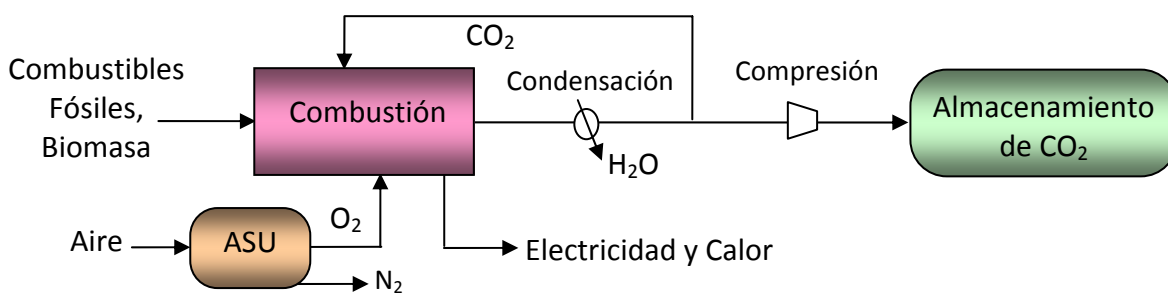


Figura 1.6. Captura de CO_2 en oxidación.

Las tres tecnologías para la captura de CO_2 descritas muy brevemente en los párrafos anteriores implican un proceso de separación, bien sea de gases de salida o del aire para obtener oxígeno, lo cual requiere de un consumo de energía adicional y esto conlleva no sólo una disminución de la eficacia energética de la planta sino un aumento en los costes de producción de la energía y un mayor consumo de combustibles.

Una nueva tecnología que se enmarca en la captura de CO_2 en combustión sin nitrógeno, es la combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion - CLC, por sus siglas en inglés), la cual está considerada como una alternativa eficiente energéticamente para la captura CO_2 ^[17] ya que es una tecnología con separación inherente del CO_2 mediante el uso de transportadores sólidos de oxígeno - TOs (óxidos metálicos). Los TOs transfieren el oxígeno del aire al combustible evitando el contacto directo entre ellos,

produciendo una corriente a la salida formada únicamente por CO_2 y H_2O . Tras la condensación del H_2O , se genera una corriente pura de CO_2 , no siendo necesaria una energía adicional para su separación de los humos de combustión como sucede en el proceso convencional (Ver Figura 1.7).

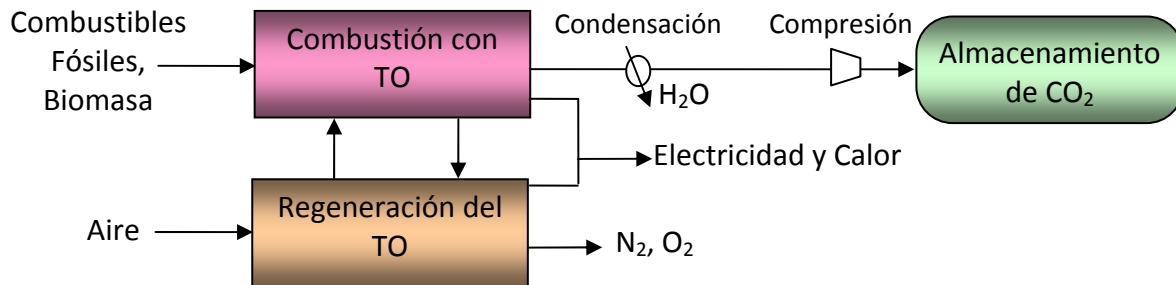


Figura 1.7. Captura de CO_2 - CLC.

1.3 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno - Chemical Looping Combustion – CLC

En 1954, Lewis y Gilliland ^[18], patentan el empleo de óxidos metálicos para la producción de CO_2 puro mediante tres sistemas, en uno de los cuales se propone un esquema de dos reactores de lecho fluidizado. Richter y Knoche en 1983 ^[19], presentan una investigación teórica sobre el empleo de óxidos metálicos como reactantes en reacciones intermedias para la producción de energía, encontrando que su uso permite aumentar la eficiencia exergética del proceso en comparación con la combustión directa (combustible - aire). En 1987, Ishida et al. ^[20] analizan la exergía de las reacciones intermedias e introducen el concepto de “Chemical Looping Combustion”, como un sistema de dos reactores en los cuales se realizan las reacciones de reducción y oxidación de forma separada y en 1995 Ishida y Jin ^[21] patentan este sistema para la generación de energía, el cual permite reducir las pérdidas de energía en las reacciones de conversión y en el intercambio de calor, mejorar la eficiencia de generación de energía, recuperar el CO_2 y disminuir el consumo de agua en comparación con el que se requeriría si la turbina de gas trabajará con los gases de la combustión directa. Lyngfelt et al. ^[22] en 2001 proponen la utilización de dos lechos fluidizados interconectados para desarrollar el proceso CLC adaptando la tecnología de combustión de carbón en lecho fluidizado circulante.

1.3.1 Concepto de combustión con transportadores sólidos (CLC)

En general, la tecnología CLC involucra el uso de un transportador de oxígeno, el cual está compuesto por un óxido metálico, que es la fuente de oxígeno en el proceso, y un inerte que actúa como soporte para aumentar la resistencia mecánica del transportador de oxígeno. La función principal de este transportador es evitar el contacto directo entre el combustible y el aire, para lo cual se hace circular entre dos reactores; uno para la oxidación del transportador de oxígeno, conocido como el reactor de oxidación (RO por sus siglas en español) y otro para la reducción del transportador de oxígeno ó reactor de reducción (denominado RR). La Figura 1.8 presenta esquemáticamente el proceso.

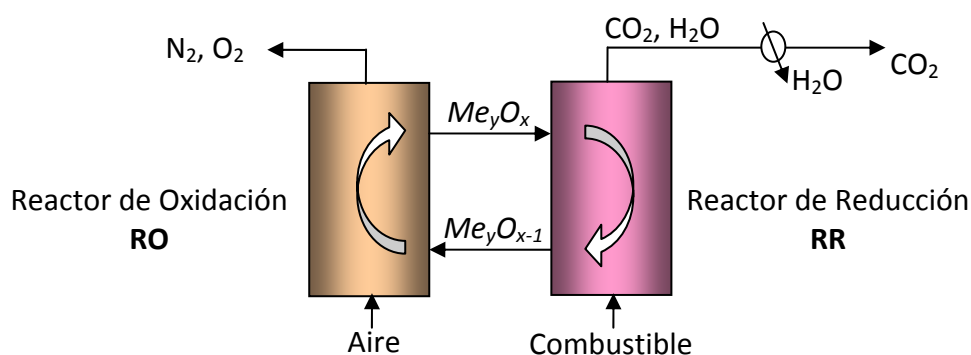
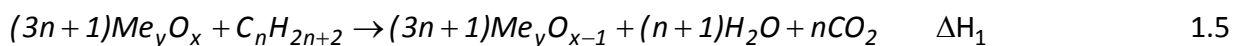


Figura 1.8. Esquema del proceso CLC.

En el RR el combustible (C_nH_{2n+2}) reacciona con el óxido metálico (Me_yO_x), por la reacción 1.5 para reducir el óxido metálico a metal (Me) o a una de sus formas reducidas (Me_yO_{x-1}) y producir una corriente gaseosa de CO_2 y H_2O , la cual es fácilmente separable por condensación, quedando el CO_2 listo para su compresión, transporte y almacenamiento.



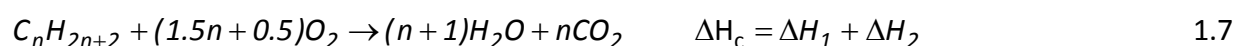
En el RO, el metal o el óxido reducido, es oxidado mediante la reacción 1.6, quedando nuevamente el óxido metálico listo para su retorno al RR e iniciar un nuevo ciclo.



El oxígeno empleado para la regeneración lo aporta el aire y por tanto se genera una corriente de gases a la salida del RO que contiene principalmente N_2 . Esta corriente es expulsada a la

atmósfera con la ventaja de que está libre de CO₂ y NO_x. Es bien sabido que las concentraciones de NO_x en la atmósfera favorecen la formación de la “lluvia acida”. En el proceso CLC se logra eliminar por completo la formación de NO_x. Los NO_x térmicos provenientes del nitrógeno del aire no se generan debido a la menor temperatura de operación del reactor de oxidación ^[23]. De otra parte, los NO_x provenientes del combustible, no salen a la atmósfera puesto que quedan retenidos con el CO₂ a la salida del reactor de reducción.

La reacción neta que se produce corresponde a la combustión convencional:



La reacción en el RR será endo o exotérmica dependiendo del metal empleado. En el RO siempre será exotérmica. La energía total del sistema (ΔH_c), es decir la suma de las entalpías de reacción de cada uno de los reactores (ΔH_1 y ΔH_2), es equivalente a la energía producida en la combustión directa. Al no haber pérdida de energía en la separación del CO₂ la tecnología CLC no presenta penalización energética sobre los costes por este concepto y la eficiencia energética es una de las mayores en comparación con otros métodos de captura de CO₂ ^[24].

1.3.2 Transportadores sólidos de oxígeno - TOs

Una parte esencial en el buen funcionamiento de un sistema CLC es el TO, el cual se requiere que sea capaz de convertir la mayor cantidad posible del combustible a CO₂ y H₂O y poseer una alta reactividad con el gas combustible y el aire durante muchos ciclos de reducción-oxidación. Además, debe cumplir otras características como tener alta resistencia al desgaste y no presentar problemas de aglomeración ni de deposición de carbono. Otros aspectos ambientales y económicos deben considerarse también en la selección final del transportador.

Se han propuesto en la literatura diferentes óxidos metálicos como posibles candidatos para el proceso CLC, como: CuO, NiO, Mn₂O₃, Fe₂O₃ o Co₃O₄ ^[19, 20, 22, 25, 26].

Estos óxidos se combinan con un inerte, el cual actúa como un soporte poroso que aumenta el área superficial para la reacción, la resistencia mecánica y por tanto la resistencia a la atrición

de los TOs [23, 26, 27]. Los soportes que se han empleado para la preparación de TOs son, entre otros: alúmina (Al_2O_3), sepiolita ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), óxidos de silicio (SiO_2), óxidos de titanio (TiO_2), óxidos de zirconio (ZrO_2) estabilizados con itrio (Y) o lantano (La), óxidos y aluminatos de magnesio (MgO , MgAl_2O_4), aluminato de níquel (NiAl_2O_4), bentonita, etc.

Los principales métodos que se han aplicado para la preparación de los TOs para su uso en CLC son: impregnación, granulación criogénica, spray drying, sol-gel, mezcla másica, extrusión, coprecipitación y precipitación-deposición [26, 28-31].

Las proporciones entre fase activa e inerte y el método de preparación afectan a las propiedades finales del TO como se ha descrito en diferentes trabajos encontrados en la literatura [26, 32-34].

La capacidad de transporte de oxígeno ($R_{o,TO}$) depende de la capacidad de transportar oxígeno del óxido metálico puro ($R_{max,TO}$) y de su fracción en el TO (x_{MeO}) y está definida como la fracción másica de oxígeno que puede ser utilizado para la transferencia de oxígeno como se muestra en la siguiente ecuación:

$$R_{o,TO} = R_{max,TO} * x_{MeO} = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} * x_{MeO} \quad 1.8$$

donde m_{ox} y m_{red} son las formas oxidadas y reducidas del TO, respectivamente. La Tabla 1.2 presenta la capacidad de transporte de oxígeno de los principales TO empleados. Las capacidades de los óxidos de Cu y Ni son similares y superiores a las del Mn o del Fe, lo que significa que para transportar la misma cantidad de oxígeno o realizar la combustión de la misma cantidad de combustible, se requiere un caudal de sólido menor si se utiliza Cu o Ni, lo cual se traduce en un importante ahorro en los costes de operación.

Tabla 1.2. Capacidad de transporte de oxígeno ($R_{o,OT}$) de algunos TOs.

M_{eyO_x} (%p)	CuO/ Cu	$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{FeO}$	$\text{Mn}_3\text{O}_4/ \text{MnO}$	NiO/ Ni
100	20.12	3.34	10.01	6.99	21.41
80	16.09	2.67	8.01	5.59	17.12
60	12.07	2.00	6.01	4.19	12.84
40	8.05	1.34	4.01	2.80	8.56
20	4.02	0.67	2.00	1.40	4.28

La liberación de calor del sistema CLC es la misma que en la combustión directa, sin embargo la distribución entre el RR y el RO depende tanto del gas combustible como del TO usado. La Figura 1.9 muestra las entalpías de reducción y oxidación para diferentes óxidos metálicos cuando se emplea CH₄ (Figura 1.9a) o CO (Figura 1.9b) como combustibles. Resultados similares a los obtenidos con CO se encuentran cuando se emplea H₂. La reacción de oxidación es siempre exotérmica con la subsecuente liberación de calor. Sin embargo, la reacción de reducción con metano es exotérmica para el CuO y el Co₃O₄ y endotérmica para NiO, Fe₂O₃ y Mn₃O₄. Este factor tiene consecuencias en la operación del sistema porque, para estos tres últimos, el calor para la reacción en el RR debe ser suministrado por los sólidos calientes provenientes del RO. Para los transportadores de CuO la circulación de sólidos necesaria para mantener la temperatura en el RR es menor. Cuando la reacción de reducción es endotérmica, la reacción de oxidación libera más calor que la reacción convencional del gas combustible con aire.

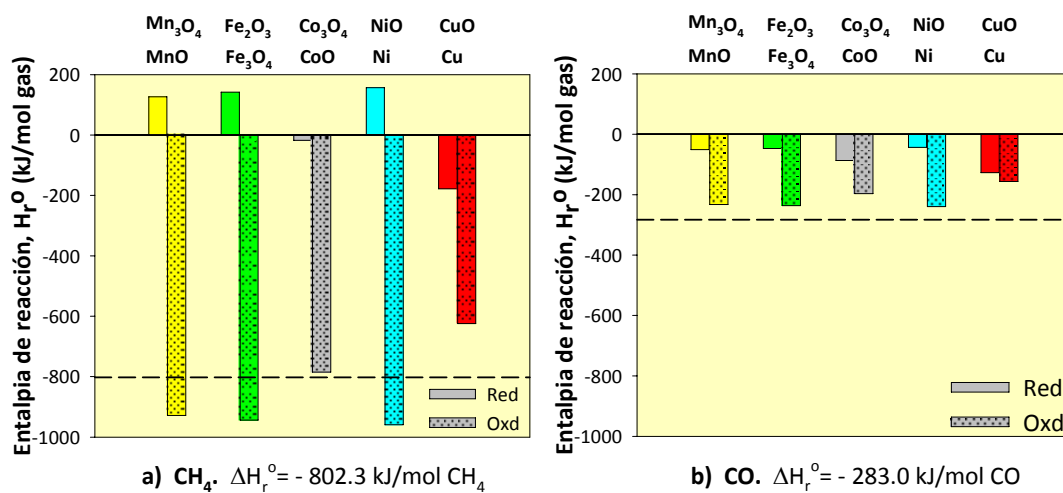


Figura 1.9. Entalpías de las reacciones de reducción y oxidación de diferentes sistemas MeO/Me.

Un parámetro clave para el diseño de un sistema de CLC es el inventario de sólidos en los reactores de reducción y de oxidación, así como la velocidad de recirculación de los TOs entre los reactores [35]. Ambos parámetros están ligados y dependen de la reactividad de los materiales y de la capacidad de transportar oxígeno de los TOs. En algunos casos, en los TOs basados en Fe y Ni, la velocidad de recirculación de sólidos está gobernada no sólo por la cantidad de oxígeno que necesita ser recirculada sino también por el balance global de energía. Sin embargo, los TOs basados en Cu no están afectados por este balance de energía

porque sus reacciones de oxidación y reducción son ambas exotérmicas. Abad et al. ^[36], determinaron que el inventario de sólidos total requerido en un proceso de CLC no es elevado, encontrando valores entre 40 y 140 kg/MW para TO basados en Cu, Ni o Fe cuando reaccionan con CH₄, H₂ o CO, siendo un poco mayores para los TO basados en Fe con metano, debido a su baja reactividad con este gas.

La distribución de productos depende del sistema de reducción/oxidación considerado y de las condiciones de operación. Un análisis termodinámico ^[37] muestra que se puede conseguir la combustión completa con los sistemas CuO/Cu, Mn₃O₄/MnO, Fe₂O₃/Fe₃O₄ y Co₃O₄/CoO en condiciones típicas de un proceso CLC (800 - 1000 °C). Una mayor reducción del Fe₂O₃ hacia wustita (FeO) o Fe produce un aumento en las concentraciones de equilibrio de CO e H₂ con una disminución importante en la conversión. Igualmente, para transportadores de NiO se encuentran pequeñas cantidades de CO e H₂ con un máximo de conversión del 99-99,5%. El sistema CoO/Co presenta también un límite termodinámico para alcanzar la combustión completa.

Para llevar a cabo la combustión mediante CLC es necesario la continua circulación de sólidos. La aglomeración de las partículas debe ser evitada porque ésta puede conducir a la defluidización del lecho causando problemas de circulación de sólidos y canalizando la corriente de gas a través del lecho, lo cual haría menos eficiente el contacto entre las partículas y el gas. El comportamiento frente a la aglomeración de algunos TOs ha sido investigado por varios autores. Mattisson et al. ^[38, 39], reportaron que algunos TOs basados en Fe y Ni soportados en TiO₂ presentan tendencia a la aglomeración. TO basados en Ni soportados en α -Al₂O₃ y sinterizados a alta temperatura (1475 °C) ^[40] o con altos contenidos de NiO (> 26% para aquellos soportados en α -Al₂O₃ o > 30% para los soportados en γ -Al₂O₃) ^[41] presentaron leves problemas de aglomeración. Johansson et al. ^[32], reportaron un comportamiento de defluidización del lecho con TOs basados en Mn. El material usado como soporte y las condiciones de operación afectaban a este comportamiento. Cho et al. ^[42] observaron que los TOs basados en Fe presentan defluidización durante el período de oxidación después de largos períodos de reducción, en el cual se produce una reducción significativa de la magnetita (Fe₃O₄) a wustita (FeO). La ilmenita es un mineral de hierro-titanio (Fe₂TiO₅) que puede ser empleado para la combustión de combustibles sólidos en CLC.

Algunos autores han reportado que trabajando a altos niveles de conversión de la ilmenita y durante los periodos de oxidación cuando había FeO libre procedente de la reducción previa, se presentan problemas de aglomeración ^[43, 44]. Los TOs basados en cobre tienen la más alta tendencia a presentar problemas de aglomeración por el bajo punto de fusión del Cu (1083 °C). Algunos estudios han reportado problemas de aglomeración durante la operación en lecho fluidizado y por tanto eliminaron al Cu como un TO potencial para el CLC ^[30, 45, 46]. Sin embargo, de Diego et al. ^[47] optimizaron las condiciones de preparación y las características del TO para evitar los problemas de aglomeración durante su operación en lecho fluidizado. Estos transportadores se utilizaron en una planta en continuo de 10 kW_t sin presentar ningún problema de aglomeración ^[48, 49].

1.3.3 Desarrollo del proceso CLC

1.3.3.1 Diseño de sistemas CLC

El grupo del profesor Lyngfelt de la Universidad de Chalmers en el 2001 presentaron el diseño de un reactor atmosférico de CLC formado por un “riser” de alta velocidad en el RO y un lecho fluidizado de baja velocidad en el RR ^[22]. La preferencia por esta configuración se basa en la reactividad del TO. La mayoría de TOs demandan un mayor tiempo de residencia para la reacción de reducción. El “riser” realiza el transporte para la circulación del material sólido cumpliendo dos objetivos: proporcionar suficiente oxígeno al TO para la conversión completa del combustible en el lecho fluidizado y garantizar un flujo de sólidos calientes que suministren la energía necesaria para las reacciones.

Basados en esta configuración, en el 2004, Kronberger et al. ^[50] presentaron un modelo de flujo para encontrar los parámetros críticos del diseño de un sistema CLC de 300 W y en el 2005 presentaron el diseño conceptual de una planta térmica de 10 kW_t a presión atmosférica ^[51]. El RR puede ser un lecho burbujeante con rebosadero y el RO puede ser burbujeante ^[48, 52] o circulante ^[53, 54].

Más recientemente, Kolbitsch et al. ^[55] en el 2009 propusieron una configuración en doble lecho fluidizado circulante (DCFB). En este sistema, el RR se encuentra en un régimen turbulento y el RO es un lecho circulante con transporte neumático de sólidos.

Un diseño en forma anular de lecho fluidizado circulante (CFB) fue utilizado en 2006 por Son y Kim ^[56], en el cual tanto el RR como el RO son lechos fluidizados burbujeantes concéntricos para optimizar la transferencia de calor de la reacción de oxidación hacia la de reducción. Sin embargo, esta configuración requiere de cuatro reactores y por tanto es más compleja que las anteriores.

Un sistema de reactor de lecho fijo fue recientemente propuesto por Noorman et al. ^[57]. La principal ventaja de esta tecnología es que se puede evitar intrínsecamente la separación de gases y partículas. Sin embargo, se requiere colocar al menos dos reactores en paralelo para lograr una alta eficiencia del proceso en continuo. El requerimiento de un sistema sofisticado de válvulas para la conmutación de gases y una deficiente transferencia de calor en el lecho fijo son los principales problemas para la implementación de este diseño a gran escala.

Hakonsem et al. ^[58], proponen un reactor rotatorio en forma de anillo. En este diseño, el lecho fijo de sólidos gira a través de diferentes sectores alimentados con combustible o aire. El gran reto de este sistema es conseguir la separación de los gases.

Cuando se emplean combustibles sólidos se requiere hacer modificaciones que permitan aumentar el tiempo de residencia del combustible y separar las cenizas de las partículas del TO. Berguerand y Lyngfelt en el 2008 presentan un diseño en el que el RR es un lecho burbujeante con tres cámaras y un separador de carbono (“carbon stripper”) ^[59]. En el 2009 Shen et al. ^[60] diseñaron una planta de CLC de 10 kW_t para biomasa o carbón empleando un lecho “spouted bed” en lugar de uno burbujeante en el RR.

El estado de desarrollo de las diferentes configuraciones es muy diferente, mientras que se prevé construir una planta de 1MW_t en la Universidad Técnica de Darmstadt, Alemania ^[61] utilizando dos lechos fluidizados circulantes, los conceptos alternativos (lecho fijo, rotatorio, etc.) para el proceso CLC ni siquiera se han demostrado a escala de laboratorio.

El proceso de CLC ha sido demostrado con éxito a escala de planta piloto en diferentes unidades. La Universidad de Chalmers, Suecia, en el 2004 construyó una unidad de 10kW_t (Figura 1.10) y ha estado funcionando durante más de 1000 h en continuo con gas natural como combustible y transportadores de oxígeno de NiO ó Fe₂O₃ ^[53, 62-65]. Además, han

presentado resultados durante 22 h de operación en continuo con carbón, en otra unidad de 10 kW_t diseñada específicamente para procesar combustibles sólidos, empleando en este caso ilmenita como TO ^[59].

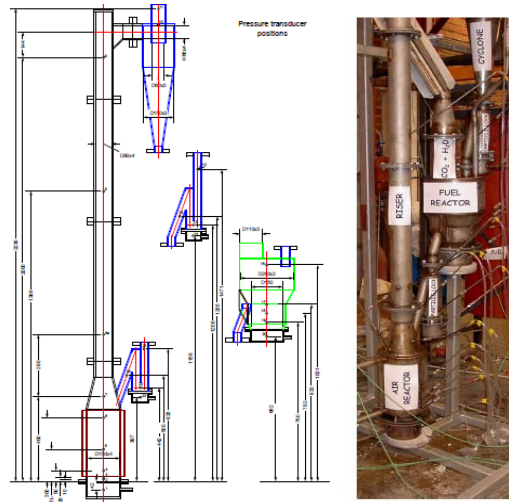


Figura 1.10. Esquema y fotografía - CLC 10 kW. Universidad de Chalmers. ^[66]

Ryu et al. del Instituto Coreano de Investigación sobre Energía construyeron una planta CLC de 50 kW_t (Figura 1.11). Han presentado resultados de 3,5 h de operación en continuo, empleando un transportador de Ni/bentonita para la combustión de metano ^[54] y durante ~ 300 h con diferentes mezclas de Ni/bentonita y Co_xO_y/CoAl₂O₄ tanto en la combustión de metano como de gas de síntesis ^[52].

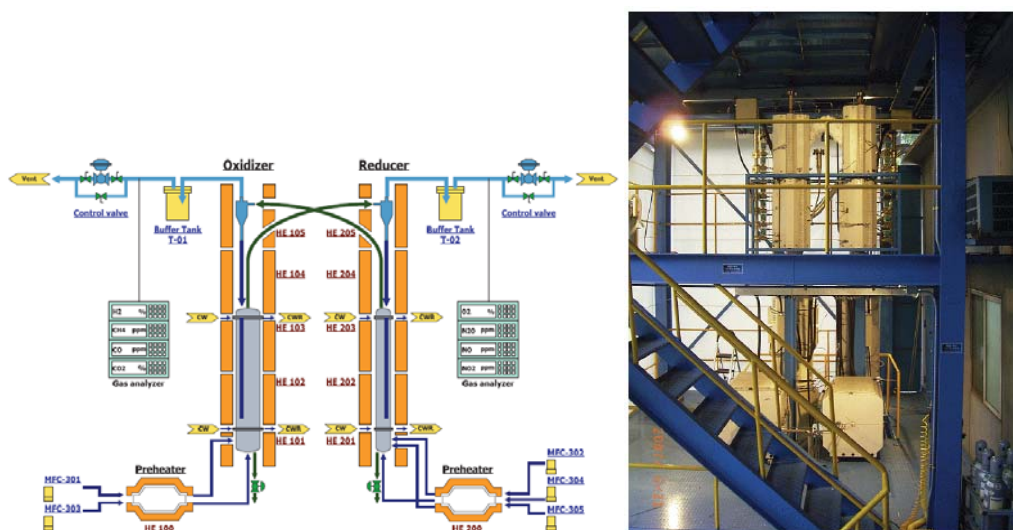


Figura 1.11. Esquema y fotografía - CLC 50 kW. Instituto Coreano de Energía ^[52].

El Instituto de Carboquímica – CSIC, España, en 2005 construyó una unidad de 10kW_t (Figura 1.12) y ha funcionado durante 200 h de operación en continuo con metano como gas combustible empleando un transportador de Cu [48, 49].

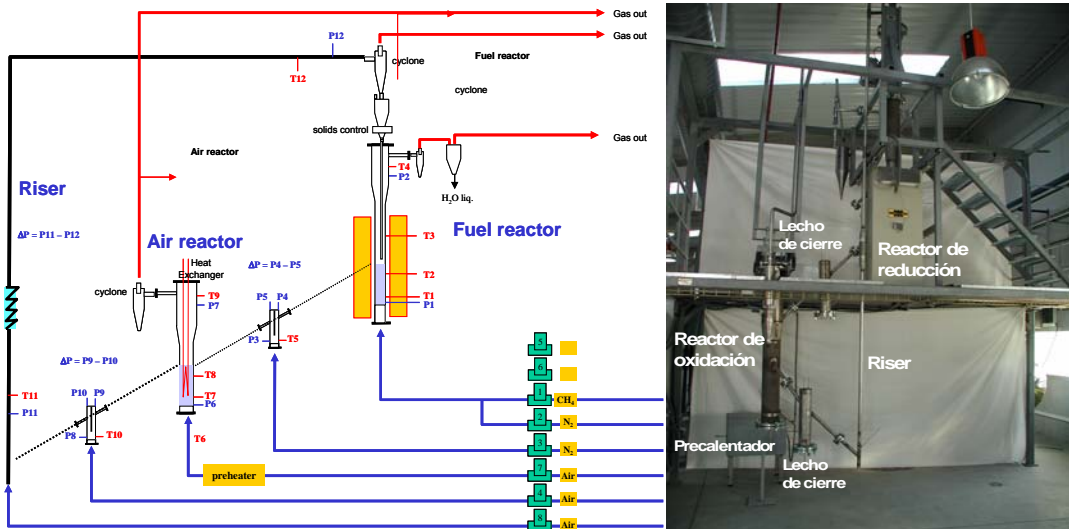


Figura 1.12. Esquema y fotografía - CLC 10 kW. Instituto de Carboquímica – CSIC.

La Universidad de Viena (2008) construyó una planta CLC de 120kW_t (Figura 1.13), que ha operado durante 100 h con transportadores de base Fe y base Ni, empleando como combustibles H_2 , CO y CH_4 [55, 67, 68].

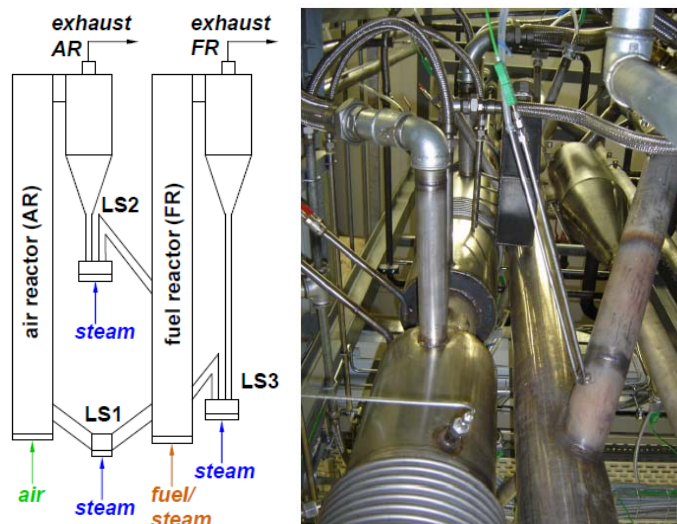


Figura 1.13. Esquema y fotografía - CLC 120 kW. Universidad de Viena [69].

Más recientemente, el Instituto de Investigaciones de Ingeniería Termoenergética, China, han presentado resultados con una unidad CLC de 10kW_t (Figura 1.14) empleando

transportadores de Fe ó Ni durante 30 y 100 h de operación en continuo para la combustión de biomasa y carbón, respectivamente [60, 70].

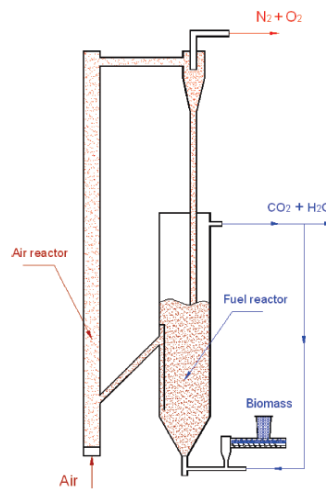


Figura 1.14. Esquema- CLC 10 kW. Instituto de Investigaciones en Ingeniería Termoenergética [60].

Para poder avanzar en estudios más específicos, como el análisis del comportamiento de diferentes TOs, diferentes combustibles y las impurezas que estos puedan tener, se han diseñado y utilizado plantas de menor escala (300-1000 W). Transportadores de base Ni, Mn y Fe se han usado en sistemas de CLC de 300 W_t para la combustión de gas de síntesis o metano [71-74]. Adánez et al. [75], han realizado la combustión de metano empleando un transportador de Ni en una instalación CLC en continuo de 500 W_t. Shen et al. [76], han realizado la combustión de carbón con un transportador de base Ni en un equipo de un 1 kW_t. Los artículos I, II, III, IV y V de esta memoria se enmarcan en esta fase del desarrollo del sistema CLC empleando TO basados en Cu en una planta piloto de 500 W_t. En el Artículo I se investiga la combustión de gas de síntesis, en los Artículos II y III se investiga el efecto de algunas impurezas en el gas natural como azufre o hidrocarburos ligeros y en los Artículos IV y V se investiga el efecto de la temperatura empleada en los reactores CLC y del soporte utilizado para la preparación del TO en experimentos de larga duración con metano.

1.3.3.2 Optimización del diseño CLC e integración en sistemas de generación de energía

Para el desarrollo del proceso y el escalado a nivel comercial son necesarias diferentes etapas como: la optimización del diseño, la operación continua durante largos periodos de tiempo, la ingeniería y el análisis de costes a escala semi-industrial y el análisis de la integración del proceso en las plantas de generación de energía.

Para realizar la optimización del diseño se han presentado algunos trabajos en la literatura para el modelado de los reactores que participan en el proceso CLC. Adánez et al. ^[77] presentaron un modelo matemático para la optimización de operación del RR considerando la hidrodinámica del lecho fluidizado y la cinética del TO. Kolbitsch et al. ^[78] modelaron la combustión del metano usando TO basados en Ni en un equipo CLC de 120 kW, utilizando una fluidodinámica simplificada para los reactores y un factor de eficiencia para definir el contacto gas-sólido. Jung y Gamwo ^[79] desarrollaron un modelo multifásico computacional de fluidodinámica (CFD) para predecir los primeros 10 s de la reducción de metano de un TO basado en Ni en un reactor discontinuo de lecho fluidizado. Deng et al. ^[80] desarrollaron también un modelo CFD para predecir los primeros 6 s de la conversión de H₂ usando CaSO₄ como TO. Abad et al. ^[81] desarrollaron un modelo para predecir el comportamiento del RR para la combustión de CH₄ con transportadores de CuO en lecho fluidizado burbujeante teniendo en cuenta tanto la fluidodinámica del lecho como la cinética de reducción del TO. El modelo fue validado con los datos experimentales obtenidos durante la combustión de CH₄ utilizando un TO basado en CuO en el prototipo de 10 kW del Instituto de Carboquímica. El modelo se puede modificar fácilmente para usarlo con cualquier TO (CuO, NiO, Fe₂O₃, etc.) o cualquier gas combustible (gas natural, gas de síntesis, etc.).

Para avanzar en la integración del proceso CLC en los sistemas de generación de energía, algunos autores han planteado diferentes esquemas para la configuración de una planta de producción de energía empleando el concepto de CLC. Ishida et al. ^[20, 82] realizaron el análisis exergético a un sistema de generación con gas natural licuado (LNG) por medio del proceso CLC, el cual denominaron CLCS y demostraron que pueden obtenerse rendimientos térmicos de 50,2% (LHV) con TOs basados en Fe y de un 55.1% (LHV) con TOs basados en Ni empleando este sistema.

Anheden et al. ^[83-85] realizaron igualmente un análisis de exergía introduciendo el concepto de CLC a sistemas de generación con turbinas de gas (GT) y con gasificación integrada (IGCC) empleando metano o gas de síntesis como combustibles para simular ambos procesos respectivamente y compararlo con los sistemas convencionales. Demostraron que la destrucción de exergía en la combustión del combustible se reduce en los sistemas investigados para el proceso CLC en distinta medida dependiendo de la combinación TO y combustible. La eficiencia neta del sistema con turbina de gas sólo se incrementa en el caso

de utilizar NiO como transportador de oxígeno y CH₄ como combustible y para el Fe₂O₃ como transportador de oxígeno y gas de síntesis como combustible. Para la combinación de NiO con gas de síntesis la eficiencia neta es muy similar a los sistemas de combustión convencionales.

Jin e Ishida ^[86] estudiaron un sistema de turbina de gas con gasificación integrada (IGCC) con CLC y aire saturado, al cual denominaron IGCLSA, encontrando que la eficiencia de este sistema con un TO basado en Ni puede ser del 10-15% más alta que en un sistema convencional IGCC con captura de CO₂.

Wolf et al. ^[87] investigaron la sensibilidad del rendimiento del proceso a los parámetros del reactor del CLC, como la presión y la temperatura de reducción, en un sistema de ciclo combinado con gas natural (NGCC) empleando dos alternativas de CLC, una sin emplear una turbina de CO₂ y otra incluyéndola. En ambas se considera un TO basado en Fe. Encontraron que la temperatura en el reactor de reducción se puede ajustar a los requerimientos de la reacción sin que involucre un cambio significativo en la eficiencia, la cual es cerca de un 5 % más alta que en un sistema NGCC con captura de CO₂ en la post-combustión. La presión aumenta la eficiencia del proceso, sin embargo, concluyeron que presiones en el CLC entre 10-18 bares no tienen un impacto significativo en la eficiencia.

Yu et al. ^[88] analizaron la generación de energía utilizando gas natural tanto con ciclo simple (NGSC) como con ciclo combinado (NGCC) y los compararon utilizando un proceso CLC. Emplearon TOs basados en Fe y Cu a 900 °C y propusieron un esquema en el que introducen la combustión adicional de un combustible para aumentar la temperatura de los gases a la entrada de la turbina de gas, encontrando que se puede obtener un 50% de captura de CO₂ con solo un 5% de penalización en la eficiencia energética que se obtendría en un GNCC.

Brandvoll y Bolland ^[89] realizaron un análisis termodinámico de un sistema en el que incluyeron el concepto de turbina de aire húmedo en un CLC para un TO basado en NiO empleando seis variables, entre ellas las temperaturas de entrada y salida de los reactores, encontrando que las temperaturas de entrada de aire y de los gases a la salida en el reactor de oxidación tienen un gran impacto en la eficacia global (55.9%).

Wolf et al. ^[90] analizaron la viabilidad del CLC en dos reactores de lecho fluidizado presurizados interconectados para una capacidad de entrada 800 MW_t empleando gas natural en ciclo combinado, encontrando que la eficiencia del sistema no presentaba diferencias significativas al emplear TOs basados en Ni o Fe.

Naqvi et al. ^[91, 92] propusieron un esquema de ciclo combinado con CLC (CLCCC) en el que utilizaron dos turbinas: una de aire y una de CO₂, enviando los gases de salida de la turbina de aire a un generador de vapor (HRSG), el cual se puede utilizar en una turbina de vapor. Desde el punto de vista operativo, en un proceso CLCCC, aumentar la temperatura de oxidación significa aumentar la temperatura de entrada en la turbina de gas, lo cual aumenta la eficiencia neta del proceso, pero el uso de TOs conlleva a que se tenga una limitación de temperatura en los dos reactores. Por lo tanto, si se usa el recalentamiento en la turbina de aire y una temperatura de oxidación relativamente baja y segura en el RO, se puede conseguir una eficiencia comparable a la de una temperatura de oxidación más alta sin el recalentamiento. Por ello proponen un esquema de este ciclo en el cual se emplea el proceso CLC para realizar el recalentamiento de los gases de salida de una primera turbina, el cual denominan como SR-CLCCC. La Figura 1.15 presenta un esquema en el cual se realiza una etapa de recalentamiento. Basados en sus resultados se puede decir que a una temperatura de oxidación de 900 °C es posible conseguir entre 49 - 50 % de eficiencia neta. Esta eficiencia es más alta que la de un sistema con NGCC, el cual tiene una eficiencia de 48.6% con un 90% de captura de CO₂ mediante post-combustión.

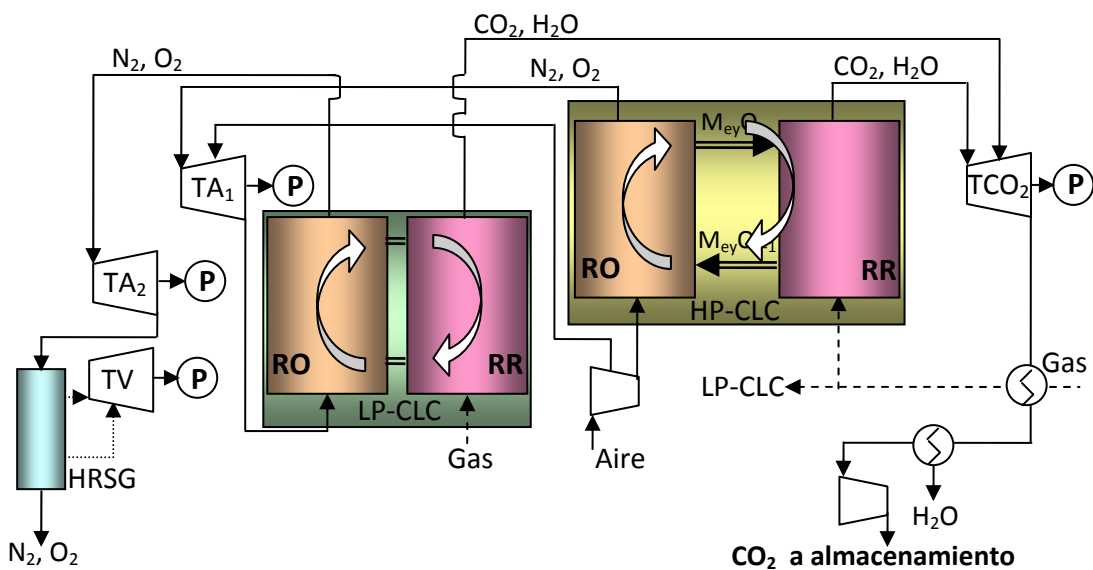


Figura 1.15. Esquema -SR-CLCCC propuesto por Naqvi et al. ^[91]

Recientemente, Zhang et al.^[93] propusieron un sistema CLC para la combustión de metanol con un TO basado en Fe, encontrando que se puede conseguir una eficiencia neta de 56,8%, la cual es un 10,2% superior a la de los ciclos combinados convencionales con captura de CO₂ para metanol.

En resumen, el sistema CLC se puede emplear tanto con combustibles fósiles como sintéticos, obteniendo eficiencias similares o incluso superiores a las que se obtendrían en la combustión convencional empleando otros sistemas de captura de CO₂. La mayoría de estudios para la generación de energía empleando el proceso CLC se han centrado en el empleo de TOs basados en Fe o Ni, con los cuales se puede trabajar a temperaturas de oxidación cercanas a 1200 °C. Teniendo en cuenta que los puntos de fusión de algunas de las fases de cobre implicadas en el CLC, Cu (1083 °C), CuO (1336 °C), y Cu₂O (1230 °C), no están demasiado lejos de las condiciones de funcionamiento de una turbina de gas convencional (1200 °C), los estudios realizados por Naqvi et al.^[91, 92], que obtienen alta eficiencia a más bajas temperaturas, abren la posibilidad de trabajar con TO basados en CuO consiguiendo igualmente altas eficiencias netas.

1.3.4 Transportadores sólidos de oxígeno basados en CuO

Entre los óxidos metálicos mencionados anteriormente como posibles TO para el proceso CLC, el CuO ofrece las siguientes ventajas:

- Alta capacidad de transportar de oxígeno, lo que permite que el sistema CLC opere con menores caudales de circulación de sólidos entre los reactores.
- Las reacciones de reducción y oxidación son exotérmicas, lo cual evita la necesidad de suministrar calor en el reactor de reducción.
- Termodinámicamente la reducción de CuO con CH₄, CO ó H₂ puede alcanzar la conversión completa de los combustibles gaseosos a CO₂ y H₂O.
- Los transportadores basados en cobre son altamente reactivos, tanto en la reducción como en la oxidación ^[26, 49, 94, 95], lo cual reduce el inventario de sólidos requerido en el sistema ^[96].

- El CuO es un material de coste intermedio entre los que se pueden utilizar para el proceso CLC. A 31 de diciembre de 2010 el coste de cobre era de 9575 \$/tn, el de níquel 24110 \$/tn, el de cobalto 42000 \$/tn y el de manganeso 3250 \$/tn ^[97].
- Desde el punto de vista ambiental el cobre no es carcinógeno y por tanto presenta menos problemas ambientales que otros metales. Esto es un aspecto muy importante a tener en cuenta en los costes relativos.

En la Tabla 1.3 se presenta un resumen general de los trabajos realizados con transportadores de oxígeno basados en Cu. Como puede verse existe una gran diversidad en cuanto a contenidos, soportes y métodos de preparación utilizados, destacándose que la única evaluación en continuo ha sido desarrollada por el grupo de Combustión y Gasificación del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC).

Los TO basados en CuO puro, como todos los óxidos metálicos puros, están sujetos a una rápida disminución de su reactividad con los ciclos sucesivos de reducción y de oxidación, debido principalmente a cambios en su estructura ^[33, 98]. Sin embargo, algunos autores han encontrado buenos resultados en la combustión de combustibles sólidos en termobalanza ^[99-101]. Esto se atribuye a que el CuO es capaz de generar O₂ en esas condiciones debido a la descomposición del CuO a Cu₂O.

Tabla 1.3. TOs basados en Cu propuestos en la literatura para CLC.

CuO (%peso)	Otro metal (%p)	Soporte	Método prep. ^a	Equipo experimental ^b	Reactivos	Referencia
Puro				TGA	CH ₄ , H ₂ , syngas ^c O ₂	de Diego et al. ^[98]
Puro				TGA	Carbón, Madera, Polietileno, O ₂	Cao et al. ^[99, 100]
Puro				TGA	CH ₄ , O ₂	Roux et al. ^[33]
Puro				TGA	Syngas, O ₂	Rubel et al. ^[102]
Puro				TGA, FxB	Carbón, O ₂	Siriwardane et al. ^[101]
4.5		Al ₂ O ₃	---	TGA	H ₂	Copeland et al. ^[103]
10		Al ₂ O ₃	Cat.com.	TGA PTGA	CH ₄ , H ₂ , CO, syngas, O ₂	García-Labiano et al. ^[104, 105] ; Abad et al. ^[106]
12.5		Al ₂ O ₃	Cat.com.	TGA, FxB	CH ₄ , O ₂	Noorman et al. ^[57, 107]
20-82.5		Al ₂ O ₃	MM, IMP, COP	bFB	CO, O ₂	Chuang et al. ^[46, 108, 109]
40-80		Al ₂ O ₃	MM-EXT	TGA	CH ₄ , H ₂ , syngas, O ₂	Adánez et al. ^[26, 110] ; de Diego et al. ^[98]

CuO (%peso)	Otro metal (%p)	Soporte	Método prep. ^a	Equipo experimental ^b	Reactivos	Referencia
60		Al ₂ O ₃	MM	TGA	CH ₄ , O ₂	Roux et al. ^[33]
62		Al ₂ O ₃	---	TGA	CH ₄ , H ₂ , CO	Moghtaderi et al. ^[34]
---		Al ₂ O ₃	---	TGA	CH ₄	Chahma et al. ^[111]
10-26		γ-Al ₂ O ₃	IMP	TGA, bFB	CH ₄ , H ₂ , O ₂	de Diego et al. ^[47]
14		γ-Al ₂ O ₃	IMP	TGA, CLC 10kW	CH ₄ , O ₂	Adánez et al. ^[48] ; de Diego et al. ^[49] ; Abad et al. ^[81]
33		γ-Al ₂ O ₃	IMP	TGA	CH ₄ , O ₂	Mattisson et al. ^[94]
40-80		γ-Al ₂ O ₃	IMP	TGA, bFB	CH ₄ , O ₂	Adánez et al. ^[110]
84		γ-Al ₂ O ₃	IMP, COP, SP	TGA	H ₂ , CO, H ₂ O	Son et al. ^[29]
21		θ-Al ₂ O ₃	IMP	scFB	Carbón, O ₂	Dennis et al. ^[112, 113]
60		Bentonita	MM	TGA	Syngas, H ₂ S, O ₂	Tian et al. ^[28, 114]
30		BHA ^e	SG	TGA	Syngas, H ₂ S, O ₂	Solunke and Vesper ^[115]
45		BHA ^e	SG	TGA	Syngas, O ₂	Tian et al. ^[28]
60		CuAl ₂ O ₄	FG	bFB	CH ₄ , O ₂	Cho et al. ^[30] ; Adánez et al. ^[110]
60		MgO	MM	TGA	CH ₄ , O ₂	Roux et al. ^[33]
-		MgO		TGA	CH ₄	Chahma et al. ^[111]
43		MgAl ₂ O ₄	FG	TGA	CH ₄ ^d , O ₂	Zafar et al. ^[116]
40-80		Sepiolita	MM-EXT	TGA	CH ₄ , H ₂ , syngas, O ₂	Adánez et al. ^[26] ; de Diego et al. ^[98]
10-45		SiO ₂	IMP	TGA, bFB, FxB	CH ₄ , H ₂ , O ₂	Corbella et al. ^[95] ; de Diego et al. ^[98] ; Adánez et al. ^[110]
40		SiO ₂	COP	TGA	CH ₄ , H ₂ , syngas, O ₂	de Diego et al. ^[98]
40		SiO ₂	IMP	bFB	CH ₄ , O ₂	Mattisson et al. ^[117] ; Zafar et al. ^[118]
41.3		SiO ₂	IMP	TGA	CH ₄ ^d , O ₂	Zafar et al. ^[116]
40-80		SiO ₂	MM-EXT	TGA, bFB	CH ₄ , H ₂ , syngas, O ₂	Adánez et al. ^[26, 77, 110] ; de Diego et al. ^[98]
60		SiO ₂	FG	bFB	CH ₄ , O ₂	Johansson et al. ^[119]
---		SiO ₂	IMP	TGA	H ₂ , CO, H ₂ O	Son et al. ^[29]
5-31		TiO ₂	IMP	TGA, bFB, FxB	CH ₄ , H ₂ , syngas, O ₂	Corbella et al. ^[120] ; Diego et al. ^[98] ; Adánez et al. ^[110]
40		TiO ₂	FG	bFB	CH ₄ , O ₂	Johansson et al. ^[119]
40-80		TiO ₂	MM-EXT	TGA	CH ₄ , H ₂ , syngas, O ₂	Adánez et al. ^[26] ; Diego et al. ^[98]
60		TiO ₂	MM	TGA	CH ₄ , O ₂	Roux et al. ^[33]
-		TiO ₂		TGA	CH ₄	Chahma et al. ^[111]
40		ZrO ₂	FG	bFB	CH ₄ /H ₂ O	Johansson et al. ^[119]
40-80		ZrO ₂	MM-EXT	TGA	CH ₄ , H ₂ , syngas, O ₂	Adánez et al. ^[26] ; Diego et al. ^[98]
CuO	NiO	Al ₂ O ₃	---	TGA	CH ₄ , H ₂ , CO	Moghtaderi et al. ^[34]
CuO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	---	TGA	CH ₄ , H ₂ , CO	Moghtaderi et al. ^[34]

CuO (%peso)	Otro metal (%p)	Soporte	Método prep. ^a	Equipo experimental ^b	Reactivos	Referencia
2-15	10-0 NiO	γ -Al ₂ O ₃	IMP	TGA, bFB, FxB	CH ₄ , CO, H ₂ , O ₂	Adánez et al. ^[121]
1-15	4-1 NiO	α -Al ₂ O ₃	IMP	TGA, bFB, FxB	CH ₄ , CO, H ₂ , O ₂	Adánez et al. ^[121]
2-4	6-12NiO	α -Al ₂ O ₃ -K	IMP	TGA, bFB, FxB	CH ₄ , CO, H ₂ , O ₂	Adánez et al. ^[121]
2	6 NiO	α -Al ₂ O ₃ -La	IMP	TGA, bFB, FxB	CH ₄ , CO, H ₂ , O ₂	Adánez et al. ^[121]
CuO	Cu _{0.95} Fe _{1.05} AlO ₄		COP	scFB	CH ₄ , O ₂	Chandel et al. ^[122] ; Riffart et al. ^[123]
	Cu _{0.95} Fe _{1.05} AlO ₄		COP	scFB	CH ₄ , biogás, O ₂	Chandel et al. ^[122] ; Hoteit et al. ^[124]
	CuFe ₂ O ₄	YSZ	COP	scFB 10kW	CH ₄ , O ₂	Riffart et al. ^[123]
CuO	CeO ₂		COP	TGA, FxB	CH ₄ ^d , O ₂	He et al. ^[125]

^a Siglas método de preparación:
 Cat. Com.: catalizador comercial
 COP: coprecipitación
 EXT: extrusión
 FG: granulación criogénica
 IMP: impregnación
 MM: mezcla mecánica
 SG: sol-gel
 SP: fase sólida

^b Siglas para el equipo:
 CLC: sistema operación continua CLC
 bFB: lecho fluidizado discontinuo
 scFB: lecho fluidizado semicontinuo
 FxB: lecho fijo
 TGA: termobalanza
 PTGA: termobalanza a presión

^c Gas de síntesis
^d Utilizado también en Chemical Looping Reforming – CLR
^e Hexaaluminato de bario

Diferentes soportes inertes (Al₂O₃, sepiolita, SiO₂, TiO₂ y ZrO₂ entre otros) se han empleado para obtener transportadores basados en CuO con una alta velocidad de reacción, tanto en la reducción como en la oxidación, manteniendo sus propiedades mecánicas durante un elevado número de ciclos sucesivos de oxidación-reducción. La mayoría de los TO-Cu encontrados en la literatura han utilizado alumina como soporte. Así, Copeland et al.^[45, 103] descartaron el empleo de los TOs basados en Cu soportados en Al₂O₃ porque, aunque presentaban una excelente estabilidad química, presentaron problemas de aglomeración en experimentos en lecho fluidizado con H₂. Chuang et al.^[46] utilizaron un TO basado en Cu, soportado en alúmina y preparado por diferentes métodos. Encontraron que los TOs preparados por mezcla mecánica o por impregnación húmeda aglomeraban y presentaban baja reactividad. Ahora bien, los TOs preparados por co-precipitación no aglomeraban y mostraban alta reactividad. Sin embargo, de Diego et al.^[98] investigaron los efectos de la composición y del método de preparación sobre las características de los TOs, encontrando que el método óptimo de preparación de TOs basados en CuO es el de impregnación incipiente. Además, de Diego et al.^[47] optimizaron las condiciones de preparación y las características del transportador para evitar la aglomeración de los TOs basados en Cu durante su operación en lecho fluidizado, encontrando que los TOs basados en Cu y soportados en γ -Al₂O₃ con un contenido de CuO

inferior al 10 % nunca aglomeraban en el lecho fluidizado, mientras que si el contenido de CuO era superior al 20 % sí lo hacían. Para contenidos de CuO entre el 15 y el 20 % la aglomeración dependía de la temperatura de calcinación empleada en su preparación. Además, las reactividades de estos transportadores durante las reacciones de reducción y oxidación eran altas y no estaban afectadas por el número de ciclos realizados en el lecho fluidizado, obteniéndose la conversión completa del CH₄ a CO₂ y H₂O durante la mayor parte del período de reducción ^[47, 94].

Asimismo, Dennis et al. ^[112, 113] han desarrollado TOs basados en CuO soportados en θ -Al₂O₃ para la combustión de carbón, encontrando resultados favorables en el uso de estos transportadores.

Utilizando bentonita y hexaaluminato de bario (BHA) como soporte, Tian et al. ^[28, 114] y Solunke y Vesper ^[115] estudiaron la presencia de impurezas como el H₂S en el gas de síntesis, encontrando que aunque las velocidades de reducción y oxidación están muy poco afectadas, se debe tener cuidado en asegurar la completa oxidación de los TOs para evitar la acumulación de sulfuros.

Cho et al. ^[30], empleando aluminato de cobre como soporte, compararon las reactividades de varios TOs en un reactor de lecho fluidizado con metano. Los TOs fueron preparados por granulación criogénica. Estos TOs basados en Cu mostraron una alta reactividad pero presentaron problemas de aglomeración.

Roux et al. ^[33] ensayaron diferentes soportes (Al₂O₃, MgO, TiO₂) para TOs basados en CuO, encontrando los mejores resultados, en relación con la reactividad y la capacidad de regeneración, utilizando MgO y TiO₂.

En cuanto a SiO₂ como soporte, Son et al. ^[29] encontraron menos reactividad que los soportados en γ -Al₂O₃. Sin embargo, Adánez et al. ^[26, 110] encontraron buena reactividad y una alta resistencia mecánica no sólo para los TOs basados en CuO soportados en SiO₂ sino también en los soportados en TiO₂. En transportadores de CuO soportados en SiO₂, TiO₂ y ZrO₂, preparados por granulación criogénica, Johansson et al. ^[119] encontraron que un

aumento en la temperatura de sinterización produce un aumento en la resistencia de los TOs, aunque esto producía una disminución en la reactividad.

Además, teniendo en cuenta las ventajas de los TOs basados en Cu sobre otros metales, se han realizado varios trabajos con mezclas de Cu-Ni y Cu-Fe con el fin de mejorar las características finales del TO (limitación termodinámica con Ni y baja reactividad del CH₄ con Fe) [34, 121-123].

La elección de un TO 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. Otros factores como la posible toxicidad, las limitaciones termodinámicas y el valor del material empleado tendrán que ser también analizados.

1.4 Trabajos realizados y aportaciones

Varios son los trabajos realizados por el grupo de Combustión y Gasificación del Instituto de Carboquímica (CSIC) con transportadores de oxígeno basados en cobre. En un trabajo inicial se encontró que los TOs basados en Cu y preparados utilizando diferentes soportes presentan un gran potencial para ser empleados en el proceso CLC [26]. Seguidamente se analizó mediante TGA la composición del TO y el método de preparación para desarrollar un TO con alta velocidad de reacción y durabilidad [98], encontrando que el método de preparación óptimo es la impregnación. Posteriormente, se optimizaron las condiciones de preparación y las características del TO para evitar la aglomeración del transportador durante el proceso CLC en lecho fluidizado [47]. Ese TO (basado en Cu y soportado en γ -Al₂O₃) se evaluó en continuo en una planta piloto CLC de 10 kW_t (Figura 1.12) en la combustión de metano a 800 °C [48, 49]. Se analizó el efecto de las condiciones de operación, tales como la relación molar de TO/combustible, velocidad del gas combustible, el tamaño de partícula del TO y la temperatura del reactor de reducción en la conversión del combustible durante 200 h de operación en caliente. Se encontró que el parámetro más importante que afecta a la conversión del CH₄ es la relación molar de TO/combustible. Con este TO basado en CuO y soportado en γ -Al₂O₃ se obtuvo conversión completa del metano, sin emisiones de CO o H₂, trabajando a 800 °C y con relaciones molares de TO/combustible > 1.4. Después de 100 h de

operación se obtuvo un valor bajo y constante para la velocidad de atrición (0,04%/h) aunque los finos recuperados en los filtros y ciclones, presentaron un contenido de CuO más alto que el TO original. En general, el comportamiento del transportador fue aceptable, no se aglomeró en ningún momento ni tampoco se registraron problemas de circulación en el interior de la planta, por tanto en este trabajo de tesis se continuó la investigación con este TO.

Idealmente, el número de ciclos de reducción-oxidación del TO debería ser infinito. Sin embargo, el TO debe ser repuesto como resultado del desgaste/fragmentación de la partícula o por la pérdida de reactividad y por tanto se hace necesario un flujo de reposición de nuevo material. El coste de este material es el principal coste adicional del proceso comparado con un proceso sin captura CO₂, convirtiéndose en un punto clave en el desarrollo del sistema CLC. Además, desde el punto de vista ambiental, se requiere conocer el impacto de los residuos generados en el proceso. Por ello, en la presente memoria se hará un estudio sobre la gestión de los residuos sólidos generados en la planta piloto de CLC de 10 kW_t empleando el TO basado en CuO soportado en γ -Al₂O₃.

La tecnología de captura de CO₂ mediante CLC fue desarrollada para la combustión de gas natural o de gas de síntesis obtenido de la gasificación de carbón. En la presente memoria se investigará el comportamiento del TO basado en CuO en la combustión del gas de síntesis. Para analizar el efecto de diferentes variables de operación (composición, relación molar MeO/combustible y temperatura) en la combustión de gas de síntesis sobre la eficacia de combustión se realizarán diferentes experimentos en una planta piloto de CLC de 500 W_t. Se utilizarán relaciones molares de CO/H₂ entre 1 y 3 ya que son las típicas obtenidas en los gasificadores comerciales. Además, se utilizará H₂ y CO puros para comparar.

Algunas impurezas como el azufre en forma de H₂S pueden estar presentes en los combustibles gaseosos. El gas natural puede contener pequeñas cantidades de H₂S (\approx 20 ppm) pero el gas de refinería puede contener hasta 800 ppm o incluso hasta 8.000 en el caso del gas de síntesis sin tratar. El diseño y operación de las plantas industriales de combustión con CLC podrían verse afectados por la presencia de compuestos de azufre por varias razones: desde el punto de vista operativo, el comportamiento del TO se puede ver afectado por la formación de compuestos que pueden causar su desactivación y por tanto la disminución de la eficacia

de combustión del proceso. La formación de algunos sulfuros de bajo punto de fusión podría causar aglomeración de los TO y esto afectaría la circulación de sólidos entre los reactores. En estos casos sería necesaria la desulfuración del combustible antes de su uso en el proceso. Por tanto, se estudiará el efecto que la presencia de H_2S en el gas combustible (CH_4) tiene sobre la eficacia de combustión y el comportamiento del TO basado en CuO en una planta piloto de CLC de $500 W_t$ utilizando las diferentes condiciones experimentales.

Además de la presencia de azufre en el gas combustible, los gases industriales y de refinería contienen cantidades variables de hidrocarburos ligeros ($C_2 - C_5$) que pueden llegar a oscilar entre el 10 - 30 %. La posible presencia de estos hidrocarburos en el gas combustible puede afectar a la reactividad del TO y al transporte y almacenamiento del CO_2 si estuvieran presentes en los gases de combustión. Por ello se estudiará el efecto que la presencia de cantidades variables de etano y propano en el gas combustible (CH_4) tiene sobre la eficacia de combustión, distribución de productos, deposición de carbono y aglomeración del TO basado en CuO en una planta piloto de CLC de $500 W_t$.

Está claro que para escalar el proceso CLC, se necesita información sobre la resistencia de los TOs a las altas temperaturas. Por resistencia a la temperatura se entiende la capacidad de soportar altas temperaturas sin generar problemas de defluidización o aglomeración, presentando baja velocidad de atrición y una reactividad estable. Un aumento de temperatura podría causar problemas de aglomeración. Sí la temperatura en cualquier punto de la partícula aumenta, hasta un valor cercano al punto de fusión del metal, el TO podría sinterizar. Además de los problemas de aglomeración, la velocidad de atrición es otro parámetro importante a tener en cuenta como criterio para el uso de un TO específico en un reactor de lecho fluidizado. Una alta velocidad de atrición reduce la vida media de las partículas aumentando el coste del proceso. En un sistema CLC con lechos fluidizados, el lecho se puede ver enfrentado a fenómenos de defluidización o atrición, en especial durante un funcionamiento a altas temperaturas. Por esta razón, se analizará el comportamiento del TO basado en CuO soportado en $\gamma-Al_2O_3$ a temperaturas mayores a $800\text{ }^\circ C$. Se realizarán pruebas de larga duración en la combustión de metano en una planta piloto de CLC de $500 W_t$. La temperatura del RR (T_{RR}) se variará entre 800 y $900\text{ }^\circ C$ y la temperatura de RO (T_{RO}) entre 900 y $950\text{ }^\circ C$.

Finalmente, el soporte empleado tiene una gran importancia en el comportamiento del TO, por ello se realizarán experimentos de larga duración en la planta piloto de CLC de 500 W_t empleando TO basados en CuO soportados sobre γ -Al₂O₃ modificada mediante pretratamiento térmico o químico. Se trabajará a T_{RR} = 900 °C y T_{RO} = 950 °C.

Los siguientes artículos que componen esta memoria son el resultado de los diferentes estudios realizados a TOs basados en Cu. Los estudios se realizaron en continuo en una planta piloto de CLC de 500 W_t cuando se utilizan diferentes combustibles gaseosos, con diferentes impurezas, a alta temperatura y se analizan algunas implicaciones medioambientales generadas por el uso de TO basados en CuO en un proceso CLC.

- I. Forero, C. R., Gayán, P., de Diego, L. F., 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 Process. Technol.* 90, 2009, 1471-1479.
- II. Forero, C. R., Gayán, P., García-Labiano, F., de Diego, L. F., Abad, A., Adánez, J. Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper-based oxygen carriers: Fate of sulphur. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 4, 2010, 762-770.
- III. Gayán, P., Forero, C. R., de Diego, L. F., Abad, A., García-Labiano, F., Adánez, J. Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper-based oxygen carriers: Fate of light hydrocarbons. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 4, 2010, 13-22.
- IV. Forero, C.R., Gayán P., García-Labiano F., de Diego L., Abad A. and Adánez J. High temperature behaviour of CuO/ γ Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion. Enviado a *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010.
- V. Gayán P., Forero, C.R., Abad A., de Diego L. F., García-Labiano F., and Adánez J. Effect of support on the behaviour of Cu-based oxygen carriers during long term CLC operation at temperatures above 1073 K. Enviado a *Energy and Fuels*, 2010.
- VI. García-Labiano, F., Gayán, P., Adánez, J., de Diego, L. F., Forero, C.R. Solid waste management of a chemical-looping combustion plant using Cu-based oxygen carriers. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2007, 5882 -5887.

Mi contribución como autora en cada uno de los artículos de esta memoria ha sido:

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

Artículo VI, responsable de la parte experimental y del análisis de los resultados.

El capítulo 2 presenta un resumen de la parte experimental, de los resultados y discusiones más relevantes y finalmente un pequeño análisis de las implicaciones que tendría el uso de TOs basados en CuO a nivel industrial.

Además he participado en los siguientes trabajos presentados a Congresos:

1. García-Labiano, F., de Diego, L. F., Adánez, J., Gayán, P., Dueso C., Forero C. R. Operation of a 500 W_{th} chemical looping combustion plant using syngas as fuel. Presentación oral en 2007 International Conference on Coal Science and Technology (2007ICCS&T), Nottingham - UK, 28-31 de Agosto de 2007.
2. C.R. Forero, P. Gayán, García-Labiano, F., de Diego, L.F., Abad, A., Adánez, J. Operación de una planta CLC de 10 kW sin emisiones de CO₂. Aumento de la vida media del transportador de oxígeno y caracterización de residuos. Póster IX Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC), Teruel - España, 22-24 de octubre 2007.
3. Adánez, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., Dueso, C., Forero, C.R., Ortiz, M. Desarrollo de transportadores de oxígeno para la combustión de gases con captura de CO₂. Póster IX Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC), Teruel - España, 22-24 de octubre 2007.
4. Adánez, J., García-Labiano, F., Gayán, P., de Diego, L.F., Abad, A., Dueso, C., Forero, C.R. Effect of gas impurities on the behavior of Ni-based oxygen carriers on chemical-looping combustion. Póster 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies – GHGT – 9. Washington DC - EEUU, 16-20 de noviembre de 2008. Artículo en Energy Procedia 1 (2009), 11-18
5. Forero, C.R., García-Labiano, F., de Diego, L. F., Gayán, P., Adánez, J., Abad A. Efecto del azufre en el proceso de combustión de gas con transportadores sólidos basados en

CuO. Póster Jornada de Jóvenes Investigadores. Universidad de Zaragoza, 10 de diciembre de 2008.

6. Forero, C.R., Adánez, J., Gayán, P., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Abad, A. Captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno-chemical looping combustión. Presentación oral VIII Congreso Nacional y III Internacional de Ciencia y Tecnología del carbón y combustibles alternativos. Bogotá - Colombia, 12-14 de noviembre de 2009. Publicado en Revista Colombiana de Química 2010, 39(2), 271-285.
7. Forero, C.R., Gayán, P., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Abad, A., Adánez, J. Effect of gas impurities on the behavior of Cu-based oxygen carriers on Chemical-Looping Combustion. Presentación oral 1st International Conference on Chemical Looping. Lyon - Francia, 17-19 de marzo de 2010.
8. Forero, C.R., Gayán, P., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Abad, A., Adánez, J. CuO-based oxygen carriers for high temperature chemical-looping combustion process. Presentación oral 2nd International Conference on Innovation for Sustainable Production – Carbon Capture and Storage. Bruges - Bélgica, 18-21 de abril de 2010.
9. Forero, C.R., Adánez, J., Gayán, P. Desarrollo de transportadores de oxígeno basados en CuO con propiedades mejoradas para el proceso CLC - chemical looping combustión. Póster X Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC), Girona - España, 10-12 de mayo 2010.

Capítulo 2 Resumen

2.1 Objetivos y plan de trabajo

El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento de TOs basados en CuO (TO-Cu) en el proceso CLC cuando se utilizan diferentes gases combustibles (metano y gas de síntesis), con presencia de impurezas como azufre e hidrocarburos ligeros y se trabaja a alta temperatura tanto en el RR como el RO. Para ello se desarrollan diferentes TO-Cu utilizando diferentes soportes y se evalúa su comportamiento en termobalanza (TGA), en lecho fluidizado discontinuo y en planta piloto de CLC de 500 W_t. El análisis de la reactividad del TO-Cu, la eficacia de combustión en función de diferentes variables de operación y el comportamiento en la fluidización (aglomeración y/o atrición) son analizados en las diferentes instalaciones. Finalmente se realiza un estudio medioambiental de los residuos generados en el proceso CLC para evaluar la disposición final de los mismos.

El método de trabajo para conseguir los objetivos planteados ha sido el siguiente:

El análisis del efecto del tipo de combustible se realizó con un TO-Cu soportado en $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ que había sido objeto de estudio previo en una planta piloto de 10 kW_t – CLC, ubicada en el Instituto de Carboquímica, con resultados excelentes en la combustión de metano a 800 °C. Así, en primer lugar se analizó el comportamiento de este TO en la combustión de gas de síntesis, estudiando la reactividad con mezclas CO/H₂ mediante análisis termogravimétrico (TGA) y el efecto de las principales variables de operación en la eficacia de combustión en una planta piloto CLC en continuo de 500 W_t (Artículo I).

Seguidamente, se analizó el comportamiento del TO-Cu en la combustión de metano con presencia de impurezas como azufre e hidrocarburos ligeros (HL). Para ello se investigó el efecto de la presencia de H₂S en el gas combustible sobre la eficacia de combustión en una planta piloto CLC en continuo de 500 W_t analizando el efecto de las principales variables de operación utilizando diferentes concentraciones de H₂S (Artículo II). Asimismo se analizó el efecto de la presencia de HL (etano y propano) en el gas combustible. Se estudió la reactividad y los posibles problemas de aglomeración y deposición de carbono tanto en termobalanza como en lecho fluidizado discontinuo con mezclas CH₄-HL y finalmente se estudió el efecto de las variables de operación en la eficacia de combustión en una planta piloto CLC en continuo de 500 W_t (Artículo III).

El efecto que las temperaturas de reducción (T_{RR}) y de oxidación (T_{RO}) ejercen sobre la integridad de las partículas en la combustión de metano se analizó en una planta piloto CLC en continuo de 500 W_t utilizando temperaturas entre 800 y 950°C, atendiendo a parámetros como eficacia de combustión, atrición y/o aglomeración (Artículo IV). Se evaluaron diferentes TO-Cu, preparados utilizando diferentes soportes mediante la modificación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por tratamiento térmico o químico, durante la operación en continuo a alta temperatura ($T_{RR} = 900\text{ }^\circ\text{C}$ y $T_{RO} = 950\text{ }^\circ\text{C}$) en una planta piloto CLC de 500 W_t (Artículo V).

Finalmente se realizó el análisis de la gestión de residuos de TO-Cu generados en un proceso CLC. Se estudió un proceso para la recuperación y reciclaje del cobre presente en los finos generados en el proceso CLC, así como un análisis de las implicaciones medioambientales de la disposición de los residuos finales (Artículo VI).

Los artículos incluidos en los apéndices de esta memoria no se presentan por orden cronológico sino secuencial con base en la metodología planteada. Es decir, primero se presentan los estudios realizados con gas de síntesis, se sigue con el análisis sobre el efecto de las impurezas presentes en el gas (H_2S e HL) y del aumento de las temperaturas de operación, para terminar con el análisis de la disposición de residuos.

2.2 Parte experimental

En este apartado se detalla la parte experimental realizada para la consecución de los objetivos planteados. Además, se incluyen los experimentos realizados para el análisis de los residuos generados en el proceso.

2.2.1 Preparación de transportadores sólidos de oxígeno

Todos los transportadores se prepararon por el método de impregnación incipiente, que consiste en la adición de un volumen de solución saturada de nitrato de cobre (5,4 M) correspondiente al volumen total de poros de las partículas del soporte. La solución acuosa se añadió poco a poco a las partículas del soporte, con agitación a temperatura ambiente. La carga deseada de fase activa (%CuO) se logra mediante la aplicación de pasos sucesivos de

impregnación - calcinación. La calcinación se realiza a 550 °C en atmósfera de aire durante 30 minutos en una mufla para descomponer el nitrato de cobre en óxido de cobre. Por último, el transportador de oxígeno se estabiliza en atmósfera de aire durante 1 hora a 850°C en una mufla.

2.2.1.1 Transportador $\text{CuO-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Se utilizaron partículas comerciales de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH) de 300-500 μm con una densidad de 1,3 g/cm^3 y porosidad del 55,4% como soporte para preparar el TO denominado Cu- γAl . La figura 2.1 presenta el aspecto físico de las partículas y el detalle de la sección transversal de una partícula. Se necesita 1 impregnación para conseguir un contenido de CuO de 14.2%.

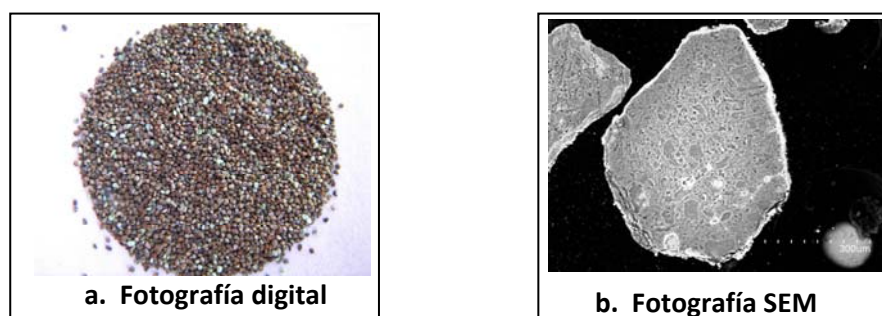


Figura 2.1. Transportador Cu- γAl .

2.2.1.2 Transportador $\text{CuO-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

El soporte $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ se obtiene mediante la calcinación de partículas comerciales de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ a 1150 °C durante 2 h, obteniendo un soporte con una densidad de 2 g/cm^3 y porosidad de 47,3% para preparar el TO denominado Cu- αAl . Por XRD se determinó que la única fase de alumina presente era $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La figura 2.2 presenta el aspecto físico de las partículas y el detalle de la sección transversal de una partícula. Se necesitan 2 impregnaciones para conseguir un contenido de CuO de 15%.

2.2.1.3 Transportador $\text{CuO-MgAl}_2\text{O}_4$

El soporte de MgAl_2O_4 se preparó a partir de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ por impregnación incipiente en caliente con una solución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (> 99,5% Panreac) (100°C, 7,8 M). El óxido

correspondiente ($27\% \text{MgO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) se obtuvo mediante la aplicación de 3 pasos sucesivos de impregnación - calcinación.

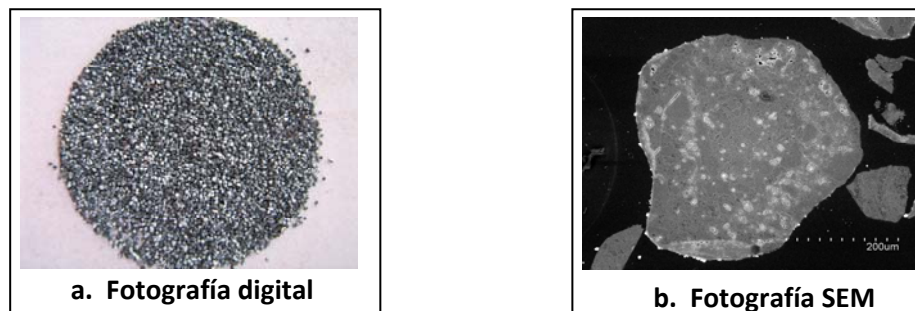


Figura 2.2. Transportador Cu- α Al.

Para determinar las condiciones de estabilización del soporte en atmósfera de aire, se realizaron experimentos a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación, buscando la mayor formación de aluminato. Se emplearon temperaturas entre 550- 1150 °C y tiempos entre 1 y 12 h. Por XRD se encontró que la calcinación a 800 °C y 1 h era suficiente para la formación del MgAl_2O_4 . Con este soporte se preparó el TO denominado Cu-MgAl. La figura 2.3 presenta el aspecto físico de las partículas y el detalle de la sección transversal de una partícula. Se necesitan 2 impregnaciones para conseguir un contenido de CuO de 12%. El contenido de CuO de este TO es menor que los otros, ya que contenidos mayores (15%) presentaron problemas de aglomeración en lecho fluidizado discontinuo.

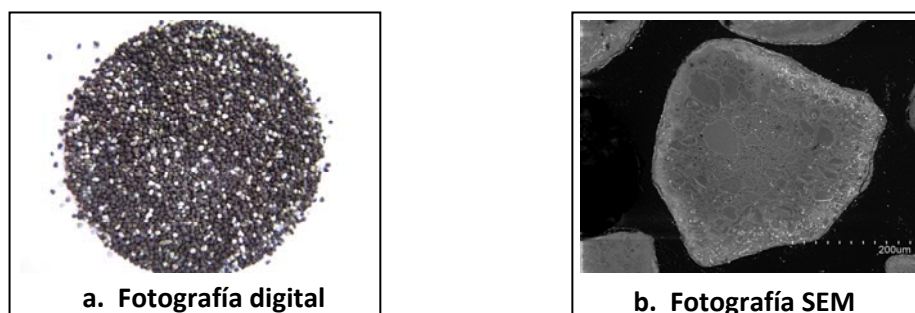


Figura 2.3. Transportador Cu-MgAl.

2.2.1.4 Transportador CuO-NiO/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

El soporte denominado NiO/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ fue obtenido por impregnación incipiente en $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ con una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (> 99,5% Panreac) (20 °C, 1,2 M) seguida por calcinación a 550 °C durante 1 h para obtener un soporte con 3% de NiO .

Seguidamente, el soporte se impregna por una sola vez con una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 5.4 M que se calcina en una mufla a 550 °C por ½ hora y luego a 850 °C durante 1 hora para obtener el TO denominado Cu-NiAl con 12.8% de CuO y 2.6 % NiO. La figura 2.4 presenta el aspecto físico de las partículas y el detalle de la sección transversal de una partícula.

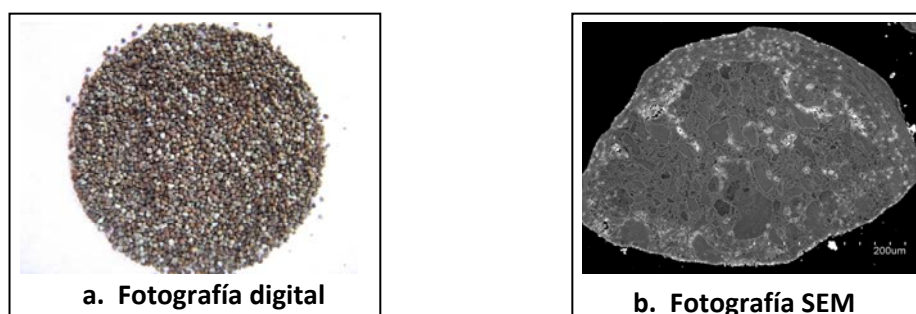


Figura 2.4. Transportador Cu-NiAl.

2.2.2 Caracterización de transportadores sólidos de oxígeno

Tanto los TOs frescos, es decir aquellos que no han sido sometidos a reacción, como los usados, aquellos que han tenido algún tiempo de reacción, se caracterizaron física y químicamente mediante el empleo de diferentes técnicas con el fin de conocer los posibles cambios que hayan experimentado las partículas en cada una de las pruebas realizadas.

La fuerza necesaria para fracturar una partícula se determinó mediante el aparato Shimpo FGN-5X y la resistencia a la rotura se consideró como el valor promedio de al menos 20 mediciones. La distribución de tamaño de partícula (PSD) se hizo con un equipo LS 13 320 de Beckman Coulter. La porosidad y distribución de tamaño de poros se estableció mediante porosimetría de mercurio en un equipo Quantachrome PoreMaster 33. El área superficial se estimó con el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando un equipo Micromeritics ASAP 2020. La identificación de las especies químicas cristalinas se llevó a cabo en un equipo de difracción de rayos X (XRD) (Bruker AXS D8 Advance), equipado con un monocromador de haz difractado de grafito, con radiación Ni-filtrada "Cu $K\alpha$ ". La microestructura de las partículas y la distribución de los elementos en el sólido fueron observados por un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa, con un analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li)). Para analizar la sección interna de las partículas, estas fueron embebidas en una resina, cortadas con un disco de diamante y pulidas. Las especies reactivas

se determinaron a partir de perfiles de reducciones a temperatura programada (TPR) con H₂ usando un Micrometrics Autochem II 2920.

La Tabla 2.1 presenta un resumen de las principales propiedades de los TOs frescos empleados en este estudio. Como puede verse todos los transportadores tienen una alta capacidad de transporte de oxígeno. La densidad del TO-Cu utilizando $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ es la mayor debido al cambio de fase del soporte. Este mismo motivo produce que la porosidad y el área específica superficial del TO Cu- αAl sean menores que las del resto de TOs. Como fases cristalinas mayoritariamente se detectaron en todos los casos el soporte correspondiente ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4). Para los TO Cu- γAl y Cu-NiAl, el cobre está presente como óxido (CuO) y aluminato CuAl_2O_4 . En los otros dos TOs la fase principal es CuO. En el TO Cu-NiAl se identificó por TPR que el Ni se presenta en forma de aluminato (NiAl_2O_4).

Tabla 2.1. Propiedades de los TOs frescos. d_p : 300-500 μm .

	Cu-γAl	Cu-αAl	Cu-MgAl	Cu-NiAl
Contenido de CuO (%)	14.2	15	12	12.8
Capacidad de transporte de O ₂ (%)	2.86	3.02	2.41	2.57 ^a
Porosidad (%)	50	45	40	54
Área esp. sup. BET (m ² /g)	91.3	6.8	53	91.4
Densidad de partícula (g/cm ³)	1.7	2.2	1.9	1.6
Resistencia a la rotura (N)	2.9	4.6	2.1	3.1
Compuestos cristalinos	CuO CuAl ₂ O ₄ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	CuO CuAl ₂ O ₄ ^b $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	CuO MgAl ₂ O ₄	CuO CuAl ₂ O ₄ NiAl ₂ O ₄ ^{b, c} $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

^a NiO como inerte ^b Especie minoritaria ^c Identificado por TPR

2.2.3 Reactividad por termogravimetría

El análisis de reactividad nos indica el comportamiento del TO a lo largo de la reacción y es un indicativo de la capacidad de transportar oxígeno, parámetro muy importante en las reacciones involucradas en un proceso CLC.

La reactividad se determinó por análisis termogravimétrico (TGA), el cual se basa en la medición de la variación del peso con respecto al tiempo o a la temperatura. La figura 2.5

muestra un esquema de la termobalanza CI Electronics empleada para el análisis de los TOs usados en este trabajo, la cual está ubicada en el Instituto de Carboquímica y consiste en dos tubos concéntricos (24 mm d.i. y 10 mm d.i.) trabajando a presión atmosférica. El contenedor de la muestra es una cesta de malla metálica de platino de (11-14 mm diámetro y 4-8 mm de altura), para reducir la resistencia a la transferencia de masa alrededor de la muestra. La temperatura y el peso de la muestra se miden continuamente y se registran en un ordenador. En algunos casos se utiliza vapor de agua para evitar la deposición de carbono realizando su gasificación (ver Ecuación 2.1). El agua se alimenta mediante un borboteador. En otros casos, cuando se trabaja con CO, se requiere CO₂ para evitar la formación de carbono por la reacción de Boudouard (ver Ecuación 2.2).

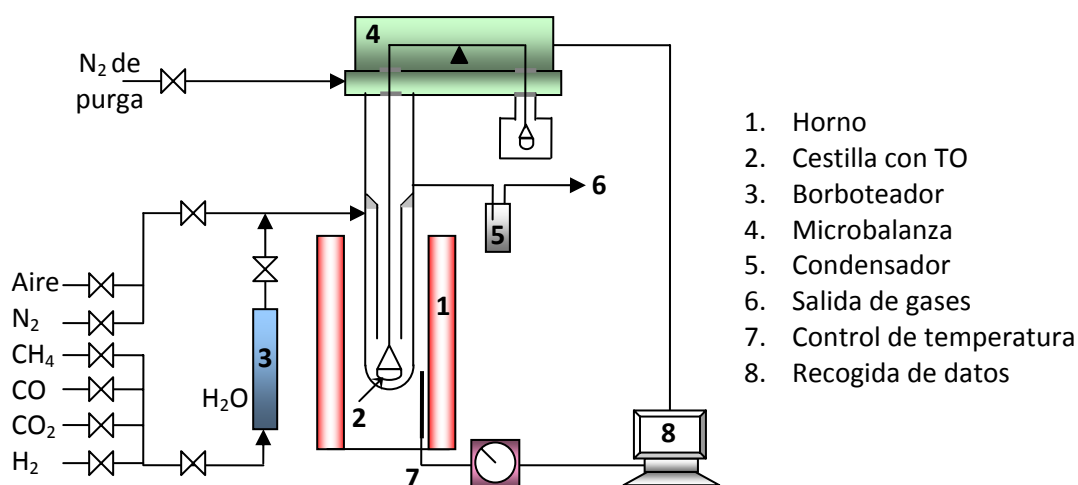
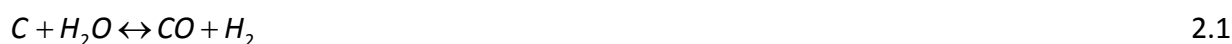


Figura 2.5. Esquema de la termobalanza.

El caudal empleado en todos los experimentos realizados en termobalanza fue de 25 l/h con objeto de evitar las oscilaciones que se producen en la pesada al usar caudales grandes. Se empleó un peso de la muestra de ~ 50 mg, el cual es 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 pequeño posible para disminuir la resistencia del gas a la difusión interparticular^[126]. En la Tabla 2.2 se presenta un resumen de las concentraciones de los gases de reacción y las temperaturas empleadas en los experimentos realizados. Siempre se empleó N₂ para cerrar el balance y aire al 100% como gas de oxidación. Los datos

de peso, obtenidos en la termobalanza, se pueden transformar en datos de conversión del TO conociendo las reacciones químicas envueltas en cada proceso. En los Artículos I y III se puede observar en detalle las reacciones envueltas en la combustión del gas de síntesis y en la combustión de metano con hidrocarburos.

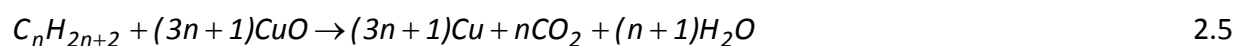
Tabla 2.2. Condiciones de operación en los experimentos de termogravimetría.

Reducción							Oxidación		
Concentración de gases (%vol.) ^a							T (°C)	(%vol.) ^a	T (°C)
H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ O	CO ₂		O ₂	
15							700-850	21	800
5-50							800	21	800
	15						700-850	21	800
	5-50					20	800	21	800
3.8-15	5-35				7-15	5-53	800	21	800
		15			20		700-900	21	700-950
		2-15			30		800	21	800
			2-15		30		700-880	21	700-880
				2-15	30		700-880	21	700-880

^a N₂ ajusta el balance

2.2.3.1 Tratamiento de datos

Con los datos registrados (masa y temperatura del TO en cada instante de tiempo) se puede calcular la conversión del sólido a lo largo del tiempo. Las Ecuaciones 2.3 a 2.5 son las reacciones principales del TO con cada uno de los gases empleados en este trabajo y la Ecuación 2.6 es la reacción de oxidación.



La conversión del TO se calcula por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Para la reducción} \quad X_{red} = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad 2.7$$

$$\text{Para la oxidación} \quad X_{ox} = 1 - \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad 2.8$$

donde m es la masa de la muestra en cualquier instante, m_{ox} es la masa del TO completamente oxidado y m_{red} es la masa del TO completamente reducido. Reemplazando $R_{o,TO}$ (Ecuación 1.8) en las ecuaciones 2.7 y 2.8, se obtiene la conversión del TO en función de la capacidad para transportar oxígeno:

$$\text{Para la reducción} \quad X_{red} = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} R_{max,TO} X_{MeO}} \quad 2.9$$

$$\text{Para la oxidación} \quad X_{ox} = 1 - \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} R_{max,TO} X_{MeO}} \quad 2.10$$

2.2.4 Experimentos en lecho fluidizado discontinuo

Los experimentos multiciclo en un reactor de lecho fluidizado se acercan a las condiciones a las cuales estará sometido el TO en un proceso CLC en continuo y de esta forma permiten conocer la distribución de los productos gaseosos y el posible comportamiento del TO en cuanto a la aglomeración y la atrición de sólidos durante un alto número ciclos de reducción-oxidación.

La Figura 2.6 presenta un esquema de la instalación experimental empleada para evaluar los TOs. Consiste en un sistema para alimentar gases, un reactor de lecho fluidizado, un sistema de filtros de doble paso para recuperar los sólidos elutriados del lecho, y de un sistema de análisis de gases. El sistema de alimentación de gases tiene diferentes controladores de flujo másico conectados a una válvula automática de tres vías. Esta válvula siempre es forzada a pasar N_2 (inerte) para evitar el contacto entre el gas que reduce y el gas que oxida. El reactor de lecho fluidizado es de Kanthal y tiene 0,054 m d.i. y 0,5 m de altura, con una zona de precalentamiento de 0,3 m justo debajo del distribuidor. Dos filtros en caliente y localizados a la salida del lecho fluidizado permiten recuperar los sólidos elutriados durante los ciclos sucesivos de reducción/oxidación, lo que permite obtener datos de atrición (material recogido y tamizado a $<40 \mu\text{m}$) a diferente tiempo o número de ciclos. El reactor tiene dos tomas de presión conectadas para medir la caída de presión en el lecho. Los problemas de aglomeración se pueden detectar por la disminución de la caída de presión del lecho durante la operación, mostrando su defluidización.

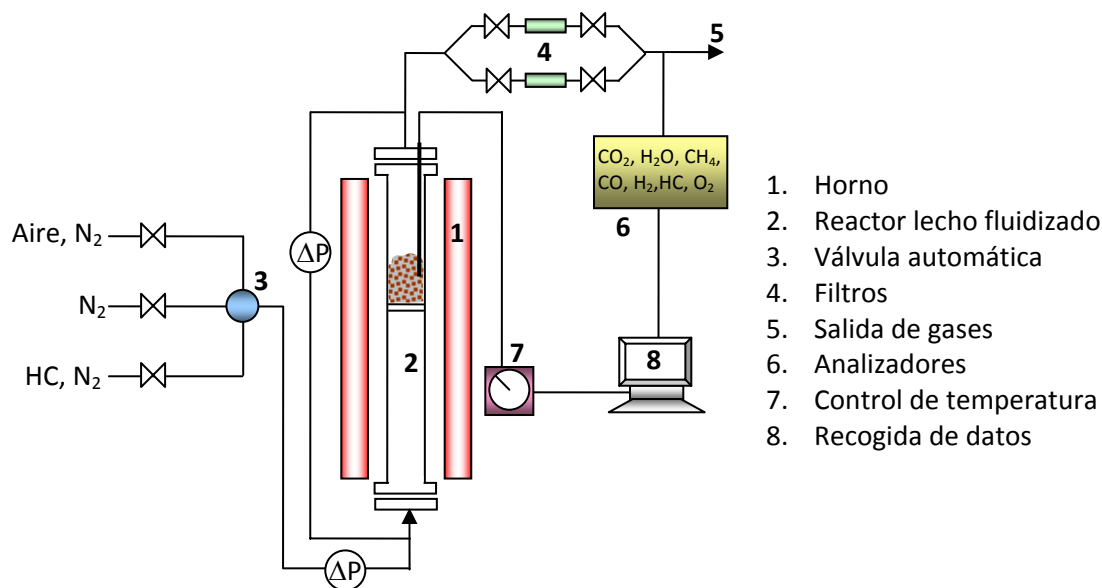


Figura 2.6. Esquema de la instalación de lecho fluidizado discontinuo.

La composición de 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 mediante un analizador de infrarrojo no dispersivo (NDIR) (Maihak S710/UNOR), la de H₂O con un analizador FTIR (Gasmeter CX4000), la concentración de H₂ se determina usando un detector de conductividad térmica (Maihak S710/THERMOR) y la concentración de O₂ mediante el uso de un analizador paramagnético (Siemens OXYMAT 5E). Asimismo, es posible detectar la cantidad de hidrocarburos a la salida del reactor con un analizador de hidrocarburos totales (Bernath Atomic BA-9900) medidos como CH₄ equivalente.

En los ensayos realizados se empleó una muestra de 300 g de TO, un caudal de gas 290 l/h a una temperatura de 880 °C y 320 l/h a 800 °C y una velocidad de fluidización de 0.15 m/s ($u/u_{mf} > 2.1$). En la oxidación no se empleó aire al 100% sino diluido con N₂ para obtener una concentración de O₂ del 8%. De esta forma se controla la temperatura en el lecho durante la etapa de oxidación, ya que no tiene instalado un sistema de refrigeración. En esta instalación únicamente se analizó la distribución de productos y la deposición de carbono cuando se utilizó el TO Cu- γ Al en la combustión de CH₄, HL (etano, propano) y mezclas de CH₄-HL. La concentración de los gases empleados se muestra en la Tabla 2.3. Estas concentraciones se calcularon manteniendo el mismo consumo de oxígeno en todos los casos. Para todas las composiciones se emplearon dos temperaturas (800 y 880 °C) y al menos dos tiempos de reducción (1 y 3 minutos), lo que correspondió a 50 ciclos de reducción/oxidación con el

mismo lote de partículas. Los períodos de oxidación necesarios para la oxidación completa variaron entre 720 y 2800 s. Para evitar el contacto del combustible con el O₂, se introduce N₂ durante 120 s después de cada reducción y oxidación.

Tabla 2.3. Concentración de gases en los experimentos de lecho fluidizado discontinuo.

CH ₄ (%vol.) ^a	C ₂ H ₆ (%vol.) ^a	C ₃ H ₈ (%vol.) ^a
25		
	14.3	
		10
15	5.7	
15		4.0

^a N₂ ajusta el balance

2.2.4.1 Tratamiento de datos

Los datos registrados (concentración de los gases a la salida del reactor en cada instante de tiempo) permiten calcular la distribución de productos y la conversión del TO en función del tiempo. Para eliminar los problemas originados por la dispersión de gases en la línea de los analizadores, los perfiles de concentración del gas son corregidos a través de un modelo de dispersión empleando las ecuaciones correspondientes a las medidas efectuadas por el método de flujo ^[127]. En este método, la distribución de los tiempos de residencia de cada gas es representada por una curva normalizada (*E*) y considera que la concentración de salida (*C_{sal}*) es la convolución de la curva *E* con la concentración de entrada (*C_{ent}*), de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$C_{sal} = C_{ent} * E \tag{2.11}$$

Para facilitar el uso del modelo de dispersión es conveniente definir un tiempo adimensional, θ , en función del tiempo medio de residencia (*t_{mr}*), calculado mediante Ecuación 2.12:

$$\theta = \frac{t}{t_{mr}} \tag{2.12}$$

De tal forma que se puede expresar *E* en función de este tiempo adimensional de la siguiente manera:

$$E = \frac{E_{\theta}}{t_{mr}} \tag{2.13}$$

donde E_θ viene dada por la Ecuación 2.14, que corresponde a una distribución Gaussiana, donde D/uL es el módulo de dispersión.

$$E_\theta = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta(D/uL)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/uL)}\right] \quad 2.14$$

Es decir que la concentración de salida para cada gas se podrá expresar según la siguiente ecuación:

$$C_{sal} = \frac{C_{ent}}{t_{mr}} \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta(D/uL)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/uL)}\right] \quad 2.15$$

La concentración de entrada se calcula por deconvolución de la concentración de salida por medio de un programa de cálculo. La figura 2.7 muestra un ejemplo de la corrección del perfil del gas medido y el corregido.

Con la distribución de productos gaseosos obtenidos durante el período de reducción se puede conocer la cantidad de oxígeno transferido desde el TO hacia el gas combustible, r_o , a cada tiempo de reducción según la Ecuación 2.16

$$r_{o,r}(t) = (x_{CO} + 2x_{CO_2} + x_{H_2O})_s F_s \quad 2.16$$

donde F_s es el flujo molar de la corriente de gases a la salida del lecho fluidizado discontinuo (mol s^{-1}) que se calculó mediante un balance de nitrógeno y x_i es la fracción molar del gas i .

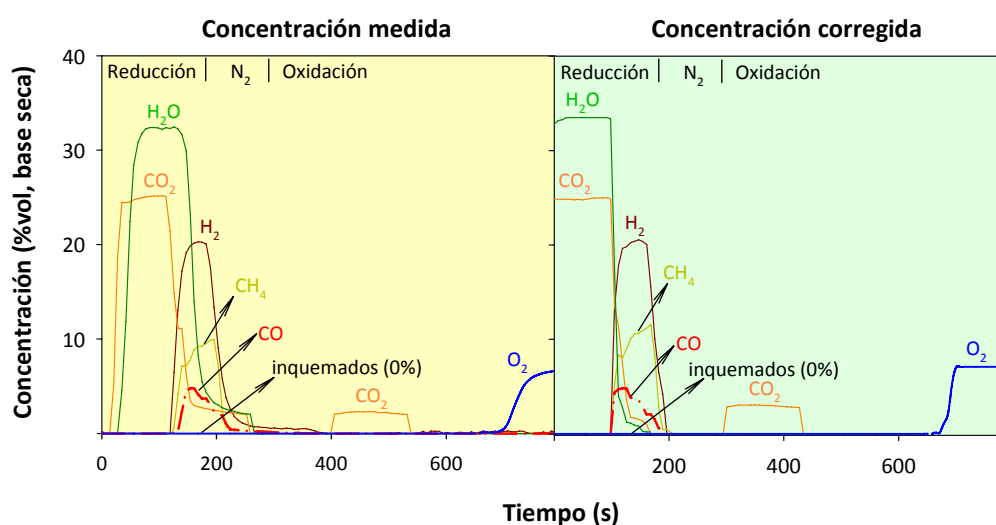


Figura 2.7. Distribución de productos gaseosos medida y corregida (base seca) durante la reducción y oxidación en lecho fluidizado discontinuo.

La conversión del sólido en el lecho durante la reducción se puede calcular con la integración en el tiempo de $r_o(t)$, mediante la Ecuación 2.17.

$$X_{TO}(t) = \frac{1}{N_{o,TO}} \int_{t_{r,0}}^t r_o(t) dt \quad 2.17$$

donde $N_{o,TO}$ son los moles de oxígeno activo en el TO, calculados mediante la Ecuación 2.18.

$$N_{o,TO} = \frac{m_{ox} R_{o,TO}}{M_o} \quad 2.18$$

donde M_o es la masa atómica de oxígeno (kg mol^{-1}) y m_{ox} es la masa del TO completamente oxidado (kg).

La conversión de oxidación puede calcularse de forma análoga pero teniendo en cuenta la formación de CO y de CO_2 durante este período debido a la oxidación del C procedente de la descomposición de combustible en el período de reducción. En este caso la cantidad de oxígeno transferido del aire al TO se calcula con la ecuación 2.19.

$$r_{o,o}(t) = (x_{O_2})_e F_e - (x_{O_2} - 0.5x_{CO} - x_{CO_2})_s F_s \quad 2.19$$

donde F_e y F_s son el flujo molar de la corriente de gases a la entrada y salida del lecho fluidizado discontinuo (mol s^{-1}) respectivamente y x_i es la fracción molar del gas i .

2.2.5 Experimentos en continuo en una planta piloto de CLC de 500 W_t

Los experimentos en continuo en una planta piloto permiten evaluar el comportamiento de los TOs en diferentes condiciones de operación como temperatura, velocidad de circulación de sólidos, caudal de gases de entrada, etc. en unas condiciones similares a las existentes en una planta industrial de CLC.

Las Figuras 2.8 y 2.9 muestran un diagrama esquemático y una fotografía de la planta piloto diseñada y construida en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). La planta piloto de CLC de 500 W_t se compone de dos reactores de lecho fluidizado burbujeante, el de reducción (RR) y el de oxidación (RO), interconectados entre sí por un cierre en U, un "riser" o reactor de transporte neumático que conduce los sólidos del RO al RR, un ciclón para recoger los sólidos transportados por el riser, una válvula de control de sólidos para regular el caudal de TO circulante y filtros para recoger los sólidos finos elutriados durante el proceso.

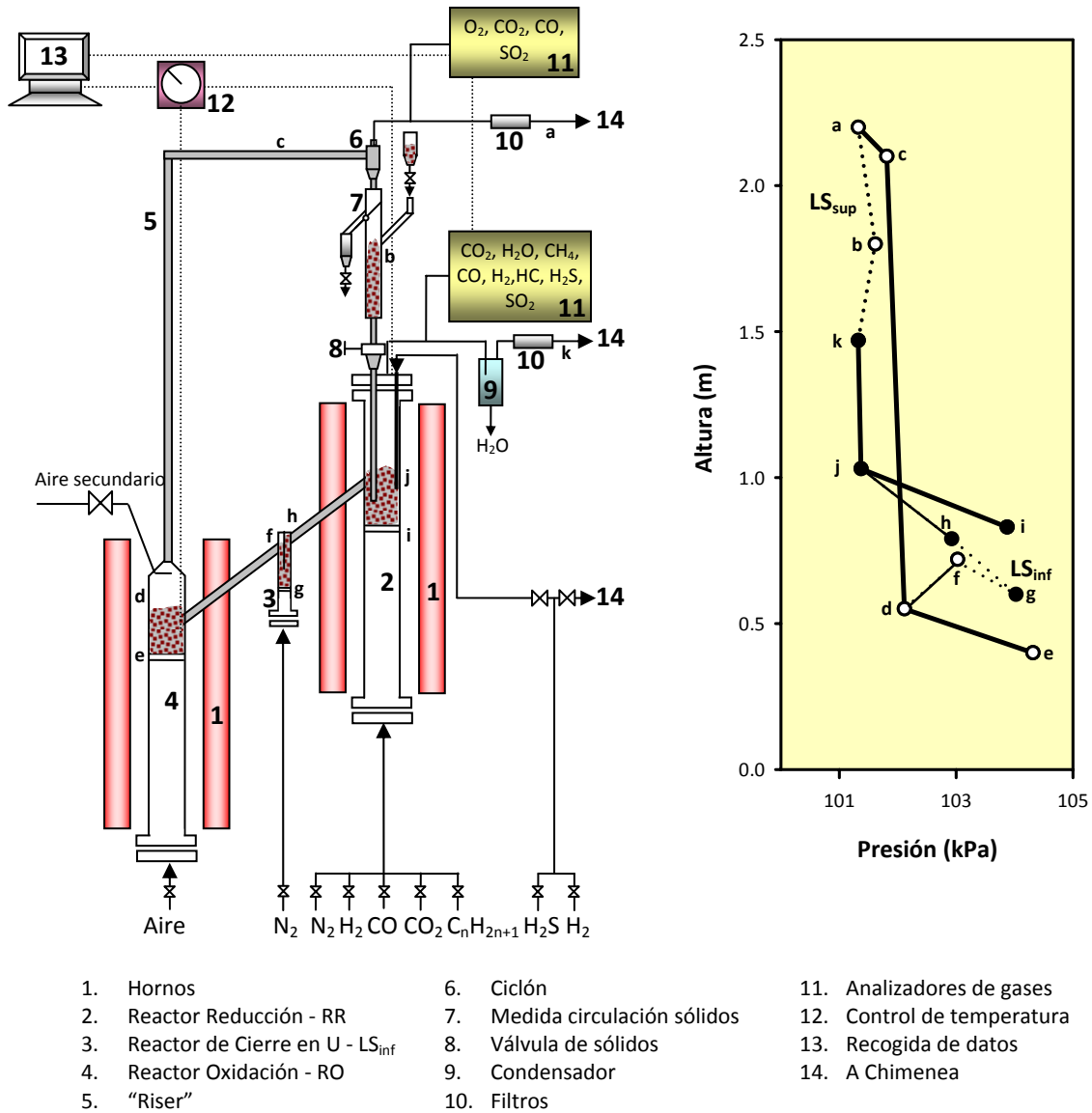


Figura 2.8. Esquema de la Planta Piloto de CLC de 500 W_t en continuo y perfil de presiones.

En esta planta es posible modificar la velocidad de circulación de sólidos mediante una válvula de sólidos (8) manteniendo constante el resto de condiciones de operación, como el caudal de combustible o la cantidad de aire suministrado. Además, es posible medir dicha velocidad de circulación de sólidos directamente por pesada, mediante la válvula (7) situada debajo del ciclón (6).

El RR (2) y el RO (4) son lechos fluidizados de 0.05 m de diámetro interno con una zona de precalentamiento para el combustible o el aire y una altura de lecho de 0.1 m. El sistema de transporte neumático o "riser" (5) es de 0.02 m de diámetro interno y 1 m de altura. En el RR se produce la combustión del combustible empleando el oxígeno suministrado por el TO. Las

partículas reducidas del TO pasan al RO (4) para su regeneración, a través de un cierre en U (3, LS_{inf}) para evitar la mezcla del combustible con el aire. La regeneración del TO ocurre en el lecho denso del RO, el cual permite tiempos medios de residencia (70 - 110 s) lo suficientemente altos como para la oxidación completa del TO reducido. La corriente de aire secundario es introducida en la parte superior del RO para ayudar al arrastre de las partículas.

El N_2 y el O_2 que no ha reaccionado abandonan el RO pasando por un ciclón de alta eficacia (6) y un filtro (10) antes de ir a la chimenea. Las partículas sólidas recuperadas por el ciclón son enviadas a un depósito de sólidos, que también actúa como cierre (LS_{sup}), dejando el TO listo para comenzar un nuevo ciclo, evitando además la mezcla de combustible y aire. Las partículas del TO regenerado vuelven al RR por gravedad desde el depósito de sólidos situado sobre una válvula de sólidos (8). Los finos generados durante el proceso, por fragmentación o atrición, son retenidos a la salida de cada reactor mediante sendos filtros (10).



Figura 2.9. Fotografía de la Planta Piloto de CLC de 500 W_t en continuo (sin aislamiento).

La planta piloto dispone de herramientas de medición y control del sistema. El flujo de los gases de alimentación se mide con controladores de flujo másico para cada gas. Las condiciones de operación se miden en continuo mediante una serie de termopares y transductores de presión diferencial situados en diferentes puntos de la planta. Las

temperaturas del RR y del RO se controlan de forma independiente en cada horno (1). Las corrientes de gases de salida del RR y del RO se llevan a diferentes analizadores de gases en línea (11) para conocer y registrar su composición mediante un ordenador (13). A la salida del RR se mide la concentración de los gases de la siguiente manera: H₂O con un analizador FTIR (Gaset CX4000), CH₄, CO y CO₂ se miden con analizadores de infrarrojo no dispersivo (NDIR) (Maihak S710/UNOR) e H₂ con un detector de conductividad térmica (Maihak S710/THERMOR). Compuestos de azufre como H₂S, SO₂ y COS se detectaron mediante un cromatógrafo de gases en línea (Varian 3400-CX GC) equipado con una columna para separación cromatográfica PORAPAK-Q y un detector fotométrico de llama específico para azufre. Los hidrocarburos inquemados a la salida del RR se miden con un analizador de hidrocarburos totales (Bernath Atomic BA-9900). A la salida del RO se mide la concentración de O₂, CO y CO₂ con analizadores paramagnético y NDIR respectivamente (Siemens Ultramat). Finalmente el SO₂ es detectado con un analizador de infrarrojo no dispersivo (NDIR) (Siemens Ultramat U22). Todos los datos fueron recogidos por medio de un registrador de datos conectado a un ordenador.

En esta planta piloto de CLC de 500 W_t se evaluó el comportamiento de los TOs con diferentes combustibles (CH₄, CO, H₂, CO/H₂, CH₄/C₂H₆, CH₄/C₃H₈ y CH₄/H₂S). Las principales condiciones de operación empleadas en cada caso se resumen en la Tabla 2.4. Se empleó un inventario de sólidos entre 1100 y 1300 g de TO. Las condiciones de operación seleccionadas fueron similares para todos los casos a pesar de las diferentes densidades de los TOs. Un aumento en la densidad o el diámetro del TO implican una mayor velocidad mínima de fluidización (ver Tabla 2.5). La velocidad mínima de fluidización se calculó a partir de la ecuación de Wen y Yu con los siguientes valores para las constantes de fluidización: $C_1=25.18$ y $C_2=0.0373$ ^[128]. El caudal de combustible alimentado al RR fue de 260 l/h, correspondiente a una velocidad de 0.14 m/s ($u/u_{mf} > 2.1$). Como agente de fluidización en el cierre en U (LS_{inf}) se empleó N₂ con un caudal de 45 l/h, el cual produce una dilución en las corrientes de salida de los reactores. Esta dilución se consideró para corregir la concentración de los gases medida en los analizadores y para los cálculos del balance de masa, teniendo en cuenta que la distribución de gas es similar entre las dos ramas del sello en U ^[48]. En el RO se empleó aire alimentado en dos zonas. Por la parte inferior del lecho se alimentó un caudal de 720 l/h correspondiente a una velocidad de 0,46 m/s como aire primario y en la parte superior como aire secundario un

caudal de 150 o 300 l/h con una velocidad de 2,8 m/s y 3,3 m/s, respectivamente, dependiendo del TO empleado.

Tabla 2.4. Condiciones de operación empleadas en el CLC de 500 W_t

TO	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				
Cu-γAl	0-58	0-58	15						800-880	950	35	40
Cu-γAl				20-30				800-1300	800	900	27	32
Cu-γAl				20-30	0-5.4	0-3.8	15		800-880	950	30	36
Cu-γAl				20-35					800-900	900-950	182	216
Cu-αAl				20-30					800-900	900-950	139	165
Cu-MgAl				20-30					900	950	50	60
Cu-NiAl				20-30					900	950	67	79
											530	628

^a N₂ ajusta el balance

^b Tiempo en combustión

^c Tiempo total. Incluye calentamiento

Tabla 2.5. Velocidad mínima de fluidización y terminal de las partículas.

TO	Cu-γAl		Cu-αAl		Cu-MgAl		Cu-NiAl	
Densidad sólido, ρ _s (g/cm ³)	1.7		2.2		1.9		1.6	
dp (mm)	0.3	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4
Velocidad mínima de fluidización-u _{mf} (cm/s) ^a	2.6	4.6	3.4	6.0	2.9	5.2	2.4	4.3
Velocidad terminal-u _t (m/s) ^b	1.4	2.2	1.7	2.7	1.5	2.4	1.3	2.1

^a 30%CH₄, 900 °C

^b Aire, 950 °C

2.2.5.1 Perfil de presión de la planta piloto CLC en continuo

Un seguimiento de las pérdidas de carga a lo largo de la planta permite conocer las condiciones de fluidización en los diferentes reactores. El equilibrio de las presiones en las dos ramas del sistema CLC afecta a la operación en varios sentidos. Por un lado, evita las fugas de gas entre reactores. Una fuga de gases del RR al RO significa una disminución en la eficiencia de captura de CO₂ y una fuga del RO al RR significa que el CO₂ se diluirá con aire, lo que a su vez reducirá la pureza del CO₂ y por lo tanto aumentará el coste de la captura de CO₂. Por otra parte, el equilibrio de la presión es importante para conseguir la estabilidad en la circulación de sólidos deseada en el sistema. Debe considerarse que la velocidad de circulación de sólidos controla la cantidad de oxígeno que se alimenta en el RR para la combustión del combustible.

El perfil de pérdida de carga en el sistema se midió para diferentes flujos de sólidos. A modo de ejemplo, en la parte derecha de la Figura 2.8 se muestra el perfil obtenido para una velocidad de circulación de sólidos de 6 kg/h. Los puntos a-b-k y f-g-h representan los cierres superior e inferior, respectivamente. El perfil de presión en el RR es mostrado por los puntos h-j-k y los puntos e-d-c-a representan el perfil del RO junto con el “riser”. Se puede observar que los cierres equilibran la diferencia de presiones entre los reactores.

2.2.5.2 Tratamiento de datos de la planta CLC en continuo

El comportamiento del TO en la planta piloto CLC se evalúa teniendo en cuenta principalmente dos parámetros: la eficacia de combustión y la relación molar entre el óxido metálico y el combustible alimentado. La eficacia de combustión, η_c , se calcula a partir de la composición de los gases de salida del RR según la Ecuación 2.20.

$$\eta_c = \frac{(2x_{CO_2} + x_{CO} + x_{H_2O})_s F_{s,RR} - (2x_{CO_2} + x_{CO} + x_{H_2O})_e F_{e,RR}}{(4x_{CH_4} + x_{CO} + x_{H_2} + 7x_{C_2H_6} + 10x_{C_3H_8})_e F_{e,RR}} 100 \quad 2.20$$

donde $F_{e,RR}$ es el flujo molar de la corriente de gases de entrada al RR, $F_{s,RR}$ es el flujo molar de la corriente de gases de salida del RR y x_i es la fracción molar del gas i . El valor de esta eficacia muestra si la operación del sistema CLC está cerca o lejos de la combustión completa del combustible a CO_2 y H_2O , es decir $\eta_c = 100\%$. El flujo molar de la corriente de gases de salida del RR, $F_{s,RR}$ se calcula realizando un balance de N_2 empleando la concentración de los gases de salida y el caudal de entrada.

La relación molar MeO/combustible, ϕ , definida por la Ecuación 2.21 como:

$$\phi = \frac{F_{MeO}}{bF_{comb}} \quad 2.21$$

donde F_{MeO} es el flujo molar de óxido metálico que entra al RR, F_{comb} es el flujo molar de combustible que entra al RR y b es el coeficiente estequiométrico del combustible empleado calculado según las Ecuaciones 2.22-2.24.

$$b = 4 \quad \text{para metano} \quad 2.22$$

$$b = x_{CO} + x_{H_2} \quad \text{para syngas} \quad 2.23$$

$$b = \frac{4x_{CH_4} + 7x_{C_2H_6} + 10x_{C_3H_8}}{x_{CH_4} + x_{C_2H_6} + x_{C_3H_8}} \quad \text{para hidrocarburos ligeros} \quad 2.24$$

Un valor de $\phi = 1$ corresponde al caudal molar estequiométrico de óxido metálico necesario para oxidar completamente el combustible a CO_2 y H_2O .

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 nitrógeno proveniente del cierre en U (LS_{inf}) se calcula la conversión del combustible. Igualmente, las concentraciones obtenidas a la salida del reactor de oxidación se corrigen teniendo en cuenta el caudal de N_2 proveniente del cierre en U para calcular la transferencia de oxígeno del TO. La diferencia de presiones en las dos ramas del LS_{inf} es similar. En trabajos preliminares se encontró una distribución del 50 % de N_2 en cada rama.

Si el sólido se oxida completamente en el RO, el valor de ϕ se puede relacionar con la variación de conversión del sólido en el reactor CLC, ΔX_s , y la conversión del sólido en el RR, X_{red} , mediante la Ecuación 2.25. La instalación experimental se diseñó con altos tiempos de residencia en el RO (> 2 min) para conseguir la conversión completa del TO en la corriente de salida del RO. Este hecho se comprobó experimentalmente tomando muestras del TO en algunos experimentos.

$$\Delta X_s = X_{\text{red}} = \frac{\eta_c}{\phi} \quad 2.25$$

El efecto de la relación molar MeO/combustible, ϕ , sobre la eficacia de combustión puede analizarse de dos formas diferentes. Por un lado, variando la velocidad de circulación de sólidos mediante la regulación de la apertura de la válvula de sólidos, manteniendo constantes todas las otras condiciones experimentales. Por otro lado, variando la concentración del gas combustible alimentado manteniendo constante la velocidad de circulación de sólidos y la velocidad del gas. El segundo método se utilizó cuando no era posible conseguir el valor de ϕ deseado modificando y controlando el caudal de circulación de sólidos. El análisis de ambos métodos será diferente, ya que afectan de manera diferente a las condiciones existentes en el RR y se discutirán posteriormente.

El comportamiento durante la fluidización de los TOs en la planta piloto se evalúa teniendo en cuenta la aglomeración y la velocidad de atrición. Como se mostró en el apartado anterior

(2.2.5.1), los cambios bruscos en la pérdida de carga pueden mostrar problemas de aglomeración, sin embargo en ninguno de los experimentos realizados se presentó este problema.

Los finos recogidos en los filtros durante la operación en continuo pueden ser el resultado de dos mecanismos de rotura: por atrición abrasiva o por fragmentación de las partículas. La aparición de fragmentación se puede deducir de los cambios en la distribución de los tamaños de partícula del TO a lo largo de los ensayos. Sin embargo este fenómeno no se evidenció de una manera significativa, lo que indicó que los finos se generaban principalmente por atrición abrasiva, la cual de ahora en adelante se mencionará solamente como atrición.

Las partículas elutriadas de los reactores de lecho fluidizado fueron recuperadas en los filtros y pesadas para determinar la velocidad de atrición. Para el cálculo de la velocidad de atrición solo se consideraron las partículas con tamaños menores a 40 μm , ya que partículas mayores serían recogidas por los ciclones en una planta industrial ^[129] y retornarían al lecho. Las partículas de tamaño > 40 μm se reintegraban al sistema cada día de operación.

La velocidad de atrición, A (%/h), es definida por la Ecuación 2.26, donde p_f es el peso de las partículas elutriadas <40 μm durante un Δt , p_t es el peso total del inventario de sólidos y Δt es el período de tiempo durante el cual se recolectan las partículas.

$$A = \frac{p_f}{p_t \cdot \Delta t} 100 \quad 2.26$$

La atrición se puede utilizar para estimar la vida media de las partículas con la Ecuación 2.27.

$$\text{vida media} = \frac{100}{A} \quad 2.27$$

Tomando el valor de atrición final medida y 8640 h anuales de funcionamiento para una planta de CLC, el inventario de sólido necesario debería reponerse completamente n_r veces al año de acuerdo a la Ecuación 2.28.

$$n_r = \frac{8640 \cdot A}{100} \quad 2.28$$

2.2.6 Caracterización de los residuos de un proceso CLC con TO-Cu

La tecnología CLC ha sido considerada como una de las opciones más prometedoras para reducir el coste de la captura CO₂ cuando se emplean gases combustibles ^[17], dado que el combustible no se mezcla con aire y por tanto el proceso de separación del CO₂ de los humos de combustión no es necesario.

En términos económicos, aunque el coste de la alimentación de TO fresco, requerida para suplir la pérdida de inventario del sistema por atrición, no es significativo en comparación con el coste general de la planta, es el principal coste adicional de esta tecnología con respecto a la combustión convencional. Además, todo nuevo proceso necesita el análisis de otros aspectos importantes tales como los impactos sobre la salud y el medio ambiente. Sin embargo, en la literatura no se encontraron trabajos que aborden el impacto de los residuos generados en un sistema de CLC. Según Landner y Lindeström ^[130] el cobre es un tóxico potencial en niveles muy altos, por tanto, es necesario avanzar en este aspecto de la tecnología cuando se trabaja con TOs basados en cobre, que han sido la base de investigación en este trabajo.

La gestión de los residuos producidos en el proceso CLC debe tener en cuenta la recuperación de materiales, su reciclado y su disposición final. Aunque la prioridad debe ser volver a emplear los residuos, los desechos finales siempre tendrán que ser depositados en un vertedero. El impacto ambiental más grave de la eliminación de desechos al vertedero es la contaminación del agua subterránea local por el lixiviado generado. En los países de la Unión Europea (UE) se han desarrollado varios tests para caracterizar y valorar los componentes de los materiales de desecho que se pueden liberar en vertederos. Estas pruebas permiten identificar las propiedades de los materiales de desecho que lixivian. Los criterios y procedimientos para la aceptación de un residuo en vertederos se establecen en la Directiva 1999/31/EC y en la Decisión 2003/33/EC y todo material de desecho debe ser clasificado en una de estas tres clases: residuo peligroso, residuo no peligroso o residuo inerte ^[131].

El estudio medioambiental presentado en el Artículo VI de esta memoria se realizó con el material utilizado en la planta de 10 kW_t CLC ubicada en el ICB-CSIC que operó durante 200 h con un TO basado en Cu y preparado por impregnación en γ -Al₂O₃ con un contenido inicial de CuO de 14% ^[48, 49]. Este TO mantuvo una alta reactividad durante la operación. Sin embargo,

el contenido de CuO disminuyó hasta el 10% al final de la experimentación en la planta piloto durante 100 h de operación y por lo tanto también disminuyó su capacidad de transportar oxígeno. Las partículas elutriadas del TO se recuperaron a la salida de ambos reactores aunque principalmente a la salida del RO. Ambas muestras presentaron un alto contenido de CuO, y por ello se desarrolló un proceso para la recuperación del Cu como un primer paso en la gestión de estos residuos, un análisis de su reutilización en la impregnación de nuevos TO y finalmente un análisis de los residuos obtenidos.

2.2.6.1 Experimentos de lixiviación

Los materiales utilizados en la planta de 10 kW_t, es decir, el TO usado y los residuos obtenidos después del proceso de recuperación de Cu se sometieron a pruebas de lixiviación acorde a la norma CEN12457-3, especialmente indicada para materiales con alto contenido en sólidos y tamaños de partícula inferior a 4 mm, para conocer su clasificación como desecho. Esta norma define una prueba de lixiviación por lotes en dos etapas con una relación de líquido acumulado a sólido (L/S) de 10 l/kg. La primera etapa de lixiviación durante 6 h utiliza una relación L/S = 2 l/kg. La segunda etapa durante 18 h utiliza una relación de L/S = 8 l/kg. Además de los valores límite de lixiviación, los residuos granulares deberán cumplir los criterios de pH establecidos por la norma.

La prueba de lixiviación consistió en mezclar una muestra de residuos sólidos (~ 12.5 g) con agua destilada (25 ml para L/S=2; 100 ml para L/S = 8) en una botella de polipropileno. La mezcla se agitó en un dispositivo de agitación rotatorio a 10 rpm durante el tiempo requerido para cada fracción L/S y después de este tiempo se filtró para obtener un eluato. A estos líquidos se les determinó el pH empleando un micropH 2002 Crison y el contenido en Cu mediante una fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) Jobin Ybón 2000. Las pruebas se realizaron por duplicado para cada muestra.

2.3 Resultados y discusión

La planta piloto de 500 W_t funcionó en continuo durante 628 h de forma estable en todos los experimentos. Además, no se detectaron fugas de gas entre los dos reactores ni problemas de aglomeración con ninguno de los TO-Cu.

Durante cada uno de los experimentos realizados en esta investigación se registró la distribución de productos gaseosos a la salida de los reactores. A modo de ejemplo, la Figura 2.10 muestra la evolución con el tiempo de la distribución de gases a la salida del RR y del RO para un experimento típico cuando se empleó gas de síntesis como combustible con una relación de $\text{CO}/\text{H}_2 = 3$.

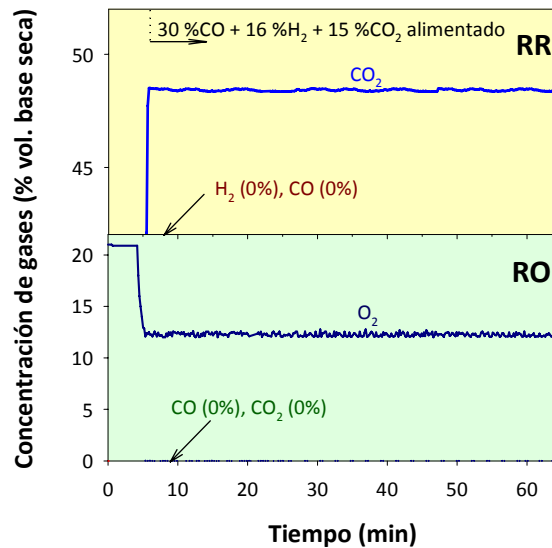


Figura 2.10. Distribución de productos gaseosos a la salida del RR y RO en un test típico con el TO Cu- γ Al. $T_{\text{RR}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{RO}} = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\phi = 2$.

Como puede observarse, las concentraciones de gases a la salida de los dos reactores se mantuvieron uniformes durante todo el tiempo de combustión, mostrando una conversión total de gas de síntesis ($\text{H}_2 = 0\%$, $\text{CO} = 0\%$). La concentración de CO_2 ($\approx 48,5\%$ vol. en base seca) fue un poco menor que el valor teórico ($\approx 53,6\%$ vol. en base seca) como consecuencia de la dilución producida por el N_2 procedente del cierre en U (LS_{inf}). También se analizó la formación de carbono durante la operación en continuo en la planta CLC. El carbono depositado en las partículas del TO durante la combustión en el RR puede ser transportado al RO, donde se liberaría en forma de CO_2 por combustión con el aire. En este caso, disminuiría la eficacia de captura de carbono de la unidad de CLC. La deposición de carbono en las partículas fue evaluada mediante la medición de las concentraciones de CO y CO_2 a la salida del RO. Como puede observarse en la Figura 2.10 no se detectaron concentraciones de CO o CO_2 a la salida del RO, indicando la ausencia de la formación de carbono en el sistema durante toda la operación en continuo.

2.3.1 Efecto del tipo de combustible

En el Artículo I se realizó un estudio del efecto del tipo de gas combustible con el transportador Cu- γ Al tanto en termobalanza como en continuo en la planta de CLC de 500 W_t. Los experimentos realizados en termobalanza permiten conocer la reactividad del TO con los diferentes gases combustibles. Los experimentos en continuo en la planta CLC permiten conocer el efecto de la relación molar MeO/combustible y de la temperatura sobre la eficacia de combustión.

La Figura 2.11 muestra las curvas de conversión vs. tiempo obtenidas en TGA para la reducción y la oxidación del Cu- γ Al empleando diferentes gases combustibles a una temperatura de 800 °C. Como puede verse en la figura, la reactividad con H₂ y CH₄ es más alta que con los otros gases; sin embargo, las diferencias son mínimas teniendo en cuenta que en todos los casos se alcanzan conversiones mayores a 0.9 en un tiempo menor de 20 s. Además, no se observan diferencias considerables en la oxidación.

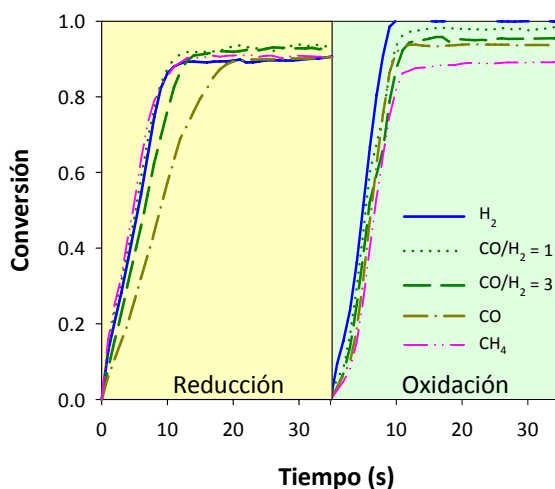


Figura 2.11. Curvas de conversión vs. tiempo para reacciones de reducción y oxidación del TO Cu- γ Al con diferentes gases a 800°C.

El efecto de las variables de operación del proceso sobre la eficacia de combustión se analizó en la planta piloto CLC de 500 W_t usando el TO Cu- γ Al. Se emplearon dos mezclas diferentes de H₂ + CO para simular la composición del gas de síntesis característico de la gasificación y CH₄ para simular la composición del gas natural. Además, con propósitos de comparación se emplearon H₂ y CO puros. La figura 2.12 muestra el efecto de la relación molar MeO/combustible, ϕ , que es la principal variable de operación, sobre la eficacia de

combustión variando la velocidad de circulación de sólidos entre 4.3 - 6.0 kg/h, para los diferentes gases combustibles operando a 800 °C en el RR. En general, se puede observar que al aumentar ϕ aumenta la eficacia de combustión debido a la mayor disponibilidad de oxígeno en el TO para la reacción. El gas de síntesis y el CH₄ presentaron combustión completa a valores de $\phi > 1.5$. Para H₂ y CO se obtuvo combustión completa trabajando a ϕ mayores que 1.2 y 2.0 respectivamente. Cuando se disminuyó el valor de ϕ , la eficacia de combustión disminuyó considerablemente debido a que el oxígeno disponible en el RR es bajo. El CO presenta la menor eficacia de combustión debido a que el TO Cu- γ Al es menos reactivo con este gas que con los otros gases combustibles (Figura 2.11).

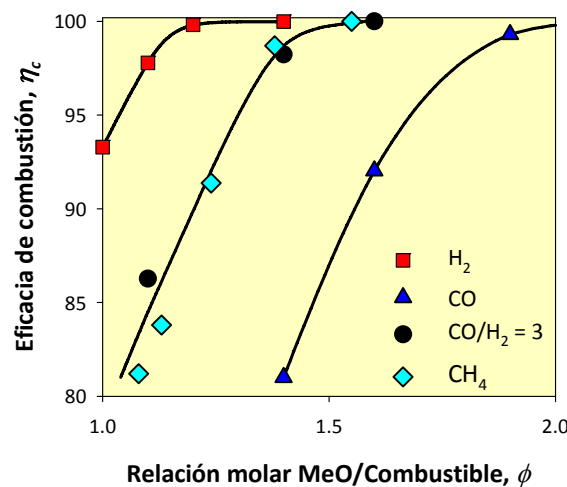


Figura 2.12. Efecto de ϕ en la eficacia de combustión para diferentes gases. TO Cu- γ Al.
 $T_{RR} = 800^\circ\text{C}$, $T_{RO} = 950^\circ\text{C}$.

Como se vio en el apartado 2.2.5.2 la relación molar MeO/combustible, ϕ , se puede modificar bien sea mediante la variación de velocidad de circulación de sólidos o de la concentración del gas combustible alimentado. Por lo tanto, se realizaron otra serie de experimentos variando la concentración de combustible, pero manteniendo la velocidad de circulación de sólidos aproximadamente constante (6 kg/h). Las líneas continuas de la Figura 2.13, muestran el efecto que tiene la relación molar MeO/combustible sobre la eficacia de combustión cuando se varió la potencia entre 400 y 630 W_t utilizando dos relaciones CO/H₂ diferentes. Como puede observarse, los resultados son cualitativamente similares a los obtenidos cuando se varió la velocidad de circulación de sólidos. Se consiguió combustión completa a $\phi > 1.6$ para ambas relaciones de CO/H₂. Cuando se disminuyó el valor de ϕ la eficacia de combustión también disminuyó, siendo más notorio para la relación CO/H₂ mayor. A igual valor de ϕ se consiguió mayor eficacia para la relación de CO/H₂ = 1 debido a la mayor reactividad del TO

con el H_2 . Sin embargo, estas diferencias son pequeñas teniendo en cuenta la alta concentración de CO existente en el gas de síntesis de relación $CO/H_2 = 3$.

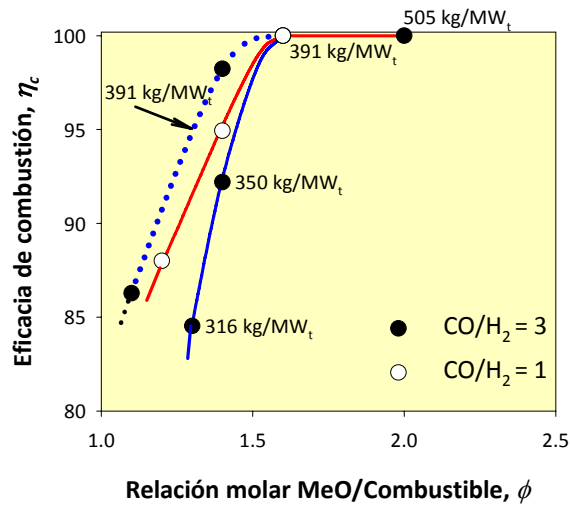


Figura 2.13. Efecto de ϕ en la eficacia de combustión para diferentes relaciones CO/H_2 . (—) cambiando el caudal de combustible. (.....) cambiando la velocidad de circulación de sólidos. TO Cu- γ Al. $T_{RR} = 800$ °C, $T_{RO} = 950$ °C.

Estos experimentos se realizaron variando la concentración de combustible, pero manteniendo constante el inventario de los sólidos en el RR ($\approx 0,2$ kg) y el caudal de aire en el RO. Por lo tanto, cuando la concentración de combustible aumenta, el valor de ϕ y el inventario de sólidos en el RR por MW_t de gas combustible (m_{RR}^*) disminuyen. Durante la operación, fue posible extraer algunas partículas del TO procedentes del RO para determinar el grado de conversión en la oxidación por TGA. Se encontró que en todos los casos el TO se oxidó completamente en el RO, mostrando que la relación global aire/combustible no tiene ninguna influencia sobre los resultados experimentales encontrados. Para dilucidar la importancia del inventario de sólidos, en la Figura 2.13 se muestra una comparación entre estos resultados y los obtenidos cuando se variaba la velocidad de circulación de sólidos (línea punteada). Además, se muestra el valor del inventario de sólidos en el RR necesario para generar $1 MW_t$, m_{RR}^* (kg/ MW_t). Se puede observar que, a un valor constante de ϕ , cuando la concentración de combustible variaba, la eficacia de combustión era menor a la obtenida cuando se variaba la circulación de sólidos. Estas diferencias se atribuyen a los cambios en el inventario de los sólidos por MW_t de gas combustible y en la concentración de combustible.

Por un lado, la pendiente de aumento de la eficacia de combustión cuando aumentaba el valor de ϕ , fue mayor cuando se cambió la concentración de combustible, principalmente para

valores de $\phi > 1.4$. Este resultado concuerda con los resultados presentados por Abad et al. [96] quienes demostraron que la reactividad media de partículas en el reactor casi no cambia cuando la variación en la conversión del sólido en el reactor, ΔX_s , es inferior a 0,5-0,6, correspondiente $\phi > 1.5-2.0$ en combustión completa. De acuerdo a los resultados, para valores de $\phi > 1.4$ tiene mayor influencia en la eficacia de combustión un aumento en el inventario de sólidos del RR, para disminuir la conversión del sólido, que un aumento en la velocidad de circulación de sólidos. Por otra parte, una mayor concentración de gas combustible debería aumentar la eficacia de combustión si se mantiene constante el inventario de sólidos por MW_t de combustible, pero si se disminuye puede afectar negativamente. Por lo tanto, de los resultados mostrados en la Figura 2.13, se puede concluir que el efecto negativo que la disminución del inventario de sólidos, m_{RR}^* tuvo sobre la eficacia de combustión fue mayor que el efecto positivo de aumentar la concentración de combustible. Por tanto, el inventario de sólidos tiene una gran importancia en la eficacia de combustión, mientras que la velocidad de circulación de sólidos puede ser un parámetro más importante para valores bajos de $\phi (<1.4)$.

El efecto de la temperatura del RR en la combustión del gas de síntesis también fue analizado durante la operación en continuo en la planta CLC. La Figura 2.14 muestra el efecto de la relación molar MeO/combustible en la eficacia de la combustión a dos temperaturas del RR (800 y 880 °C) cuando se trabajó con gas de síntesis con una relación $CO/H_2 = 3$. Un aumento en la temperatura del RR produjo un aumento en la eficacia de la combustión. Este efecto se debe a la mayor reactividad del TO como consecuencia de la dependencia de la constante cinética con la temperatura. Obviamente, para obtener una combustión completa del combustible serán necesarios menores valores de ϕ al trabajar a mayores temperaturas en el RR. Se alcanzó combustión completa a $\phi > 1.6$ trabajando en cualquiera de las dos temperaturas. Los resultados obtenidos en este trabajo mostraron que el TO Cu- γ Al preparado por impregnación puede conseguir combustión completa del gas de síntesis o del metano a CO_2 y H_2O manteniendo una alta reactividad y sin presentar problemas de aglomeración.

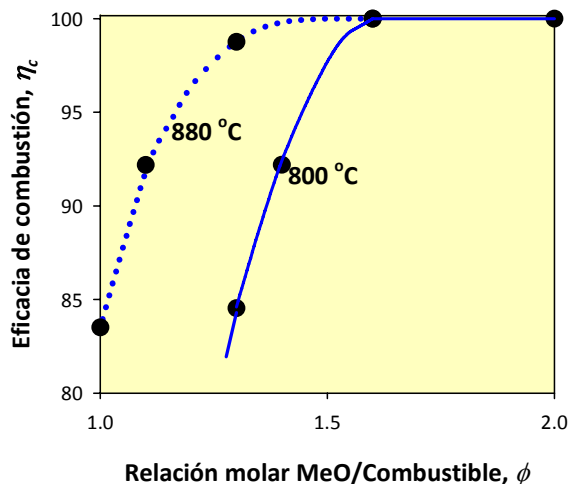


Figura 2.14. Efecto de la temperatura del RR en la eficacia de combustión para gas de síntesis ($\text{CO}/\text{H}_2=3$). TO Cu- γ Al.

2.3.2 Efecto de las impurezas del gas combustible

En los Artículos II y III se analizó el efecto de la presencia de impurezas en el gas combustible analizando el comportamiento del TO Cu- γ Al en la combustión de metano cuando están presentes H_2S o hidrocarburos ligeros (C_2H_6 y C_3H_8) como impurezas.

2.3.2.1 Efecto de la presencia de azufre

Como ya se ha indicado anteriormente, la presencia de azufre en el combustible puede afectar a la reactividad del TO y a la composición de las corrientes de salida del RR y del RO, dependiendo del óxido metálico empleado como TO. Para analizar el efecto de la presencia de azufre en el comportamiento de un TO-CuO se investigó la combustión de metano con H_2S en la planta piloto de CLC de 500 W_t en continuo. El número de reacciones posibles en la combustión de CH_4 con presencia de H_2S aumenta con respecto a la utilización de CH_4 puro. La Tabla 2.6, presenta las principales reacciones involucradas en el proceso CLC con un TO-CuO. En el RR, se produce cobre metálico a partir de las reacciones del TO tanto con los compuestos iniciales del combustible, CH_4 y H_2S , (Ecuaciones 2.29 a 2.31) como con los productos gaseosos, CO e H_2 (Ecuaciones 2.33 y 2.34). El Cu_2S puede aparecer como un producto de la reacción entre el H_2S con el TO, tanto en su forma oxidada (Ecuación 2.32) como reducida (Ecuación 2.35). El H_2S también puede reaccionar con los productos gaseosos para formar SO_2 o COS (Ecuaciones 2.37 a 2.40). En el RO, el TO se regenera a su óxido

metálico (Ecuación 2.41). Si en el RR se ha producido Cu_2S y se transfiere al RO, se puede oxidar formando CuSO_4 o CuO desprendiendo SO_2 (Ecuaciones 2.42 y 2.43).

Tabla 2.6. Reacciones para CH_4 y H_2S con TO-Cu.

Reacciones producidas en el RR	
$4\text{CuO} + \text{CH}_4 \rightarrow 4\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	2.29
$\text{CuO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{CO} + 2\text{H}_2$	2.30
$2\text{CuO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{SO}_2 + \text{H}_2$	2.31
$2\text{CuO} + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$	2.32
$\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	2.33
$\text{CuO} + \text{CO} \rightarrow \text{Cu} + \text{CO}_2$	2.34
$2\text{Cu} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2$	2.35
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	2.36
$2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 + 3\text{H}_2$	2.37
$2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{CO} + \text{H}_2$	2.38
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{O}$	2.39
$\text{CO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{COS} + \text{H}_2$	2.40
Reacciones producidas en el RO	
$\text{Cu} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$	2.41
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{Cu}$	2.42
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{SO}_2$	2.43

En este trabajo, se realizaron cálculos termodinámicos mediante el software HSC Chemistry 6.1 (2008) para conocer las especies químicas en el equilibrio entre CH_4 , H_2S y CuO . El programa busca la combinación de fases más estable donde la energía de Gibbs del sistema alcanza su mínimo a una temperatura y presión constantes. Los cálculos se hicieron para la combustión de CH_4 con 1200 ppm de H_2S a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y diferentes valores de relación molar MeO/combustible. Se encontró que para $\phi \geq 1.0$ se consigue la oxidación completa del gas combustible, siendo el SO_2 el único compuesto de azufre estable en el RR. A valores de $\phi < 1.0$ pueden aparecer diferentes compuestos sólidos y gaseosos dependiendo de la presencia de oxígeno en el RR, siendo el Cu_2S el principal compuesto de azufre estable en estas condiciones. Cálculos termodinámicos realizados a diferentes temperaturas desde 700 hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y concentraciones de H_2S (100-10000 ppm) presentaron resultados similares. Otro estudio termodinámico reveló que el CuSO_4 no es estable a temperaturas por encima de $700\text{ }^\circ\text{C}$, independientemente de la concentración de oxígeno. Por lo tanto, si se transfiere Cu_2S del

RR al RO, la reacción que tendrá lugar a las temperaturas típicas de funcionamiento de un RO ($> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) será la oxidación del Cu_2S a CuO con desprendimiento de SO_2 (Ecuación 2.43).

La Figura 2.15 presenta la distribución de los productos gaseosos en cada uno de los reactores, RR y RO, durante los experimentos en continuo en la planta CLC de 500 W_t . Durante los primeros 6 tests, la combustión de metano fue completa a CO_2 y H_2O . Estos test fueron realizados a altos valores de ϕ (1.5-1.9). La concentración de gas no fue afectada por la introducción de H_2S en el sistema. Todo el azufre introducido como H_2S en el RR fue transformado a SO_2 . Bajo estas condiciones, la gran mayoría ($\sim 95\%$) de azufre alimentado al sistema se midió como SO_2 en el RR. Pequeñas concentraciones de SO_2 ($\sim 5\text{ ppm}$) se detectaron a la salida del RO, debido a que el SO_2 puede ser absorbido en las partículas del TO y ser liberado de esta fase en el RO.

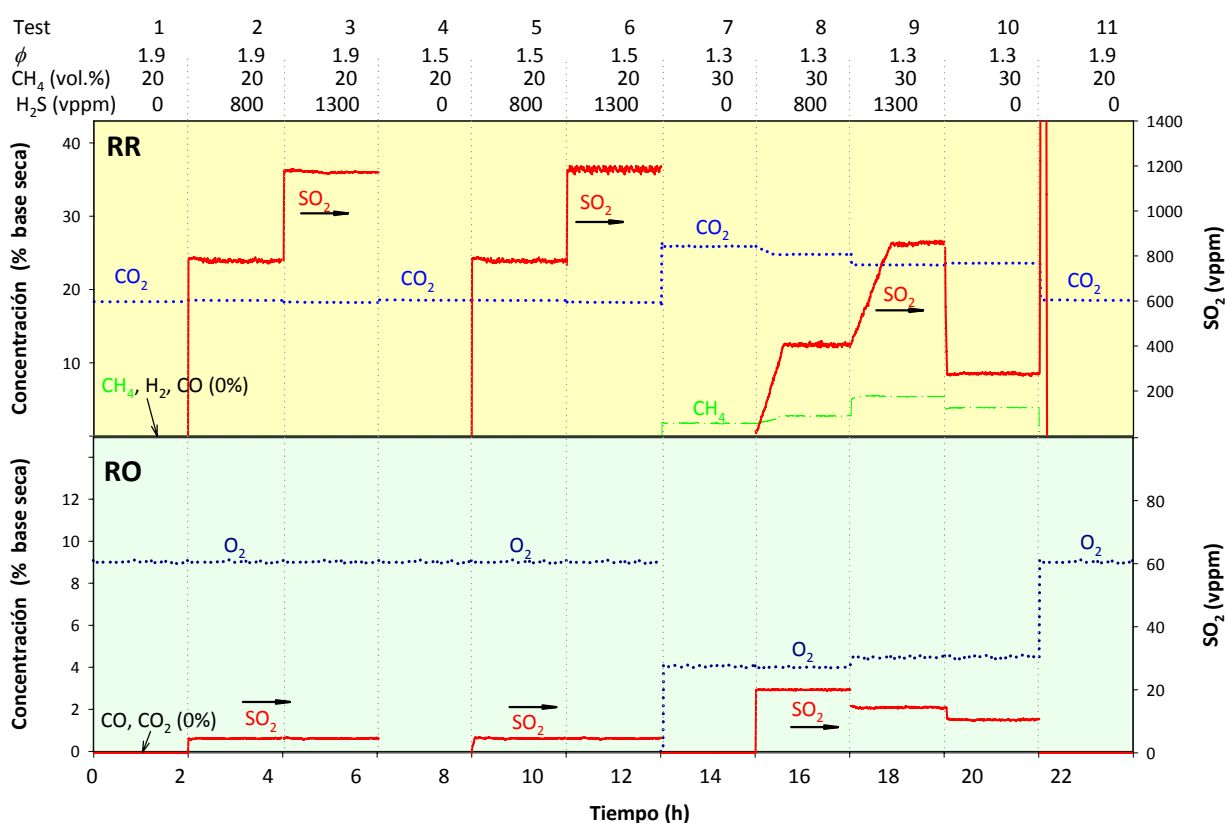


Figura 2.15. Distribución de productos gaseosos obtenidos a la salida del RR y RO durante los experimentos en continuo en la planta de CLC de 500 W_t . TO $\text{Cu-}\gamma\text{Al}$. $T_{\text{RR}} = 800^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{RO}} = 900^{\circ}\text{C}$.

Al disminuir la relación molar MeO/combustible ($\phi = 1.3$) apareció CH_4 sin convertir en los gases de salida del RR (test 7), aunque no se detectaron CO o H_2 en ningún momento.

Cuando se introdujo H₂S (tests 8 y 9) a $\phi = 1.3$ se observó que la concentración de metano sin convertir aumentaba y por tanto la concentración de CO₂ disminuía. La concentración de SO₂ a la salida del RR fue en este caso casi la mitad de la esperada si todo el H₂S saliera como SO₂ en RR. Estos resultados fueron atribuidos a la formación de sulfuro de cobre, Cu₂S, en el RR, el cual produce la desactivación del TO. Además, un balance de masa realizado al azufre introducido en el sistema reveló que el Cu₂S transferido al RO no fue totalmente liberado como SO₂ debido al bajo tiempo de residencia de los sólidos en este reactor o a la baja velocidad de la reacción 2.43. Por lo tanto el Cu₂S fue recirculado al RR produciéndose por tanto una acumulación en el TO.

Para analizar la posible regeneración del TO, se suspendió la alimentación de H₂S (test 10). Alrededor de 280 ppm de SO₂ se detectaron en la salida del RR durante 2 h, revelando que efectivamente el TO se estaba regenerando a una velocidad baja. Cuando se retornó a condiciones de combustión completa, $\phi > 1.5$ (test 11) se observó un rápido aumento de la concentración de SO₂ en el RR (>3000 ppm) y unas concentraciones de CO₂ y H₂O correspondientes a las esperadas para combustión completa. Esto se atribuyó a la total eliminación del Cu₂S del TO y por tanto a la regeneración completa del TO. Para identificar las posibles reacciones en las que participa el Cu₂S en el RR en la regeneración del TO se realizó un análisis termodinámico con el software HSC Chemistry 6.1. Se encontró que la oxidación del Cu₂S por los productos de la combustión (CO₂ y H₂O) para formar SO₂ no es posible termodinámicamente. Además, la posible liberación de oxígeno en estado gaseoso debida a la descomposición del CuO a Cu₂O sólo es posible a temperaturas superiores a 900 °C. Por lo tanto, a pesar de que una reacción sólido-sólido no suele ser rápida a las temperaturas de trabajo en el RR (800 °C), se concluyó que la reacción entre el Cu₂S con el CuO con generación de SO₂ era la causante de la regeneración del TO (Ecuación 2.44)



La completa regeneración del TO fue validada mediante la medida de la reactividad en TGA. Se observó que el TO-CuO sometido a la experimentación con acumulación de Cu₂S y posteriormente regenerado tenía la misma reactividad que el TO-CuO fresco.

La Figura 2.16 presenta el efecto de la presencia de H₂S en la eficacia de combustión de metano durante los experimentos en continuo en la planta CLC de 500 W_t. En la figura se

puede observar que el efecto de la presencia de H₂S en la combustión de metano dependía de las condiciones de operación. Se encontró que la relación molar MeO/combustible es el principal parámetro que afecta el proceso CLC también en presencia de azufre. La eficacia de combustión no se vio afectada por la presencia de H₂S inclusive trabajando a altos contenidos de H₂S (1300 ppm) cuando se opera a $\phi \geq 1.5$. La reactividad del TO-Cu no cambia debido a que no se forman sulfuros de cobre (Cu₂S).

Por el contrario, a valores de ϕ menores, por ejemplo a $\phi = 1.3$, se observa una fuerte influencia del azufre aumentando el mismo con la concentración de H₂S utilizada. Debido a que la formación de Cu₂S, se favorece en presencia de CH₄ y bajas concentraciones de CO₂ y H₂O en el lecho fluidizado, causando la desactivación del TO. No obstante, al retornar a condiciones de combustión completa ($\phi \geq 1.5$) se regenera el TO y se consigue nuevamente la combustión completa del metano, como se indicó anteriormente.

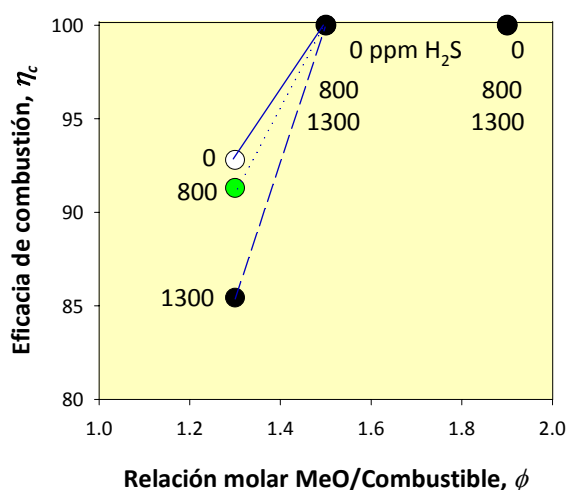


Figura 2.16. Efecto de la presencia de H₂S en la eficacia de combustión de metano a diferentes ϕ y concentraciones de H₂S. TO Cu- γ Al. T_{RR}= 800°C, T_{RO}=900°C.

El azufre alimentado con el combustible en el RR se distribuye entre especies gaseosas en las corrientes de salida de los reactores y entre especies sólidas formadas en el TO. La distribución de azufre entre las anteriores opciones dependió de las condiciones de operación existentes en el sistema. La Tabla 2.7 presenta un balance de masa realizado en el sistema CLC para diferentes tests, cada uno correspondiente a 2 h de operación en continuo. Durante los test realizados a $\phi \geq 1.5$, la mayoría del azufre fue liberado en el RR como SO₂ y sólo una pequeña cantidad fue liberada en el RO. El resto de azufre hasta completar el balance pueden

ser pequeñas cantidades de SO_3 en equilibrio con los gases de salida del RO (el cual no fue medido) y/o al error experimental, ya que en el sólido no se detectó azufre. La situación varió cuando se trabajó a $\phi = 1.3$. En este caso, cerca de la mitad del azufre fue liberado como SO_2 en el RR, una pequeña cantidad en el RO y el resto se detectó en el sólido. El cierre del balance en estos tests es menor que los anteriores. Se debe tener en cuenta que en estos tests no se alcanzaron las condiciones de estado estacionario con respecto a la formación de Cu_2S .

Tabla 2.7. Balance de masa de azufre después de 2 h de operación en continuo para cada tests.

	Test 2	Test 3	Test 5	Test 6	Test 8	Test 9
ϕ	1.9	1.9	1.5	1.5	1.3	1.3
H_2S alimentado (vppm)	800	1300	800	1300	800	1300
Distribución del azufre (%)						
Entrada	100	100	100	100	100	100
Sale en el gas del RR ^a	97.5	93.6	97.7	96.1	44.9	57.5
Sale en el gas de RO ^a	2.1	1.4	1.7	1.0	9.9	4.9
S en sólido - TO^b	0	0	0	0	35.9	29.6
Cierre de balance	99.6	95.0	99.4	97.1	90.7	92.0

^a Azufre como SO_2

^b Azufre detectado por análisis elemental

Considerando el inventario total de sólidos en el sistema, el contenido de CuO en las partículas y la cantidad de H_2S introducido en el gas de alimentación, se necesitarían entre 115 y 70 horas para alcanzar el estado estacionario con contenidos en el gas de alimentación de 800 y 1300 ppm de H_2S respectivamente. Esto significa que la cantidad de Cu_2S formado fue incrementándose durante la operación bajo estas condiciones. Además, como ya se dijo anteriormente, el CuSO_4 no es estable en las condiciones de temperatura y concentraciones de oxígeno presentes en el RO. Por lo tanto, el SO_2 liberado en este reactor en los tests de $\phi < 1.5$ provenía de la oxidación del Cu_2S procedente del RR (Ecuación 2.43). Sin embargo, las pequeñas cantidades de SO_2 medidas a la salida del RO y la detección de Cu_2S en las muestras sólidas extraídas del RO, indican que la velocidad de esta reacción es baja en las condiciones experimentales del sistema CLC utilizado.

Finalmente, se realizó una caracterización de diferentes muestras extraídas de los reactores para determinar el efecto del H₂S en el comportamiento del TO. La Tabla 2.8 muestra la composición del TO detectada por XRD para varias condiciones de operación y muestras extraídas del RR y del RO. En comparación con el TO-CuO fresco, algunos resultados fueron los esperados de acuerdo a trabajos previos (de Diego et al. ^[49]): γ -Al₂O₃ evolucionó progresivamente a α -Al₂O₃ como una fase más estable a altas temperaturas y se formó CuAlO₂ además del aluminato de cobre más típico, CuAl₂O₄. Los resultados más interesantes fueron con respecto a los compuestos de azufre. Ningún compuesto de azufre se detectó en el test 6 cuando se trabajó a valores altos de ϕ , incluso cuando se alimentó una gran concentración de H₂S junto con el gas de combustible. Sin embargo, a valores bajos de ϕ (test 9) se detectó Cu₂S en las muestras de ambos reactores. La composición de las muestras del test 11 corroboró la regeneración del TO cuando se detuvo la adición de H₂S y se trabajó a valores altos de ϕ .

Tabla 2.8. Análisis XRD de muestras sólidas extraídas

Muestra	Fases cristalinas (XRD)
Fresca	CuO, CuAl ₂ O ₄ , γ -Al ₂ O ₃
Test 6 ($\phi = 1.5$)	
RR	Cu, CuAl ₂ O ₄ , CuAlO ₂ , γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃
RO	CuO, CuAl ₂ O ₄ , CuAlO ₂ , γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃
Test 9 ($\phi = 1.3$)	
RR	Cu, Cu ₂ S, CuAl ₂ O ₄ , CuAlO ₂ , γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃
RO	CuO, Cu ₂ S, CuAl ₂ O ₄ , CuAlO ₂ , γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃
Test 11 ($\phi = 1.9$)	
RR	Cu, CuAl ₂ O ₄ , CuAlO ₂ , γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃
RO	CuO, CuAl ₂ O ₄ , CuAlO ₂ , γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃

La Figura 2.17 presenta las microfotografías SEM y los perfiles EDX de Cu, Al y S para muestras a diferentes condiciones de operación. Como se puede observar, las muestras usadas exhiben un aspecto muy similar, donde Cu y Al están uniformemente distribuidos en la partícula. Las pequeñas cantidades de Cu₂S se formaron tanto en el exterior como en el interior de las partículas del TO para la muestra del test 9. Así mismo, la muestra del test 11 reveló la completa regeneración del TO.

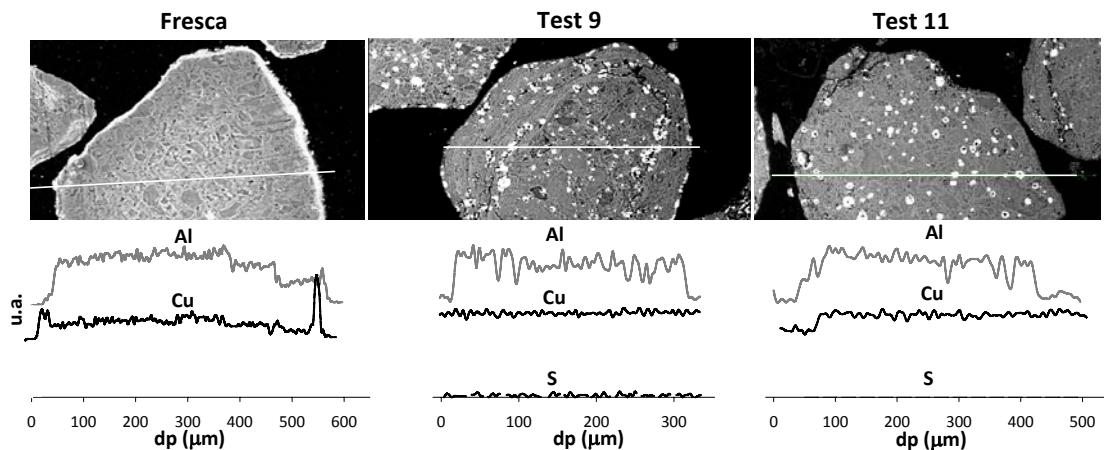


Figura 2.17. Microfotografías SEM y perfiles EDX de Cu, Al y S de partículas frescas y usadas del TO a diferentes condiciones de operación.

2.3.2.2 Efecto de la presencia de hidrocarburos ligeros

La posible presencia de hidrocarburos ligeros (HL) en el gas combustible, al igual que la presencia de azufre, puede afectar a la reactividad del TO y además, al transporte y almacenamiento del CO_2 . Para analizar su efecto en el comportamiento del TO-CuO se investigó la combustión de metano con cantidades variables de etano y propano mediante pruebas en TGA, en lecho fluidizado discontinuo y en la planta piloto CLC de 500 W_t en continuo.

Al igual que con la presencia de azufre, el número de posibles reacciones en la combustión de CH_4 con presencia de HL aumentan en comparación con la de CH_4 puro. La Tabla 2.9 presenta las principales reacciones de HL en presencia de un TO-CuO. Los HL tienen mayor tendencia a la formación de carbono que el metano puro ^[132], lo cual puede producir la desactivación del TO y/o causar problemas de aglomeración en el sistema. En este trabajo, se realizaron cálculos termodinámicos mediante el software HSC Chemistry 6.1 (2008) para evaluar la posible formación de carbono en el uso de HL como combustible en un proceso CLC que emplea un TO-CuO. Con relación a la eficacia de combustión, se encontró que termodinámicamente los HL pueden convertirse completamente a CO_2 y H_2O . Por lo tanto, termodinámicamente se puede alcanzar el 100 % de conversión del gas en el RR, independientemente de la temperatura de operación.

Tabla 2.9. Reacciones para hidrocarburos ligeros con TO-Cu.

Reacciones principales		
combustión	$C_nH_{2n+2} + (3n+1)CuO \rightarrow (3n+1)Cu + nCO_2 + (n+1)H_2O$	2.45
oxidación parcial	$C_nH_{2n+2} + nCuO \rightarrow nCu + nCO + (n+1)H_2$	2.46
Reacciones de los principales componentes gaseosos		
reformado con vapor	$C_nH_{2n+2} + nH_2O \rightarrow nCO + (2n+1)H_2$	2.47
reformado seco	$C_nH_{2n+2} + nCO_2 \rightarrow 2nCO + (n+1)H_2$	2.48
water-gas shift	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	2.49
metanación	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	2.50
deshidrogenación	$C_nH_{2n+2} \leftrightarrow C_nH_{2n} + H_2$	2.51
craqueo	$C_nH_{2n+2} \leftrightarrow C_{n-1}H_{2(n-1)} + CH_4$	2.52
formación de coque	$C_nH_{2n+2} \leftrightarrow nC + (n+1)H_2$	2.53
gasificación	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	2.54
Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	2.55
Reacciones de los productos gaseosos con CuO		
	$C_nH_{2n} + 3nCuO \rightarrow 3nCu + nCO_2 + nH_2O$	2.56
	$CO + CuO \leftrightarrow Cu + CO_2$	2.57
	$H_2 + CuO \leftrightarrow Cu + H_2O$	2.58
	$C + CuO \leftrightarrow CO + Cu$	2.59
Reacción de descomposición del CuO		
	$2CuO \rightarrow Cu_2O + \frac{1}{2}O_2$	2.60

n: número de átomos de carbono del hidrocarburo

La formación de carbono en el RR depende de la temperatura, la presión y la cantidad de oxígeno adicionado al RR con el óxido metálico ^[37]. Este proceso fue analizado en un trabajo previo ^[133]. La Figura 2.18 presenta la relación de oxígeno (O adicionado con el TO/O estequiométrico para combustión completa) necesaria termodinámicamente para evitar la formación de carbono en función de la temperatura para diferentes hidrocarburos (C₁ – C₅). Se encontró que al aumentar la temperatura, la relación de oxígeno necesaria para evitar la formación de carbono disminuye para todos los hidrocarburos. Para los hidrocarburos C₂ – C₅ las diferencias son despreciables. A temperaturas mayores de 800 °C, la relación de oxígeno necesaria permanece casi constante en un valor de ~ 0.3. Sin embargo, para el CH₄ la relación de oxígeno necesaria es siempre menor que la correspondiente a otros hidrocarburos con un valor final de ~ 0.25 a T > 800 °C.

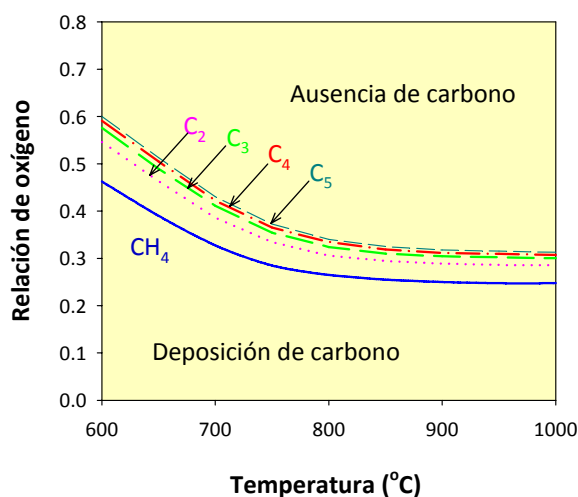


Figura 2.18. Límite termodinámico para la formación de carbono en función de la relación de oxígeno que reacciona y la temperatura.

Reactividad por Termogravimetría

La reactividad del TO-CuO con los HL fue analizada mediante TGA para diferentes concentraciones de gas y temperaturas. La Figura 2.19 muestra un ejemplo de la variación de peso del TO cuando reacciona con diferentes concentraciones de C₃H₈ a 800 °C. Como puede verse el TO exhibió una alta reactividad con C₃H₈, similar a la obtenida con CH₄. Sin embargo, después de un corto periodo de tiempo, el peso aumentó debido a la formación de carbono, corroborando que la reacción del TO con HL tiene mayor tendencia a la formación de carbono que cuando reacciona con CH₄.

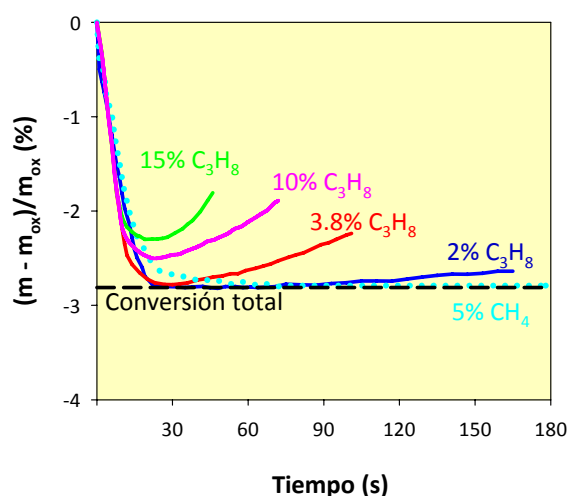


Figura 2.19. Curvas de variación de peso en TGA del TO Cu-γAl a diferentes concentraciones de C₃H₈ y 800 °C. La curva punteada de 5% de CH₄ se incluye para comparación.

Para determinar el efecto de la temperatura en la reactividad del TO-CuO, se realizaron experimentos con bajas concentraciones de HL. La Figura 2.20 presenta las curvas de conversión vs. tiempo para la reducción y la oxidación del TO-CuO con 2% de HL a diferentes temperaturas. A las temperaturas más altas (800 y 880 °C), la velocidad de reacción era muy rápida y se alcanzaban conversiones completas en 20 s. La velocidad de oxidación fue muy rápida para las tres temperaturas y las muestras se oxidaron a su condición inicial en 12 s.

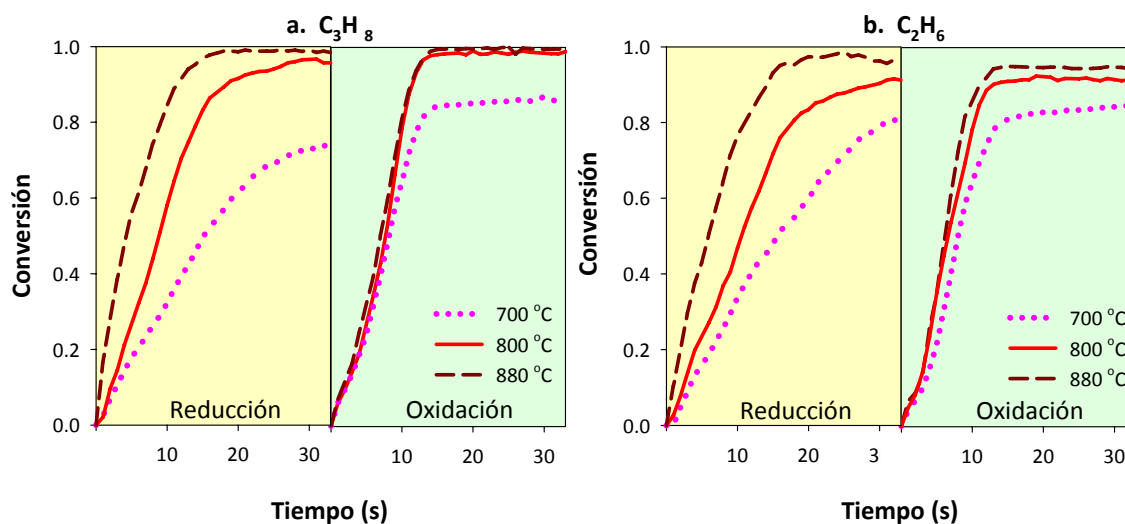
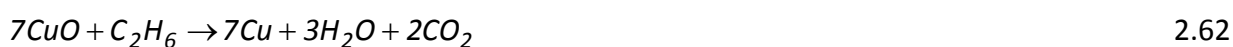


Figura 2.20. Curvas de conversión vs. tiempo para reacciones de reducción y oxidación del TO Cu- γ Al a diferentes temperaturas. Reducción: 2 % HL, 30% H₂O y 68 % N₂. Oxidación: 100 % aire

El efecto de la composición del gas en la reactividad del TO fue analizada utilizando diferentes concentraciones de hidrocarburos, pero manteniendo el mismo consumo de oxígeno en todos los casos. La Figura 2.21 muestra las curvas de conversión vs. tiempo para la reducción y la oxidación del Cu- γ Al empleando diferentes gases combustibles a 800°C. Se emplearon las siguientes concentraciones de gas para la reducción: 2% C₃H₈, 2.8% C₂H₆ y 5.0% CH₄ con 30% de H₂O y el resto N₂ y para la oxidación: 100 % aire. Hay que recordar que el etano y el propano necesitan más oxígeno para la combustión que el CH₄, como se muestra en las siguientes reacciones:



Los tres gases son muy reactivos, llegando a conversión completa del TO en menos de 1 minuto, tanto para las reacciones de reducción como de oxidación. Además, no se observaron diferencias importantes entre la reactividad de metano, etano o propano.

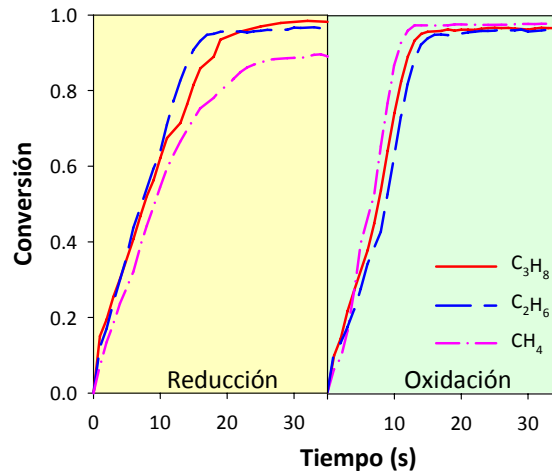


Figura 2.21. Curvas de conversión vs. tiempo para reacciones de reducción y oxidación del TO Cu- γ Al con HL y metano a 800°C.

Experimentos en lecho fluidizado discontinuo

Una vez analizada la reactividad del TO con estos gases, se realizaron experimentos en el lecho fluidizado discontinuo para conocer la distribución de productos gaseosos durante diferentes periodos de reducción y por lo tanto determinar las condiciones de operación (temperatura y tiempo de residencia) que permitan obtener alta eficacia de combustión sin la presencia de HL en los gases de salida del RR. A modo de ejemplo, la Figura 2.22 muestra la distribución de productos gaseosos obtenidos en la combustión de CH₄, C₂H₆ y C₃H₈ a 800 y 880 °C en la instalación experimental de lecho fluidizado discontinuo. En un primer momento se consigue combustión completa de los hidrocarburos, obteniéndose solamente CO₂ y H₂O como productos gaseosos. Cuando la mayoría del TO está reducido, aumenta la concentración de CH₄, CO e H₂ y por tanto las concentraciones de CO₂ y H₂O disminuyen. Sólo cuando se utilizó C₃H₈ a 800 °C, al final del periodo de reducción se detectaron hidrocarburos sin quemar. Un aumento de la temperatura produce una disminución en las concentraciones de CH₄ y de hidrocarburos inquemados. Este efecto se debe a que la reactividad del TO es mayor como consecuencia de la dependencia de la constante cinética con la temperatura. El eje derecho de la Figura 2.22 muestra la conversión del TO durante el periodo de reducción obtenida mediante la ecuación 2.17. A mayor temperatura, la conversión del sólido es mayor debido a

la mayor reactividad del TO. Durante el periodo de combustión completa la conversión del TO es < 0.8 . En una planta CLC, estos valores de conversión se consiguen fácilmente ya que solo se necesita una relación molar MeO/combustible mayor de 1.25. La distribución de los productos gaseosos obtenida con metano, etano, propano y las mezclas de metano con estos hidrocarburos siguen el mismo patrón, aunque cuantitativamente diferente.

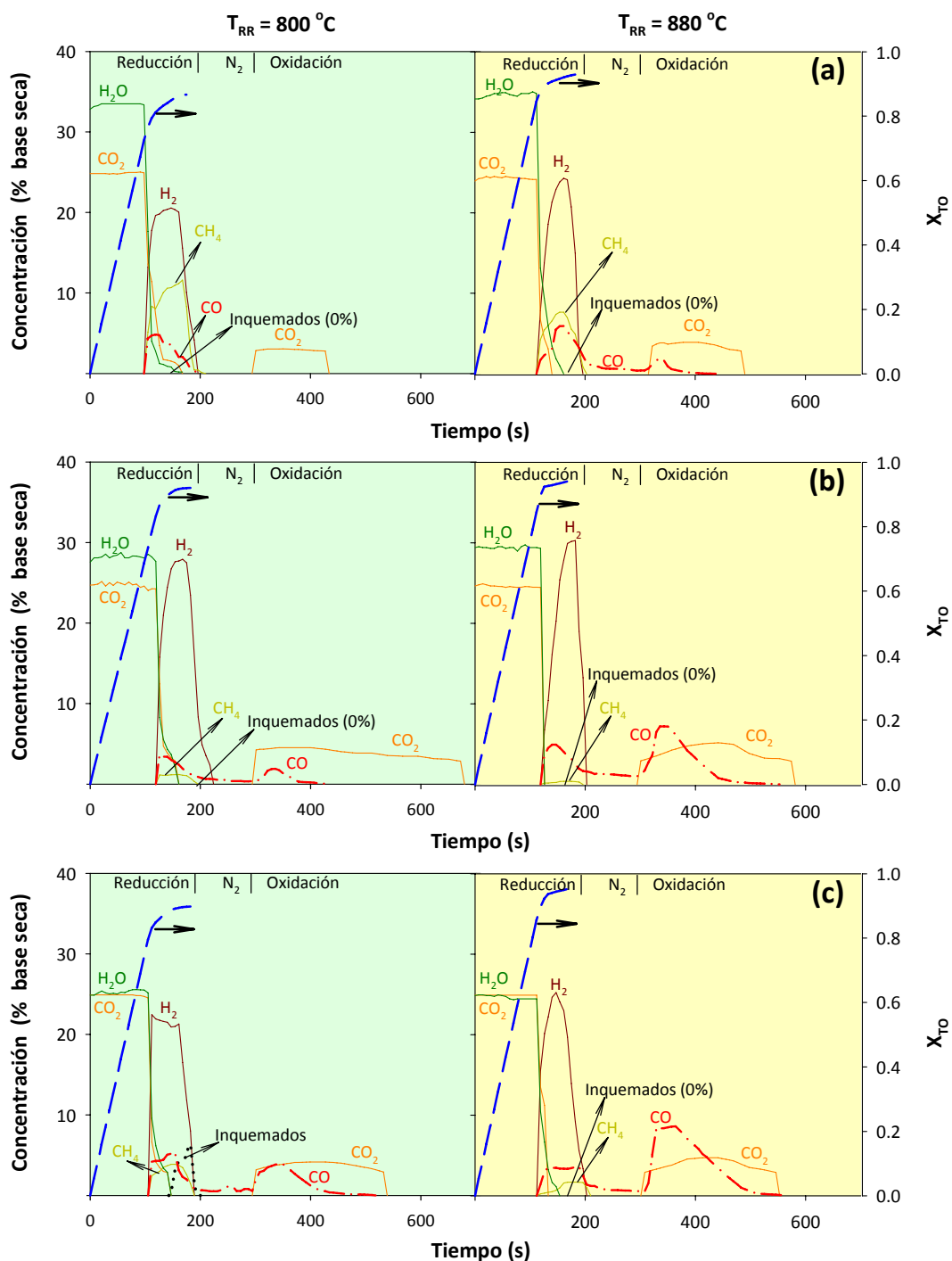


Figura 2.22. Distribución de productos gaseosos (base seca) durante la reducción y oxidación en lecho fluidizado discontinuo con (a) 25 % CH_4 . (b) 14.3 % C_2H_6 . (c) 10 % C_3H_8 a 800 y 880 °C. La concentración de H_2O se presenta como la medida por FTIR.

El análisis de la distribución de productos gaseosos en el lecho fluidizado discontinuo mostró que la concentración de hidrocarburos ligeros no quemados y la tendencia a la deposición de carbono, medida a través de la concentración de CO y CO₂ en el periodo de oxidación, era mayor cuando se empleaba C₃H₈ que cuando se utilizaba C₂H₆ como impureza en el metano. Es de destacar que durante los experimentos en lecho fluidizado discontinuo, incluso cuando la acumulación de carbono fue evidente, no se presentaron problemas de aglomeración o desactivación de las partículas del TO.

Experimentos en continuo en una planta piloto de CLC 500 W_t

El efecto de la presencia de hidrocarburos ligeros en la combustión de metano también se analizó mediante experimentos en la planta piloto CLC de 500 W_t en continuo (ver Tabla 2.4). Se emplearon composiciones similares a las que se utilizaron en el reactor de lecho fluidizado discontinuo (ver Tabla 2.3), pero alimentando en este caso un 15 % de H₂O con el gas combustible para evitar la formación de carbono en la placa distribuidora del RR. Se analizó la influencia de la temperatura, la velocidad de circulación de sólidos y la composición del gas combustible en la eficacia de combustión. Cada experimento se mantuvo al menos durante dos horas en estado estacionario. En la Figura 2.23 se presenta el efecto de la relación molar MeO/combustible en la eficacia de combustión de metano con la presencia de hidrocarburos ligeros a 800 y 880 °C. A cada temperatura, se puede observar que el comportamiento del Cu- γ Al en la combustión de metano no se vio afectado por la presencia de hidrocarburos ligeros (C₂H₆ y C₃H₈) como impurezas, indicando un efecto muy bajo de la composición del gas en la eficacia de combustión, lo que está de acuerdo con las reactividades similares encontradas en TGA para los tres gases. Un aumento en la temperatura del RR produce un importante aumento en la eficacia de combustión. Eficiencias de combustión completa se obtuvieron trabajando a $\phi > 1,2$ a 880 °C ó $\phi > 1,5$ a 800°C. Este efecto se debe a la mayor velocidad de reacción del TO, como se mostró en la reactividad por termogravimetría.

La pérdida de eficacia de combustión puede ser debida a las concentraciones de CO, H₂, HL y CH₄ en la corriente de salida de RR y a la concentración de CO₂ en el flujo de salida del RO (procedente del RR como C depositado en las partículas del TO). La Figura 2.24 muestra las composiciones del gas de salida del RR a diferentes composiciones del gas combustible y valores de ϕ . Para todas las composiciones de gas combustible se observó que cuando ϕ

disminuye, la cantidad de CO e H₂ aumenta. Este hecho se explica porque el oxígeno disponible para la combustión disminuye y por tanto se presentan reacciones de oxidación parcial del gas combustible (Ecuación 2.46). Teniendo en cuenta que las relaciones observadas de H₂/CO son superiores a 4.5, han de tener lugar en el mecanismo de combustión de los HL otras reacciones simultáneas como el reformado con vapor (Ecuación 2.47), la formación de coque (Ecuación 2.53) o la deshidrogenación (Ecuación 2.51) que producen mayores cantidades de H₂.

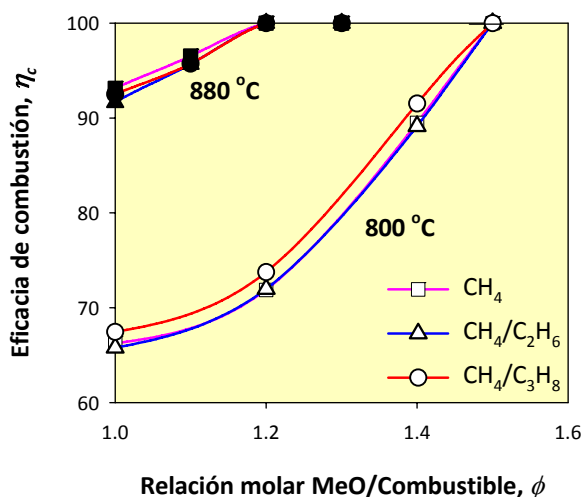


Figura 2.23. Efecto de la presencia de hidrocarburos ligeros en la eficacia de combustión de metano a diferentes ϕ . $T_{RR} = 800^\circ\text{C}$ (\square , Δ , \circ), $T_{RR} = 880^\circ\text{C}$ (\blacksquare , \blacktriangle , \bullet).

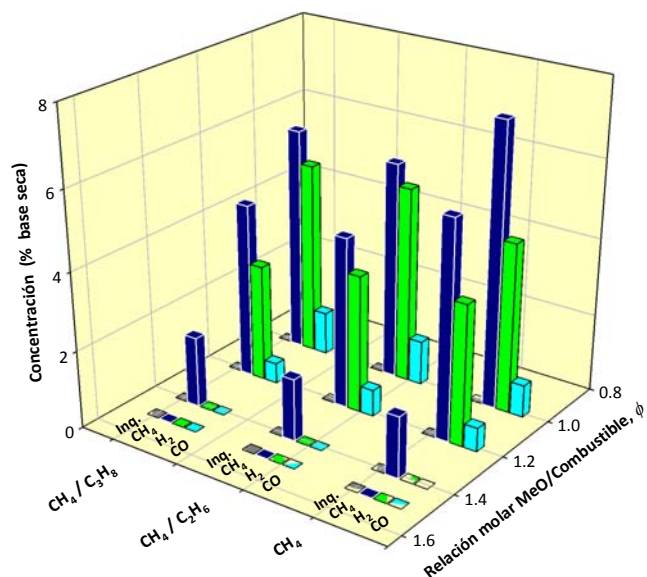


Figura 2.24. Efecto de la presencia de hidrocarburos ligeros en las concentraciones de CO, H₂, CH₄ e inquemados de HL a la salida del RR a diferentes ϕ . $T_{RR} = 800^\circ\text{C}$, $T_{RO} = 950^\circ\text{C}$.

Hay que recalcar que en ningún caso se detectaron hidrocarburos inquemados a la salida del RR. Sin embargo, la cantidad de CH₄ aumentó al disminuir ϕ . Este resultado puede ser debido

a la menor cantidad de oxígeno disponible para la combustión y al papel que juegan las reacciones de craqueo de los HL (Ecuación 2.52) en el mecanismo de combustión de etano y propano.

Las mezclas de $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ y $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ presentaron una composición del gas de salida muy parecida, indicando un comportamiento de estos HL en el proceso CLC muy similar. Se debe señalar que se midieron altas concentraciones de CO , H_2 y CH_4 cuando se operó a baja temperatura ($800\text{ }^\circ\text{C}$) y bajos valores de ϕ (<1.4). Al trabajar a alta temperatura ($880\text{ }^\circ\text{C}$) ó $\phi > 1.5$, los gases de salida estaban compuestos únicamente por $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, es decir, se conseguía la combustión completa de todos los gases combustibles.

También se analizó el proceso de deposición de carbono durante la operación en continuo en la planta piloto de CLC de 500 W_t . El carbono depositado en la partícula del TO en el RR puede ser transferido al RO donde se oxidará para producir CO y/o CO_2 . Nunca fueron detectadas concentraciones de CO en los gases de salida del RO; sin embargo, en algunos casos cuando se trabajó a $800\text{ }^\circ\text{C}$ en el RR se detectó la presencia de CO_2 en el RO, indicando la deposición de carbono en el RR. La Figura 2.25 muestra el efecto de la presencia de hidrocarburos ligeros en la formación de carbono a diferentes relaciones molares MeO/combustible. La formación de carbono se expresó como la relación de carbono generado (contenido en $\text{CO}_2 + \text{CO}$ a la salida del RO) sobre el carbono total que entra con el gas combustible. Se puede observar que la presencia de HL favoreció la formación de carbono en comparación con el CH_4 puro. Sin embargo este efecto se redujo al aumentar la temperatura o el de valor de ϕ . La formación de carbono es insignificante a $880\text{ }^\circ\text{C}$ para todas las mezclas de gas utilizado independientemente del valor de ϕ . Por tanto, para evitar la deposición de carbono en la planta de CLC de 500 W_t es necesario trabajar a valores de $\phi > 1.5$ cuando la temperatura del RR es de $800\text{ }^\circ\text{C}$ o a temperaturas $> 880\text{ }^\circ\text{C}$ en todo el rango de valores de ϕ .

Aunque no se detectaron problemas de aglomeración o la desactivación del TO cuando se trabajó con deposición de carbono, la pérdida de eficacia en la captura de CO_2 debida a la formación de carbono es un tema importante que fuerza a evitar el funcionamiento de una planta CLC en estas condiciones.

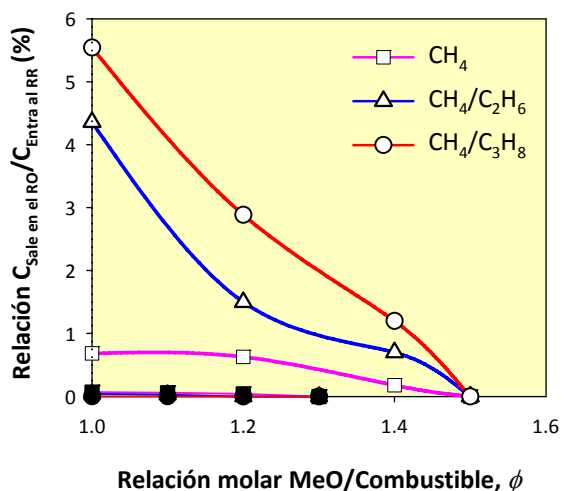


Figura 2.25. Efecto de la presencia de hidrocarburos ligeros en la formación de carbono a diferentes ϕ . $T_{RR} = 800^\circ C$ (□, Δ, ○), $T_{RR} = 880^\circ C$ (■, ▲, ●).

2.3.3 Efecto de la temperatura de operación en el TO Cu- γ Al

Como se mostró en la sección 1.3.3.2 en un proceso de generación de energía, al aumentar la temperatura del gas a la entrada de la turbina se aumenta la eficacia neta del proceso. Como se vio en la introducción, los TO-CuO se han empleado para su operación en continuo a temperaturas $< 800^\circ C$, por ello en el Artículo IV se analizó el comportamiento del TO Cu- γ Al cuando se somete temperaturas mayores de $800^\circ C$. Los experimentos de larga duración se realizaron en continuo en la planta de CLC de $500 W_t$ usando metano como gas combustible y temperaturas en el RR de $800^\circ C$ y $900^\circ C$ y en el RO de $900^\circ C$ y $950^\circ C$ como se mostró en la Tabla 2.4.

Se investigó la influencia de la temperatura de los reactores en la distribución de productos gaseosos, la eficacia de combustión, la atrición y la aglomeración del material durante el proceso. Además, el comportamiento del TO durante el proceso se evaluó teniendo en cuenta aspectos importantes como los cambios de las partículas con respecto a la reactividad y la composición fisicoquímica.

Eficacia de combustión

La Figura 2.26 presenta el efecto de las temperaturas en el RR y en el RO en la eficacia de combustión del CH₄. Se puede observar que en todos los casos un aumento en ϕ produjo un aumento en la eficacia de combustión. Se consiguió combustión completa a valores de $\phi > 1.4$

con una $T_{RR} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ó > 1.2 con una $T_{RR} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Cuando el valor de ϕ disminuyó, la eficacia de combustión también lo hizo, aunque este efecto fue más notorio a la T_{RR} menor ($800 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Un incremento en la T_{RR} produjo un importante aumento en la eficacia de combustión. Este efecto fue debido a la mayor reactividad del TO como consecuencia de la dependencia de la constante cinética con la temperatura. Un incremento en la T_{RO} produjo un efecto despreciable en la eficacia de combustión ya que el TO alcanza la oxidación completa en el RO incluso a $T_{RO} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ debido a su alta reactividad en la reacción de oxidación y alto tiempo de residencia en el reactor.

La pérdida de eficacia de combustión se debió a las concentraciones de CH_4 , CO e H_2 en los gases de salida del RR. Sin embargo, cuando se trabajó a $T_{RR} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ estas concentraciones fueron insignificantes, independientemente de la temperatura del RO.

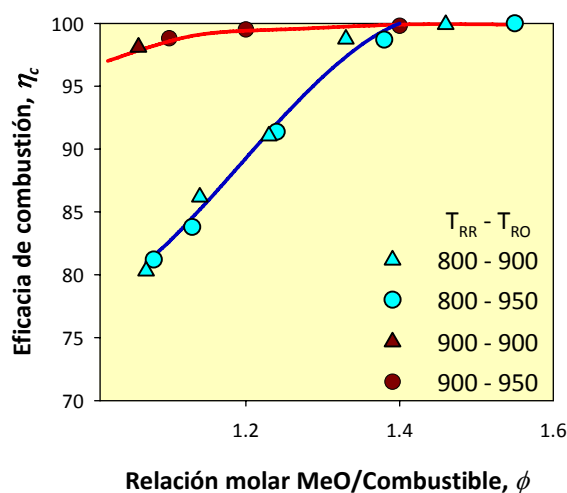


Figura 2.26. Efecto de las temperaturas del RR y RO en la eficacia de combustión de metano a diferentes ϕ . TO Cu- γ Al.

Aglomeración

La caída de presión en la unidad CLC indica si se presentan problemas de aglomeración. Sin embargo, a pesar de las temperaturas de operación empleadas en los experimentos, nunca se detectó aglomeración o defluidización en los reactores. Además, las micrografías SEM de las muestras extraídas al final de los experimentos en ambos reactores confirmaron que las partículas mantuvieron su forma original, permaneciendo separadas sin la formación de puentes entre ellas, incluso en el experimento llevado a cabo a las temperaturas más altas ($T_{RR} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{RO} = 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Atrición

Si bien en términos de eficacia de combustión el Cu- γ Al presentó un buen comportamiento, en términos de la velocidad de atrición los resultados dependieron de las temperaturas utilizadas. La Figura 2.27 presenta la evolución de la velocidad de atrición con el tiempo para las cuatro series de temperaturas empleadas.

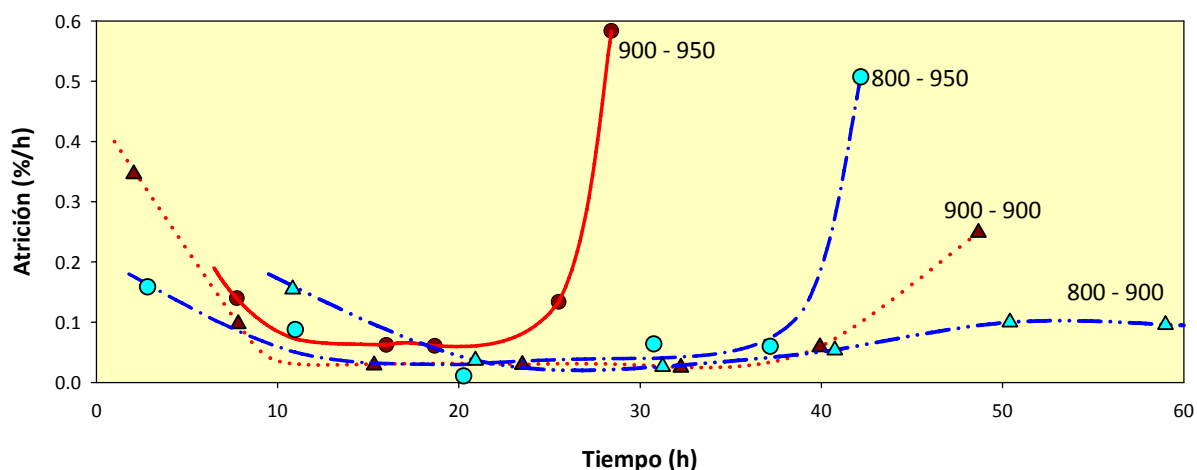


Figura 2.27. Efecto de las temperaturas de operación ($T_{RR}-T_{RO}$) sobre la velocidad de atrición en experimentos de larga duración a alta temperatura con Cu- γ Al

Como puede verse, durante las primeras horas de operación se midió una alta velocidad de atrición, debido a la elutriación de las partículas finas formadas durante el proceso de preparación del TO y pegadas al TO. Después de 20 h de operación, el valor de atrición descendió a valores bajos ($< 0.1\%/h$) para los experimentos de 800-900°C, 900-900°C y 800-950°C. Sin embargo, para el experimento de 900-950°C y después de algunas horas más de operación en los de 800-950°C y 900-900°C, se detectó un aumento muy brusco en la generación de finos, que obligó a detener la operación por problemas en la fluidización ya que los finos generados taponaban el filtro ubicado en la línea de salida de gases. Solamente trabajando a 800-900°C el sistema se comportó satisfactoriamente durante más de 60 h, con un valor moderado de atrición (0.09 %), correspondiente a un tiempo de vida medio de 1100 h. Sin embargo, este valor es casi la mitad del obtenido al trabajar a 800 °C en los dos reactores ^[49]. Por tanto, el aumento de 100 grados de la temperatura de operación del RO producirá un aumento importante de los costes referidos al TO. Además, se encontró que tanto la T_{RO} como la T_{RR} tenían un efecto sobre la velocidad de atrición del TO. Un aumento de la T_{RR} de 800 °C a 900 °C, manteniendo la $T_{RO} = 900$ °C forzó a parar la operación a las 48 h.

Además, un aumento de la T_{RO} de 900 °C a 950 °C, manteniendo $T_{RR} = 800$ °C forzó a detener la operación a las 42 h.

Reactividad

Dado que al operar a alta temperatura, el TO sufre importantes cambios químicos y estructurales en cada ciclo redox, podrían ocurrir cambios sustanciales en la reactividad del TO con el número de ciclos. En este trabajo, el contenido de CuO de las partículas recuperadas en los filtros y en las muestras tomadas a la salida del “riser” durante la operación se determinó por TGA utilizando H_2 como gas reductor. El contenido de CuO en las partículas recuperadas en los filtros fue significativamente más alto que el del TO fresco. A lo largo del tiempo de funcionamiento este contenido fue disminuyendo. Por otro lado, el contenido de CuO de las muestras del lecho tomadas a la salida del “riser” también iba disminuyendo a medida que aumentaba el tiempo de operación para todas las temperaturas utilizadas (ver Tabla 2.10). La Figura 2.28 muestra la capacidad de transporte de oxígeno ($R_{o,TO}$) en función del tiempo, durante el experimento de reactividad en TGA con CH_4 a 800 °C, para el TO fresco y para muestras tomadas al final de los diferentes experimentos, lo que corresponde también a tiempos de operación diferentes (señalados en la figura). Como se puede observar, a mayor tiempo de funcionamiento en la planta CLC, se obtuvo, en líneas generales, una menor capacidad de transporte de oxígeno, independientemente de las temperaturas de operación. Esta disminución se debió a la disminución del contenido de CuO en las partículas del TO, como se ha señalado anteriormente. Estos resultados coinciden con los encontrados por Adánez et al. ^[48], que atribuyó la pérdida de cobre a la erosión de los granos de CuO en la superficie externa de las partículas del TO fresco.

A pesar de la disminución de la capacidad de transporte de oxígeno, las partículas extraídas al final de cada experimento mostraron altas reactividades tanto en la reducción como en la oxidación. Aunque se observaron algunas diferencias de menor importancia en las reactividades de reducción en las muestras con mayor tiempo de operación (800-900°C y 900-900°C), en todos los casos, las partículas usadas alcanzaban conversión completa en menos de 60 s, y mostraban reactividades de oxidación muy altas y similares, lo que indicó que las partículas mantuvieron su alta reactividad después de la operación a altas temperaturas en la planta piloto de CLC.

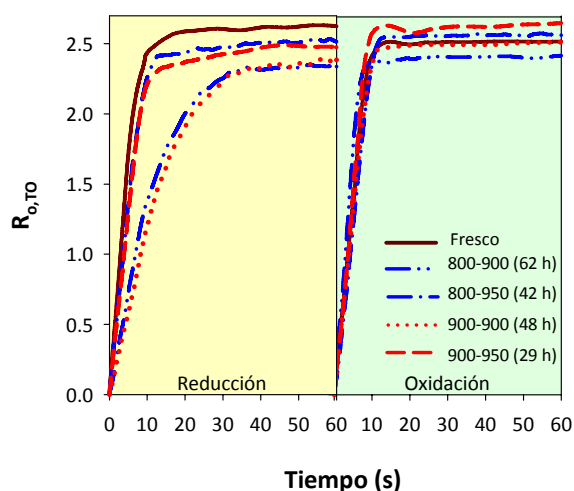


Figura 2.28. Efecto de las temperaturas de operación ($T_{RR}-T_{RO}$) sobre la capacidad de transporte de oxígeno en la reducción y oxidación del Cu- γ Al. Reducción: 15 % CH₄, 20 % H₂O y 65 % N₂. Oxidación: 100 % aire. T = 800 °C.

Caracterización del transportador de oxígeno

Para analizar el efecto de las temperaturas del RR y del RO sobre el comportamiento de las partículas, se realizó una comparación de las propiedades físicas y químicas de las partículas de TO fresco y de las procedentes del RO y los finos recuperados en los filtros a la salida de cada uno de los reactores. La Tabla 2.10 muestra las principales propiedades del TO fresco y de las muestras extraídas al final de los ensayos de larga duración en la planta CLC de 500 W_t operando en continuo.

Los cambios en la porosidad de las muestras extraídas al final de los experimentos se relacionaron con los cambios en la distribución de tamaño de poros, encontrándose que en las primeras horas de operación el tamaño medio de poros se desplazaba hacia poros de mayor tamaño, independientemente de las temperaturas utilizadas. Al final de los experimentos, la distribución del tamaño de poros de las diferentes muestras fue muy similar, indicando la presencia de macroporos dentro de las partículas, lo cual fue más significativo cuando se aumentaba la T_{RO} . Estos resultados indicaron que tanto el tiempo como la temperatura de operación afectan a la distribución del tamaño de poros.

La superficie específica, BET, disminuyó de 91,3 m²/g en las partículas del TO fresco a menos de 10 m²/g para todas las partículas usadas. Esta disminución indica que la sinterización térmica es importante, debido a las altas temperaturas de operación de los RR y RO. La

densidad aparente presentó un pequeño aumento, excepto para el experimento a la temperatura más alta (900-950°C), donde la densidad disminuyó.

Tabla 2.10. Propiedades de los TOs fresco y extraídos después de operar a diferentes temperaturas ($T_{RR}-T_{RO}$).

	Fresco	Extraído al final del experimento			
		$T_{RR}-T_{RO}$	$T_{RR}-T_{RO}$	$T_{RR}-T_{RO}$	$T_{RR}-T_{RO}$
Temperaturas de operación (°C)		900-950	800-950	900-900	800-900
Tiempo de combustión (h)		29	42	48	63
Contenido de CuO (%)	14.2	13	12.8	12.7	11.8
Capacidad de transporte de O ₂ (%)	2.86	2.62	2.57	2.55	2.37
Tamaño medio de partícula (µm)	401	379	370	371	373
Porosidad (%)	50	58	50.5	54.8	45.4
Área BET (m ² /g)	91.3	6.8	5.3	3.9	9.2
Densidad de partícula (g/cm ³)	1.7	1.5	1.8	1.8	2.1
Resistencia a la rotura (N)	2.9	0.6	1.8	1.3	2.1
Compuestos cristalinos, partículas del RO	CuO CuAl ₂ O ₄ γAl ₂ O ₃	CuO CuAl ₂ O ₄ αAl ₂ O ₃	CuO CuAl ₂ O ₄ CuAlO ₂ αAl ₂ O ₃	CuO CuAl ₂ O ₄ CuAlO ₂ αAl ₂ O ₃	CuO CuAl ₂ O ₄ αAl ₂ O ₃
Compuestos cristalinos, finos del RR		Cu CuO Cu ₂ O CuAl ₂ O ₄ αAl ₂ O ₃	Cu CuO CuAl ₂ O ₄ CuAlO ₂ αAl ₂ O ₃	Cu CuAlO ₂ αAl ₂ O ₃	Cu CuO Cu ₂ O CuAl ₂ O ₄ αAl ₂ O ₃
Compuestos cristalinos, finos del RO		CuO CuAl ₂ O ₄ CuAlO ₂ αAl ₂ O ₃	CuO CuAl ₂ O ₄ CuAlO ₂ αAl ₂ O ₃	CuO CuAlO ₂ αAl ₂ O ₃	CuO CuAl ₂ O ₄ CuAlO ₂ αAl ₂ O ₃

El efecto de la temperatura de operación sobre la resistencia a la rotura de las partículas se observa en la tabla 2.10. Esta propiedad disminuyó de forma importante cuando se trabajó a 900-950°C. Además, ambas temperaturas de operación afectan al valor final de la resistencia. Aunque la relación entre la resistencia a la rotura y la vida media de la partícula no está establecida, valores por debajo de 1N se consideran demasiado bajos para la operación a largo plazo ^[134]. En este trabajo se encontró que a pesar de que la resistencia a la rotura de las partículas al final del experimento a 800-950 °C fue de 1,8 N, la velocidad de atrición, por el

contrario, fue muy alta y obligó a detener la operación después de 42 h. Por lo tanto, los valores iniciales y finales de la resistencia a la rotura de las partículas del TO no son una característica adecuada para evaluar la vida útil de las partículas en el proceso. Como se constató en este trabajo, las condiciones de operación afectan en gran medida al comportamiento de la fluidización del TO.

Los compuestos cristalinos presentes en las partículas de TO fresco fueron CuO, CuAl₂O₄ y γ -Al₂O₃. El análisis por XRD realizado a las muestras extraídas, puso de manifiesto la transformación de γ -Al₂O₃ a α -Al₂O₃ como una fase más estable a altas temperaturas, lo que explicó la evolución observada de las propiedades texturales de las partículas usadas. La interacción del cobre con el soporte se observó a través de la formación de aluminatos de cobre (CuAlO₂ y CuAl₂O₄) que están presentes tanto en las partículas extraídas de los reactores como en los finos recuperados de los filtros. CuO, Cu₂O y Cu, se detectaron en los finos extraídos de RR. Sólo compuestos oxidados de cobre (CuO y aluminatos de cobre) se encontraron en las muestras de TO del reactor y los finos procedentes del RO, corroborando que el TO siempre alcanzó un estado de oxidación completo a la salida del RO. Los compuestos de las muestras extraídas después de los experimentos fueron muy similares a los compuestos del TO fresco, independientemente de las temperaturas de operación empleadas. Este hecho puso de manifiesto que el material atricionado se compone tanto de óxido de cobre como de soporte (Al₂O₃).

Sin embargo, se detectó un nuevo compuesto (CuAlO₂) respecto a los del TO fresco en las muestras usadas, tanto en las oxidadas como en las reducidas. Este aluminato es inestable en aire a temperaturas < 1000 °C ó en presencia de un exceso de Al₂O₃ a < 1170 °C ^[135] y puede descomponerse por reacción química de acuerdo a las Ecuaciones 2.64 y 2.65 ^[136].



La formación y disociación de este compuesto metaestable en las partículas del TO sometido a altas temperaturas podría aumentar la erosión y la atrición de las partículas. Además, este aluminato de cobre (CuAlO₂) no fue detectado en las partículas de este TO usadas durante 100 h de operación en una planta piloto de 10 kW_t operada a menores temperaturas (800-800°C) ^[49].

Varias muestras extraídas del RO a diferentes tiempos de operación fueron analizadas por SEM para determinar los cambios producidos en la estructura de los materiales durante la operación. Además, algunas partículas fueron embebidas en resina, cortadas, pulidas y analizadas por EDX. La Figura 2.29 muestra imágenes de un corte transversal de las partículas frescas y usadas a diferentes tiempos de operación para cada uno de los experimentos realizados.

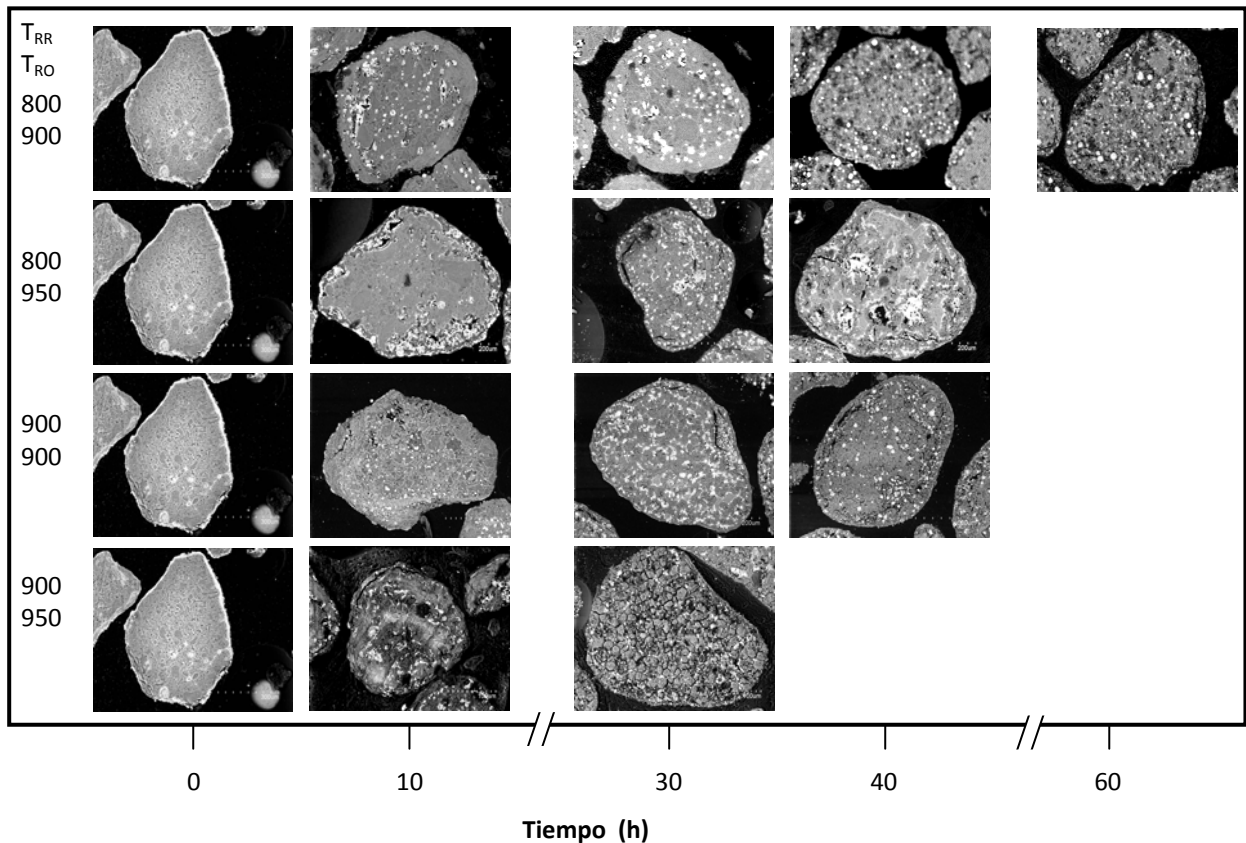


Figura 2.29. Imágenes de un corte transversal de partículas de Cu- γ Al frescas y usadas a diferentes temperaturas y tiempos de operación.

Las partículas frescas exhiben una capa externa de CuO que desapareció por atrición durante las primeras horas de funcionamiento, lo cual fue corroborado por análisis EDX. Este hecho confirma la pérdida de CuO observado en las partículas durante la operación. Por ejemplo, para el experimento a 800-900°C, el contenido de CuO de las partículas frescas se redujo de 14.2 % a 11,8 % después de 63 h de funcionamiento.

Las muestras usadas presentan cambios importantes tanto en la integridad como en la dispersión de CuO, en función de las temperaturas utilizadas. A las temperaturas más bajas, 800-900°C, granos pequeños de CuO se dispersan a lo largo de toda la partícula, lo cual fue

corroborado con un perfil EDX. Un aumento de la temperatura en el RO produce un aumento en el tamaño del grano de CuO por sinterización del cobre. A la temperatura más alta, 900-950°C, las partículas del TO comenzaron a romperse, formando finos.

Aunque el mecanismo exacto de la formación de estos defectos estructurales no se ha identificado, la sinterización del cobre y la formación del CuAlO₂ podrían ser los causantes de la rotura de las partículas. Por lo tanto, se podría suponer que minimizando la interacción entre el soporte y el CuO se podría aumentar la resistencia a la temperatura de los transportadores de oxígeno basados en cobre, aunque debería comprobarse experimentalmente.

2.3.4 Efecto del soporte en el comportamiento del TO-CuO en experimentos de alta temperatura.

Como se vio en el apartado anterior, el TO preparado sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (Cu- γAl) presentó un comportamiento aceptable tanto desde el punto de vista de la eficacia de combustión como de sus propiedades físicas durante más de 60 h trabajando a $T_{\text{RR}} = 800$ °C y $T_{\text{RO}} = 900$ °C. La velocidad de atrición medida se correspondió con un tiempo de vida media de las partículas de 1100 h. Para mejorar la resistencia del TO al trabajar a mayores temperaturas, se desarrollaron diferentes TO-CuO minimizando la interacción CuO/Al₂O₃ para evitar la formación del compuesto CuAlO₂, que como se vio en el apartado anterior, podría ser el causante de la generación de finos a altas temperaturas. Estos TOs se analizaron en la planta en continuo de CLC de 500 W_t cuando se operaba a $T_{\text{RR}} = 900$ °C y $T_{\text{RO}} = 950$ °C. Los resultados obtenidos se presentaron en el Artículo V.

Es bien conocido que el soporte utilizado en la preparación del TO tiene una gran influencia en el comportamiento del mismo. de Diego et al. ^[47] encontraron que un aumento en la temperatura de la calcinación del TO producía un descenso en la velocidad de atrición debido a la transformación de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ en la fase $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ más estable. Por lo tanto se decidió realizar un pretratamiento térmico y utilizar $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ como soporte para preparar el TO denominado Cu- αAl . Otra ruta utilizada para la minimización de la interacción CuO/Al₂O₃ fue el pretratamiento químico con óxidos de Mg o Ni. Por un lado, el MgAl₂O₄ está considerado como un buen candidato para aplicaciones de alta temperatura ^[137] ya que ofrece una

combinación conveniente de propiedades como alto punto de fusión y alta resistencia al ataque químico a temperaturas elevadas. Este material fue seleccionado como soporte para preparar el TO denominado Cu-MgAl. Por otro lado, Adánez et al. [121] analizaron el comportamiento de diferentes TOs de Cu-Ni encontrando que la presencia de un 4% de NiO en un transportador de oxígeno permite conseguir una velocidad de atrición baja al trabajar a alta temperatura (950 °C). Por ello en este trabajo se utilizó un soporte modificado con Ni para preparar el TO denominado Cu-NiAl. Los diferentes TO-CuO preparados se evaluaron en TGA y en la planta en continuo para conocer su comportamiento frente a eficacia de combustión, atrición, aglomeración y reactividad cuando se opera a altas temperaturas ($T_{RR} = 900$ °C y $T_{RO} = 950$ °C) durante experimentos de larga duración.

Eficacia de combustión

Los resultados de eficacia de combustión obtenidos en la planta en continuo con estos TOs trabajando a alta temperatura (900 - 950 °C) se muestran en la Figura 2.30. Puede observarse que para todos los transportadores un incremento en la relación molar MeO/combustible produce un incremento en la eficacia de combustión, lográndose una combustión completa del metano con todos los TOs a un $\phi > 1.2$, independientemente del soporte empleado.

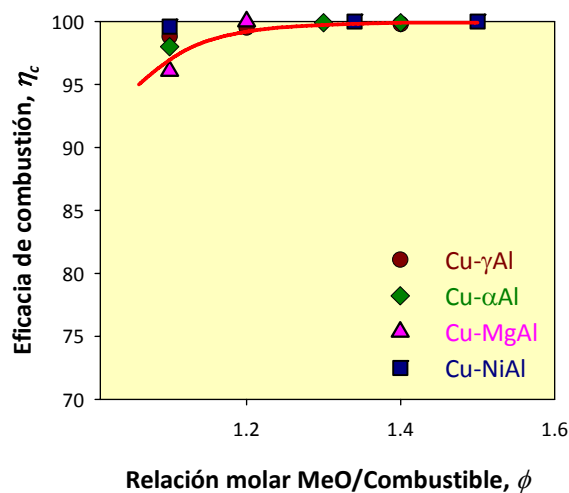


Figura 2.30. Efecto de ϕ en la eficacia de combustión de metano a alta temperatura (900-950°C) con diferentes TOs.

Agglomeración

Como se ha mencionado anteriormente, los transportadores de oxígeno basados en cobre han sido rechazados como candidatos para el sistema CLC porque podían presentar problemas de aglomeración debido al bajo punto de fusión del Cu (1083 °C) [30, 45]. Sin embargo, de Diego et

al. ^[47] en un trabajo previo encontraron las condiciones de preparación que evitaban la aglomeración del TO. Así, los TOs preparados en esta investigación siguieron las recomendaciones de de Diego et al., es decir, un contenido de CuO bajo (<20%) y temperatura de calcinación baja (<850 °C). Los problemas de aglomeración se podían detectar en la planta mediante mediciones de la caída de presión en diferentes puntos. Si la aglomeración se produce, el flujo de gas pasa a través de canales preferenciales produciendo una drástica disminución de la caída de presión del lecho, y por lo tanto se produce una reducción de la cantidad de material activo del TO.

A pesar de las altas temperaturas de operación (900-950°C) utilizadas en los experimentos, nunca se detectaron problemas de aglomeración o defluidización de los reactores. La Figura 2.31 presenta las micrografías SEM de las muestras extraídas al final de los experimentos en ambos reactores, confirmando que las partículas permanecieron individuales manteniendo su forma original, sin formación de puentes entre las partículas. Estos resultados son muy importantes para el futuro uso de materiales basados en cobre en la tecnología CLC.

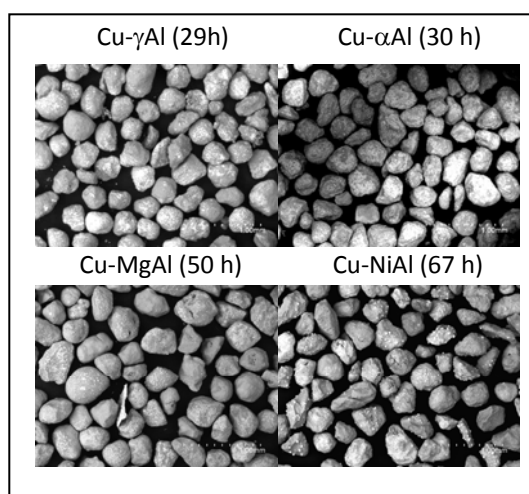


Figura 2.31. Micrografías SEM de las partículas de diferentes TOs usados a alta temperatura (900-950°C)

Atrición

Desde el punto de vista de la velocidad de atrición a alta temperatura, los diferentes TOs empleados presentan importantes diferencias. La Figura 2.32 presenta la evolución con el tiempo de la velocidad de atrición para los cuatro TOs empleados. Como puede verse, para los TOs Cu-γAl, Cu-MgAl y Cu-NiAl la velocidad de atrición fue alta al inicio de la operación debido a los efectos de redondeo de las irregularidades de las partículas y a la liberación de los

finos producidos en la preparación de cada TO y adheridos al mismo. El TO Cu- α Al presentó un valor bajo de atrición durante las primeras horas de operación, debido a que tiene una mayor resistencia a la rotura por el tratamiento térmico previo del soporte. Posteriormente, la velocidad de atrición debida a cambios internos en las partículas por los sucesivos ciclos de reducción/oxidación durante la operación a alta temperatura presentó diferentes comportamientos dependiendo del TO.

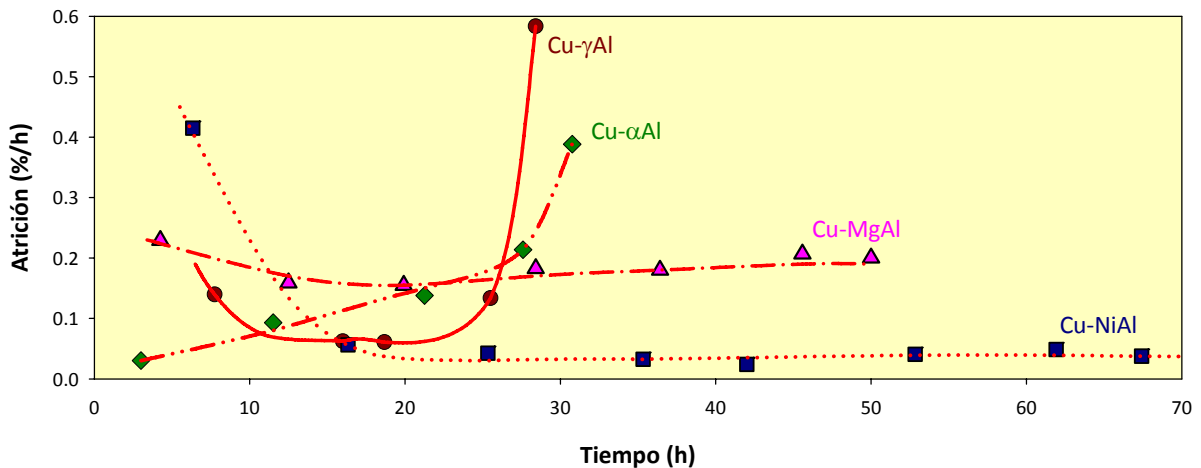


Figura 2.32. Efecto del soporte sobre la velocidad de atrición en experimentos de larga duración con TOs basados en Cu a alta temperatura (900-950°C).

Los TOs Cu- γ Al y Cu- α Al después de 20 h de operación presentaron un aumento brusco en la generación de finos que obligó a parar la operación. El TO Cu-MgAl tuvo una velocidad de atrición estable pero alta (0.2 %/h) correspondiente a una vida media de 500 h. Sólo con el TO Cu-NiAl el sistema estuvo operando satisfactoriamente durante 67 h con un valor bajo y estable de la velocidad de atrición (~ 0.04 %/h), dando un valor de vida media de las partículas de ~ 2700 h. Este valor es comparable con el obtenido para un TO CuO- γ Al₂O₃ después de 100 h de operación en una planta de CLC de 10 kW_t, pero trabajando a 800 °C en ambos reactores^[49]. Como puede inferirse de estos resultados, puede realizarse un aumento de 100 °C en la temperatura de operación del RR y de 150 °C en el RO sin que la vida media de las partículas se vea afectada negativamente.

Reactividad

El contenido de CuO de las partículas recuperadas en los filtros y en las distintas muestras tomadas a la salida del RO durante la operación fue medido en TGA utilizando H₂ como gas reductor. La Tabla 2.11 muestra el contenido final de CuO medido en las muestras de TO

extraídas del RO al final de cada test, observándose que todos los TOs presentaron una disminución en contenido de CuO como ocurría en el trabajo presentado en el Artículo IV. Esta pérdida de CuO se atribuyó a la pérdida de cobre por atrición de los granos de CuO en la superficie externa de las partículas frescas ^[49].

Tabla 2.11. Propiedades de los TOs extraídos después de operar a alta temperatura (900-950°C).

	Cu-γAl	Cu-αAl	Cu-MgAl	Cu-NiAl
Tiempo de operación (h)	29	30	50	67
Contenido de CuO (%)	13	12.6	8.5	10.6
Capacidad de transporte de O ₂ (%)	2.62	2.53	1.71	2.13 ^a
Porosidad (%)	58	49	43	45
Área BET (m ² /g)	6.8	2.9	4.9	4.9
Densidad de partícula (g/cm ³)	1.5	2.0	2.0	2.1
Resistencia a la rotura (N)	0.6	1.8	1.7	2.0
Compuestos cristalinos, partículas del RO	CuO CuAl ₂ O ₄ α -Al ₂ O ₃	CuO CuAl ₂ O ₄ α -Al ₂ O ₃	CuO MgO MgAl ₂ O ₄	CuO CuAl ₂ O ₄ NiAl ₂ O ₄ ^b γ -Al ₂ O ₃
Compuestos cristalinos, finos del RR	Cu CuO Cu ₂ O CuAl ₂ O ₄ α -Al ₂ O ₃	Cu CuO Cu ₂ O CuAl ₂ O ₄ CuAlO ₂ α -Al ₂ O ₃	Cu CuO Cu ₂ O MgAl ₂ O ₄	Cu CuO Cu ₂ O CuAl ₂ O ₄ α -Al ₂ O ₃
Compuestos cristalinos, finos del RO	CuO CuAl ₂ O ₄ CuAlO ₂ α -Al ₂ O ₃	CuO CuAl ₂ O ₄ CuAlO ₂ α -Al ₂ O ₃	CuO MgAl ₂ O ₄	CuO CuAl ₂ O ₄ NiAl ₂ O ₄ ^b α -Al ₂ O ₃

^a NiO como inerte ^b Identificado por TPR

La reducción del contenido de CuO en los TOs extraídos produjo una disminución en la capacidad de transporte de oxígeno de los mismos. Sin embargo, a pesar de esto, la eficacia de combustión en la planta de CLC en continuo fue completa a lo largo de toda la operación a valores de $\phi > 1.2$. La Figura 2.33 muestra las curvas de conversión en TGA con CH₄ a 800 °C para los TOs frescos y extraídos al final de los diferentes experimentos, lo que corresponde también a tiempos de operación diferentes (ver Tabla 2.11). Se observaron algunas diferencias en la reactividad de reducción en función del soporte utilizado. Los TOs Cu- γ Al y Cu- α Al mantuvieron su alta reactividad después del uso. Los TOs Cu-MgAl y Cu-NiAl presentaron una disminución en la reactividad de reducción tras el uso a alta temperatura,

siendo más acusada para el TO Cu-MgAl. Este comportamiento puede deberse a la importante sinterización del cobre presente en estas partículas durante la operación a alta temperatura, como fue corroborado por SEM. Sin embargo, en todos los casos, las partículas usadas se redujeron totalmente antes de 60 s, y mostraron reactividades de oxidación muy altas, lo que indicó que las partículas mantuvieron su alta reactividad después de la operación a altas temperaturas en la unidad de CLC.

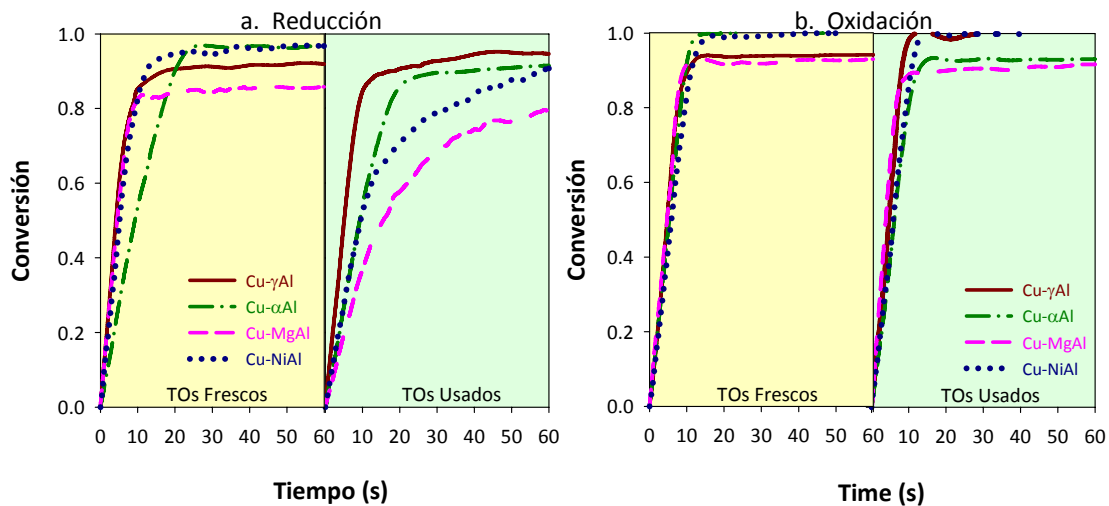


Figura 2.33. Curvas de conversión vs. tiempo para la reducción y la oxidación de los TOs frescos y extraídos después de operar a alta temperatura (900-950°C). Reducción: 15 % CH₄, 20 % H₂O y 65 % N₂. Oxidación: 100 % aire. T = 800 °C.

Caracterización de los transportadores de oxígeno

La caracterización de los TOs frescos (Tabla 2.1) y usados a alta temperatura (Tabla 2.11) permitió extraer las siguientes conclusiones.

El cambio más importante en la porosidad (de 50% a 58%) correspondió al TO Cu-γAl. Los cambios en la porosidad se relacionan con los cambios en la densidad, en consecuencia, la mayoría de los TOs presentaron una leve disminución de esta característica. Igualmente, el área superficial de todos los TOs disminuyó debido a los procesos de sinterización térmica de las partículas debido a las altas temperaturas de operación empleadas.

Los TOs frescos tenían diferentes valores de resistencia a la rotura, siendo el valor más alto el del TO Cu-αAl (4.6 N) y casi el doble que el del TO Cu-MgAl (2.1). Los TOs Cu-γAl y Cu-αAl presentaron una rápida e importante disminución de esta propiedad, con valores menores de 1 N para el TO Cu-γAl después de 25 h de operación. Los TO Cu-MgAl y Cu-NiAl presentaron

una menor disminución de la resistencia a la rotura, llegando a valores de 1.7 y 2.0 N respectivamente al final de la operación. Además, estos resultados confirman los encontrados en el Artículo IV sobre la escasa relación entre la resistencia a la rotura y la vida media de las partículas. Así, aunque el TO Cu- α Al tenía la mayor resistencia a la rotura, la velocidad de atrición medida fue alta y la operación tuvo que pararse después de 30 h. Por tanto, el soporte usado en la preparación del TO afecta fuertemente al comportamiento del TO en la fluidización.

Las fases cristalinas de los TOs frescos, mostradas en la Tabla 2.1 revelaron la presencia de CuO y el correspondiente soporte (γ Al₂O₃, α Al₂O₃ ó MgAl₂O₄) como los principales compuestos en los TOs. Igualmente la interacción del cobre con el soporte es revelada por la formación de CuAl₂O₄ en los TOs Cu- γ Al, Cu- α Al y Cu-NiAl, aunque de forma minoritaria en el TO Cu- α Al. los aluminatos de MgAl₂O₄ y NiAl₂O₄ también están presentes en los correspondientes TOs. Las fases cristalinas de las muestras extraídas del RO y los finos provenientes de cada uno de los reactores se puede observar en la Tabla 2.11. En los TOs Cu- γ Al y Cu-NiAl se reveló la transformación de γ Al₂O₃ a α Al₂O₃ como el compuesto más estable a alta temperatura, explicando la evolución observada en las propiedades texturales de las partículas usadas. Para los TOs usados Cu- γ Al y Cu- α Al se detectó una nueva fase, CuAlO₂, que como ya se indicó en el Artículo IV pudo originar los altos valores de atrición encontrados para estos transportadores. El TO Cu-MgAl presentaba MgO en las partículas extraídas del RO. Este compuesto puede formarse por la reacción 2.66, que está favorecida a temperaturas alrededor de 1000 °C^[138]:



La presencia de MgO en las muestras analizadas indica que pudo haberse formado el aluminato de cobre durante la operación. Sin embargo, este compuesto es indistinguible del MgAl₂O₄ por análisis XRD.

Como puede verse, los compuestos cristalinos encontrados en los TOs frescos son los mismos que los encontrados en las correspondientes muestras usadas. Esto implica que el material fino generado está compuesto tanto de cobre como del correspondiente soporte.

Finalmente, la Figura 2.34 muestra imágenes SEM de las secciones transversales de las partículas de los TOs frescos y usados a diferentes tiempos de operación a alta temperatura (900-950°C). Como puede verse, las partículas frescas exhibieron una capa externa de CuO, especialmente los TO Cu- γ Al y Cu-MgAl. Sin embargo esta capa desapareció a las pocas horas de operación debido a la atrición. Este hecho fue comprobado mediante EDX y corrobora la pérdida de CuO experimentada por las partículas después de su uso.

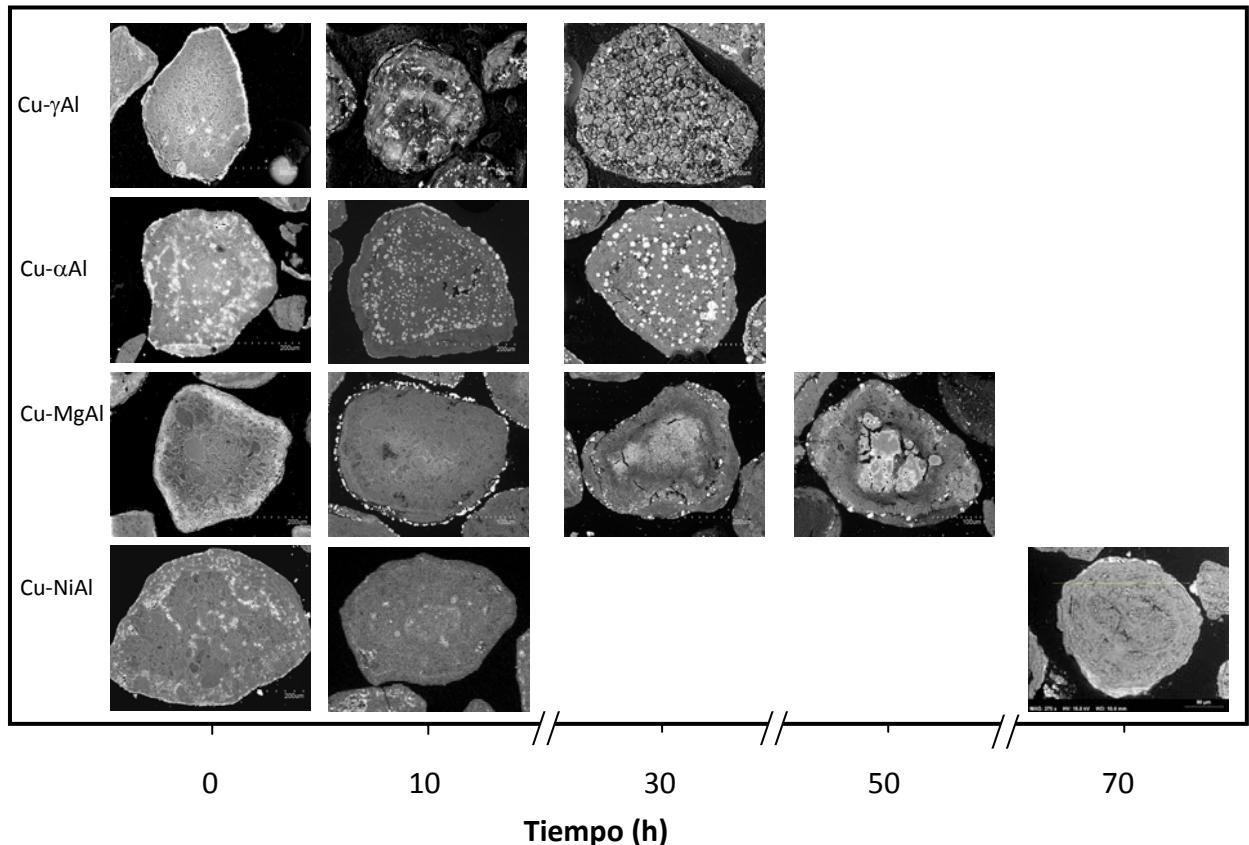


Figura 2.34. Microfotografías SEM de las secciones transversales de partículas de los TOs frescos y usados a diferentes tiempos de operación a $T_{RR}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_{RO}=950\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la planta piloto de CLC de 500 W_t

Se encontraron cambios estructurales importantes tras la utilización de los TOs Cu- γ Al, Cu- α Al y Cu-MgAl. En estos TOs se observó un aumento en el tamaño de los granos de CuO, siendo especialmente importante para las partículas del TO Cu-MgAl. Esta sinterización del cobre pudo ser debida a la alta temperatura de operación. Además, las partículas de los TOs Cu- γ Al y Cu- α Al comenzaron a romperse por la formación de grietas tras solo 20 h de operación. Aunque los mecanismos exactos de la formación de estos defectos estructurales son desconocidos, la sinterización del cobre y la formación de CuAlO_2 pudieron favorecer la degradación de las partículas de estos TOs. Como se puede ver en las imágenes SEM, las

partículas de Cu-NiAl mantuvieron su integridad estructural y homogeneidad original, sin presentar segregación ni sinterización del CuO durante más de 67 h de operación a alta temperatura. El análisis EDX reveló una distribución uniforme de Al, Cu y Ni en el interior de las partículas. La presencia del NiAl_2O_4 en la estructura del TO pudo haber ayudado a evitar el proceso de sinterización del cobre en el interior de la partícula y a reducir la velocidad de atrición del TO.

Los beneficios obtenidos del aumento de eficacia térmica de la planta CLC por el aumento de temperatura de operación de los reactores RR y RO tienen que ser confrontados con los inconvenientes derivados de la utilización de NiO. Por un lado, el uso de NiO, con un coste mayor que el CuO, aumentaría los costes de producción del TO. Por otra parte, sería necesario analizar el efecto sobre la gestión de residuos debido a los riesgos ambientales de la utilización de materiales con Ni.

2.3.5 Gestión de los residuos de una planta CLC con TOs basados en cobre

Cualquier nuevo proceso para la generación de energía debe ser propuesto de acuerdo a criterios de desarrollo sostenible. Esto incluye el uso de pequeñas cantidades de recursos naturales, la reutilización de materiales, y la eliminación segura de residuos. Por ello en el Artículo VI se propone un método para reutilizar los residuos de una planta de CLC mediante la recuperación del cobre utilizado en el proceso y analiza la disposición segura de los residuos finalmente generados.

2.3.5.1 Proceso de recuperación de Cu

La Figura 2.35 presenta un esquema del proceso desarrollado para la recuperación de Cu. En la primera etapa de recuperación, una disolución de HNO_3 (10 M) se adiciona a la muestra sólida de finos, manteniendo la mezcla a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de este tiempo se filtra, obteniendo un eluato de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y una fracción sólida. El eluato se emplea en la preparación de nuevos transportadores, bien sea, impregnando alúmina nueva (F_6) o reimpregnado el TO usado (F_3). La fracción sólida se separa en dos fracciones. Una parte se seca durante 12 h y se estabiliza por tratamiento térmico con aire a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en una mufla durante 30 minutos para descomponer el residuo de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ existente en la muestra y

dejarla lista para su deposición en vertederos. La otra parte de los sólidos se somete a una segunda etapa de recuperación mediante el lavado con agua y posterior filtrado. El eluato obtenido se somete a concentración para obtener una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ lista para ser usada en el proceso de impregnación y la fracción sólida se somete a estabilización térmica. Estas dos etapas de recuperación se analizan para determinar el porcentaje de recuperación en cada uno de los procesos de dilución y lavado del sólido y definir si son necesarias las dos etapas o no.

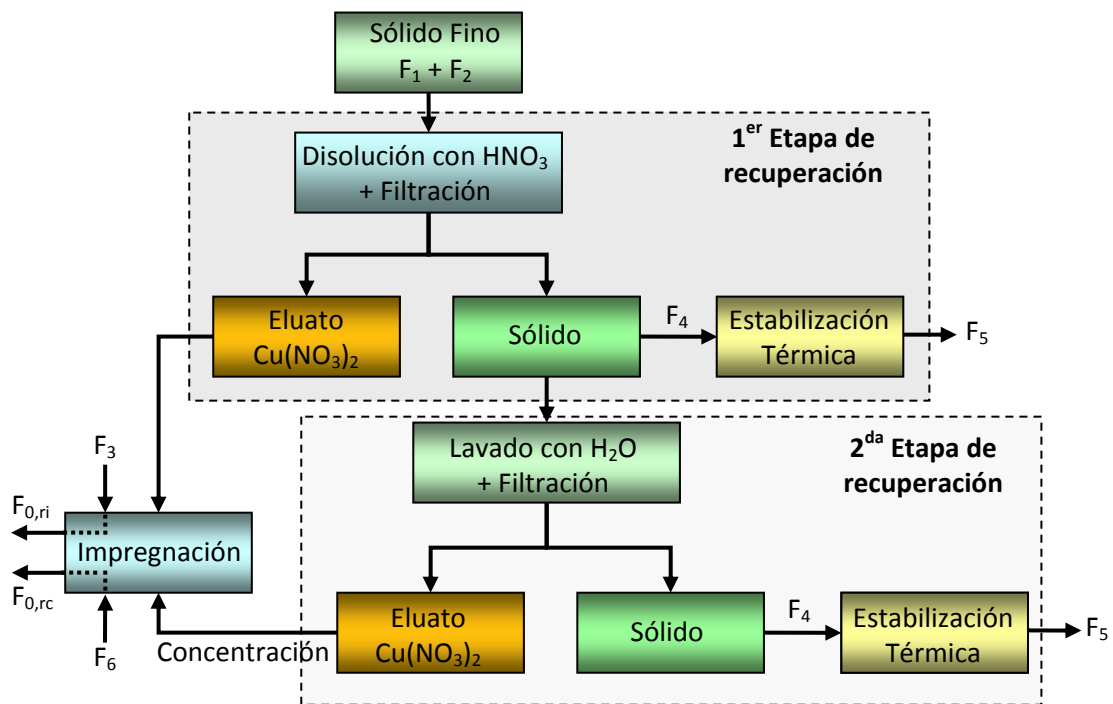


Figura 2.35. Esquema del proceso de recuperación de cobre.

La Figura 2.36 presenta un esquema del proceso CLC acoplado a los procesos de gestión de residuos. Lo ideal sería que el número de ciclos de reducción/oxidación del transportador de oxígeno en el sistema fuera infinito, sin embargo, se requiere un flujo de material nuevo (F_0) para compensar las pérdidas producidas por elutriación (F_1, F_2) como consecuencia de la atrición de partículas durante la operación en continuo. Además en algunos casos, el material del lecho puede perder su capacidad de transportar oxígeno y debe ser extraído del lecho (F_3) y renovarlo para mantener constante el inventario de los sólidos en el sistema (F_R). La Tabla 2.12 presenta la caracterización de las muestras seleccionadas para este estudio. Como puede observarse las muestras de los finos obtenidos en los dos reactores están altamente enriquecidas en CuO . Los compuestos cristalinos son muy similares a los discutidos previamente.

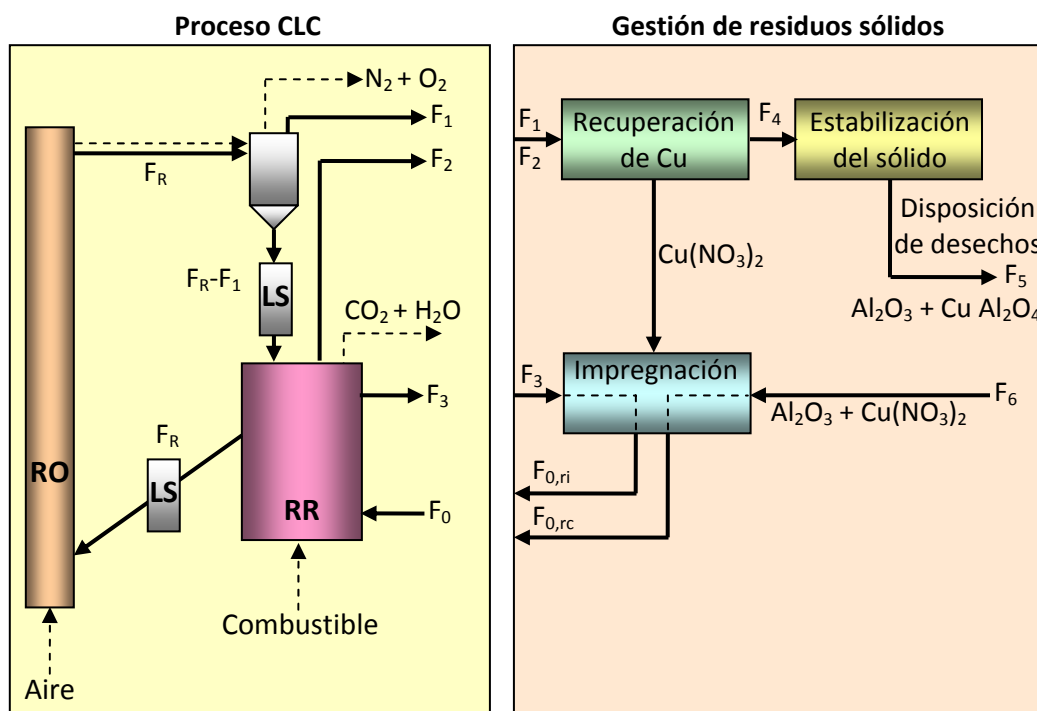


Figura 2.36. Esquema de un proceso CLC acoplado a la gestión de residuos.

Partículas finas del TO se recuperaron principalmente a la salida del RO (F_1) ya que la masa de material elutriado del RR (F_2) fue mucho mas baja. Por lo tanto se seleccionaron cuatro muestras de finos procedentes del RO para ser analizadas en el proceso de recuperación.

Tabla 2.12. Caracterización de muestras para el proceso de recuperación de cobre.

Corriente	Muestra	d_p (mm)	CuO (%)	Compuestos cristalinos
Operacion CLC				
F_0	Cu14Al	200-500	14	γ - Al_2O_3 , $CuAl_2O_4$, CuO
F_3	Cu14Al _{us}	200-500	10	γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , $CuAl_2O_4$, CuO
F_1		< 40	60 ± 10^a	γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , $CuAl_2O_4$, CuO
F_2		< 40	44 ± 5^a	γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , $CuAl_2O_4$, CuO, Cu
Después del proceso de recuperación de Cu				
F_{0ri}^b	Cu14Al _{ri}	200-500	14	γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , $CuAl_2O_4$, CuO
F_{0rc}^c	Cu14Al _{rc}	200-500	14	γ - Al_2O_3 , $CuAl_2O_4$, CuO
F_5		< 40	12 ± 4^a	γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , $CuAl_2O_4$

^a Valor promedio de las muestras obtenidas durante 100 h de operación

^b Flujo de TO preparado con el Cu recuperado y el TO usado

^c Flujo de TO preparado con el Cu recuperado y nueva alúmina

En la Figura 2.37 se presenta un resumen de los resultados obtenidos con las cuatro muestras recogidas a diferentes tiempos de operación del proceso. Se puede observar que la recuperación de cobre es muy alta en todos los casos, con un valor promedio del 65% en la primera etapa de recuperación y alrededor del 80%, incluyendo las dos etapas de recuperación. En principio, con base en estos resultados parece razonable emplear solo una etapa de recuperación.

Por análisis de rayos X (XRD) se comprobó que los finos recogidos estaban principalmente compuestos por CuO y que la muestra después del proceso de recuperación y estabilización térmica estaba compuesta principalmente por CuAl_2O_4 , permitiendo concluir que el proceso empleado para la extracción del cobre actúa mejor sobre el CuO que sobre el aluminato y que el cobre presente en la fase de óxido puede ser recuperado completamente de la muestra. Además, se encontró que el cobre recuperado puede ser empleado en la producción de nuevos transportadores, bien sea empleando alúmina fresca (Cu14Al_{ri}) o el TO usado (Cu14Al_{rc}), el cual recupera su contenido de CuO y por tanto su capacidad de transportar oxígeno con este proceso de reciclaje. Un análisis de la reactividad en TGA de los TOs preparados con el cobre extraído en el proceso de recuperación mostró que tenían la misma capacidad de transporte de oxígeno y altas reactividades, tanto para la reducción como para la oxidación que el TO original.

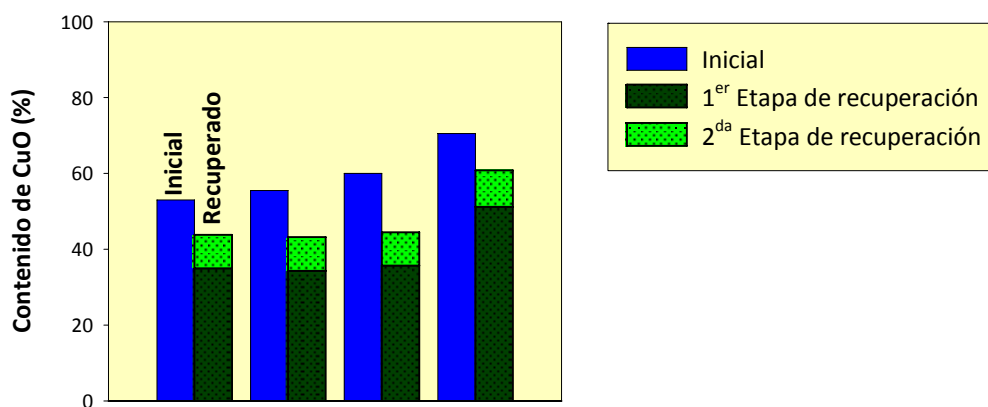


Figura 2.37. Evaluación del proceso de recuperación de cobre con diferentes muestras extraídas de una planta de CLC de 10 kW_t y diferentes contenidos de CuO

En cuanto a la disposición final de los residuos se encontró que los residuos generados en el proceso CLC cuando se emplean TOs basados en Cu pueden ser depositados en vertederos clasificados como no peligrosos, puesto que las pruebas de lixiviación mostraron que cumplen

con la normativa exigida a esa clasificación. Como consecuencia del proceso de recuperación propuesto en este trabajo se determinaron los balances de materias primas y residuos de una planta CLC que se comentará más adelante.

2.4 Implicaciones en el uso a nivel industrial de TO basados en CuO para el proceso CLC.

Si bien una evaluación debe considerar aspectos políticos, sociales, económicos, técnicos y medioambientales entre otros, este capítulo pretende dar sólo unas bases para la evaluación de una planta industrial de CLC que utilice TO basados en Cu, teniendo en cuenta algunos aspectos técnicos y medioambientales que ayuden en la toma de decisiones sobre el uso de un transportador de oxígeno de base cobre a nivel industrial.

2.4.1 Evaluación técnica

Eficacia neta

Desde el punto de vista técnico u operativo, el aumento de la eficacia neta de una planta de generación que integre el proceso CLC está siendo muy estudiada en la literatura. En la sección 1.3.3.2 se presentaron diferentes esquemas propuestos para la generación de energía mediante el proceso CLC. Naqvi et al. ^[91, 92] mostraron que solamente trabajando a 900 °C en el RO se consiguen eficacias netas superiores a la que se obtendrían en un ciclo combinado de gas natural que realice un 90% de captura en post-combustión. Por tal motivo se investigó el uso de TOs basados en cobre a temperaturas mayores de 800 °C tanto en el RR como en el RO.

De acuerdo con el trabajo experimental realizado en los Artículos IV y V, el TO Cu- γ Al puede ser usado a $T_{RR} = 800$ °C y $T_{RO} = 900$ °C y el TO Cu-NiAl puede ser usado a $T_{RR} = 900$ °C y $T_{RO} = 950$ °C sin problemas de operación, pero se deben tener en cuenta los costes operacionales relacionados con la renovación del TO. La Tabla 2.13 presenta el número de veces de reposición al año de los TO-Cu investigados que presentaron un comportamiento estable durante más de 50 h de operación a alta temperatura. Este valor fue calculado con la vida media de las partículas correspondiente al valor final de la velocidad de atrición. El valor obtenido en trabajos previos con un TO Cu- γ Al después de 100 horas de operación en una planta de 10 kW_t ^[49] ha sido incluido con propósitos de comparación. Como puede verse el TO

Cu-NiAl presentó un valor bajo de atrición y la más alta vida media de las partículas (2700 h) incluso trabajando a alta temperatura. De estos resultados se puede inferir que, puede realizarse un incremento de 100 °C en el RR y 150 °C en el RO con el mismo número de reposiciones al año que el TO Cu-γAl trabajando a 800 °C en ambos reactores.

Tabla 2.13. Vida media de las partículas de los TOs a diferentes temperaturas RR-RO.

	Cu-γAl ^a	Cu-γAl	Cu-MgAl	Cu-NiAl
Temperaturas RR-RO (°C)	800-800	800-900	900-950	900-950
Tiempo de combustión (h)	100	63	50	67
Velocidad de atrición (%/h)	0.04	0.09	0.20	0.04
Vida media de las partículas (h)	2500	1100	500	2700
Veces de reposición al año, n^b	3.4	7.8	17.3	3.2

^a Datos tomados de Diego et al.^[49] ^b $n = 8640/\text{vida media}$

Inventario de sólidos

La velocidad de circulación en un sistema CLC depende de las condiciones de funcionamiento y de la configuración del riser. Tomando $80 \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ como la velocidad de circulación máxima posible en una planta industrial de CLC y un valor promedio de área en la sección transversal del riser de unos $0.2 \text{ m}^2/\text{MW}_t$ ^[96], la máxima velocidad de circulación de sólidos sería de unos 16 kgs^{-1} por MW_t . De las condiciones de funcionamiento experimental utilizadas en los Artículos I, II, III, IV y V, se obtiene que para condiciones de combustión completa se necesita una velocidad de circulación de sólidos igual a 4.3, 4,0 ó 3.7 kgs^{-1} por MW_t correspondientes a $\phi > 1.5$ con gas de síntesis a $T_{RR} = 800 \text{ °C}$, $\phi > 1.4$ con metano a $T_{RR} = 800 \text{ °C}$ y $\phi > 1.2$ con metano a $T_{RR} = 900 \text{ °C}$, las cuales se pueden conseguir fácilmente en un sistema CLC a nivel industrial usando TO basados en cobre. El inventario de sólidos en el sistema necesario para obtener combustión completa del gas de síntesis fue mayor de $400 \text{ kg}/\text{MW}_t$ a una $T_{RR} = 800 \text{ °C}$, para metano fue de $\sim 260 \text{ Kg}/\text{MW}_t$ a una $T_{RR} = 900 \text{ °C}$ y de $\sim 390 \text{ Kg}/\text{MW}_t$ para $T_{RR} = 800 \text{ °C}$.

Calidad del CO₂

Debe también considerarse que las impurezas del gas de combustión, tales como SO_x, NO_x, etc. tienen el potencial de interactuar desfavorablemente tanto en los procesos de combustión, compresión y transporte por tubería del CO₂ como en su almacenamiento. Con respecto a la compresión, la existencia de esta mezcla de gases puede producir la condensación de los componentes de mayor punto de ebullición, lo que podría limitar la

capacidad de alcanzar un adecuado enfriamiento entre etapas, produciendo daños en el compresor y otros equipos relacionados. Además, los materiales utilizados en estos procesos podrían sufrir corrosión al ser atacados por los ácidos sulfúrico o sulfuroso en presencia de H_2O ^[139]. Sin embargo, hasta el momento no hay una idea clara sobre los límites permisibles de compuestos de azufre ni una evaluación sobre su efecto en el coste de CO_2 durante la compresión y el transporte. La presencia de impurezas de azufre también puede tener efectos sobre el almacenamiento de CO_2 , aunque los costes adicionales necesarios para eliminar las impurezas de SO_x , motivado por las preocupaciones sobre el rendimiento de los depósitos de almacenamiento, es poco probable que se justifiquen ^[140]. Cuando se trabajó con el TO-CuO, la mayor parte del azufre alimentado con el gas combustible es eliminado como SO_2 en la corriente de salida de los gases de combustión en el RR (Artículo II), por lo tanto la necesidad de tratamiento de los gases de salida dependerá de las normas de pureza del CO_2 licuado. En la actualidad, no hay una legislación sobre el contenido de contaminantes del CO_2 para su almacenamiento y existe una gran incertidumbre sobre los límites permisibles. En la literatura, se pueden encontrar valores muy diferentes que van desde $<200 \text{ mg/Nm}^3$ de SO_2 para una calidad modesta de CO_2 a $<5 \text{ mg/Nm}^3$ de SO_2 para una calidad muy alta de CO_2 ^[141].

Igualmente, las preocupaciones sobre la presencia de hidrocarburos ligeros (C_2H_6 y C_3H_8) en el gas combustible se relacionan no sólo con la reactividad del TO con respecto a estos hidrocarburos, sino con el transporte y almacenamiento del CO_2 en caso de que estos hidrocarburos estén presentes en los gases de combustión. Sass et al. ^[139] encontraron que algunos hidrocarburos podrían aumentar el consumo de energía en la compresión y el transporte de CO_2 debido a los cambios en la densidad y las propiedades de compresión con respecto al CO_2 puro. Sin embargo, los límites de tolerancia de hidrocarburos en el flujo de CO_2 no son tan restrictivos como otras impurezas, y serían admisibles valores de $<5\%$ en volumen ^[142]. Aunque los hidrocarburos no convertidos pueden ser fácilmente eliminados de diferentes maneras, por ejemplo, añadiendo un poco de oxígeno a la salida del RR para oxidar las pequeñas cantidades de combustible no convertidos, esto no sería necesario ya que las pruebas experimentales en la planta de CLC 500 W_t utilizando un TO de Cu- γ Al presentadas en el Artículo III han demostrado que se consigue conversión total tanto del CH_4 como de las mezclas de $CH_4-C_2H_6$ y $CH_4-C_3H_8$ a $\phi > 1.2$ a $880 \text{ }^\circ\text{C}$ ó $\phi > 1.5$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Desactivación y aglomeración del TO

Cuando se trabajó con gas de síntesis o metano no se observó desactivación de los TOs empleados. Cuando se tienen impurezas en el combustible como compuestos de azufre, éstos podrían reaccionar con el TO formando sulfuros de cobre que pueden desactivar el TO. De acuerdo con el trabajo desarrollado en el Artículo II, solamente cuando se trabaja a relaciones molares MeO/combustible < 1.5 se detectó la desactivación del TO. Aunque, es de resaltar que no se observaron problemas de aglomeración durante la operación de la planta CLC de 500 W_t debido a la formación de Cu₂S, y que se reestableció la reactividad del TO cuando se retornó a las condiciones óptimas, es decir, que es posible la regeneración del TO.

En cuanto a la aglomeración de los TOs-Cu se puede decir que bajo las condiciones empleadas en este trabajo (diferentes gases, presencia de impurezas y alta temperatura) nunca se presentaron problemas de aglomeración con ninguno de los TO empleados, inclusive cuando se trabajó en condiciones de alta temperatura (950 °C).

2.4.2 Evaluación medioambiental

Desde el punto de vista medioambiental con respecto a los gases liberados en cada uno de los reactores y con base en los resultados obtenidos en los Artículos I, II, III, IV y V, se puede decir que trabajando en condiciones óptimas ($\phi > 1.2$ a 900 °C ó $\phi > 1.4$ a 800 °C) el carbono alimentado con el gas combustible se recupera en los gases de salida del RR en forma de CO₂, es decir, se logra conseguir una captura de CO₂ ~ 100%.

Como se encontró en el Artículo II, si el combustible está contaminado con H₂S, la mayoría de azufre saldrá como SO₂ en la corriente de gases del RR y afectará a la calidad del CO₂ producido. Sin embargo, la corriente de gases a la salida del RO puede verse contaminada sólo con pequeñas concentraciones de SO₂ (~5 vppm) incluso al trabajar con altos contenidos de H₂S (1300 vppm). Estas concentraciones cumplen con la normativa sobre emisiones que se aplica a las grandes centrales eléctricas < 50 MW_t (ECD, 2001 ^[143]), la cual establece unos límites de emisión de 35mg/Nm³ o ≈ 12 vppm.

El carbono depositado en las partículas del TO durante la combustión en el RR podría ser transportado al RO, donde se liberaría en forma de CO₂ por su combustión con el aire. En este caso, disminuiría la eficacia de captura de carbono de la unidad de CLC. La combustión de metano con presencia de pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros como etano y propano tiene una mayor tendencia a presentar deposición de carbono. En el Artículo III de este trabajo se encontró que para evitar la deposición de carbono en la planta CLC, cuando hay presencia de hidrocarburos, es necesario trabajar con valores de $\phi > 1.5$ cuando se trabaja a $T_{RR} = 800$ °C o trabajar a temperaturas > 880 °C. Para alcanzar eficacias de combustión completa, se requiere trabajar a $\phi > 1,2$ a 880 °C o $1,5$ a 800 °C. Condiciones que se pueden conseguir fácilmente en un sistema CLC a nivel industrial.

Con respecto a los residuos sólidos generados en el proceso, estos deben cumplir con la legislación vigente para su eliminación en vertederos, es decir cumplir con los criterios y procedimientos para la aceptación de un desecho en vertederos establecidos en la Directiva 1999/31/EC y en la Decisión 2003/33/EC. Con base en los resultados presentados en el Artículo VI, se puede decir que los residuos sólidos generados en un proceso de CLC que emplee TO basados en Cu cumplen con esta legislación, ya que son clasificados como residuos peligrosos estables no reactivos que pueden ser admitidos en vertederos para residuos no peligrosos. No obstante el proceso de recuperación propuesto en la memoria, contribuirá a disminuir considerablemente la cantidad de residuos a ser admitidos en vertederos y a la disminución del uso de materias primas empleadas para la producción de los TOs. La Tabla 2.14 presenta un balance global de masa correspondiente a una planta de 100 MW_t que emplee la tecnología CLC. El inventario de sólidos de TO basado en Cu necesario para el proceso CLC se calculó mediante un diseño del lecho fluidizado burbujeante simplificado que no considera la resistencia al intercambio de gas burbuja-emulsión^[96]. La vida de las partículas se calculó con la velocidad de atrición obtenida experimentalmente durante 100 h de operación en la planta piloto de 10 kW_t de CLC^[48, 49]. Según estos valores, la renovación de sólidos en el sistema debe ser llevada a cabo cerca de tres veces al año. Por razones de comparación, se realizaron también los balances cuando se acopla el proceso de recuperación de cobre al sistema CLC, bien sea utilizando el cobre recuperado en la impregnación de alúmina fresca para producir un nuevo TO o reimpregnando el TO usado previamente en la planta para producir otro TO, con su carga activa recuperada. En la Tabla 2.14 se puede

observar que el proceso de recuperación de Cu reduce considerablemente el uso de materia prima y la cantidad de residuos producidos. Se consigue una reducción del 80% para el caso del CuO.

Tabla 2.14. Balance global de masa en una planta con tecnología CLC.

Potencia (MW_t)	100		
Inventario de sólidos (kg TO) ^a	15000		
Velocidad de atrición (%/h) ^b	0.04		
Vida media de las partículas ^b	2400		
	Sin recuperación de Cu	Con recuperación de Cu	
		Impregnando alúmina fresca	Reimpregnando TO usado
Flujo de reposición (kg/año).			
CuO	6300	1260	1260
Al ₂ O ₃	38700	38700	7740
Residuos (kg/año)	45000	39960	9000

^a Datos de Abad et al. ^[96] ^b Datos de Adánez et al. ^[48] y de Diego et al. ^[49]

Se debe considerar que este proceso de recuperación se ha centrado únicamente en el uso de transportadores de oxígeno de base cobre soportados en $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y preparados por impregnación. Sin embargo, como se vio en el Artículo V, un TO-Cu con un 3% de NiO permite trabajar a alta temperatura ($> 800\text{ }^\circ\text{C}$) con el consiguiente aumento de eficacia de la planta y por tanto serán necesarios estudios específicos de los residuos generados por este material debido a los problemas medioambientales derivados del uso del Ni.

Capítulo 3 Conclusiones

El grupo de Combustión y Gasificación del Instituto de Carboquímica – ICB-CSIC, trabaja en el desarrollo de diferentes TOs adecuados a la tecnología CLC. Esta nueva tecnología permite la captura de CO₂ de forma inherente al proceso. Al iniciar este trabajo de tesis se había avanzado en el estudio de un TO basado en Cu y soportado sobre γ -Al₂O₃, evaluando su comportamiento en la combustión de metano a temperaturas máximas de 800 °C en una planta piloto de 10 kW_t, obteniéndose resultados muy satisfactorios. El presente trabajo da continuidad en el desarrollo de estos TOs mediante el estudio del comportamiento de un TO de Cu- γ -Al en diferentes condiciones. Primero cuando el TO reacciona con otros gases combustibles como el gas de síntesis (CO/H₂), H₂ y CO puros. Segundo, cuando el metano posee impurezas como sulfuro de hidrógeno (H₂S) o hidrocarburos ligeros (C₂H₆, C₃H₈). Tercero, cuando el TO es sometido a la combustión a temperaturas > 800 °C tanto en el reactor de reducción como en el de oxidación. Además, se evaluó el comportamiento a altas temperaturas (T_{RR} = 900 °C, T_{RO} = 950 °C) de diferentes TOs preparados con diferentes soportes (γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃, MgAl₂O₄, NiO- γ -Al₂O₃). En la preparación de todos los TOs se empleó el método de la impregnación incipiente y para su evaluación se empleó una planta piloto en continuo de CLC de 500 W_t, además de un lecho fluidizado discontinuo y una balanza termogravimétrica para estudios complementarios. Finalmente se realizó un estudio del manejo de los residuos generados en el proceso CLC empleando un TO-Cu, proponiendo además un proceso de recuperación del cobre. Considerando los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, se puede concluir que:

Con respecto al efecto del gas combustible

- La mayor eficacia de combustión se obtuvo cuando se utilizó H₂ como combustible y la más baja cuando se usó CO, debido a la menor reactividad del TO de Cu- γ -Al con este gas. Sin embargo, la composición del gas de síntesis no afectaba de forma significativa obteniéndose altas eficacias de combustión con relaciones CO/H₂ de 1 y 3. Estos resultados se explicaron teniendo en cuenta la reacción de equilibrio “WGS” como un paso intermedio en la reacción global de combustión del gas de síntesis.
- La combustión completa del gas se obtuvo trabajando a relaciones molares MeO/combustible mayores de 1.4 cuando se quema metano y de 1.5 con el gas de

síntesis a $T_{RR} = 800^{\circ}\text{C}$. Cuando $T_{RR} \approx 900^{\circ}\text{C}$ la combustión completa se obtiene para $\phi > 1.2$ con ambos combustibles. Por lo tanto, las condiciones de operación óptima ($\phi > 1.4$ para $T_{RR} = 800^{\circ}\text{C}$ ó $\phi > 1.2$ para $T_{RR} = 900^{\circ}\text{C}$) pueden conseguirse con caudales de circulación de $\sim 4.0 \text{ kgs}^{-1}$ por MW_t en un sistema CLC a nivel industrial usando TO basados en cobre y con unos inventarios de $\sim 260 \text{ Kg/MW}$ para una $T_{RR} = 900^{\circ}\text{C}$ y de $\sim 390 \text{ Kg/MW}$ para $T_{RR} = 800^{\circ}\text{C}$.

- El inventario de sólidos en el sistema afecta de forma importante a la eficacia de combustión. Para valores de $\phi > 1.4$, un aumento en el inventario de sólidos en el RR tiene mayor influencia en la eficacia de combustión que un aumento en la velocidad de circulación de sólidos. El efecto del caudal de circulación de sólidos tiene mayor importancia para condiciones de operación con $\phi < 1.4$.

Con respecto al efecto de las impurezas en el gas combustible

- La presencia de H_2S en la combustión de metano no afecta a la eficacia de combustión cuando se trabaja a $\phi > 1.5$ con el TO Cu- γ Al. En condiciones de combustión completa, la gran mayoría del azufre alimentado ($\approx 95\%$) sale en los gases del RR en forma de SO_2 . Los aspectos ambientales relativos a las emisiones de SO_2 en plantas de generación serían así cumplidos. La limitación principal sería los requisitos de calidad del CO_2 para su transporte y almacenamiento.
- La formación de sulfuro de cobre, Cu_2S , y la consecuente pérdida de reactividad del TO sólo se presenta trabajando a valores de $\phi \leq 1.5$, aunque es de resaltar que este hecho no produjo ningún problema de aglomeración en los lechos fluidizados. Además, el transportador de oxígeno se regenera completamente al retornar a condiciones de combustión completa.
- El TO Cu- γ Al tiene reactividades altas y muy similares con metano, etano y propano. Nunca se detectaron etano o propano sin quemar a la salida del RR durante la combustión en continuo. Las condiciones de combustión completa sin deposición de carbono se alcanzaron al trabajar con valores de $\phi > 1.2$ a $T_{RR} = 880^{\circ}\text{C}$ ó $\phi > 1.5$ a $T_{RR} = 800^{\circ}\text{C}$.

- Desde el punto de vista ambiental, la presencia de hidrocarburos ligeros en el gas combustible no exige la implementación de ninguna medida especial para su combustión en una planta de CLC con TO-Cu ya que se convierten completamente a CO₂ y H₂O en el proceso.

Con respecto al efecto de la temperatura de operación

- Tanto la T_{RR} como la T_{RO} tienen una gran influencia en el comportamiento del TO-Cu respecto a la resistencia a la temperatura durante los experimentos de larga duración. Es posible un aumento de la temperatura de oxidación desde 800 hasta 900 °C cuando se trabaja con el TO Cu-γAl, aumentando de esta manera la eficacia de la planta. Sin embargo, este aumento de 100 °C produciría una reducción en la vida media de las partículas de 2700 a 1100 h.
- En cuanto al efecto del soporte en el comportamiento a alta temperatura (T_{RR} = 900 °C y T_{RO} = 950 °C), se encontró que la propiedad de resistencia a la rotura de las partículas frescas del TO no es un indicativo de su comportamiento a largo plazo en la operación a alta temperatura en CLC.
- Los TOs de Cu-γAl y Cu-αAl presentaron, tras algunas horas de operación en continuo, valores muy altos en la velocidad de atrición que obligaron a detener la operación. El TO Cu-MgAl presentó un valor alto aunque estable durante toda la operación.
- El TO preparado sobre γAl₂O₃ modificada químicamente con una pequeña adición de NiO (3 %), es el más adecuado para operar sin desgaste en el proceso de CLC a alta temperatura (T_{RR}=900 °C, T_{RO}=950 °C) presentando una vida media de 2700 h. La presencia de NiAl₂O₄ en la estructura del TO Cu-NiAl podría contribuir a evitar el proceso de sinterización de Cu dentro de las partículas y a reducir la velocidad de atrición de este TO.

- Durante los experimentos en continuo nunca se observaron problemas de aglomeración en ninguno de los reactores, inclusive cuando se trabajó a $T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ o con impurezas como azufre o hidrocarburos.
- Esta es la primera vez que un TO-Cu, preparado por un método de fabricación comercial, se utiliza a altas temperaturas ($T_{RR}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{RO}=950\text{ }^{\circ}\text{C}$) y presenta buenas características: alta reactividad, alta durabilidad mecánica y ausencia de aglomeración. Este resultado abre nuevas posibilidades para la aplicación de materiales basados en cobre para su aplicación en los procesos de CLC a escala industrial.

Con respecto a la gestión de residuos

- El proceso propuesto de reciclado de los residuos permite recuperar el CuO contenido en los finos generados en el proceso reduciendo la cantidad de materia prima necesaria y los residuos generados en un 80 %.
- Los residuos sólidos generados en un proceso de CLC que emplee TO basados en Cu cumplen con la legislación vigente para su depósito en vertederos, ya que estos sólidos pueden ser clasificados como residuos peligrosos estables no reactivos que pueden ser admitidos en vertederos para residuos no peligrosos.

Nomenclatura

A:	velocidad de atrición, definida en la Ecuación 2.26
ASU:	unidad de separación de aire
b :	coeficiente estequiométrico del combustible, definido en las Ecuaciones 2.22, 2.23 y 2.24
BET:	Brunauer-Emmett-Teller
bFB:	lecho fluidizado discontinuo
BHA:	hexaaluminato de bario
BP:	British Petroleum
C_1 y C_2 :	constantes de fluidización con valores: $C_1=25.18$ y $C_2=0.0373$
CAC:	captura y almacenamiento de CO_2
Cat. Com.:	catalizador comercial
C_{ent} :	concentración de entrada
CFB:	lecho fluidizado circulante
CFD:	fluidodinámica computacional
CLC:	“chemical looping combustion”
CLCCC:	“chemical looping combustion combined cycle”
CLCS:	“chemical looping combustion system”
CLR:	“chemical looping reforming”
C_nH_{2n+2} :	hidrocarburo
COP:	coprecipitación
C_{sal} :	concentración de salida
d_p :	diámetro de partícula del TO (m)
DCFb:	doble lecho fluidizado circulante
E :	función de distribución de salida, adimensional
EXT:	extrusión
F_0 :	flujo de material nuevo (kg/h)
$F_{0,rc}$:	flujo de TO preparado con el Cu recuperado y nueva alúmina (kg/h)
$F_{0,ri}$:	flujo de TO preparado con el Cu recuperado y el TO usado (kg/h)
F_1 :	flujo de TO elutriado en el RO (kg/h)
F_2 :	flujo de TO elutriado en el RR (kg/h)
F_3 :	flujo de TO usado, el cual ha perdido capacidad de transporte de oxígeno (kg/h)
F_4 :	flujo de material desechado en el proceso de recuperación de Cu (kg/h)
F_5 :	flujo de material a ser dispuesto en vertederos (kg/h)
F_6 :	flujo de materia prima (cobre y alumina) (kg/h)
F_{comb} :	flujo molar de combustible que entra al RR (mol s^{-1})
F_e :	flujo molar de la corriente de gases a la entrada del lecho fluidizado discontinuo (mol s^{-1})
$F_{e,RR}$:	flujo molar de la corriente de gases de entrada al RR (mol s^{-1})
FG:	granulación criogénica
F_{MeO} :	flujo molar de óxido metálico que entra al RR (mol s^{-1})
F_R :	flujo de inventario de TO en el sistema (kg/h)
$F_{s,RR}$:	flujo molar de la corriente de gases de salida del RR (mol s^{-1})
F_s :	flujo molar de la corriente de gases a la salida del lecho fluidizado discontinuo (mol s^{-1})
FTIR:	espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier
FxB:	lecho fijo

GEI:	gases de efecto invernadero
GLP:	gas licuado de petróleo
GT:	turbina de gas
HL:	hidrocarburos ligeros
HP-CLC:	“high pressure - chemical looping combustion”
HRSO:	generador de vapor con calor recuperado
ICB-CSIC:	Instituto de Carboquímica – Consejo Superior de Investigaciones Científicas
ICP:	espectrometría de emisión atómica
IEA:	Agencia Internacional de Energía
IGCC:	ciclo combinado con gasificación integrada
IGCLSA:	ciclo combinado con gasificación integrada con CLC y aire saturado
IMP:	impregnación
LHV:	potencia calorífica inferior
LNG:	gas natural licuado
LP-CLC:	“low pressure - chemical looping combustion”
LS _{inf} :	cierre en U inferior
LS _{sup} :	cierre superior
L/S:	relación de líquido acumulado a sólido (l/kg)
<i>m</i> :	masa de muestra (g)
<i>m_{ox}</i> :	masa de muestra totalmente oxidada (g)
<i>m_{red}</i> :	masa de muestra totalmente reducida (g)
<i>m</i> [*] _{RR} :	inventario de sólidos en el RR por MW _t de gas combustible (kg/MW _t)
<i>M</i> :	molaridad
<i>M_e</i> :	metal
<i>M_{eyO_x}</i> :	óxido metálico
<i>M_{eyO_{x-1}}</i> :	óxido metálico reducido
MM:	mezcla mecánica
<i>M_o</i> :	masa atómica de oxígeno (kg mol ⁻¹)
<i>n</i> :	número de átomos de carbono del hidrocarburo
<i>n_r</i> :	número de reposiciones al año, definido en la Ecuación 2.28
NDIR:	analizador de infrarrojo no dispersivo
NGCC:	ciclo combinado con gas natural
NGSC:	ciclo simple con gas natural
<i>N_{o,TO}</i> :	cantidad molar de oxígeno activo en el TO (mol), definida en la Ecuación 2.18
<i>p_f</i> :	peso de las partículas elutriadas <40 μm durante un Δt (g)
<i>p_t</i> :	peso total de inventario de sólidos en el sistema CLC (g)
PSD:	distribución de tamaño de partículas
PTGA:	termobalanza a presión
<i>r_{o,r(t)}</i> :	cantidad de oxígeno transferido desde el TO hacia el gas combustible en función del tiempo de reducción, definida en la Ecuación 2.16
<i>r_{o,o(t)}</i> :	cantidad de oxígeno transferido desde el aire hacia el TO en función del tiempo de oxidación, definida en la Ecuación 2.19
<i>R_{max,TO}</i> :	capacidad de transporte de oxígeno del óxido metálico puro
RO:	reactor de oxidación
<i>R_{o,TO}</i> :	capacidad de transporte de oxígeno del TO, definida en la Ecuación 1.8
RR:	reactor de reducción
scFB:	lecho fluidizado semicontinuo
syngas:	gas de síntesis
SEM-EDX:	microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X

SG:	sol-gel
SP:	fase sólida
SR-CLCCC:	“single reheat - chemical looping combustion-combined cycle”
t :	tiempo de reducción
t_{mr} :	tiempo medio de residencia
$t_{r,0}$:	tiempo inicial de reducción
TA:	turbina de aire
TCO ₂ :	turbina de CO ₂
TGA:	termobalanza - Análisis termogravimétrico
TO-CuO:	transportador sólido de oxígeno basado en CuO
TOs:	transportadores sólidos de oxígeno
TPR:	reducción a temperatura programada
T _{RR} :	temperatura del reactor de reducción (°C)
T _{RO} :	temperatura del reactor de oxidación (°C)
TV:	turbina de vapor
u :	velocidad de fluidización (m/s)
u_{mf} :	velocidad mínima de fluidización (m/s)
u_t :	velocidad terminal (m/s)
WGS:	Reacción de intercambio (Ecuación 1.4)
x_i :	fracción molar del gas i
x_{MeO} :	fracción de óxido metálico activo en el TO
XRD:	difracción de rayos X
X_{red} :	conversión del TO en la reducción, definida en las Ecuaciones 2.7 y 2.9
X_{ox} :	conversión del TO en la oxidación, definida en las Ecuaciones 2.8 y 2.10
$X_{TO}(t)$:	conversión del TO en el lecho durante el tiempo de reducción, definida en la Ecuación 2.17
ΔH_c :	energía total de combustión
ΔH_1 :	entalpía de reacción en el reactor de reducción
ΔH_2 :	entalpía de reacción en el reactor de oxidación
ΔH_r^0 :	entalpía de reacción bajo condiciones normales
Δt :	período de tiempo durante el cual se recolectan las partículas (h)
ΔX_s :	variación de la conversión del sólido en el reactor CLC, definida en la Ecuación 2.25
ϕ :	relación molar MeO/combustible, definida en la Ecuación 2.21
η_c :	eficacia de combustión, definida en la Ecuación 2.20
ρ_s :	densidad del TO (kg/m ³)
θ :	tiempo adimensional, definido en la Ecuación 2.12

Bibliografía

1. Naciones Unidas, "*Convenio de Basilea sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación*". Adoptado por la Conferencia de Plenipotenciarios. 22 de marzo de 1989.
2. PNUMA, "*Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono*". 2002. ISBN 92-807-1888-6.
3. Naciones Unidas, "*Protocolo de Kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático*". 1998.
4. COP-15, XV Conferencia Internacional sobre el Cambio Climático. 2009. Copenhague, Dinamarca. 7-18 de diciembre de 2009.
5. IEA, "*CO₂ emissions from fuel combustion 2009 - Highlights*". 2009. Agencia Internacional de la Energía - IEA.
6. IPCC, "*Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los grupos de trabajo I, II y III al cuarto informe de evaluación del grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático*". 2007, Ginebra, Suiza: Equipo de redacción principal: Pachauri, R.K. y Reisinger, A.
7. IEA, "*World energy outlook, 2009*". 2009. Agencia Internacional de la Energía - IEA.
8. PNUD, "*Informe sobre desarrollo humano 2007-2008. La lucha contra el cambio climático*." 2008: Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo - PNUD.
9. IPCC, "*Informe especial del IPCC. Escenarios de emisiones*". 2000: Publicado por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático.
10. IPCC, "*Special report on carbon dioxide capture and storage*". 2005, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)].
11. Hetland, J. y Anantharaman, R., "*Carbon capture and storage (CCS) options for co-production of electricity and synthetic fuels from indigenous coal in an Indian context*". Energy for Sustainable Development, 2009. **13**(1): p. 56-63.
12. Chadwick, A., Arts, R., Eiken, O., Williamson, P. y Williams, G., "*Geophysical monitoring of the CO₂ plume at Sleipner, North Sea: an outline review*", En *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*, S. Lombardi, L.K. Altunina y S.E. Beaubien, Editors. 2006, Springer: Netherlands.
13. IEA, "*Carbon capture and storage. Meeting the challenge of climate change*". 2008. Agencia Internacional de la Energía - IEA.
14. Goldberg, P. "*CO₂ mineral sequestration studies: introduction, issues, and plans*", En *Mineral Carbonation Workshop*. 2001. available on the NETL web site or at <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/mincarb/goldberg.pdf>.
15. Bolland, O. "*Outlook for CO₂ capture technologies*". En *IARU International Scientific Congress on Climate Change. Session 17 - Carbon capture and storage: technology, economy, social attitudes*. 2009. Bella Centre, Copenhagen.
16. Ghoniem, A.F., "*Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies*". Progress in Energy and Combustion Science, 2011. **37**(1): p. 15-51.
17. Kerr, H.R., "*Capture and separation technology gaps and priority research needs*", En *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations-Results from the CO₂ Capture Project*, D. Thomas y S. Benson, Editors. 2005, Elsevier Science: Amsterdam. p. 655-660 (Chapter 38).

18. Lewis, W.K., Gilliland, Edwin R., *"Production of pure carbon dioxide"*. 1954, Standard Oil Development Company, a corporation of Delaware: United States Patent Office. p. Application May 12, 1949, serial No.92812.
19. Richter, H.J. y Knoche, K.F., *"Reversibility of Combustion Processes"*, En *Efficiency and Costing*. 1983, American Chemical Society. p. 71-85 (Chapter 3).
20. Ishida, M., Zheng, D. y Akehata, T., *"Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis"*. Energy, 1987. **12**(2): p. 147-154.
21. Ishida, M. y Jin, H., *"Chemical-looping combustion power generation plant system"*. 1995, Tokyo Electric Power Co., Inc. (JP): United States.
22. Lyngfelt, A., Leckner, B. y Mattisson, T., *"A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation: application of chemical-looping combustion"*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**(10): p. 3101-3113.
23. Ishida, M. y Jin, H., *"A novel chemical-looping combustor without NO_x formation"*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1996. **35**(7): p. 2469-2472.
24. Kvamsdal, H.M., Jordal, K. y Bolland, O., *"A quantitative comparison of gas turbine cycles with CO₂ capture"*. Energy, 2007. **32**(1): p. 10-24.
25. Mattisson, T. y Lyngfelt, A. *"Capture of CO₂ using chemical looping combustion"*. En *First Biennial Meeting of the Scandinavian-Nordic Section of the Combustion Institute*. 2001. Göteborg, Sweden, 2001.
26. Adánez, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A. y Palacios, J.M., *"Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion"*. Energy and Fuels, 2004. **18**(2): p. 371-377.
27. Ishida, M. y Jin, H., *"A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction kinetics"*. J. Chem. Engng. Jpn., 1994. **27**(3): p. 296-301.
28. Tian, H., Chaudhari, K., Simonyi, T., Poston, J., Liu, T., Sanders, T., Veser, G.t. y Siriwardane, R., *"Chemical-looping combustion of coal-derived synthesis gas over copper oxide oxygen carriers"*. Energy & Fuels, 2008. **22**(6): p. 3744-3755.
29. Son, S.R., Go, K.S. y Kim, S.D., *"Thermogravimetric analysis of copper oxide for chemical-looping hydrogen generation"*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(1): p. 380-387.
30. Cho, P., Mattisson, T. y Lyngfelt, A., *"Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion"*. Fuel, 2004. **83**(9): p. 1215-1225.
31. Ishida, M., Takeshita, K., Suzuki, K. y Ohba, T., *"Application of Fe₂O₃-Al₂O₃ composite particles as solid looping material of the chemical-loop combustor"*. Energy & Fuels, 2005. **19**(6): p. 2514-2518.
32. Johansson, M., Mattisson, T. y Lyngfelt, A., *"Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion"*. Thermal Science, 2006. **10**(3): p. 93-107.
33. Roux, S., Bensakhria, A. y Antonini, G., *"Study and improvement of the regeneration of metallic oxides used as oxygen carriers for a new combustion process"*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2006. **4**: p. A38.
34. Moghtaderi, B., Song, H., Doroodchi, E. y Wall, T. *"Reactivity analysis of mixed metal oxides"*. En *Les Rencontres Scientifiques de l'IFP - 1st International Conference on Chemical Looping*. 2010. Lyon, Francia.
35. Mattisson, T., Lyngfelt, A. y Cho, P., *"The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane with inherent separation of CO₂"*. Fuel, 2001. **80**(13): p. 1953-1962.
36. Abad, A., García-Labiano, F., Adánez, J., de Diego, L.F., Gayán, P. y Celaya, J. *"Applicability limits of Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in Chemical-looping"*

- Combustion*". En *8th Conference on Greenhouse gas control technologies - GHGT-8* 2006. Trondheim.
37. Jerndal, E., Mattisson, T. y Lyngfelt, A., "Thermal analysis of chemical-looping combustion". *Chemical Engineering Research and Design*, 2006. **84**(9 A): p. 795-806.
 38. Mattisson, T., Johansson, M. y Lyngfelt, A., "The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion". *Fuel*, 2006. **85**(5-6): p. 736-747.
 39. Mattisson, T., Johansson, M. y Lyngfelt, A., "Multicycle reduction and oxidation of different types of iron oxide particles-application to chemical-looping combustion". *Energy and Fuels*, 2004. **18**(3): p. 628-637.
 40. Jerndal, E., Mattisson, T., Thijs, I., Snijkers, F. y Lyngfelt, A., "Investigation of NiO/NiAl₂O₄ oxygen carriers for chemical-looping combustion produced by spray-drying". *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010. **4**(1): p. 23-35.
 41. Gayán, P., Dueso, C., Abad, A., Adánez, J., de Diego, L.F. y García-Labiano, F., "NiO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods". *Fuel*, 2009. **88**(6): p. 1016-1023.
 42. Cho, P., Mattisson, T. y Lyngfelt, A., "Defluidization conditions for a fluidized bed of iron oxide-, nickel oxide-, and manganese oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006. **45**(3): p. 968-977.
 43. Leion, H., Lyngfelt, A., Johansson, M., Jerndal, E. y Mattisson, T., "The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion". *Chemical Engineering Research and Design*, 2008. **86**(9): p. 1017-1026.
 44. Cuadrat, A., Abad, A., Adánez, J., Diego, L.F.d., García-Labiano, F. y Gayán, P. "Behaviour of ilmenite as oxygen carrier in chemical-looping combustion". En *4th International Conference on Clean Coal Technologies*. 2009. Dresden, Germany.
 45. Copeland, R.J., Alptekin, G., Cesario, M. y Gershanovich, Y. "Sorberent energy transfer system (SETS) for CO₂ separation with high efficiency". En *27th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, CTA: Clearwater*. 2002. Florida, USA.
 46. Chuang, S.Y., Dennis, J.S., Hayhurst, A.N. y Scott, S.A., "Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion". *Combustion and Flame*, 2008. **154**(1-2): p. 109-121.
 47. de Diego, L.F., Gayán, P., García-Labiano, F., Celaya, J., Abad, A. y Adánez, J., "Impregnated CuO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion: Avoiding fluidized bed agglomeration". *Energy and Fuels*, 2005. **19**(5): p. 1850-1856.
 48. Adánez, J., Gayán, P., Celaya, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F. y 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**(17): p. 6075-6080.
 49. de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Celaya, J., Palacios, J.M. y Adánez, J., "Operation of a 10 kW_{th} chemical-looping combustor during 200 h with a CuO-Al₂O₃ oxygen carrier". *Fuel*, 2007. **86**(7-8): p. 1036-1045.
 50. Kronberger, B., Johansson, E., Löffler, G., Mattisson, T., Lyngfelt, A. y Hofbauer, H., "A two-compartment fluidized bed reactor for CO₂ capture by chemical-looping combustion". *Chemical Engineering and Technology*, 2004. **27**(12): p. 1318-1326.
 51. Kronberger, B., Lyngfelt, A., Löffler, G. y Hofbauer, H., "Design and fluid dynamic analysis of a bench-scale combustion system with CO₂ separation-chemical-looping combustion". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005. **44**(3): p. 546-556.
 52. Ryu, H.-J., Jo, S.-H., Park, Y.C., Bae, D.-H. y Kim, S.D. "Long term operation experience in a 50 kW_{th} chemical looping combustor using natural gas and syngas as fuels". En *Les*

- Rencontres Scientifiques de l'IFP - 1st International Conference on Chemical Looping*. 2010. Lyon, Francia.
53. Lyngfelt, A. y Thunman, H., "Construction and 100 h of operational experience of a 10-kW chemical-looping combustor", En *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations-Results from the CO₂ Capture Project*, D. Thomas y S. Benson, Editors. 2005, Elsevier Science: Amsterdam. p. 625-645 (Chapter 36).
 54. Ryu, H.-J., Jin, G.-T., Yi, C.-K., Rubin, E.S., Keith, D.W., Gilboy, C.F., Wilson, M., Morris, T., Gale, J. y Thambimuthu, K., "Demonstration of inherent CO₂ separation and no NOx emission in a 50kW chemical-looping combustor: Continuous reduction and oxidation experiment", En *Greenhouse Gas Control Technologies 7*. 2005, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 1907-1910.
 55. Kolbitsch, P., Pröll, T., Bolhar-Nordenkamp, J. y Hofbauer, H., "Design of a chemical looping combustor using a dual circulating fluidized bed (DCFB) reactor system". *Chemical Engineering & Technology*, 2009. **32**(3): p. 398-403.
 56. Son, S.R. y Kim, S.D., "Chemical-looping combustion with NiO and Fe₂O₃ in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006. **45**(8): p. 2689-2696.
 57. Noorman, S., van Sint Annaland, M. y Kuipers, J.A.M., "Experimental validation of packed bed chemical-looping combustion". *Chemical Engineering Science*, 2010. **65**(1): p. 92-97.
 58. Hakonsem, S.F., Dahl, I.M., Stange, M., Spejelkavik, A. y Blom, R. "On the development of a rotating reactor concept for chemical looping combustion – part 2." En *Les Rencontres Scientifiques de l'IFP - 1st International Conference on Chemical Looping*. 2010. Lyon, Francia.
 59. Berguerand, N. y Lyngfelt, A., "Design and operation of a 10 kW_{th} chemical-looping combustor for solid fuels - Testing with South African coal". *Fuel*, 2008. **87**(12): p. 2713-2726.
 60. Shen, L., Wu, J., Xiao, J., Song, Q. y Xiao, R., "Chemical-looping combustion of biomass in a 10 kW_{th} reactor with iron oxide as an oxygen carrier". *Energy and Fuels*, 2009. **23**(5): p. 2498-2505.
 61. Ströhle, J., Orth, M. y Epple, B. "Simulation of the fuel reactor of a 1MWt chemical looping plant for coal". En *Les Rencontres Scientifiques de l'IFP - 1st International Conference on Chemical Looping*. 2010. Lyon, Francia.
 62. Lyngfelt, A., Kronberger, B., Adánez, J., Morin, J.-X. y Hurst, P. "The Grace Project: Development of Oxygen Carrier Particles for Chemical- Looping Combustion. Design and Operation of 10 kW Chemical-Looping Combustor". En *7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. 2004. Vancouver, Canada.
 63. Linderholm, C., Abad, A., Mattisson, T. y 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**(4): p. 520-530.
 64. Linderholm, C., Mattisson, T. y 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**(11): p. 2083-2096.
 65. Shulman, A., Linderholm, C., Mattisson, T. y 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**(15): p. 7400-7405.

66. Lyngfelt. "Oxygen carriers for chemical looping combustion -operational experience". En *Les Rencontres Scientifiques de l'IFP - 1st International Conference on Chemical Looping*. 2010. Lyon, Francia.
67. Kolbitsch, P., Pröll, T., Bolhàr-Nordenkamp, J. y Hofbauer, H., "Operating experience with chemical looping combustion in a 120 kW dual circulating fluidized bed (DCFB) unit". *Energy Procedia*, 2009. **1**(1): p. 1465-1472.
68. Kolbitsch, P., Bolhàr-Nordenkamp, J., Pröll, T. y Hofbauer, H., "Comparison of two Ni-based oxygen carriers for chemical looping combustion of natural gas in 140 kW continuous looping operation". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009. **48**(11): p. 5542-5547.
69. Pröll, T., Kolbitsch, P., Bolhar-Nordenkamp, J. y 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". En *Les Rencontres Scientifiques de l'IFP - 1st International Conference on Chemical Looping*. 2010. Lyon, Francia.
70. Shen, L., Wu, J., Gao, Z. y Xiao, J., "Reactivity deterioration of NiO/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical looping combustion of coal in a 10 kW_{th} reactor". *Combustion and Flame*, 2009. **156**(7): p. 1377-1385.
71. Johansson, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A. y Thunman, H., "Combustion of syngas and natural gas in a 300 W chemical-looping combustor". *Chemical Engineering Research and Design*, 2006. **84**(9 A): p. 819-827.
72. Johansson, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A. y Thunman, H., "A 300 W laboratory reactor system for chemical-looping combustion with particle circulation". *Fuel*, 2006. **85**(10-11): p. 1428-1438.
73. Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A. y Rydén, M., "Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier". *Fuel*, 2006. **85**(9): p. 1174-1185.
74. Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A. y Johansson, M., "The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor". *Fuel*, 2007. **86**(7-8): p. 1021-1035.
75. Adánez, J., Dueso, C., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P. y 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**(1): p. 130-142.
76. Shen, L., Wu, J., Gao, Z. y Xiao, J., "Characterization of chemical looping combustion of coal in a 1 kW_{th} reactor with a nickel-based oxygen carrier". *Combustion and Flame*, 2010. **157**(5): p. 934-942.
77. Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Plata, A. y Celaya, J. "Optimizing the fuel reactor for chemical looping combustion". En *The International Conference on Fluidized Bed Combustion*. 2003. Jacksonville, FL.
78. Kolbitsch, P., Pröll, T. y Hofbauer, H., "Modeling of a 120 kW chemical looping combustion reactor system using a Ni-based oxygen carrier". *Chemical Engineering Science*, 2009. **64**(1): p. 99-108.
79. Jung, J. y Gamwo, I.K., "Multiphase CFD-based models for chemical looping combustion process: fuel reactor modeling". *Powder Technology*, 2008. **183**(3): p. 401-409.
80. Deng, Z., Xiao, R., Jin, B., Song, Q. y Huang, H., "Multiphase CFD modeling for a chemical looping combustion process (fuel reactor)". *Chemical Engineering & Technology*, 2008. **31**(12): p. 1754-1766.
81. Abad, A., Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L.F. y Gayán, P., "Modeling of the chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen-carrier". *Combustion and Flame*, 2010. **157**(3): p. 602-615.

82. Ishida, M. y Jin, H., "A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion". *Energy*, 1994. **19**(4): p. 415-422.
83. Anheden, M., Nasholm, A. y Svedberg, G. "Chemical-looping combustion-efficient conversion of chemical energy in fuels into work". En *30th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference - IECEC*. 1995. Orlando, FL (ASME)
84. Anheden, M. y Svedberg, G. "Chemical-looping combustion in combination with integrated coal gasification." En *31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference - IECEC*. 1996. Washington D.C. (IEEE)
85. Anheden, M. y Svedberg, G., "Exergy analysis of chemical-looping combustion systems". *Energy Conversion and Management*, 1998. **39**(16-18): p. 1967-1980.
86. Jin, H. y Ishida, M., "Investigation of a novel gas turbine cycle with coal gas fueled chemical-looping combustion". American Society of Mechanical Engineers, Advanced Energy Systems Division (Publication) AES, 2000. **40**: p. 547-552.
87. Wolf, J., Anheden, M. y Yan, J. "Performance analysis of combined cycles with chemical looping combustion for CO₂ capture". En *18th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, . 2001. New South Wales, Australia.
88. Yu, J., Corripio, A.B., Harrison, D.P. y Copeland, R.J., "Analysis of the sorbent energy transfer system (SETS) for power generation and CO₂ capture". *Advances in Environmental Research*, 2003. **7**(2): p. 335-345.
89. Brandvoll, Å. y Bolland, O., "Inherent CO₂ capture using chemical looping combustion in a natural gas fired power cycle". *Journal of Engineering for Gas Turbines & Power*, 2004. **126**(2): p. 316-321.
90. Wolf, J., Anheden, M. y Yan, J., "Comparison of nickel- and iron-based oxygen carriers in chemical looping combustion for CO₂ capture in power generation". *Fuel*, 2005. **84**(7-8): p. 993-1006.
91. Naqvi, R. y Bolland, O., "Multi-stage chemical looping combustion (CLC) for combined cycles with CO₂ capture". *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007. **1**(1): p. 19-30.
92. Naqvi, R., Wolf, J. y Bolland, O., "Part-load analysis of a chemical looping combustion (CLC) combined cycle with CO₂ capture". *Energy*, 2007. **32**(4): p. 360-370.
93. Zhang, X., Han, W., Hong, H. y Jin, H., "A chemical intercooling gas turbine cycle with chemical-looping combustion". *Energy*, 2009. **34**(12): p. 2131-2136.
94. Mattisson, T., Järnäs, A. y 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**(3): p. 643-651.
95. Corbella, B.M., de Diego, L., García-Labiano, F., Adánez, J. y Palacios, J.M., "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**(1): p. 148-154.
96. Abad, A., Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P. y 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**(1-2): p. 533-549.
97. Mineralprices. "Precio de los minerales ". <http://www.mineralprices.com>.
98. de Diego, L.F., García-Labiano, F., Adánez, J., Gayán, P., Abad, A., Corbella, B.M. y Palacios, J.M., "Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion". *Fuel*, 2004. **83**(13): p. 1749-1757.

99. Cao, Y., Cheng, Z., Meng, L., Riley, J.T. y Pan, W.-P., "Reduction of solid oxygen carrier (CuO) by solid fuel (coal) in chemical looping combustion". Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 2005. **50**(1): p. 99-102
100. Cao, Y., Casenas, B. y Pan, W.-P., "Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 2. Redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier". Energy & Fuels, 2006. **20**(5): p. 1845-1854.
101. Siriwardane, R., Tian, H., Richards, G., Simonyi, T. y Poston, J., "Chemical-looping combustion of coal with metal oxide oxygen carriers". Energy & Fuels, 2009. **23**(8): p. 3885-3892.
102. Rubel, A., Liu, K., Neathery, J. y Taulbee, D., "Oxygen carriers for chemical looping combustion of solid fuels". Fuel, 2009. **88**(5): p. 876-884.
103. Copeland, R.J., Alptekin, G., Cesario, M., Gebhard, S. y Gershanovich, Y. "A Novel CO₂ separation system". En *The 8th International Symposium on Transport Phenomena and Dynamics of Rotating Machinery*. 2000. Honolulu, Hawaii.
104. García-Labiano, F., de Diego, L.F., Adánez, J., Abad, A. y 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**(26): p. 8168-8177.
105. García-Labiano, F., Adánez, J., de Diego, L.F., Gayán, P. y Abad, A., "Effect of pressure on the behavior of copper-, iron-, and nickel-based oxygen carriers for chemical-looping combustion". Energy and Fuels, 2006. **20**(1): p. 26-33.
106. Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P. y 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**(4): p. 1843-1853.
107. Noorman, S., Gallucci, F., van Sint Annaland, M. y Kuipers, H.J.A.M., "Experimental investigation of a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion". Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(20): p. 9720-9728.
108. Chuang, S.Y., Dennis, J.S., Hayhurst, A.N. y Scott, S.A. "Kinetics of the chemical looping oxidation of CO by a co-precipitated mixture of CuO and Al₂O₃". En *Proceedings of the Combustion Institute*. 2009.
109. Chuang, S.Y., Dennis, J.S., Hayhurst, A.N. y Scott, S.A., "Kinetics of the oxidation of a co-precipitated mixture of Cu and Al₂O₃ by O₂ for chemical-looping combustion". Energy & Fuels, 2010. **24**(7): p. 3917-3927.
110. Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Celaya, J. y Abad, A. "Characterization of oxygen carriers for chemical-looping combustion". En *7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. 2004. Vancouver, Canada.
111. Chahma, F., Roux, S., Bensakhria, A. y Antonini, G. "Multi-cycles reduction and oxidation of CuO particles in the chemical-looping combustion". En *CHISA 2004 - 16th International Congress of Chemical and Process Engineering* 2004. Prague - Czech Republic.
112. Dennis, J.S. y Scott, S.A., "In situ gasification of a lignite coal and CO₂ separation using chemical looping with a Cu-based oxygen carrier". Fuel, 2010. **89**(7): p. 1623-1640.
113. Dennis, J.S., Müller, C.R. y Scott, S.A., "In situ gasification and CO₂ separation using chemical looping with a Cu-based oxygen carrier: Performance with bituminous coals". Fuel, 2010. **89**(9): p. 2353-2364.

114. Tian, H., Simonyi, T., Poston, J. y Siriwardane, R., "Effect of hydrogen sulfide on chemical looping combustion of coal-derived synthesis gas over bentonite-supported metal-oxide oxygen carriers". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009. **48**(18): p. 8418-8430.
115. Solunke, R.D. y Vesper, G., "Nanocomposite oxygen carriers for chemical-looping combustion of sulfur-contaminated synthesis gas ". *Energy & Fuels*, 2009. **23**(10): p. 4787-4796.
116. Zafar, Q., Mattisson, T. y Gevert, B., "Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and supported on SiO₂ and MgAl₂O₄". *Energy and Fuels*, 2006. **20**(1): p. 34-44.
117. Mattisson, T., et al. "Integrated hydrogen and power production from natural gas with CO₂ capture". En *15th World Hydrogen Energy Conference*. 2004. Yokahama, Japan.
118. Zafar, Q., Mattisson, T. y Gevert, B., "Integrated hydrogen and power production with CO₂ capture using chemical-looping reforming-redox reactivity of particles of CuO, Mn₂O₃, NiO, and Fe₂O₃ using SiO₂ as a support". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005. **44**(10): p. 3485-3496.
119. Johansson, M., Mattisson, T. y Lyngfelt, A. "Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion of methane-rich fuels". En *19th International Conference on Fluidized Bed Combustion*. 2006. Vienna, Austria.
120. Corbella, B.M., De Diego, L., García, F., Adánez, J. y Palacios, J.M., "The performance in a fixed bed reactor of copper-based oxides on titania as oxygen carriers for chemical looping combustion of methane". *Energy and Fuels*, 2005. **19**(2): p. 433-441.
121. Adánez, J., García-Labiano, F., De Diego, L.F., Gayán, P., Celaya, J. y Abad, A., "Nickel-copper oxygen carriers to reach zero CO and H₂ emissions in chemical-looping combustion". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006. **45**(8): p. 2617-2625.
122. Chandel, M.K., Hoteit, A. y Delebarre, A., "Experimental investigation of some metal oxides for chemical looping combustion in a fluidized bed reactor". *Fuel*, 2009. **88**(5): p. 898-908.
123. Riffart, S., Lambert, A., Delebarre, A., Salmi, J., Durand, B. y Carpentier, S. "CLCMAT project – Material development for "chemical looping combustion"". En *Les Rencontres Scientifiques de l'IFP - 1st International Conference on Chemical Looping*. 2010. Lyon, Francia.
124. Hoteit, A., Chandel, M.K., Durécu, S. y Delebarre, A., "Biogas combustion in a chemical looping fluidized bed reactor". *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2009. **3**(5): p. 561-567.
125. He, F., Wei, Y., Li, H. y Wang, H., "Synthesis gas generation by chemical-looping reforming using Ce-based oxygen carriers modified with Fe, Cu, and Mn oxides". *Energy & Fuels*, 2009. **23**(4): p. 2095-2102.
126. Celaya, J., "Combustión de CH₄ en lecho fluidizado con separación inherente de CO₂ por medio de transportadores sólidos de oxígeno de base cobre", in *Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente*. 2007, Universidad de Zaragoza - Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC): Zaragoza. p. 220.
127. Levenspiel, O., "Ingeniería de Las Reacciones Químicas". segunda ed. 1987: Editorial Reverté S.A. 634.
128. Adánez, J. y Abanades, J.C., "Minimum fluidization velocities of fluidized-bed coal-combustion solids". *Powder Technology*, 1991. **67**(2): p. 113-119.
129. Coulson, J.M., Harker, J.H., Backhurst, J.R., Richardson, J.F., Sinnott, R.K. y Peacock, D.G., "Chemical engineering. Volume 6/ by J. M. Coulson and J. F. Richardson".

- Pergamon international library of science, technology, engineering, and social studies. Vol. 6. 1979, Oxford ; New York: Pergamon Press.
130. Landner, L. y Lindeström, L., eds. *"Copper in Society and in the Environment"*. 2nd ed ed. 1999, Swedish Environmental Research Group (MFG): Västerås, Sweden.
 131. Unión Europea, *"Council Decision 2003/33/EC establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC"*. Official Journal of the European Union L 11, 16 January 2003, 27-49. 2003.
 132. Rostrup-Nielsen, J.R., *"Production of synthesis gas"*. Catalysis Today, 1993. **18**(4): p. 305-324.
 133. Adánez, J., Dueso, C., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P. y Abad, A., *"Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 2. Fate of light hydrocarbons"*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(5): p. 2509-2518.
 134. Johansson, M., Mattisson, T. y Lyngfelt, A., *"Investigation of Fe₂O₃ with MgAl₂O₄ for chemical-looping combustion"*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004. **43**(22): p. 6978-6987.
 135. Bolt, P.H., Habraken, F.H.P.M. y Geus, J.W., *"Formation of nickel, cobalt, copper, and iron aluminates from α - and γ -alumina-supported oxides: A comparative study"*. Journal of Solid State Chemistry, 1998. **135**(1): p. 59-69.
 136. Susnitzky, D. y Carter, B., *"The formation of copper aluminate by solid-state reaction"*. J. Mater. Res., 1991. **6**: p. 1958-1963.
 137. Singh, V.K. y Sinha, R.K., *"Low temperature synthesis of spinel (MgAl₂O₄)"*. Materials Letters, 1997. **31**(3-6): p. 281-285.
 138. Artizzu, P., Garbowski, E., Primet, M., Brulle, Y. y Saint-Just, J., *"Catalytic combustion of methane on aluminate-supported copper oxide"*. Catalysis Today, 1999. **47**(1-4): p. 83-93.
 139. Sass, B., Monzyk, B., Ricci, S., Gupta, A., Hindin, B. y Gupta, N., *"Impact of SO_x and NO_x in flue gas on CO₂ separation, compression, and pipeline transmission"*, En *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations-Results from the CO₂ Capture Project*, D. Thomas y S. Benson, Editors. 2005, Elsevier Science: Amsterdam. p. 955-981 (Chapter 17).
 140. Bryant, S. y Lake, L.W., *"Effect of impurities on subsurface CO₂ storage processes"*, En *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations-Results from the CO₂ Capture Project*, D. Thomas y S. Benson, Editors. 2005, Elsevier Science: Amsterdam. p. 983-996 (Chapter 18).
 141. Anheden, M., Rydberg, S. y Yan, J. *"Consideration for removal of non-CO₂ components from CO₂ rich flue gas of oxy-fuel combustion"*. En *3rd Meeting of the Oxy-Fuel Combustion Network*. 2008. Yokohama, Japan.
 142. Fout, T. *"Oxy-combustion: research, development and system analysis"*. En *3rd Meeting of the Oxy-Fuel Combustion Network*. 2008. Yokohama, Japan.
 143. Unión Europea, *"Directive 2001/80/EC on the limitation of emissions of certain pollutants into the air from large combustion plants "*. Official Journal of the European Union L309, 23 October 2001, 1–21. 2001.

