

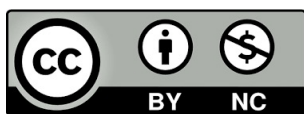
Iván Samprón Alonso

Gasificación de biomasa mediante
tecnologías de Chemical Looping
para producción de gas de
síntesis/H₂ sin emisiones de CO₂

Director/es

García Labiano, Francisco
De Diego Poza, Luis Francisco

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



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

**GASIFICACIÓN DE BIOMASA MEDIANTE
TECNOLOGÍAS DE CHEMICAL LOOPING PARA
PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS/H₂ SIN
EMISIONES DE CO₂**

Autor

Iván Samprón Alonso

Director/es

García Labiano, Francisco
De Diego Poza, Luis Francisco

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

2024

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**GASIFICACIÓN DE BIOMASA MEDIANTE
TECNOLOGÍAS DE CHEMICAL LOOPING
PARA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS/H₂
SIN EMISIONES DE CO₂**

**BIOMASS CHEMICAL LOOPING GASIFICATION FOR
SYNGAS/H₂ PRODUCTION WITHOUT CO₂ EMISSIONS**

TESIS DOCTORAL – PhD

Iván Samprón Alonso

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**GASIFICACIÓN DE BIOMASA MEDIANTE
TECNOLOGÍAS DE CHEMICAL LOOPING
PARA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS/H₂
SIN EMISIONES DE CO₂**

Memoria presentada a la Universidad de Zaragoza para optar al grado de Doctor del Programa de Ingeniería Química y del Medio Ambiente por:

Iván Samprón Alonso

Febrero de 2024

Directores:

Francisco García Labiano

Luis Francisco de Diego Poza

Gasificación de biomasa mediante tecnologías de Chemical Looping para producción de gas de síntesis/H₂ sin emisiones de CO₂

Iván Samprón Alonso, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)

Resumen

La gasificación de biomasa mediante tecnologías Chemical Looping, o *Biomass Chemical Looping Gasification* (BCLG), es una tecnología novedosa para la producción de gas de síntesis (H₂ y CO) no diluido con N₂ y sin necesidad de usar O₂ puro o aporte externo de energía. Adicionalmente, esta tecnología ofrece la posibilidad de obtener emisiones negativas de carbono, es decir, retirar CO₂ de la atmósfera si el CO₂ formado en el proceso es capturado y almacenado. El proceso BCLG se realiza en dos reactores de lecho fluidizado interconectados, el reactor de reducción y el reactor de oxidación. Entre estos reactores circula un transportador sólido de oxígeno, encargado de transportar oxígeno y calor, evitando así el contacto directo entre el aire y el combustible. En el reactor de reducción tiene lugar la desvolatilización de la biomasa, generando un residuo carbonoso que a su vez es gasificado por efecto del vapor de agua y/o CO₂ introducido en el reactor como agente fluidizante. Parte de los volátiles y productos de gasificación reaccionan con el transportador de oxígeno reduciéndolo. A continuación, el transportador entra al reactor de oxidación, donde se reoxida con una corriente de aire. Puesto que la reacción de oxidación es exotérmica, el transportador de oxígeno eleva su temperatura de tal manera que en su regreso al reactor de reducción transporta el calor necesario para que tenga lugar la desvolatilización de la biomasa y la gasificación del residuo carbonoso, reacciones endotérmicas.

En esta tesis se ha estudiado el proceso BCLG, evaluando en una planta piloto de 1.5 kW_t el uso de tres transportadores de oxígeno con diferentes contenidos de Fe₂O₃ sobre alúmina y un transportador con un 14 % de CuO sobre alúmina. Durante la investigación también se ha realizado un estudio para la mejora de la calidad y cantidad del gas de síntesis y una optimización del proceso para determinar aquellas condiciones que permiten la operación en estado autotérmico.

Inicialmente se evaluó en una planta piloto de 1.5 kW_t un transportador de oxígeno conocido por el grupo, con un contenido del 20 % en peso de Fe₂O₃ sobre alúmina y posteriormente dos más con un 10 % y 25 % de Fe₂O₃. Los tres transportadores presentaron tendencias similares en los flujos molares de gas generado y en los parámetros de gasificación cuando se varió la relación oxígeno-combustible, destacando una formación importante de CH₄. El aumento de la temperatura aumentó la velocidad de gasificación del carbono en el reactor de reducción, aumentando así la producción de gas de síntesis y la eficacia de captura de CO₂, que alcanzó valores

superiores al 95 %. El aumento de la temperatura también tuvo un efecto significativo sobre la reducción de alquitranes en todos los casos. La caracterización físico-química de los transportadores mostró que la resistencia mecánica y química del transportador disminuía con el tiempo de operación (número de ciclos redox) pero aumentaba cuanto menor era el contenido en Fe_2O_3 en el transportador de oxígeno.

Para analizar con más detalle el comportamiento de los transportadores de Fe/Al se estudió en termobalanza la evolución de la degradación de estos transportadores en diferentes atmósferas de reacción. Para ello se realizaron series de 300 ciclos redox que simulaban una atmósfera típica de combustión, una de gasificación y una atmósfera intermedia. Se observó que la atmósfera reductora, el aumento de la temperatura y del contenido en Fe_2O_3 promovían la migración de hierro hacia el exterior de las partículas, creando una capa externa muy frágil que sería elutriada en forma de finos en un lecho fluidizado.

Con el objetivo de aumentar la cantidad y calidad del gas de síntesis, se evaluó la actividad catalítica de varios transportadores de oxígeno (minerales, residuos y materiales sintéticos de Fe y de Cu) sobre la conversión de CH_4 y alquitranes. Los experimentos con CH_4 se realizaron en un lecho fluidizado discontinuo, donde se redujo el transportador con una composición de gases similar a la obtenida en la planta piloto y posteriormente se alimentó CH_4 . Se observó que los transportadores minerales apenas tenían actividad catalítica, mientras que con los transportadores sintéticos de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ la conversión de CH_4 aumentaba con la temperatura. El transportador con mayor capacidad de conversión de CH_4 fue el compuesto por un 14 % de CuO sobre alúmina, que alcanzó un 85 % a $940\text{ }^\circ\text{C}$.

Los experimentos para determinar la actividad catalítica sobre la eliminación de los alquitranes se realizaron durante una estancia internacional en la Universidad Tecnológica de Chalmers (Suecia). Se usó un lecho fluidizado discontinuo adaptado para la alimentación de etileno y benceno y se hicieron pruebas a tres temperaturas con transportadores de oxígeno minerales, sintéticos y un residuo. Se observó que a baja temperatura los transportadores minerales y el residuo no presentaban actividad catalítica en la conversión del etileno y era muy baja en la del benceno. Por el contrario, los transportadores sintéticos de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostraron una conversión de etileno $>85\%$ a todas las temperaturas estudiadas, mientras que la conversión de benceno se mantuvo siempre $>70\%$. El transportador consistente en un 14 % de CuO sobre alúmina fue el que mostró una mayor conversión de etileno ($>95\%$ a las tres temperaturas) y alcanzó una conversión completa de benceno cuando la temperatura fue superior a $900\text{ }^\circ\text{C}$. En este trabajo se observó que el CH_4 actuaba como compuesto intermedio en el craqueo/reformado de benceno y etileno.

En base a los resultados obtenidos en el estudio de la mejora de la calidad y cantidad del gas de síntesis generado, se seleccionó el transportador de oxígeno con un 14 % de

CuO sobre alúmina para la investigación del proceso BCLG en la planta de 1.5 kW_t. Se evaluó el efecto de la relación oxígeno-combustible y la temperatura de gasificación sobre los flujos molares de gases, los alquitranes y los principales parámetros de gasificación. Se observó que este transportador generaba un gas con una concentración muy baja de CH₄, dando lugar a una mayor cantidad de gas de síntesis. El aumento de la temperatura de gasificación causó un aumento en el rendimiento a gas de síntesis, alcanzado 1.14 Nm³ por kg de biomasa seca a 920 °C para una relación oxígeno-combustible típica de la operación en estado autotérmico. Se observó, además, que este transportador tenía un elevado efecto catalítico en la eliminación de alquitranes, reduciendo su concentración hasta 0.35 g por kg de biomasa seca a 920 °C. La caracterización del transportador de oxígeno mostró una elevada resistencia mecánica y el mantenimiento de sus propiedades químicas a lo largo de toda la operación. La vida media estimada de las partículas de este transportador de oxígeno fue muy superior a la de cualquier otro propuesto previamente en la literatura para su uso en BCLG.

Para completar el estudio, se realizó una optimización del proceso BCLG mediante balances de materia y energía, determinando aquellas condiciones que permiten la operación en estado autotérmico. Se analizaron los métodos de control de transferencia de oxígeno entre reactores resultando que el método consistente en la limitación del oxígeno alimentado al reactor de oxidación permitía la obtención de una mayor cantidad de gas de síntesis y la operación en un rango amplio de caudales de circulación de sólidos. Se simuló el efecto de diferentes variables que afectan a los balances de materia y energía destacando que, con el método de control basado en la restricción del oxígeno alimentado al reactor de oxidación, cuanto mayor era la temperatura de precalentamiento de los gases alimentados a los reactores mayor era el rendimiento a gas de síntesis y que era posible operar con la misma relación oxígeno-combustible utilizando transportadores con diferentes capacidades de transporte de oxígeno. Asimismo, se observó que la presencia de CH₄ en el gas tenía un efecto significativo sobre la relación oxígeno-combustible requerida para la operación en estado autotérmico, siendo necesaria una mayor transferencia de oxígeno cuanto menor era la generación de CH₄.

Palabras clave: gasificación, Chemical-Looping, transportador de oxígeno, captura de CO₂, biomasa, gas de síntesis

Biomass Chemical Looping Gasification for syngas/H₂ production without CO₂ emissions

Iván Samprón Alonso, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)

Abstract

Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) is a novelty technology to produce non N₂-diluted syngas (H₂ and CO) without the need for pure oxygen. In addition, BCLG allows to remove carbon from the atmosphere if the CO₂ generated in the process is captured and sent for storage. BCLG process is performed in two interconnected fluidized bed reactors, an oxidation reactor and a reduction reactor. A solid oxygen carrier is used to transfer oxygen from the oxidation reactor to the reduction reactor, avoiding the direct contact between air and fuel. In the reduction reactor, devolatilization of biomass takes place, producing char which is also gasified by effect of steam, CO₂ or a mixture of both that are fed to the reduction reactor as fluidizing agent. Then, the oxygen carrier enters into oxidation reactor, being oxidized by an air stream. The oxygen carrier is heated up, since the oxidation reaction is exothermic. In this way, when the oxygen carrier enters to the reduction reactor again, it transfers the heat and oxygen needed for the devolatilization of biomass and the gasification of char, which are endothermic reactions.

The BCLG process has been studied in this thesis in a 1.5 kW_{th} pilot plant, evaluating the use of three oxygen carriers with different contents of Fe₂O₃ over Al₂O₃ and an oxygen carrier with 14 % CuO over Al₂O₃. During this research, it has also been studied the improvement of quality and quantity of syngas generated and it was carried out an optimization of the process to determine the conditions that permit the operation under autothermal conditions.

Initially, a solid oxygen carrier previously tested by our research group was evaluated in the 1.5 kW_{th} prototype. This oxygen carrier was composed by a 20 % Fe₂O₃ over Al₂O₃. After that, two new oxygen carriers with Fe₂O₃ contents of 10 % and 25 % were prepared and tested. The three oxygen carriers showed similar trends on the molar flows of gases generated and on the gasification parameters when the oxygen-to-fuel ratio and the temperature were varied. A high CH₄ generation was also found for the three solids. The increase of temperature improved the gasification rate, increasing the CO₂ capture, which reached values >95 %. Increasing temperature also reduced tar formation for all the three oxygen carriers. The oxygen carrier characterization showed that mechanical strength decreased along the operation time (redox cycles), but increased when de Fe₂O₃ content decreased.

The behaviour of Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carriers under different reaction environments was studied in detail using a thermogravimetric analyzer. Series of 300 redox cycles were carried out emulating a gasification atmosphere, a combustion atmosphere and an intermediate atmosphere. It was observed that for the tests carried out in reducing atmosphere, typical of gasification process, the increase in temperature and the increase in Fe₂O₃ content promoted iron migration from inside to outside of the particles, creating an external and weak layer which would be elutriated as fine particles in a fluidized bed reactor.

The catalytic activity of different oxygen carriers (ores, wastes and synthetic Fe and Cu solids) was evaluated in order to improve the quantity and quality of the syngas through the conversion of CH₄ and tars. CH₄ experiments were carried out in a discontinuous fluidized bed, reducing the oxygen carriers with a gas composition similar to the one found in the reduction reactor of continuous unit experiments. Ores barely showed catalytic activity on CH₄ whereas it increased for synthetic Fe₂O₃/Al₂O₃ solids when temperature also increased. The solid oxygen carrier composed by a 14 % of CuO over alumina reached a CH₄ conversion of 85 % at 940 °C.

The experiments carried out to evaluate the catalytic activity in tar removal were carried out during an international stay at Chalmers University of Technology (CUT) in Sweden. A discontinuous fluidized bed reactor which permitted the ethylene and benzene feeding was used. Experiments at three temperatures using ores, synthetic solids and a waste oxygen carrier were performed. The ores and the waste did not show catalytic activity on ethylene conversion, while their catalytic activity on benzene conversion was very low at low temperatures. In contrast, synthetic Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carriers showed an ethylene conversion >85 % at the three temperatures, whereas the benzene conversion was always >70 %. The 14 % CuO oxygen carrier showed the highest ethylene conversion (>95 % at the three temperatures) and reached complete conversion of benzene at 900 °C. In this study it was observed that CH₄ was an intermediate compound in the benzene and ethylene cracking/reforming reactions.

Considering the results obtained in this work, the oxygen carrier composed by a 14 % of CuO over Al₂O₃ was selected to study the BCLG process in the 1.5 kW_{th} unit. The effect of oxygen-to-fuel ratio and temperature on molar flows, tars and gasification parameters was studied. It was seen that the Cu-based oxygen carrier produced a gas stream with low CH₄ concentration, whereas the syngas generation was higher. The increase in temperature promoted the increase of syngas yield, which reached 1.14 Nm³ per kg of dry biomass at 920 °C. The oxygen carrier characterization showed a high mechanical strength while the chemical properties were maintained throughout the campaign. The estimated lifetime of the particles was the highest among previous works found in the literature.

In order to complete the study, an optimization of the BCLG process by solving mass and energy balances was carried out. The operation conditions which allowed autohermal operation were determined. Several oxygen control methods were analysed. The oxygen control method consisting in limiting the oxygen fed in the oxidation reactor allows to obtain a higher amount of syngas and to operate in a wide range of oxygen carrier circulation flows. The effect of different variables affecting the energy and mass balances using this oxygen control method was simulated. It was found that increasing preheating temperature of the reactor inlet gases increased syngas yield. Moreover, this oxygen control method allowed operation using the same oxygen-to-fuel ratio for oxygen carriers with different oxygen transport capacities. Furthermore, it was observed that the presence of CH₄ in the gas produced had an important effect on the oxygen-to-fuel ratio needed for autothermal operation, being necessary a higher oxygen transference when the CH₄ generation decreased.

Key words: *Biomass, gasification, Chemical-Looping, oxygen carrier, CO₂ capture, syngas*

Dr. Francisco García Labiano, Investigador Científico del CSIC y

Dr. Luis Francisco de Diego Poza, Investigador Científico del CSIC,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria, titulada: **“Gasificación de biomasa mediante tecnologías de Chemical Looping para producción de gas de síntesis/H₂ sin emisiones de CO₂”** ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) por D. Iván Samprón Alonso, autorizando su presentación como compendio de publicaciones.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza a 5 de febrero de 2024.

Fdo.: Dr. Francisco García Labiano

Fdo.: Dr. Luis Francisco de Diego Poza

Apéndice de publicaciones que constituyen el compendio:

- I. Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Abad A, Adánez J. Biomass Chemical Looping Gasification of pine wood using a synthetic $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier in a continuous unit. *Bioresource Technol* 2020; 316: 123908. *Publicada JCR(FI) 2020: 9.642; Categoría (Energy & Fuels): 12/114 - Q1*
- II. Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT. Effect of the Fe content on the behavior of synthetic oxygen carriers in a 1.5 kW biomass chemical looping gasification unit. *Fuel* 2022; 309: 122193. *Publicada JCR(FI) 2022: 7.4; Categoría (Chemical Engineering): 19/142 - Q1*
- III. Samprón I, García-Labiano F, Izquierdo MT, de Diego LF. Understanding the structural changes on $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carriers under chemical looping gasification conditions. *Fuel* 2024; 335: 129326. *Publicada JCR(FI) 2022: 7.4; Categoría (Chemical Engineering): 19/142 - Q1*
- IV. Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Adánez J. Influence of an Oxygen Carrier on the CH_4 Reforming Reaction Linked to the Biomass Chemical Looping Gasification Process. *Energy Fuels* 2022; 36(17): 9460-9469. *Publicada JCR(FI) 2022: 5.3; Categoría (Chemical Engineering): 28/142 - Q1*
- V. Samprón I, Purnomo V, Mattisson T, Leion H, de Diego LF, García-Labiano F. Catalytic activity of oxygen carriers on the removal of tar byproducts for Biomass Chemical Looping Gasification application. *Energy Fuels* 2023; 37(21): 16629–16638. *Publicada JCR(FI) 2022: 5.3; Categoría (Chemical Engineering): 28/142 - Q1*
- VI. Samprón I, Cabello A, García-Labiano F, Izquierdo MT, de Diego LF. An innovative Cu-Al oxygen carrier for the biomass chemical looping gasification process. *Chem Eng J* 2023; 465: 142919. *Publicada JCR(FI) 2022: 15.1; Categoría (Chemical Engineering): 5/142 - Q1*
- VII. Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT. Optimization of synthesis gas production in the biomass chemical looping gasification process operating under auto-thermal conditions. *Energy* 2021; 226: 120317. *Publicada JCR(FI) 2021: 8.857; Categoría (Energy & Fuels): 24/119 - Q1; Categoría (Thermodynamics): 3/63 - Q1*

Agradecimientos

Esta tesis ha sido realizada gracias a la financiación de la ayuda predoctoral PRE2018-086217 (proyecto ENE2017-89473-R AEI/FEDER, UE) y del Departamento de Ciencia y Sociedad del Conocimiento del Gobierno de Aragón.

Agradecer al Grupo de Combustión y Gasificación del Instituto de Carboquímica la acogida desde el primer día, que ha hecho esta tesis mucho más agradable. No puedo pasar por alto las aportaciones de Juan, Pilar, Alberto, Mayte, Teresa, Arturo, Marga, Iñaki, Daofeng, Amir, Yldenei, Alberto O., Melanie y a los compañeros de despacho: Óscar, Jorge, Cris y Antón. Igualmente agradecer a Tobias, Victor, Fredrik, Henrik y el resto de colegas de la Universidad de Chalmers vuestra calurosa acogida.

Mi agradecimiento más sincero a Paco y Luis por darme la oportunidad de trabajar bajo su dirección. También por cada conocimiento que me habéis transmitido y por vuestra infinita paciencia e implicación en todos y cada uno de los puntos de esta tesis.

Aunque sois muchos para escribir aquí, este trabajo no hubiera podido realizarse sin los innumerables cafés y cervezas con los chicos y chicas del Instituto de Carboquímica. También a mis compañeros y amigos de Madrid y Ponferrada con quienes, a pesar de la distancia, he compartido el camino durante estos años.

Parte de la idea de hacer una tesis en este ámbito surgió de los problemas que nos rodean a la gente de El Bierzo. Esperando haber contribuido, aunque sea poco, os doy las gracias a todos y todas los que me ayudasteis a tomar la decisión. Debo agradecer en este punto el apoyo inestimable de mis abuelos, primos, sobrinas, de mi *socio* Michael y de mi hermano Pablo. Pero hacer una tesis no hubiera sido posible de ninguna manera sin los destajos mis padres Manuel y Rosa.

Finalmente, el más profundo agradecimiento a Rebeca, por ser el apoyo necesario para superar todos los obstáculos y por asumir el sacrificio de acompañarme durante estos años allá donde fuera.

*Nada es producto del azar,
la historia siempre pasa factura*

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Cambio climático y calentamiento global	3
1.1.1. Gases de Efecto Invernadero	4
1.1.1.1. Emisiones GEIs en el sector energético	6
1.1.2. Acuerdo de París y Pacto Verde Europeo	7
1.1.2.1. Transición energética	10
1.2. Procesos de gasificación	14
1.2.1. Concepto de gasificación	14
1.2.2. Tecnologías de gasificación	19
1.3. Gasificación mediante la tecnología de Chemical Looping	24
1.3.1. Concepto de Chemical Looping Gasification	26
1.3.2. Transportadores sólidos de oxígeno	30
1.3.2.1. Transportadores de oxígeno propuestos para CLG	32
1.3.3. Estado del arte.....	35
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	45
2.1. Objetivos.....	45
2.2. Plan de trabajo	46
2.3. Publicaciones científicas y contribuciones.....	48
3. EXPERIMENTAL	53
3.1. Transportadores sólidos de oxígeno	53
3.1.1. Caracterización físico-química de los transportadores de oxígeno.....	53
3.1.2. Preparación de transportadores de oxígeno basados en hierro	54
3.1.3. Preparación del transportador de oxígeno basado en cobre	55
3.2. Biomasa	57
3.3. Analizador termogravimétrico (TGA)	58
3.3.1. Descripción del equipo.....	58
3.3.2. Tratamiento de datos.....	60
3.4. Reactor de lecho fluidizado discontinuo de CUT	61
3.4.1. Descripción del equipo	61

3.4.2. Tratamiento de datos	62
3.5. Reactor de lecho fluidizado discontinuo del ICB-CSIC	64
3.5.1. Descripción del equipo.	64
3.5.2. Tratamiento de datos	66
3.6. Planta piloto de gasificación en continuo del ICB-CSIC.....	67
3.6.1. Descripción de la unidad	67
3.6.2. Métodos de control de la transferencia de oxígeno	70
3.6.2.1. Control del oxígeno por el flujo de circulación de transportador.....	70
3.6.2.2. Control del oxígeno alimentado al reactor de oxidación	72
3.6.3. Operación en la unidad de 1.5 kW _t	73
3.6.4. Tratamiento de datos	75
4. RESULTADOS	79
4.1. Transportadores de oxígeno basados en hierro.....	79
4.1.1. Resultados en planta piloto de 1.5 kW _t	80
4.1.1.1. Reacciones	80
4.1.1.2. Efecto de la relación oxígeno-combustible, λ	82
4.1.1.3. Efecto de la temperatura de gasificación.....	84
4.1.1.4. Formación de alquitranes.....	86
4.1.1.5. Caracterización de los transportadores de oxígeno	88
4.1.2. Estudio de los cambios estructurales de los transportadores con los ciclos redox.....	93
4.1.2.1. Efecto de la conversión de sólido	97
4.1.2.2. Efecto de la temperatura	98
4.1.2.3. Efecto del contenido en Fe ₂ O ₃	99
4.1.2.4. Comparación con los resultados obtenidos en la planta de 1.5 kW _t	101
4.1.3. Mejora de la calidad del gas de síntesis	103
4.1.3.1. Actividad catalítica sobre CH ₄	106
4.1.3.2. Actividad catalítica sobre los alquitranes	107
4.2. Transportador de oxígeno basado en cobre	111
4.2.1. Resultados en planta piloto de 1.5 kW _t	111
4.2.1.1. Reacciones	112
4.2.1.2. Efecto de la relación oxígeno-combustible	113
4.2.1.3. Efecto de la temperatura	116
4.2.1.4. Formación de alquitranes.....	118

4.2.1.5. Caracterización del transportador Cu14Al_ICB.....	119
4.3. Optimización del proceso BCLG.....	128
4.3.1. Análisis del método de control de oxígeno	130
4.3.2. Análisis de variables del proceso.....	134
4.3.2.1. Contenido en Fe ₂ O ₃ en el transportador.....	134
4.3.2.2. Temperatura de precalentamiento de los gases de entrada a los reactores	135
4.3.2.3. Presencia de CH ₄ en el gas de síntesis	136
4.3.2.4. Temperatura de gasificación y relación vapor-biomasa.....	137
4.3.2.5. Tipo de transportador de oxígeno.....	139
4.3.3. Recirculación de nitrógeno en OCM-1	140
5. CONCLUSIONES	145
6. ACRÓNIMOS Y NOMENCLATURA	155
7. REFERENCIAS	163
8. ANEXO.....	177

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Cambio climático y calentamiento global

El cambio climático, definido en la Convención Marco de las Naciones Unidas en 1992 como “*cambio de clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana que altera la composición de la atmósfera mundial y que se suma a la variabilidad natural del clima observada durante periodos de tiempo comparables*”, se ha convertido en uno de los principales retos de la humanidad para el siglo XXI (ONU, 1992). Entre sus principales consecuencias se encuentran el incremento de los fenómenos extremos, como olas de calor, precipitaciones fuertes, sequías y ciclones tropicales (IPCC, 2021). De acuerdo con el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), el cambio climático, además de tener un impacto directo sobre las personas y ecosistemas, afectará a las cosechas, reduciendo la disponibilidad de alimentos. En este sentido, el IPCC advierte que el cambio climático ya ha producido daños irreversibles en los sistemas naturales y humanos reduciendo su capacidad de adaptación frente a fenómenos adversos (IPCC, 2022a).

El calentamiento global, definido por la ONU como “*el incremento de la temperatura de la superficie terrestre global con respecto a un periodo de referencia suficiente como para eliminar las variaciones interanuales*”, se sitúa como principal causa del cambio climático. Los datos ofrecidos por la NASA (2023), ofrecen una evidencia empírica de que la temperatura media global del planeta ha aumentado de manera sostenida durante varias décadas. En la Figura 1.1 se muestra la anomalía de temperatura media global, respecto al periodo 1951–1981.

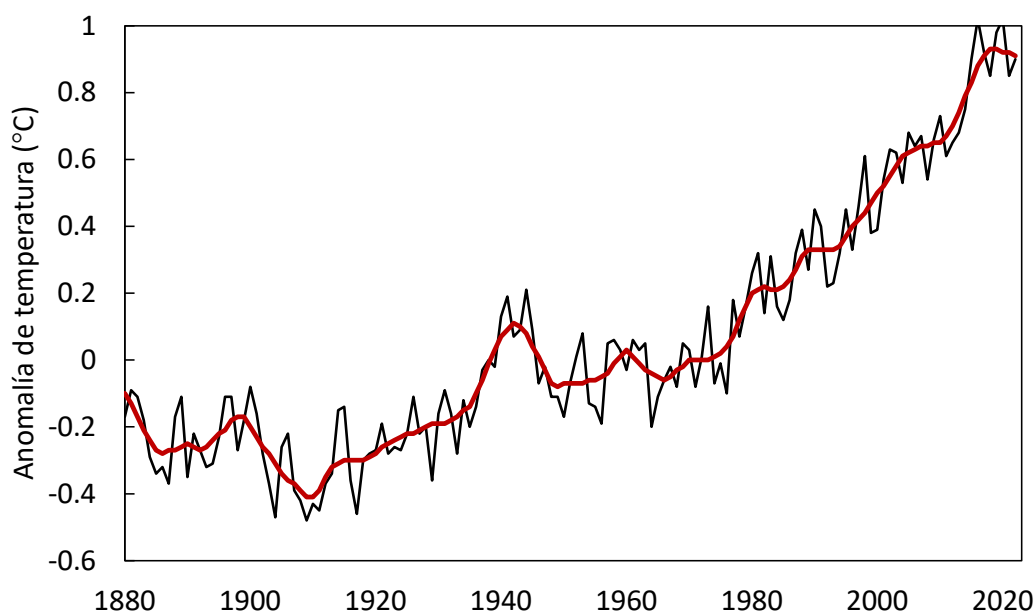


Figura 1.1. Anomalía de temperatura media global con respecto al periodo 1951–1981. Fuente: NASA (2023).

En estos registros se observa un aumento sostenido en los últimos cuarenta años, aumentando el ritmo de crecimiento a partir de los años sesenta. Actualmente, el aumento en la temperatura media global de la tierra supera el grado respecto a los niveles preindustriales y la tendencia es al alza. En 2021, y tras siete años consecutivos de aumento de la temperatura, se registró un nuevo máximo con 1.1 ± 0.3 °C con respecto a los niveles preindustriales (ONU, 2023).

En estos momentos existe consenso sobre la influencia de la actividad antropogénica en el calentamiento global. Así, si en el quinto informe del Grupo I del IPCC emitido en 2013 se concluyó que era “extremadamente probable” que la actividad antropogénica fuera la causante del incremento de la temperatura terrestre (IPCC, 2013), en su sexto Informe (IPCC, 2021), se calificó de “inequívoco” que la actividad humana había causado el calentamiento de la tierra, el océano y la atmósfera. Por otro lado, ha de tenerse en cuenta que el aumento de la temperatura observado en la gráfica ha sucedido pese a que en las últimas cinco décadas la actividad natural de la tierra debería haber provocado un ligero enfriamiento (NOAA, 2023).

1.1.1. Gases de Efecto Invernadero

Desde hace más de un siglo se tiene conocimiento de que el Efecto Invernadero permite a la tierra mantener una temperatura superior a la que habría en su ausencia. Este fenómeno se produce por la presencia de los Gases de Efecto Invernadero (GEIs) que tienen la capacidad de absorber la radiación infrarroja que emite la tierra tras ser calentada por el sol. En la Tabla 1.1 se muestra la eficacia de absorción de radiación y el índice de Potencial de Calentamiento Global (PCG) de los principales GEIs.

Tabla 1.1. Eficacia radiativa e índice PCG de los principales GEIs. Fuente: IPCC (2007).

Gas	Eficacia radiativa (W/m ² ppb)	Índice PCG (a 20 años)	Índice PCG (a 100 años)	Permanencia (años)
CO ₂	1.4×10^{-5}	1	1	30–95
CH ₄	3.7×10^{-4}	72	25	12
N ₂ O	3.03×10^{-3}	289	298	114
SF ₆	0.52	16300	22800	3200
NF ₃	0.21	12300	17200	740

No obstante, el aumento por encima de las condiciones naturales en la concentración de GEIs ha ido disminuyendo la cantidad de energía que envía el planeta hacia el espacio alterando el balance energético global, conocido como Forzamiento Radiativo, y produciendo un aumento de la temperatura del planeta. Por este motivo, la

reducción de la emisión de GEIs se ha establecido como principal objetivo en materia climática.

Con la firma del Protocolo de Kioto, se establecieron por primera vez compromisos vinculantes para la reducción de GEIs (ONU, 1998). Pese a que los países de la UE lograron una reducción adelantada del 23 % (EEA, 2015), no se consiguió un efecto notable en la reducción de emisiones globales debido a la no adhesión o posterior abandono del mismo por parte de los países más emisores. Por ello, desde el inicio del Protocolo de Kioto las emisiones de GEIs han aumentado de manera continuada hasta la actualidad, como se muestra en la Figura 1.2.

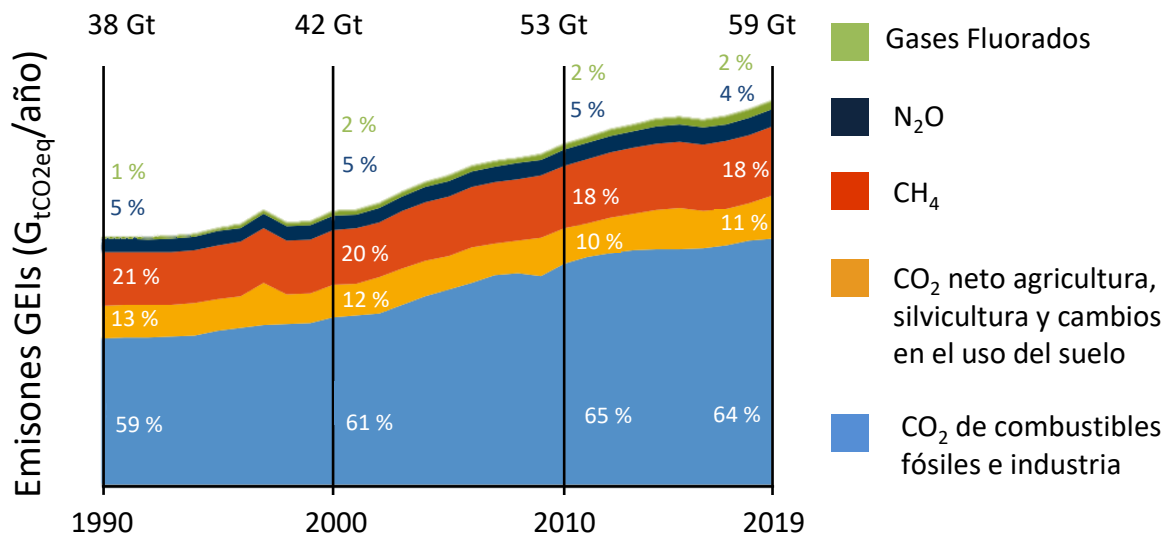


Figura 1.2. Evolución de las emisiones de GEIs entre 1990–2019 ($G_{tCO_2eq}/año$). Fuente: IPCC (2022b).

En 2019 se emitieron $59 G_{tCO_2eq}$, lo que supone un aumento de $21 G_{tCO_2eq}$ con respecto a 1990, año tomado como referencia en Kioto. Estos datos confirman una tendencia creciente y continuada, siendo emitida una mayor cantidad de GEIs entre 2010 y 2019 que en cualquier otra década anterior (IPCC, 2022b).

Del total de GEIs emitidos en 2019, el CO_2 supuso el 75 % de las emisiones, seguido por el metano con un 18 %, y en menor medida por el óxido nítrico y los compuestos fluorados (HFCs, PFCs, SF_6 , NF_3), con un 4 % y 2 % respectivamente. En este sentido, el CO_2 continúa siendo el principal gas de Efecto Invernadero, acaparando un 64 % de emisiones mundiales equivalentes.

1.1.1.1. Emisiones GEIs en el sector energético

En la Figura 1.3 se muestra la distribución actual de las emisiones de GEIs por sector a nivel mundial y en España. Se puede observar que a nivel mundial la generación eléctrica y la industria son las principales fuentes de emisiones, mientras que en España es el sector del transporte, con un 29 % del total de CO_{2eq}. En este sentido, se deduce que las actuaciones en materia de reducción de emisiones deberán ser diferentes dependiendo del lugar de origen.

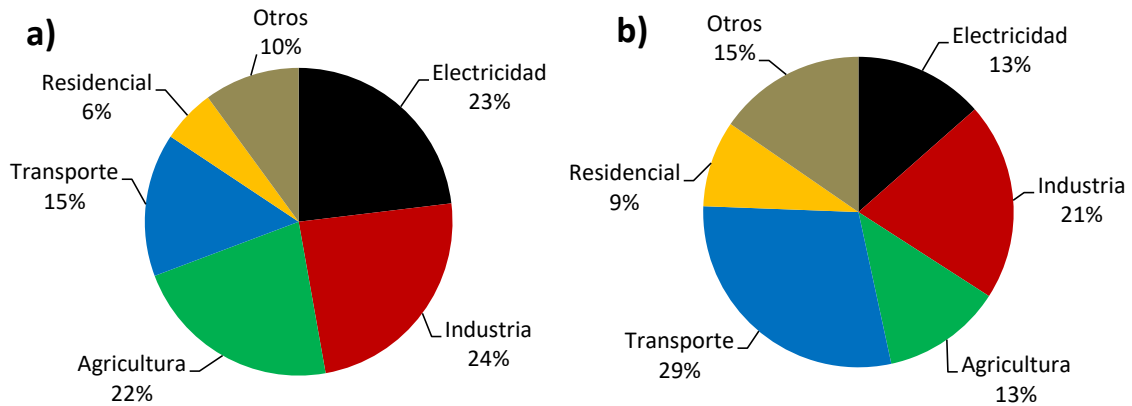


Figura 1.3. Emisiones de GEIs por sector a nivel mundial (a) y en España (b). Fuentes: IPCC (2022b); MITECO (2021).

Como se puede ver, la generación de energía en sus diversas formas es responsable de tres cuartas partes de las emisiones de GEIs globales debido a la intensidad en el uso de combustibles fósiles en la producción energética.

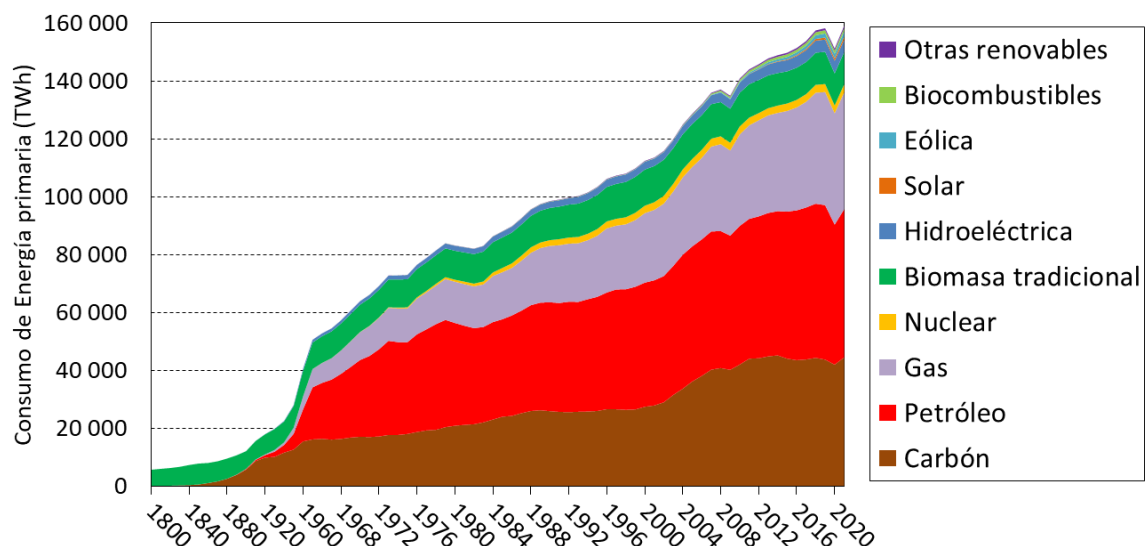


Figura 1.4. Consumo de Energía primaria global por fuente. Fuente: Energy Institute (2023).

En la Figura 1.4 se muestra la evolución del consumo de Energía Primaria global (Ep) por fuente. Actualmente el carbón, petróleo y gas natural generan más del 80 % de la Energía Primaria consumida. Aunque el uso de gas natural y carbón ha aumentado en las últimas décadas, el petróleo mantiene su hegemonía como primera fuente energética en términos mundiales. En este sentido, se revela una gran dependencia del sector energético de este combustible y en especial por parte del transporte (65 % del consumo de petróleo).

Únicamente destaca el uso de la biomasa y residuos como principal fuente alternativa a los combustibles fósiles (9.4 % del total de Ep). No obstante, este aporte comprende principalmente el uso tradicional de la biomasa en países subdesarrollados, mientras que fuentes de electricidad renovable generaron menos del 5 % de la Ep consumida. Además, se observa que el aumento en el uso de fuentes libres de emisiones de CO₂ no ha promovido la sustitución de combustibles fósiles, sino que ha ido destinado a satisfacer el crecimiento del consumo energético, que ha pasado de 94.000 TWh en el año 2000 a 158.000 TWh en 2019.

1.1.2. Acuerdo de París y Pacto Verde Europeo

Con el objetivo de limitar el calentamiento global, en 2016 entró en vigor el Acuerdo de París (ONU, 2015), cuya aplicabilidad comenzó en 2020, coincidiendo con el año de finalización del Protocolo de Kioto. En este acuerdo, adoptado por 195 países y jurídicamente vinculante, se asumieron las siguientes medidas en materia climática:

- Limitar el aumento de la temperatura media global terrestre a 2 °C y hacer esfuerzos para evitar que se superen 1.5 °C con respecto a los niveles preindustriales para finales de siglo.
- Adoptar estrategias de adaptación frente al Cambio Climático y promover la resiliencia al clima y un desarrollo con bajas emisiones de GEIs sin comprometer la reducción de alimentos.
- Situar los flujos financieros en un modelo de compatibilidad con el desarrollo resiliente del clima y las bajas emisiones.

En el Acuerdo de París, cada país establece un objetivo de reducción de emisiones previsto para un periodo de varios años (*Nationally Determined Contributions, NDCs*). Estos objetivos se enmarcan dentro de los planteamientos del IPCC, que establecen una reducción de emisiones entre un 32 % y un 50 % en 2030 y entre un 66 % y un 83 % en 2050 para evitar que se supere el aumento de la temperatura de 1.5 °C y 2 °C. Según el IPCC, en caso de que estos objetivos no fueran alcanzados la temperatura media global aumentaría en torno a 3.2 °C en el año 2100, aunque existen escenarios en los que se podría llegar incluso a valores cercanos a 4 °C (Figura 1.5).

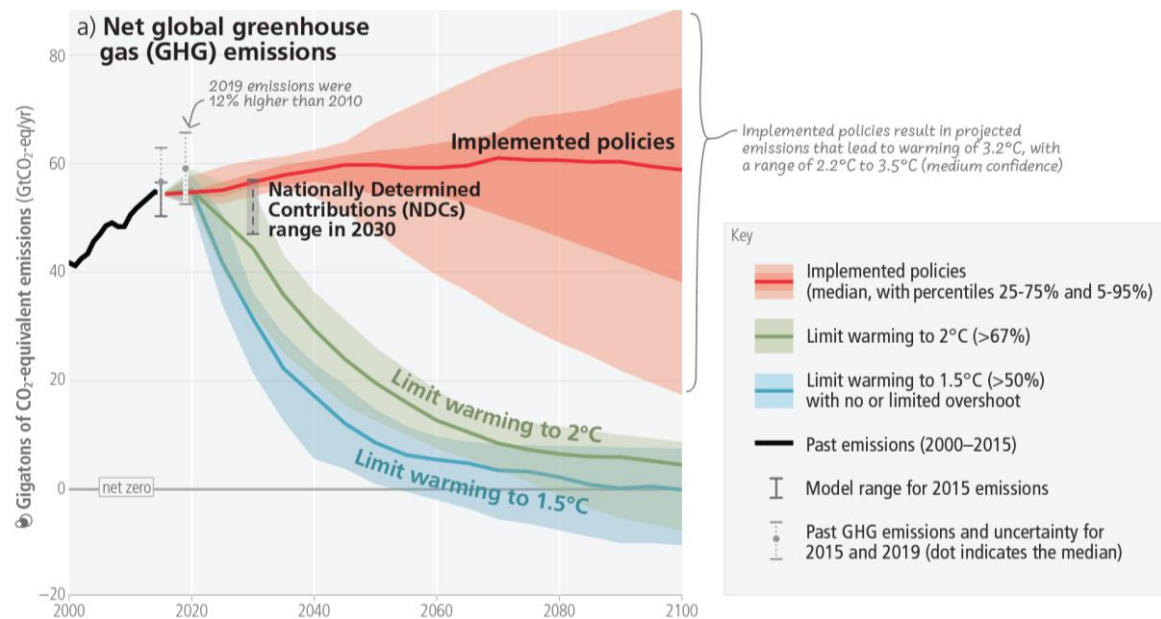


Figura 1.5. Evolución de las emisiones de GEIs en los diferentes escenarios. Fuente: IPCC (2022b).

La consecución de esta meta en la UE se aborda desde del Pacto Verde Europeo, *Green Deal* (Comisión Europea, 2019), una iniciativa de la Comisión Europea que pretende alcanzar las emisiones netas cero en 2050 a través de una serie de reformas legislativas. En el Pacto Verde Europeo se establecen los siguientes objetivos:

- Garantizar una transición equitativa y socialmente justa.
- Mantener y reforzar la innovación y la competitividad de la industria de la UE garantizando al mismo tiempo unas condiciones de competencia equitativas con respecto a los operadores económicos de terceros países.
- Sustentar la posición de liderazgo de la UE en la lucha mundial contra el cambio climático.

En el marco del Pacto Verde, la UE envió en 2020 sus NDCs para el periodo 2021–2030 (NDCs, 2020a), estableciendo una reducción de emisiones GEIs del 40 %, el uso de un 32 % de renovables en el mix energético y aumentar un 32.5 % la eficiencia energética. Sin embargo, en 2021 la UE actualizó sus objetivos (*Fit for 55 %*) presentado una nueva meta de reducción del 55 % de las emisiones de GEIs en 2030 con respecto a 1990 (NDCs, 2020b). Ya en 2022, la UE aprobó el aumento de la cuota renovable en el mix energético hasta el 45 % (Figura 1.6).

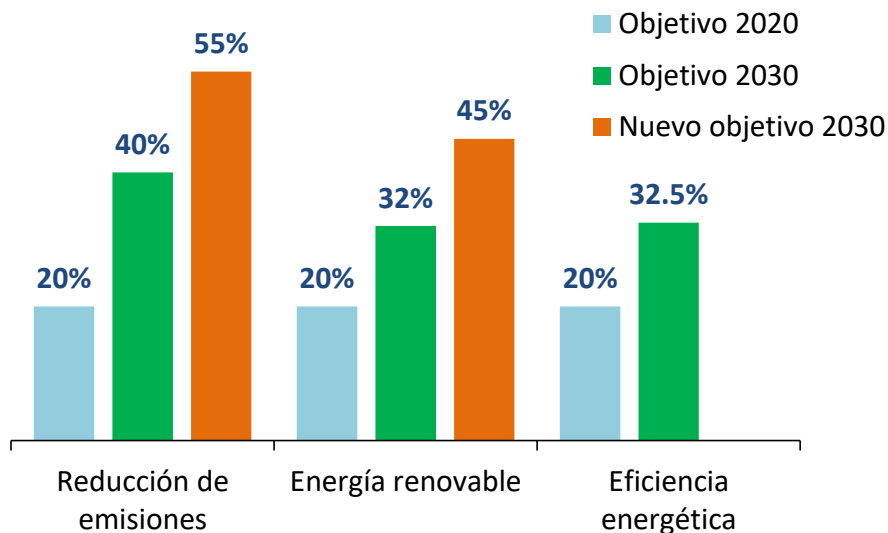


Figura 1.6. Objetivos del Pacto Verde Europeo. Fuente: Comisión Europea (2019).

Para alcanzar estas metas, se estableció un reparto de responsabilidades en el que se asignó a cada país un objetivo en la reducción de emisiones para 2030 (37.7 % en el caso de España) en función de varios indicadores económicos. Estos objetivos de reducción tienen carácter legal vinculante y los países tendrán una flexibilidad limitada a la hora de intercambiar emisiones o reservarlas para otros años.

La principal herramienta política en la UE para garantizar los objetivos del Pacto Verde es la limitación planificada de la emisión de CO₂ regulada mediante el Régimen de Comercio de Derechos de Emisión (RCDE-UE). Este sistema ya había sido desarrollado tras el Protocolo de Kioto, estableciendo un “mercado de carbono” donde los emisores debían adquirir el derecho a la emisión de CO₂ (Directiva 2004/101/CE) convirtiéndose en la piedra angular de la política climática europea.

En vista al ambicioso objetivo de la UE para reducir un 55 % sus emisiones, la UE ha ido modificando este sistema, reduciendo anualmente los derechos de emisión disponibles (Parlamento Europeo, 2022). Estas medidas lograron un efecto notable sobre el coste de los derechos de emisión, aumentando su precio tras la implantación de las medidas, como se puede observar en la Figura 1.7.

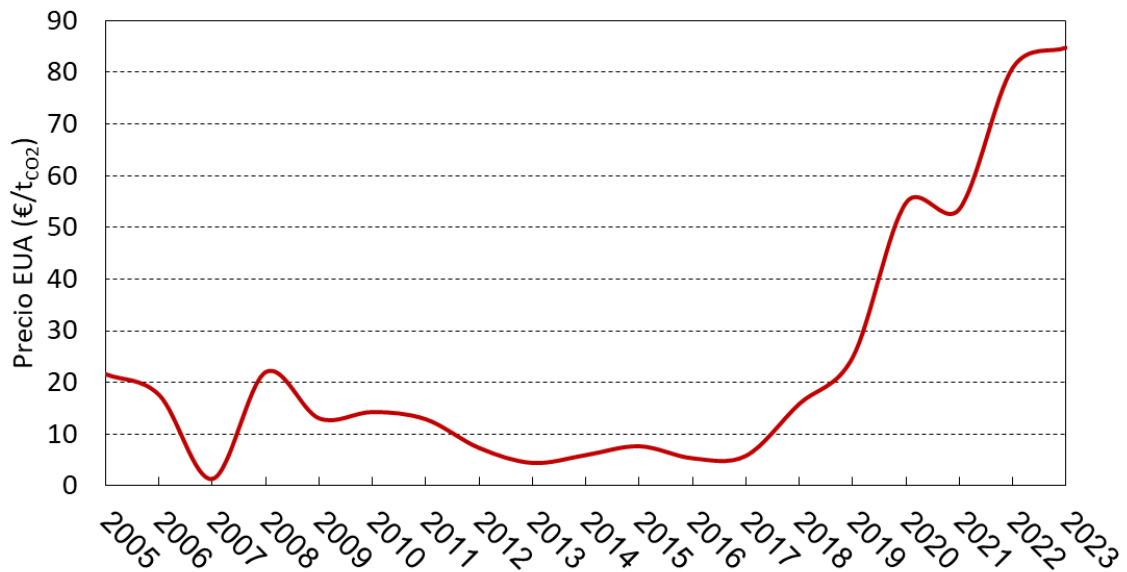


Figura 1.7. Evolución del precio de los derechos de emisión de CO₂. Fuente: SENDECO2 (2023).

En última instancia, el Pacto Verde Europeo debería conducir al desarrollo sostenible de la UE en todas sus vertientes, a la par que se plantea aumentar la independencia energética de la UE y transitar hacia un nuevo modelo económico basado en el empleo verde.

1.1.2.1. Transición energética

En línea con los objetivos establecidos en el Acuerdo de París y las proyecciones del IPCC, la Agencia Internacional de la Energía (AIE) ha desarrollado una serie de propuestas que deberían implementarse para reducir las emisiones de CO₂ en el sector energético, que como se ha dicho anteriormente es responsable de tres cuartas partes de las emisiones globales de GEIs. Estas acciones se engloban en el escenario *Net Zero Emissions* (NZE) que propone llegar a las cero emisiones netas de CO₂ en el sector energético para el año 2050 siguiendo una serie de transformaciones en todos los ámbitos del sistema energético, tal y como se muestra en la Figura 1.8.

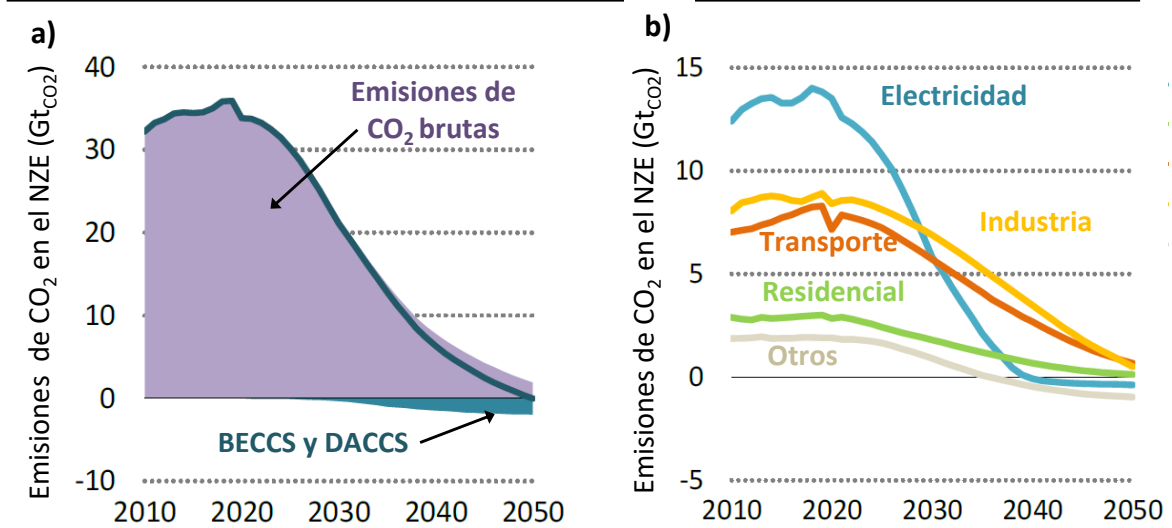


Figura 1.8. Emisiones de CO₂ totales (a) y por sector (b) en el NZE. Fuente: AIE (2021).

Como se puede ver en la Figura 1.8b, las emisiones de CO₂ procedentes de la generación eléctrica deberían reducirse totalmente entre 2021 y 2040, mientras que el resto de sectores presentan descensos más moderados en el tiempo. De acuerdo con este escenario, en 2050 continuaría emitiéndose CO₂ en sectores como la industria o el transporte, pero estas emisiones serían compensadas mediante tecnologías de Captura, Uso y Almacenamiento de CO₂, CCUS, por sus siglas en inglés *Carbon Capture, Use and Storage*. No solamente se propone evitar la emisión de CO₂ procedente de combustibles como el carbón, sino que además se incide en el uso de tecnologías de emisiones negativas de CO₂, es decir, aquellas que permiten retirar CO₂ de la atmósfera. En este sentido la AIE da una relevancia importante a las tecnologías BECCS (*Bionergy with Carbon Capture and Storage*) y en DACCS (*Direct Air Carbon Capture and Storage*). De acuerdo con estas proyecciones, el uso de tecnologías BECCS y DACCS debería retirar de la atmósfera 1.9 GtCO₂ en el año 2050 y evitar el 32 % de las emisiones de CO₂ en el año 2100.

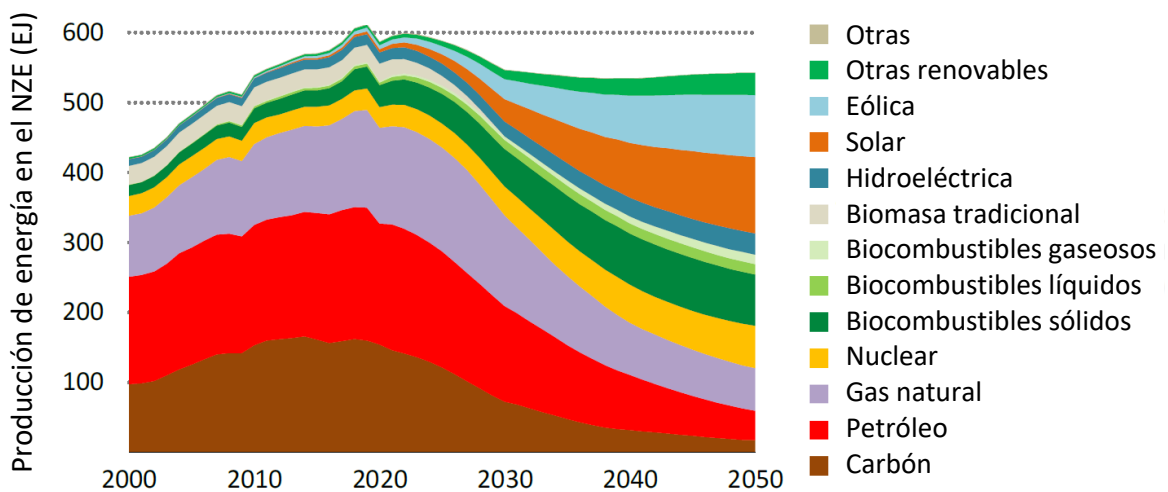


Figura 1.9. Producción de energía en el escenario NZE por fuente. Fuente: AIE (2021).

En la Figura 1.9, propuesta por la AIE, se puede observar que para alcanzar los objetivos marcados debería producirse un aumento de la generación de energía renovable en todas sus vertientes. La AIE proyecta un descenso drástico en la demanda de carbón, indicando la rápida sustitución de su uso en la producción eléctrica. Al contrario, prevén que la demanda de petróleo y gas natural siga teniendo un papel importante incluso en el escenario NZE, debido principalmente al peso de estos combustibles en la industria y el transporte, ya que presentan un mayor reto en la descarbonización que la producción eléctrica (AIE, 2022). Según estas proyecciones, incluso en el escenario NZE, en 2050 se necesitarán 24 millones de barriles diarios de petróleo y 1750 billones de metros cúbicos de gas natural. Por ello, la AIE considera indispensable el uso de tecnologías de CCUS que compensen esas emisiones de CO₂. Asimismo, se puede observar que el uso moderno de combustibles derivados de la biomasa deberá incrementarse en los próximos años.

Desglosando la transformación energética por sectores, como se muestra en la Figura 1.10, la AIE proyecta un aumento exponencial de energía renovable, biocombustibles e hidrógeno para 2050, mientras que el uso de combustibles fósiles debería quedar condicionado al desarrollo de procesos CCUS. Además, dentro de la producción renovable, la AIE propone la generación de 3 Exajulios con tecnologías BECCS para 2050.

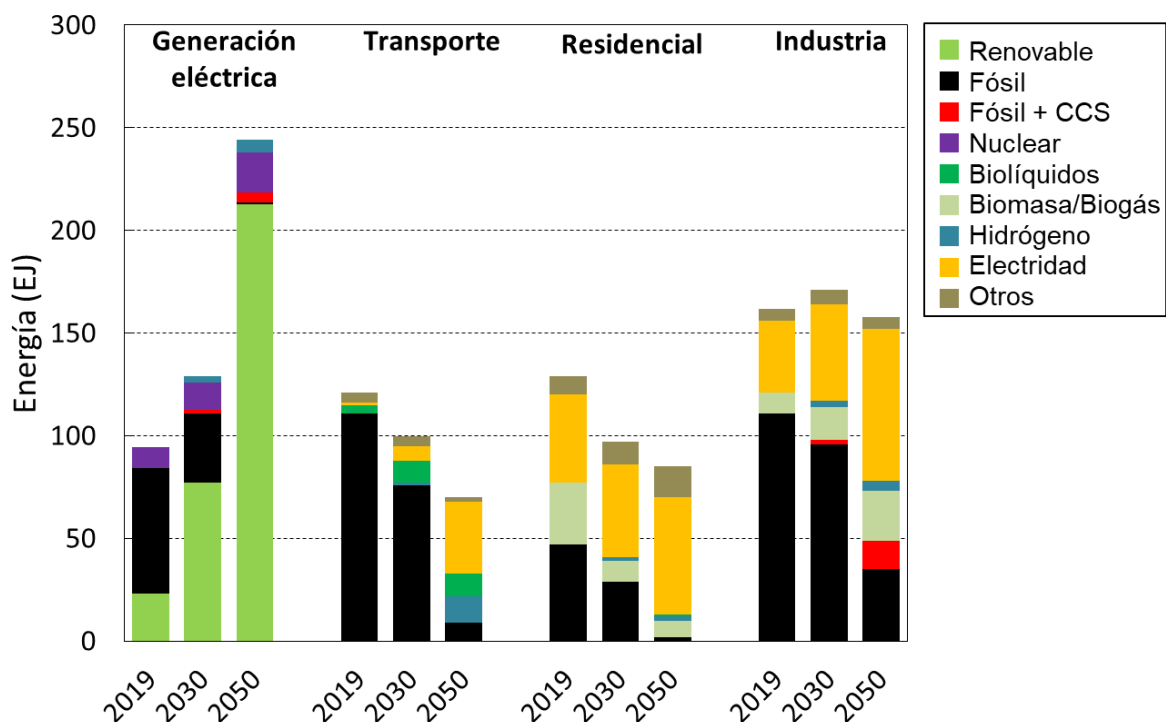


Figura 1.10. Transición energética en el escenario NZE por sectores. Fuente: AIE (2021).

En los sectores residencial e industrial la integración renovable se plantea a través del uso de electricidad de origen renovable acompañado de una mejora de la eficiencia. No obstante, también se pronostica la necesidad de utilizar biomasa sólida, biogás y combustibles basados en hidrógeno (H_2 , NH_3 , metanol...), especialmente en la industria. Además, incluso en el escenario NZE, se recurrirá a los combustibles fósiles, por lo que es necesario aplicar las tecnologías CCUS, que deberían estar presentes en el 80 % de las emisiones de la industria del cemento y el 50 % del acero, donde la emisión de CO_2 es inherente a los procesos.

El sector de transporte conlleva grandes retos debido a las dificultades que presenta su electrificación. Por ello, aunque la electrificación se prevé para vehículos ligeros, la implantación de baterías es prácticamente impensable a corto plazo en el transporte pesado por carretera, la aviación y el transporte marítimo. En este sentido, el uso de biocombustibles y combustibles sintéticos producidos a partir de fuentes renovables (*e-fuels*) será necesario para sustituir buena parte de los combustibles fósiles utilizados actualmente en el sector del transporte. Entre estos destacan, además del biodiesel y bioetanol, el amoníaco y el metanol generados a partir de fuentes renovables, cuyo uso será especialmente importante en el transporte marítimo (AIE, 2021). Por ello, la producción de combustibles líquidos a partir de gas de síntesis renovable se presenta como una ruta prometedora para la sustitución de combustibles fósiles en el sector industrial y en el transporte.

Asimismo, a partir de gas de síntesis es posible obtener un gran número de productos químicos que actualmente se producen a partir de combustibles fósiles, llevando la descarbonización más allá del sector energético.

1.2. Procesos de gasificación

1.2.1. Concepto de gasificación

La gasificación es un proceso termoquímico destinado a la producción de gas de síntesis o *syngas* (H_2 y CO) a partir de un combustible sólido (de Lasa y col., 2011). A temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ C$ y con una presencia controlada de oxígeno, un combustible sólido se convierte en una mezcla gaseosa que contiene principalmente H_2 y CO , pero también CO_2 , CH_4 , H_2O , vapores orgánicos, alquitranes (benceno y otros hidrocarburos aromáticos), cenizas y otras especies en bajas concentraciones (NO_x , H_2S ...). La proporción de los compuestos obtenidos estará determinada por las condiciones de operación del proceso: combustible utilizado, agente gasificante, temperatura, presión, presencia de catalizadores... (Sikarwar y col., 2017). Dado que el proceso de gasificación tiene lugar a altas temperaturas y es endotérmico, se requiere un aporte de calor. Este puede ser suministrado a partir de una fuente externa o, de manera más común, por la combustión de parte del combustible alimentado (Lange, 2007).

De acuerdo con de Lasa y col. (2011) el proceso completo engloba tres sub-procesos o fases que se superponen entre sí:

- Secado: el combustible pierde la humedad a temperaturas hasta $120\text{ }^\circ C$.
- Desvolatilización: hasta una temperatura de $350\text{ }^\circ C$ los compuestos volátiles ligeros se separan del residuo carbonoso o char. A temperaturas mayores se generan compuestos líquidos (alquitranes).
- Gasificación: en esta etapa sucede la gasificación del residuo carbonoso que se convierte en H_2 y CO por efecto del agente gasificante a una temperatura superior a $350\text{ }^\circ C$. Además, parte de los productos generados en las etapas anteriores son oxidados, produciéndose H_2O y CO_2 .

Estas fases tienen lugar a través de una compleja combinación de reacciones que afectan tanto al combustible como a los productos generados a partir de este. En la Tabla 1.2 se muestran las principales reacciones que tienen lugar en el gasificador.

Tabla 1.2. Reacciones principales en el proceso de gasificación.

Reacción	ΔH_0 (kJ/mol)	
Combustible \longrightarrow gases (H_2O , CO_2 , H_2 , CO , CH_4 , C_2H_w) + alquitranes (C_nH_m) + char (C)	>0	R1
$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$	131.3	R2
$C + CO_2 \longrightarrow 2 CO$	172.4	R3
$C + O_2 \longrightarrow CO_2$	-393.5	R4
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41.1	R5

En primer lugar, el combustible sólido alimentado es descompuesto en tres fracciones: gaseosa, líquida y sólida (R1). Una parte de esta última es gasificada por efecto del CO_2 y el agua, produciéndose CO y/o H_2 (R2–R3), mientras que la parte restante es oxidada por el contacto con el oxígeno (R4). Además, tienen lugar como reacción secundaria la reacción Water-Gas-Shift (WGS) (R5).

Aunque la gasificación de combustibles fósiles ha sido muy desarrollada durante el siglo pasado, en la actualidad se entiende que el proceso de gasificación debe estar enfocado al uso de biomasa que, además de ser un combustible renovable, presenta una serie de ventajas adicionales:

- Baja concentración de azufre, nitrógeno y cenizas.
- Posibilidad de utilizar biomasa lignocelulósica, que no interfiere en el uso alimentario como sucede en el caso del maíz o la caña de azúcar, utilizados en la producción de biocombustibles convencionales.
- Disponibilidad de residuos biomásicos concentrados procedentes de las industrias agrícola y forestal.

Uno de los principales problemas durante la gasificación de biomasa es la generación de alquitranes. De acuerdo con Evans y Milne (1987), la desvolatilización de biomasa tiene lugar en tres etapas categorizadas en función de las reacciones químicas y el intervalo de temperatura. En el régimen de reacción primario (<500 °C), el combustible genera vapores oxigenados y especies líquidas, así como H_2O y CO_2 . En el régimen de reacción secundario (700–800 °C) los vapores y especies líquidas obtenidos en el régimen primario se transforman en CO , H_2 , CO_2 , H_2O , olefinas, fenoles y compuestos aromáticos, mientras que el resto de alquitranes y gases sufren reacciones de metanación, craqueo, reformado y la WGS. En el régimen terciario (850–1000 °C), se forma CO , H_2 , CO_2 y H_2O junto con compuestos aromáticos polinucleares y alquitranes líquidos.

Para su posterior uso, el gas obtenido en la gasificación debe ser sometido a un proceso de limpieza y purificación con el objetivo de eliminar los alquitranes, cenizas y compuestos nitrogenados y de azufre. Asimismo, dependiendo del uso final pueden añadirse nuevos procesos para aumentar la concentración de gas de síntesis (Figura 1.11).

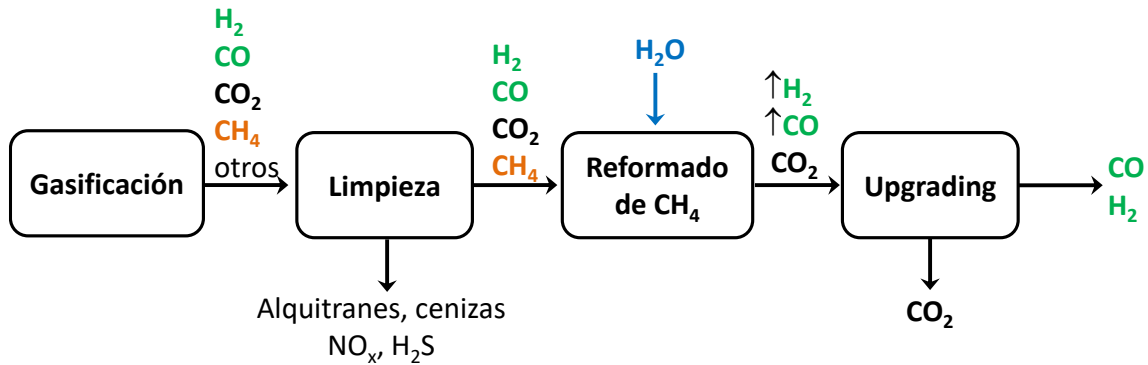


Figura 1.11. Esquema del procesado del gas obtenido en la gasificación.

Si bien la presencia de N, S y cenizas en la biomasa suele ser muy baja o nula, la eliminación de alquitranes cobra una importancia especial, ya que estos compuestos son responsables de la corrosión de reactores, la obstrucción de las tuberías y la desactivación de catalizadores (Woolcock y Brown, 2013). Asimismo, algunos de ellos son dañinos para la salud y el medio ambiente (Guan y col., 2016).

Aunque el CH_4 y los hidrocarburos ligeros (C_2H_w) poseen un elevado poder calorífico que podría ser útil cuando el gas es destinado a combustión, su conversión en H_2 y CO es deseable cuando el objetivo del proceso es la síntesis de otros productos. Por ello, puede ser necesaria una etapa de reformado de CH_4 , que aumentaría la cantidad de H_2 y CO . Asimismo, se puede elevar la concentración de gas de síntesis mediante un proceso de *upgrading*, que consiste en retirar el CO_2 del gas generado. Este proceso se lleva a cabo generalmente mediante adsorción física (PSA) o utilizando sorbentes, tales como aminas. El gas resultante estará compuesto únicamente por H_2 y CO , que puede ser transformado en una gran variedad de combustibles y productos químicos.

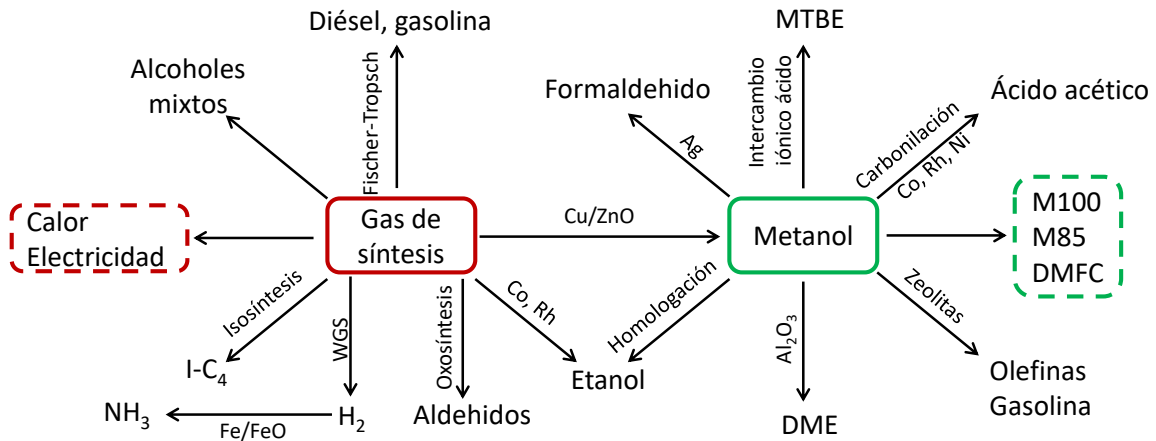


Figura 1.12. Rutas de transformación del gas de síntesis. Fuente: Spath y Dayton (2003).

En la Figura 1.12 se muestran las rutas de uso del gas de síntesis. Como se puede ver, el uso más directo del gas es su combustión en una caldera o una turbina de gas para la generación de calor y/o electricidad. No obstante, existen una serie de procesos químicos para transformar el gas de síntesis en diversos productos. A partir de H₂ y CO es posible producir alcoholes mixtos e isobutileno (I-C₄). Asimismo, el gas de síntesis se puede transformar en aldehídos, utilizados en la fabricación de resinas y plásticos, entre otros productos.

Una de las rutas más interesantes es la producción mediante procesos Fischer-Tropsch (FT) de biocombustibles líquidos (diésel, gasolina) con bajo contenido en azufre y alto índice de cetano, lo que facilita la salida al mercado. La AIE señala que el consumo de biocombustibles líquidos en 2050 deberá ser tres veces superior al de 2020 (AIE, 2022).

Cabe destacar que, aunque actualmente se fabrica de manera comercial biodiesel y bioetanol, la mayor parte de estos proceden de la transesterificación de aceites y la fermentación de azúcares. Por ello, los biocombustibles-FT obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica, suponen una alternativa al uso energético de la biomasa alimentaria. Estos combustibles entrarían por tanto en la categoría de “biocombustibles avanzados”, que según la AIE deberían cubrir el 90 % de la demanda de biocombustibles en el escenario NZE, siendo el principal combustible utilizado por la aviación en el año 2050 (AIE, 2022). Además, como se muestra en la Figura 1.13, otros productos que pueden obtenerse a partir de gas de síntesis, como los combustibles sintéticos o el amoníaco, serán determinantes en la descarbonización del transporte marítimo y la aviación.

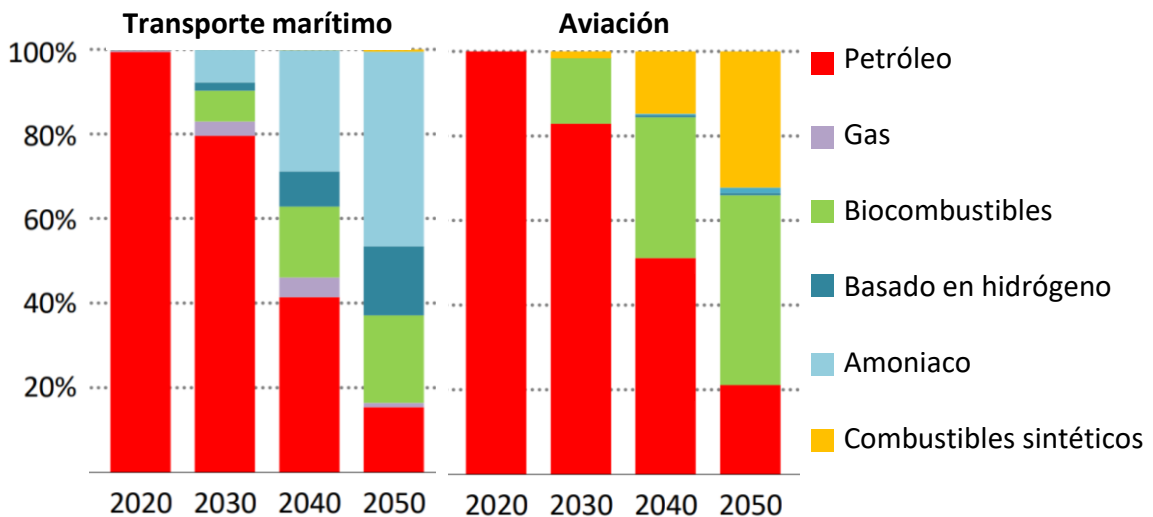


Figura 1.13. Demanda de combustibles para el transporte marítimo y la aviación en el NZE. Fuente: AIE (2022).

Cabe destacar que actualmente el NH_3 se produce mediante el reformado de metano, sometiendo el gas de síntesis a la reacción Water Gas Shift (WGS) para aumentar la cantidad de H_2 , que posteriormente se mezcla con N_2 (proceso Haber-Bosch), por lo que la gasificación puede suponer una ruta prometedora para la descarbonización del NH_3 .

Otra opción es la transformación del gas de síntesis en metanol, que actualmente se produce a partir de H_2 y CO procedentes del reformado de gas natural. Este compuesto puede utilizarse directamente como combustible (M100) o mezclado con un 15 % de gasolina (M85) en motores de combustión interna. Asimismo, es posible su uso en pilas de combustible, que según la AIE deberían sustituir en torno al 35 % de las necesidades energéticas del transporte pesado por carretera en 2050. Recientemente, el Gobierno de España acordó con la empresa Maersk la producción en España de 200.000 toneladas de metanol en 2030 para descarbonizar el transporte por vía marítima (Moncloa, 2022). Además, un gran número de compuestos químicos se producen mayoritariamente a partir de metanol (ácido acético, MTBE, DME...).

De esta forma, una de las principales ventajas de la producción de gas de síntesis es que presenta una gran versatilidad, pudiendo ser utilizado en la generación eléctrica, en el sector de transporte, o en la producción de compuestos químicos.

1.2.2. Tecnologías de gasificación

En las últimas décadas, se han desarrollado diferentes tipos de reactores para llevar a cabo la gasificación de biomasa, pensados especialmente para la producción de calor y electricidad a pequeña y mediana escala (Szul y col., 2020).

Entre las instalaciones existentes pueden encontrarse reactores de lecho móvil (tanto *downdraft* como *updraft*), reactores de lecho fluidizado burbujeante (LFB) y circulante (LFC). Además, entre estos últimos podemos distinguir los gasificadores de una etapa y los de dos etapas (gasificación indirecta). En la Tabla 1.3 se muestra un resumen con los principales proyectos de gasificación existentes a nivel mundial y sus características.

Los reactores de lecho móvil (Figura 1.14) son los reactores más comunes utilizados en la gasificación de biomasa. Normalmente, en la gasificación en lecho móvil se usa aire como agente gasificante por lo que tiene lugar la dilución del gas de síntesis con N_2 , lo cual disminuye el poder calorífico inferior (PCI) del gas. Aunque existe la posibilidad de sustituir el aire por O_2 puro, para ello se requiere una Unidad de Separación de Aire (ASU), que aumentaría los costes del proceso. Por ello, este tipo de gasificadores están generalmente destinados a generar gas de bajo PCI para su combustión directa en caldera o turbina de gas.

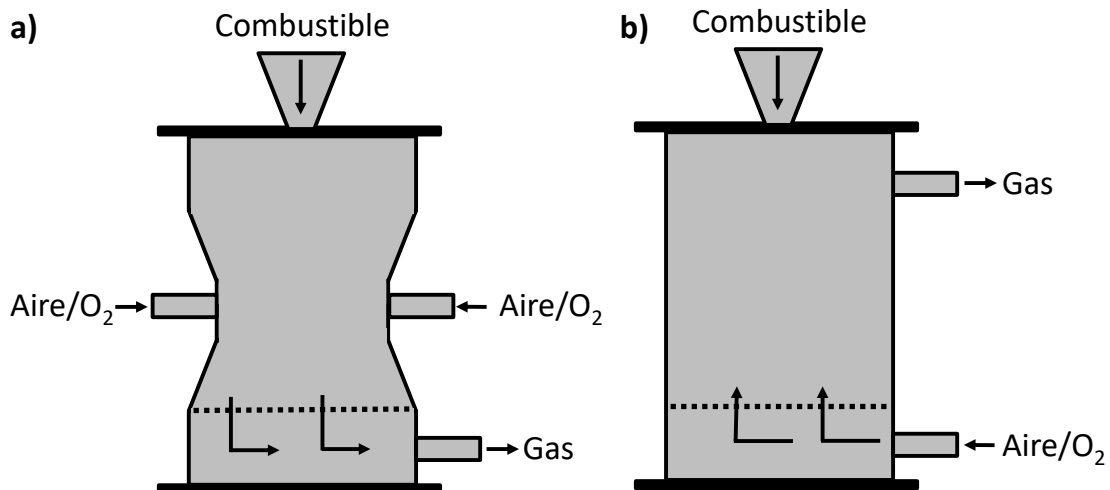


Figura 1.14. Gasificadores de lecho móvil *downdraft* (a) y *updraft* (b).

Tabla 1.3. Principales proyectos de gasificación.

Unidad	País	Tipo	Potencia (MW _t)	Combustible	Escala	Estado	Uso
Mont-Goddine	Bélgica	Downdraft	1	Biomasa	Comercial	Operativo	Electricidad y calor
Puidoux	Suiza	Updraft	4.5	Biomasa	Comercial	Operativo	Electricidad y calor
Baas Energie	Países Bajos	Updraft	4.5	Biomasa	Comercial	Operativo	Electricidad y calor
Kauhajoki	Finlandia	Updraft	5–8	Biomasa, turba	Comercial	Operativo	Calor
Ecoplanta MRS	España	LFB	-	Residuos	Comercial	Planeada	Metanol
Guascor	España	LFB	3.5	Biomasa	Comercial	-	Electricidad
W2C -Waste to jet	Países Bajos	LFB	-	Residuos	Comercial	Planeado	Combustible aviación
Varkaus	Finlandia	LFB	50	Biomasa	Comercial	Operativa	Calor
Sierra	EEUU	LFB	-	Residuos	Comercial	Operativa	Combustible aviación
Centepint	EEUU	LFB	-	Residuos	Comercial	Planeado	Combustible aviación
North Point	Gran Bretaña	LFB	-	Residuos	Comercial	Planeado	Combustible aviación
Skive	Dinamarca	LFB	28	Biomasa	Comercial	Operativo	Electricidad y calor
Vaasa	Finlandia	LFC	140	Biomasa	Comercial	Operativo	Calor
Lathi	Finlandia	LFC	40–60	Biomasa	Comercial	Operativa	Calor
Vaermlandsmetanol	Suecia	LFC	111	Biomasa	Comercial	Planeado	Metanol
Gussing	Austria	DFB	8	Biomasa	Demostración	No operativo	Electricidad y calor
Villach	Austria	DFB	15	Biomasa	Demostración	-	Electricidad y calor

Los gasificadores de lecho móvil, consisten en pequeñas instalaciones de tipo *downdraft*, con potencias típicas de hasta 1 MW_t (Situmorang y col., 2020), para generación de electricidad y calor. En la Tabla 1.3 se ha incluido el más representativo. También se puede encontrar un número importante de reactores donde el combustible y el agente gasificante circulan a contracorriente (*updraft*). Los gasificadores *updraft* pueden operar con mayores potencias, pero el gas obtenido posee un elevado contenido de alquitranes (hasta 150 g/Nm³), debido a la menor temperatura existente en la zona superior del reactor (Cortazar y col., 2023), por lo que esta configuración se ha utilizado principalmente para combustión directa del gas en calderas de centrales de calor de distrito, como se puede ver en la Tabla 1.3.

En la Figura 1.15 se muestra un esquema de los principales tipos de gasificadores de lecho fluidizado de una etapa o de gasificación directa. Los reactores de lecho fluidizado son tecnologías ampliamente desarrolladas en las que un sólido se mantiene en suspensión dentro del reactor mediante la introducción de un gas utilizado como fluidizante. Esta tecnología confiere al proceso unas condiciones de mezcla perfecta que permiten una mayor uniformidad de la temperatura. De esta forma, se mejoran algunos aspectos del proceso de gasificación relativos a la conversión de combustible o la formación de alquitranes.

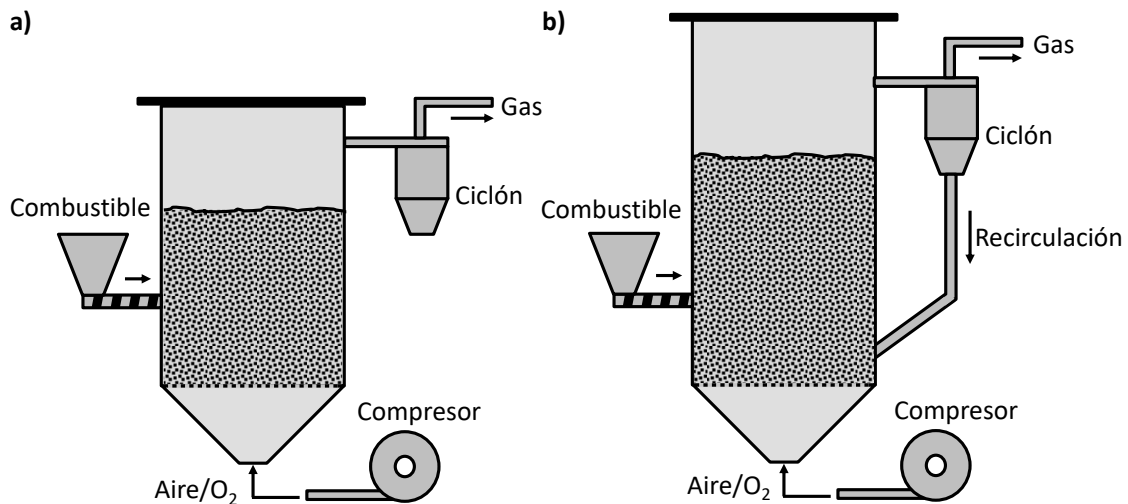


Figura 1.15. Esquema de los gasificadores de lecho fluidizado burbujeante, LFB (a) y lecho fluidizado circulante, LFC (b).

Los reactores de lecho fluidizado son fácilmente escalables y permiten una gran flexibilidad con respecto al combustible utilizado, pudiendo alimentarse partículas de diferente tamaño e incluso con cantidades variables de humedad o cenizas (Porcu y col., 2019). Por otro lado, la uniformidad de la temperatura en el reactor posibilita la reducción in-situ de la formación de alquitranes y una rápida conversión del combustible (Chianese y col., 2016). No obstante, la concentración de alquitranes en el gas sigue siendo elevada dependiendo del uso final del gas (Harb y col., 2020). De

acuerdo con Cortázar y col. (2023), el uso de lechos fluidizados burbujeantes (LFB) da lugar a concentraciones de alquitranes de hasta 40 g/Nm^3 , mientras que el valor máximo en lecho fluidizado circulante (LFC) se reduce hasta 10 g/Nm^3 . Sin embargo, el contenido de alquitranes está ligado en gran medida al combustible y al material utilizado como lecho (Ramos y col., 2018), por lo que algunos autores han propuesto el uso de sólidos con propiedades catalíticas (Herguido y col., 1989).

Debido a las ventajas de los lechos fluidizados sobre otras tecnologías, estos han adquirido relevancia en los últimos años. En particular, el uso de lechos fluidizados cobra importancia cuando el destino del gas es la producción de combustibles líquidos o productos químicos. Un ejemplo de ello es Fulcrum Bioenergy, que en 2022 puso en marcha el proyecto Sierra (EEUU), que produce 40.000 m^3 anuales de combustibles de aviación mediante Fischer-Tropsch a partir de gas de síntesis obtenido en un gasificador de lecho fluidizado burbujeante alimentado con residuos sólidos urbanos. Asimismo, Fulcrum está construyendo varios proyectos similares en Reino Unido y EEUU con los que pretende superar los 100.000 m^3 anuales de combustible-FT producido a partir de gas de síntesis (Fulcrum, 2022). Recientemente, el uso de lechos fluidizados también ha sido seleccionado por Repsol para la producción de gas de síntesis en Tarragona. Según se estipula, a partir de 2026 esta instalación generará 220.000 toneladas anuales de metanol utilizando residuo como combustible (Repsol, 2021).

Pese a sus ventajas, el uso de lechos fluidizados de una etapa no evita la dilución del gas de síntesis con N_2 o la necesidad de una ASU para la obtención de O_2 puro. La gasificación en dos etapas, conocida como indirecta o DFB por sus siglas en inglés *dual fluidized bed*, surge para dar solución a este problema. La gasificación indirecta es una variante de la gasificación directa en lecho fluidizado circulante en la que el proceso se divide en dos etapas donde se producen de manera separada la gasificación del combustible y la generación de energía. En la Figura 1.16 se muestra un esquema del proceso de gasificación indirecta o DFB.

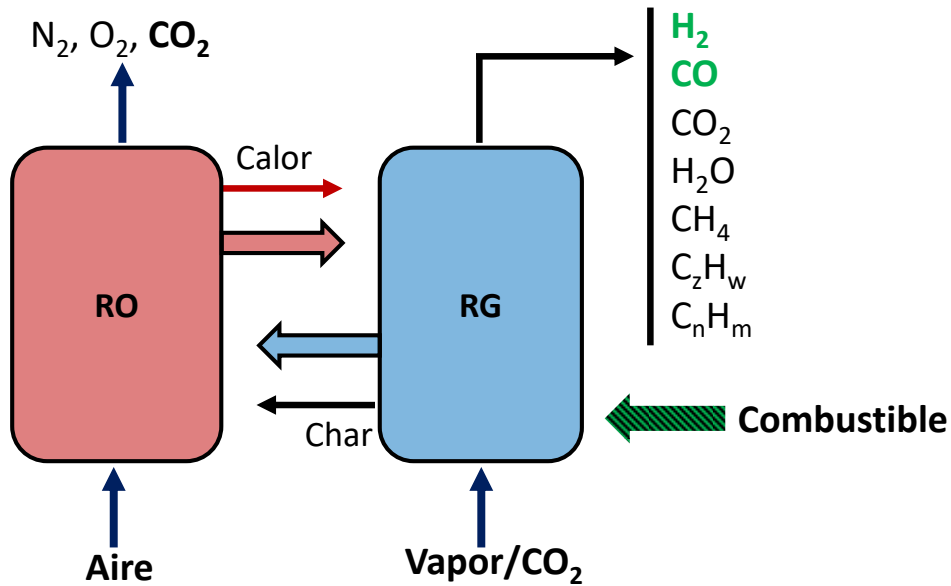


Figura 1.16. Esquema del proceso de gasificación en dos etapas (proceso de gasificación indirecta).

En la gasificación indirecta el sólido del lecho circula entre dos reactores, transportando calor del reactor de oxidación (RO) al reactor de gasificación (RG). El combustible se introduce en el RG, donde se seca y desvolatiliza produciendo char. Parte de este char se gasifica por efecto del vapor y/o CO₂ alimentado, pero otra parte se arrastra al RO donde se quema con el aire alimentado (emitiendo CO₂ a la atmósfera), lo que da lugar a un aumento de la temperatura del lecho. El sólido caliente vuelve a entrar en el RG aportando el calor necesario para que tengan lugar las reacciones endotérmicas de gasificación del combustible.

Como se puede ver en la Tabla 1.3, existen varias unidades de gasificación indirecta a diversa escala, como la de 8 MW_t en Güssing (Austria). Esta unidad de demostración (actualmente no operativa) fue utilizada durante muchos años para la generación simultánea de calor y electricidad.

La gasificación indirecta permite obtener un gas rico en CO y H₂, sin la necesidad de utilizar O₂ puro. A priori, el principal inconveniente de esta tecnología es la emisión de CO₂, pero Corella y col. (2007) detectaron que en ocasiones el char transferido al RO era insuficiente para generar el calor necesario en el RG, requiriendo un aporte externo de energía. Esto, además de reducir la rentabilidad del proceso, en muchos casos hace que la generación de calor se lleve a cabo quemando combustibles en el RO, aumentando por tanto la emisión de CO₂.

Siguiendo la configuración del proceso de gasificación indirecta, las tecnologías de gasificación mediante Chemical Looping han sido propuestas para mejorar el proceso de gasificación sin emisiones de CO₂ a la atmósfera.

1.3. Gasificación mediante la tecnología de Chemical Looping

La tecnología de Chemical Looping se originó en 1954 como método para producir CO_2 puro a partir de combustibles gaseosos (Lewis y Guilliland, 1954). Más tarde fue propuesta para mejorar la eficiencia en los ciclos Rankine mediante el uso de dos lechos fluidizados (Richter y Knoche, 1983). Siguiendo esta configuración, Ishida y Jin (1994) propusieron la tecnología de Chemical Looping para la combustión con captura de CO_2 en generación termoeléctrica. En esta línea, Lyngfelt y col. (2001) determinaron el potencial del proceso Chemical Looping y sus aspectos más relevantes.

En la tecnología de combustión con transportadores sólidos de oxígeno, conocida como Chemical Looping Combustion (CLC), se utiliza un transportador sólido de oxígeno cuya función es transferir oxígeno del aire al combustible. El transportador circula entre dos lechos fluidizados interconectados; el Reactor de Reducción (RR) y el Reactor de Oxidación (RO). En la Figura 1.17 se muestra un esquema del proceso de combustión de sólidos mediante la tecnología CLC.

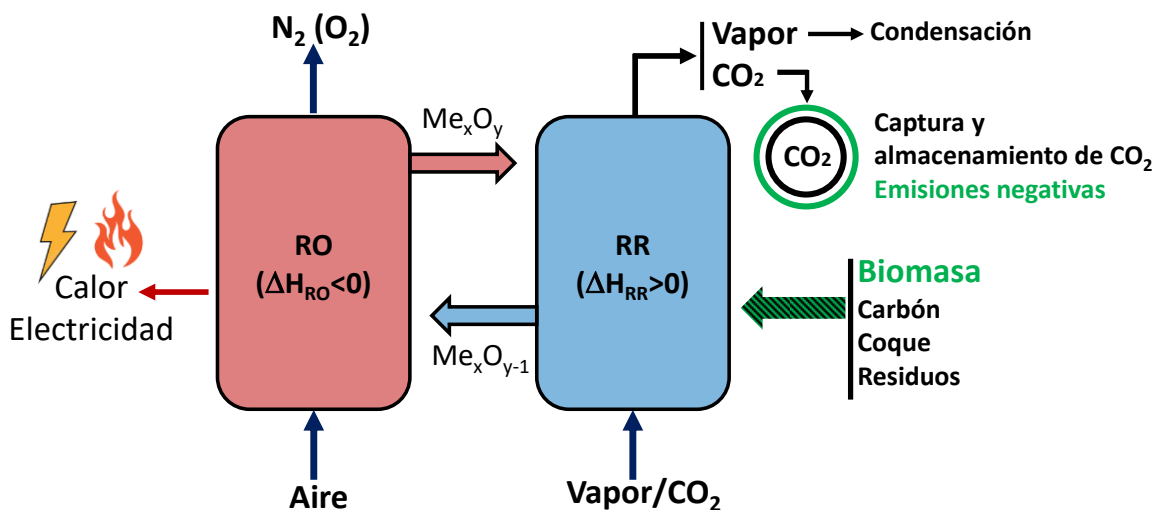


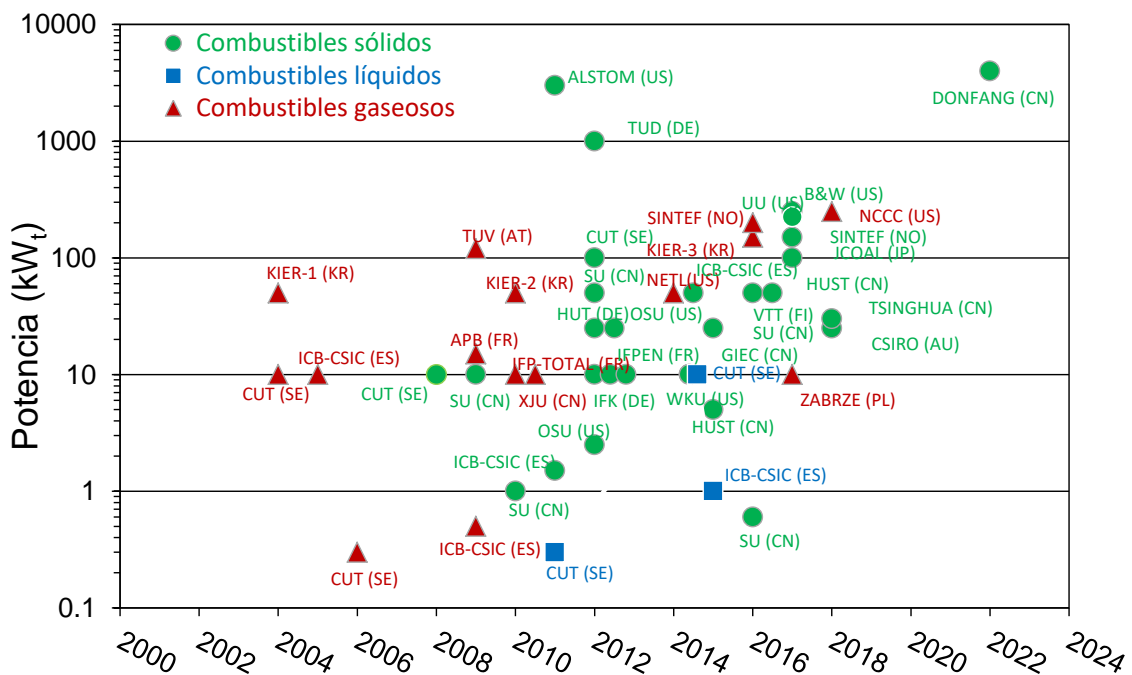
Figura 1.17. Esquema del proceso de combustión de sólidos mediante Chemical Looping.

En el RR, se produce la reducción del transportador y la oxidación del combustible con el oxígeno del transportador, dando lugar idealmente a una corriente gaseosa de CO_2 y H_2O . Mediante la condensación del vapor se obtiene una corriente prácticamente pura de CO_2 , que puede ser almacenado por tiempo indefinido para evitar su emisión a la atmósfera. Después de ser reducido, el transportador entra al RO, donde es regenerado por el contacto con el aire. A la salida de este reactor se obtendrá únicamente una corriente de N_2 y O_2 no reaccionado, ya que se suministra aire en exceso. El transportador oxidado vuelve de nuevo al RR iniciando un nuevo ciclo. De

esta manera, se evita el contacto directo entre el combustible y el aire, y por tanto la dilución en N_2 de la corriente de gases de salida del RR.

La variación de entalpía global del proceso (ΔH) es equivalente a la que tiene lugar en la combustión convencional del combustible ($\Delta H < 0$). Por tanto, se obtiene la misma cantidad de energía que en el sistema de combustión convencional pero con una captura de CO_2 inherente al proceso.

Adánez y col. (2004) propusieron una selección de materiales susceptibles de ser utilizados como transportadores sólidos de oxígeno para el proceso CLC. En 2005 la tecnología fue demostrada de manera experimental por Lyngfelt y col. (2005a) durante 100 h de combustión en una unidad de 10 kW_t utilizando un transportador basado en níquel y CH_4 como combustible. Desde entonces, como se muestra en la Figura 1.18 se han diseñado y construido numerosas unidades piloto de diferente potencia, adaptándolas para combustibles gaseosos, líquidos y sólidos.



para CLC y los principales resultados obtenidos en diferentes unidades de operación en continuo (Adánez y col., 2018).

Cabe destacar que en la última década también se ha desarrollado la tecnología *Chemical Looping with Oxygen Uncoupling* (CLOU) que aprovecha la propiedad de algunos materiales usados como transportadores de oxígeno de desprender oxígeno molecular, promoviendo así una mejor eficiencia en el proceso de combustión (Mendiara y col., 2018). Asimismo, se han obtenido resultados exitosos en otras aplicaciones para Chemical Looping, como el reformado autotérmico de metano (CLRa) y la producción de hidrógeno a partir de combustibles líquidos.

Posteriormente, Lyngfelt y col., (2019) recopilaron más de 11.000 h de operación en plantas piloto de Chemical Looping operando en continuo y concluyeron que la tecnología se había expandido de manera rápida, adaptándose a todo tipo de combustibles y siendo competitiva frente a otras tecnologías de captura de CO₂.

1.3.1. Concepto de Chemical Looping Gasification

La tecnología de Chemical Looping Gasification (CLG) es similar a la de CLC desarrollada en años anteriores. Sin embargo, mientras que en CLC el objetivo es generar calor, en CLG el objetivo es producir gas de síntesis. Por tanto, la principal diferencia, desde el punto de vista del proceso, es que la operación en CLG tiene lugar en defecto de oxígeno, mientras que en CLC se requiere un exceso de oxígeno. No obstante, en el proceso CLG se necesita una transferencia de oxígeno para generar la energía requerida por las reacciones endotérmicas de gasificación, es decir, para que el proceso sea autotérmico.

En la Figura 1.19 se muestra el esquema simplificado proceso del CLG. El transportador de oxígeno se encarga de transferir oxígeno y calor entre reactores, evitando la dilución del gas de síntesis con el N₂ o el uso de O₂ puro, tal y como sucede en los procesos de gasificación de una etapa. Esto supone bien un aumento del poder calorífico del gas generado con respecto a otras tecnologías, o bien una reducción de costes al no ser necesaria una ASU para la producción de O₂. Además, prácticamente se elimina la emisión de CO₂ a la atmósfera, pudiendo alcanzarse emisiones negativas de CO₂ en caso de ser almacenado.

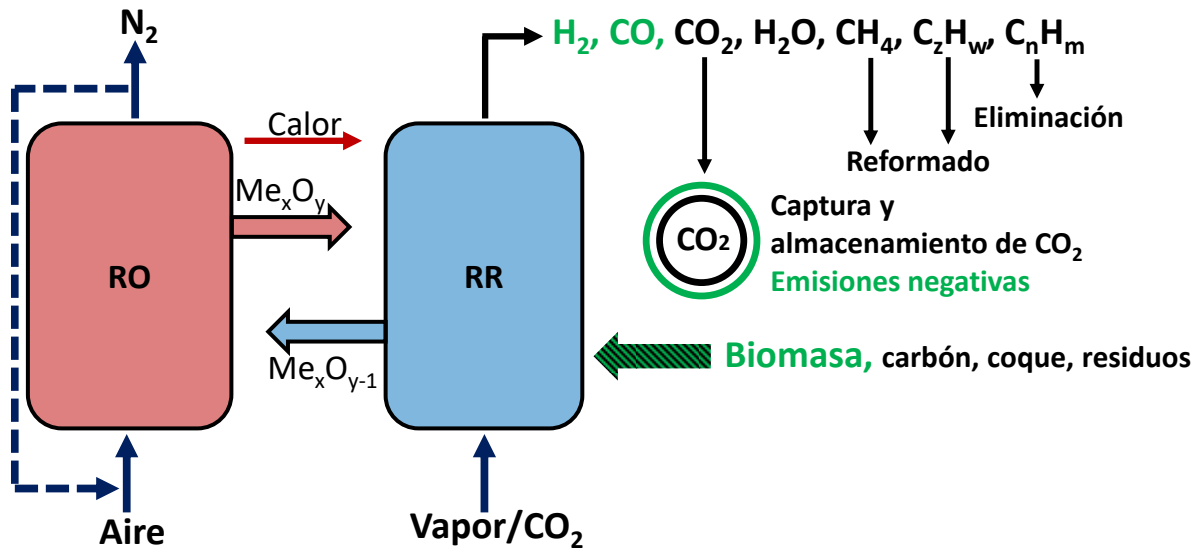


Figura 1.19. Esquema del proceso de gasificación mediante Chemical Looping (CLG).

En el Reactor de Reducción (RR) se produce el secado y la desvolatilización del combustible (ver Figura 1.20), dando lugar a una fase sólida (char) y una fase gaseosa ($CO, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, C_2H_w$) y alquitranes (C_nH_m).

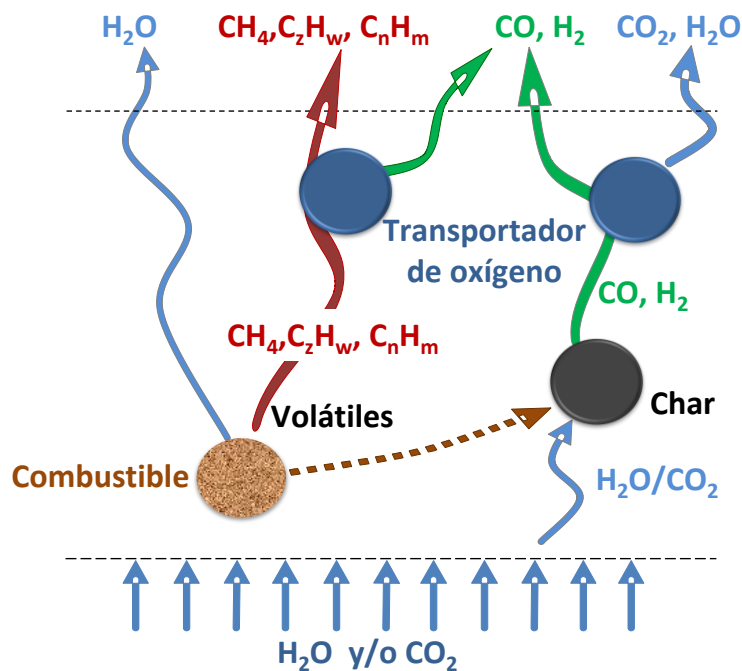


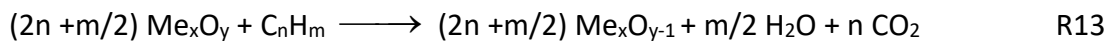
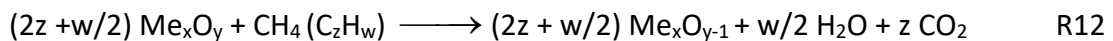
Figura 1.20. Esquema del proceso de gasificación en el Reactor de Reducción.

La fase sólida o char es gasificada convirtiéndose en H_2 y/o CO dependiendo del agente gasificante utilizado. El uso de CO_2 , vapor de agua o una mezcla de ambos determinará en gran medida la relación H_2/CO obtenida. En este sentido, el uso de un agente gasificante u otro atenderá principalmente a la composición requerida por el uso final del gas de síntesis.

De forma general, las principales reacciones que se producen en el RR son:

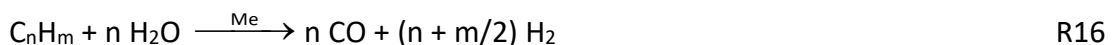
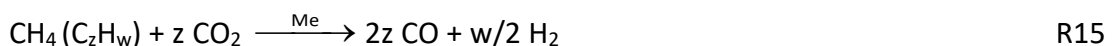
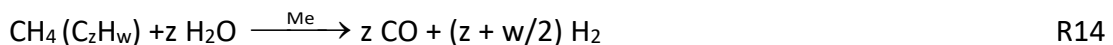


Una parte de los productos de gasificación (H_2 , CO), alquitranes (C_nH_m) y del resto de los volátiles (CH_4 , C_zH_w) reaccionan con el transportador que se encuentra en estado oxidado o parcialmente oxidado, reduciéndolo (R10–R13).



Sin embargo, puesto que el proceso tiene lugar en condiciones subestequiométricas, parte de los compuestos obtenidos no reaccionarán con el transportador de oxígeno, formando parte de la corriente de salida del reactor de reducción. No obstante, los hidrocarburos y alquitranes pueden ser a su vez craqueados por efecto de la temperatura.

Asimismo, el transportador de oxígeno puede actuar como catalizador en el reformado de estos productos (R14–R17).



Este hecho se presenta como una ventaja con respecto a otros procesos de gasificación, donde se generan grandes cantidades de alquitranes. Por otra parte, el reformado de CH_4 e hidrocarburos ligeros se traduce en un aumento de la generación de gas de síntesis.

Una vez es reducido, el transportador de oxígeno pasa al RO, donde entra en contacto con una corriente de aire, produciéndose la oxidación (R18). Dependiendo de las condiciones de operación, cabe la posibilidad de que parte del char (C) también pase al RO, donde sería quemado por el contacto con el aire (R19).



La reacción de oxidación del transportador de oxígeno tiene carácter altamente exotérmico ($\Delta H_o < 0$), por lo que la temperatura del transportador de oxígeno en el RO aumenta. El ciclo se completa con la transferencia de calor y oxígeno al RR. De esta forma, se aporta la energía necesaria para que ocurra la desvolatilización del combustible y la gasificación del residuo carbonoso, reacciones endotérmicas ($\Delta H_r > 0$).

Si todo el carbono del combustible se gasifica en el RR en lugar de ser quemado en el RO, es posible evitar la emisión de CO_2 a la atmósfera utilizando procesos de separación o captura del CO_2 del gas de síntesis y su posterior almacenamiento. Con esta premisa, como se muestra en la Figura 1.21, el uso de un combustible de origen fósil (coque, carbón) en el proceso de gasificación dará lugar a emisiones positivas, ya que parte del carbono del combustible se encontrará en el gas útil (CO , CH_4 ...) y terminará siendo emitido tras su uso, pero se habrán reducido significativamente las emisiones de CO_2 debido a la captura del CO_2 en la limpieza del gas de síntesis.

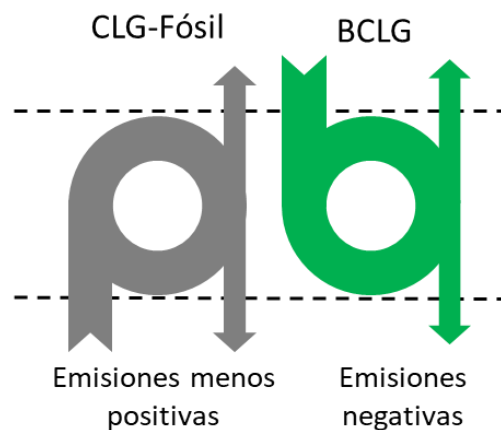


Figura 1.21. Balance global de emisiones de CO_2 en las tecnologías de Chemical Looping.

Por el contrario, el uso de biomasa da lugar a emisiones negativas, ya que se captura CO_2 previamente retirado de la atmósfera durante el crecimiento de la biomasa, aunque parte del carbono vuelva a la atmósfera como consecuencia del uso de los compuestos carbonosos en el gas de síntesis. Este proceso, usando biomasa como combustible, se conoce como *Biomass Chemical Looping Gasification* (BCLG) y permite

la producción de un gas de síntesis con elevado poder calorífico a la vez que se retira CO₂ de la atmósfera, de manera similar a las tecnologías BECCS. De esta forma, el proceso BCLG presenta una serie de ventajas adicionales con respecto a otras tecnologías de gasificación:

- El gas de síntesis no se encuentra diluido en N₂.
- No se requiere ASU.
- Posibilidad de alcanzar emisiones de carbono negativas.
- Los transportadores de oxígeno pueden actuar como catalizadores en la reacción de reformado de CH₄ e hidrocarburos ligeros (C₂H_w). Esto permite aumentar la concentración de H₂ y CO.
- Se reduce la formación de alquitranes y por tanto se simplifican los procesos de limpieza del gas.
- Obtención de N₂ prácticamente puro a la salida de RO.

1.3.2. Transportadores sólidos de oxígeno

La selección del transportador de oxígeno es un punto clave en todos los procesos de Chemical Looping, siendo objeto de estudio en muchos trabajos previos para combustión de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos (Adánez y col., 2018; Lyngfelt, 2020). En términos generales la selección del transportador debe tener en cuenta los siguientes requisitos:

Capacidad de transporte de oxígeno: la capacidad de transporte de un material, R_{OC}, hace referencia al oxígeno que es capaz de transferir el sólido y depende directamente del contenido en fase activa y del par redox. Se calcula con la siguiente ecuación:

$$R_{OC} = \frac{m_{oxi} - m_{red}}{m_{oxi}} \quad (1)$$

donde m_{oxi} es la masa del transportador de oxígeno en su fase oxidada y m_{red} la masa del transportador de oxígeno en fase reducida. Aunque en CLG se opera en defecto de oxígeno, y por tanto no es imprescindible una capacidad elevada, el material debe conservar su capacidad de transporte durante el mayor número de ciclos redox posible.

Reactividad: es necesario que el transportador de oxígeno reaccione rápidamente con los gases, evitando así el uso de grandes inventarios de sólidos en el proceso. Dependiendo de la composición del gas que se pretenda obtener a la salida del RR, se requiere que el transportador sea más selectivo a unos gases u otros. De esta forma, si el proceso está destinado a la producción de gas de síntesis, por ejemplo para

procesos de obtención de biocombustibles—FT o NH₃, la selectividad hacia la reacción con metano para la generación de H₂ y CO será una ventaja, mientras que si el gas se utiliza para combustión en una caldera este factor tendrá menos importancia.

Elevada resistencia mecánica: puesto que los reactores utilizados son de lecho fluidizado, las partículas del transportador de oxígeno van a estar sometidas a fricción con otras partículas y con las paredes del reactor. Por ello, el sólido debe tener una dureza elevada que le permita soportar las altas temperaturas y los ciclos redox. Por tanto, debe ser resistente a la atrición (A), es decir, a la generación de partículas finas que por su pequeño tamaño son elutriadas fuera del sistema. La velocidad de atrición se calcula con la ecuación (2):

$$A (\%/h) = \frac{m_f}{m_t \cdot \Delta_t} \cdot 100 \quad (2)$$

donde m_f es la masa de partículas finas (<40 μm) elutriadas sobre el inventario de sólido total m_t para un periodo determinado de tiempo (Δ_t). A partir del inverso del valor obtenido de la velocidad de atrición (en %/h) se puede obtener un valor de vida media del sólido (en h), que determina la durabilidad del transportador de oxígeno, y por tanto su tasa de reposición al sistema.

Bajo coste: en buena medida, la rentabilidad del proceso está sujeta al coste de preparación y reposición del material usado. Este a su vez está relacionado directamente con la vida media de las partículas, y de manera indirecta con la calidad del gas que se obtenga. Por ello, existe un compromiso entre estas tres partes, requiriéndose materiales con un bajo coste de preparación pero que a su vez tengan una elevada vida media y sean capaces de generar gas de síntesis de alta calidad, es decir, de eliminar impurezas como alquitranes, y en caso de que sea necesario por el uso final del gas, convertir la mayor cantidad posible metano e hidrocarburos en gas de síntesis.

Baja toxicidad e impacto ambiental: debe considerarse que al final de su vida útil los transportadores de oxígeno son tratados como residuos, por lo que es preferible que se trate de materiales inocuos. Además, cualquier proceso que implique el uso de combustibles sólidos conlleva la generación de cenizas que pueden contener partículas del transportador, lo que debe tenerse en cuenta para su posterior tratamiento. Por ello, el uso de materiales tóxicos no es recomendable cuando se trata de combustibles sólidos. Los transportadores basados en Ni son tóxicos, y especialmente cuando se encuentran en su fase más reducida. Por el contrario, los basados en Fe, Mn y Cu son más inocuos. Otro aspecto a tenerse en cuenta es la minimización del impacto ambiental generado en la extracción y la intensidad de procesado de los mismos.

1.3.2.1. Transportadores de oxígeno propuestos para CLG

Basados en la experiencia derivada del proceso CLC, y atendiendo a los requerimientos mencionados anteriormente, se han propuesto y estudiado numerosos minerales transportadores de oxígeno, residuos de procesos industriales y materiales sintéticos para su uso en CLG. En la Tabla 1.4 se muestran los principales transportadores minerales propuestos para CLG y la unidad de mayor escala en la que ha sido probado.

Tabla 1.4. Principales minerales propuestos como transportadores de oxígeno para CLG.

Transportador	Reactor	Referencias
Ilmenita	LFC	Condori y col. 2021a, 2023; Dieringer y col. 2023; Marx y col. 2023
Hematita	LFC	Condori y col. 2021b; Ge y col. 2016; Shen y col. 2018.; Hu y col. 2018.
Mineral de Mn	LFC	Condori y col. 2021b; Mattisson y col. 2019
Ferrita de Calcio	LFB	Riley y col. 2017; Wang y col. 2019

Por su bajo coste y abundancia los transportadores de origen mineral han sido propuestos por varios autores para el proceso CLG. El transportador de oxígeno natural más relevante es la ilmenita, un mineral formado principalmente por Fe y Ti que ha sido ampliamente estudiado para CLC (Cuadrat y col., 2012a; Abad y col., 2017) y del que se tiene un buen conocimiento de su comportamiento (Adánez y col., 2010; Bartocci y col., 2023). Debido a los buenos resultados obtenidos en combustión, numerosos autores han propuesto su uso para gasificación.

El mineral de hierro o hematita (Fe_2O_3), también ha sido utilizado previamente en la combustión (Mendiara y col., 2014; Abad y col., 2017), pero su uso en gasificación se ha visto limitado por su alta degradación y su escasa resistencia mecánica con el número de ciclos (Huang y col., 2013; Hu y col., 2019; Xu y col., 2018). Igualmente, los minerales basados en Mn, cuya aplicación ha sido extensa en los procesos de combustión debido a su elevada reactividad (Mei y col., 2016), no han gozado de protagonismo en CLG por mostrar una elevada atrición y generar un alto contenido en alquitranes en el gas de síntesis (Condori y col., 2021b).

Las ferritas de calcio han sido también propuestas como transportador para el proceso CLG. No obstante su uso no se ha probado todavía en unidades de operación en continuo.

En los últimos años, algunos residuos provenientes de diferentes procesos industriales también han captado la atención de varios investigadores debido a su bajo coste. En la

Tabla 1.5 se muestran los principales residuos propuestos como transportadores para el proceso CLG y el tipo de reactor de mayor escala en el que han sido probados.

Tabla 1.5. Principales transportadores de oxígeno procedentes de residuos propuestos para CLG.

Transportador	Reactor	Referencias
LD Slag	LFC	Hildor y col. 2020; Purnomo y col. 2021; Condori y col. 2021c
Iron Sand	LFB	Purnomo y col. 2023.
Fosfoyeso	LF	Yang y col. 2017; Pan y col. 2022
Residuo galvánico	LF	Han y col. 2022

El principal residuo propuesto como transportador de oxígeno para CLG es el LD Slag, un subproducto de la industria del acero compuesto por diferentes óxidos de calcio y hierro. Este material había sido investigado en diferentes modos de combustión (Mei y col., 2023; Moldenhauer y col., 2020), y en varios reactores de CLG, aunque ha mostrado una escasa resistencia mecánica con el número de ciclos redox (Hildor y col., 2020; Condori y col., 2021c). El residuo de la industria del cobre, Iron Sand, compuesto principalmente por Fe_2O_3 y Fe_3O_4 también está siendo estudiado como candidato para el proceso CLG, aunque todavía se encuentra en las primeras fases de investigación.

Otros residuos industriales como el fosfoyeso, un subproducto de la fabricación de fertilizantes, también ha sido propuesto para el proceso CLG, aunque su uso directo únicamente ha sido probado en pequeños reactores de lecho fijo. De manera similar, un residuo procedente del galvanizado de metales también ha sido propuesto como transportador de oxígeno por varios investigadores. No obstante, este producto es considerado como peligroso debido a su composición.

Con el objetivo de aumentar la resistencia mecánica y vida media de los transportadores de oxígeno o de mejorar las propiedades del gas de síntesis, un gran número de investigadores han apostado por la preparación de materiales sintéticos, conceptualizados de manera específica para su uso en gasificación. En la literatura, existe una cantidad ingente de trabajos que involucran transportadores de oxígeno sintéticos elaborados mediante diferentes métodos. Sin embargo, la mayoría de los trabajos con este tipo de sólidos se han llevado a cabo únicamente en termobalanza o microreactores, siendo escasos los estudios realizados en unidades de operación en continuo. En la Tabla 1.6 se muestran algunos de los transportadores sintéticos más destacados y el reactor de mayor escala en el que han sido probados.

Tabla 1.6. Principales transportadores de oxígeno sintéticos propuestos para CLG.

Transportador	Método de preparación	Reactor	Referencias
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Mezcla mecánica	LFC	Huseyin y col. 2014; Wei y col. 2015a; Wu y col. 2016; Zacharias y col. 2016
$\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Mezcla mecánica	LFC	Ge y col. 2015
$\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Sol-gel	LFB	Niu y col. 2018; Tian y col. 2018
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$	-	LF	Liu y col. 2018
$\text{CaO}/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Mezcla mecánica	LFC	Ge y col. 2015
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$	Mezcla mecánica	LF	Xue y col. 2019
CaFe_2O_4	Sol-gel	LF	Abdalazeez y col. 2022
$\text{Cu}/\text{Ni}/\text{Olivina}$	Impregnación	LFB	Abduhani y col. 2023
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$	Mezcla mecánica e impregnación	LFC	Wei y col. 2015b
NiMn_2O_4	Sol-gel	LF	Liu y col. 2023
NiFe_2O_4	Sol-gel, coprecipitación	LF	Liu y col. 2023; Yang y col. 2023; Liang y col. 2023
Ni-Residuo galvánico	Impregnación	LF	Tang y col. 2023
$\text{Ni}/\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	Mezcla mecánica	LF	Liang y col. 2023
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fosfoyeso}$	Mezcla mecánica	LFB	Yang y col. 2021
$\text{Ce}-\text{BaFe}_2\text{O}_4$	Sol-gel	LF	Yuan y col. 2023
BaFe_2O_4	Sol-gel	LF	Abdalazeez y col. 2022
MgFe_2O_4	Sol-gel	LF	Abdalazeez y col. 2022

En la mayoría de trabajos se han preparado transportadores compuestos por uno o varios óxidos metálicos y un soporte inerte que aporta resistencia mecánica al transportador de oxígeno. Una apuesta común es la combinación de Fe_2O_3 con Al_2O_3 , dando lugar a transportadores muy reactivos y con una elevada resistencia a la abrasión. En la bibliografía se pueden encontrar sólidos con diferentes proporciones de Fe_2O_3 y Al_2O_3 propuestos para CLG, elaborados en su mayoría mediante el método de mezcla mecánica.

Con el propósito de aumentar la concentración de gas de síntesis, se ha considerado el uso de sólidos con diferentes proporciones de CaO , ya que este compuesto tiene la capacidad de retener CO_2 mediante las reacciones de carbonatación–calcinación ($\text{CaO}-\text{CaCO}_3$). No obstante, la regeneración de CaO (que tendría lugar en el RO) liberaría CO_2 a la atmósfera.

Para maximizar la calidad y cantidad del gas de síntesis, se han preparado una amplia gama de transportadores con propiedades catalíticas. El Ni es un elemento conocido por su selectividad hacia el CH₄ y su actividad catalítica. Por ello, y pese a su carácter tóxico, el Ni ha sido comúnmente propuesto para mejorar las propiedades del gas de síntesis. Aunque en la mayoría de transportadores que utilizan Ni, este se encuentra en bajas concentraciones, su toxicidad continúa siendo un problema a la hora de tratar las cenizas que se generan en proceso y son contaminadas por el transportador. Por ello, con el objetivo de evitar los inconvenientes del uso de Ni, algunos autores han propuesto como alternativa el uso de Cu, que destaca por una alta selectividad hacia los hidrocarburos (Abad y col., 2007), y posee propiedades catalíticas cuando se encuentra en forma metálica (Zeng y col., 2019). No obstante, su uso en Chemical Looping ha acarreado algunos problemas relativos a su resistencia mecánica (de Diego y col., 2005).

Cabe destacar, que también se han propuesto transportadores de oxígeno basados en Fe a los que se añade Ba, Ce u otros elementos con el objetivo de mejorar sus propiedades, aunque estos han sido probados únicamente en pequeños reactores de lecho fijo.

1.3.3. Estado del arte

Pese a que en la bibliografía se pueden encontrar muchos trabajos sobre el desarrollo de transportadores sólidos de oxígeno para el proceso CLG, especialmente de carácter sintético, la mayor parte de éstos se han analizado en termobalanza, microrreactores o reactores de lecho fluidizado discontinuo. De hecho, hasta el inicio de esta tesis, existían únicamente seis trabajos de gasificación mediante Chemical Looping en plantas piloto con operación en continuo. Estos habían sido desarrollados en unidades de 5–25 kW_t localizadas en China.

En la actualidad, sin incluir los trabajos desarrollados en esta tesis, se pueden encontrar un total de 12 trabajos de gasificación en unidades con operación en continuo de entre 1.5 kW_t y 1 MW_t, de los cuales siete han utilizado minerales como transportadores de oxígeno, uno ha probado un residuo y cuatro han utilizado transportadores sintéticos. En la Tabla 1.7 se muestra un resumen de los trabajos de CLG en unidades con operación en continuo.

Tabla 1.7. Trabajos con operación en continuo en prototipos CLG (en azul: trabajos realizados simultáneamente con el desarrollo de esta tesis).

Transportador	Potencia (kW _t)	T Gasificación (°C)	Combustible	Alquitranes (g/kg)	Gas de síntesis (Nm ³ /kg)	Vida media (h)	Lugar	Referencia
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	10	750–900	Astilla de pino	-	-	-	GIEC	Huseyin y col. 2014
Fe ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	10	670–900	Astilla de pino	-	0.86–1.12	-	GIEC	Wei y col. 2015a
Fe ₂ O ₃ /NiO/Al ₂ O ₃	10	760–910	Astilla de pino	-	0.88–1.18	-	GIEC	Wei y col. 2015b
NiO/Al ₂ O ₃	25	650–850	Cáscara de arroz	-	0.40	-	SU	Ge y col. 2015
CaO/NiO/Al ₂ O ₃	25	750	Cáscara de arroz	-	0.45	-	SU	Ge y col. 2015
Hematita	25	800–900	Cáscara de arroz	-	0.4–0.74	-	SU	Ge y col. 2016
Hematita	5	865–915	Carbón	-	0.78–0.97	-	SU	Shen y col. 2018
Ilmenita	1.5	820–940	Astilla de pino	3.0–1.3	0.4–0.89	630	ICB-CSIC	Condori y col. 2021a
Hematita	1.5	820–940	Astilla de pino	13.2–5.1	0.39–0.59	300	ICB-CSIC	Condori y col. 2021b
Mineral de Mn	1.5	820–930	Astilla de pino	20.3–11.5	0.43–0.86	160	ICB-CSIC	Condori y col. 2021b
Residuo LD Slag	1.5	820–930	Astilla de pino Hueso de aceituna Cáscara de almendra	4.3–3.1	0.51–1.05	300	ICB-CSIC	Condori y col. 2021c
Ilmenita	20	801–986	Paja de trigo	3.5	0.37–0.93	-	ICB-CSIC	Condori y col. 2023
Ilmenita	1000	-	Residuo de madera Residuo forestal Paja de trigo	-	-	-	TUD	Dieringer y col. 2023
Ilmenita	1000	700–850	Residuo de madera Residuo forestal	~3.3–7.5	0.15–0.45	-	TUD	Marx y col. 2023

El primer trabajo de gasificación mediante la tecnología de Chemical Looping operando en una unidad en continuo fue publicado en 2014 por el Instituto de Conversión de Energía de Guangzhou (GIEC), perteneciente a la Academia China de Ciencias. En este trabajo, Huseyin y col. (2014) utilizaron en una planta de 10 kW_t, un transportador compuesto por un 70 % de Fe₂O₃ sobre alúmina, preparado mediante mezcla mecánica para la gasificación de astilla de pino. El control del oxígeno transferido al reactor de reducción se realizaba mediante el control del flujo de circulación de sólidos. En la Figura 1.22 se muestra el esquema de la unidad de 10 kW_t del GIEC.

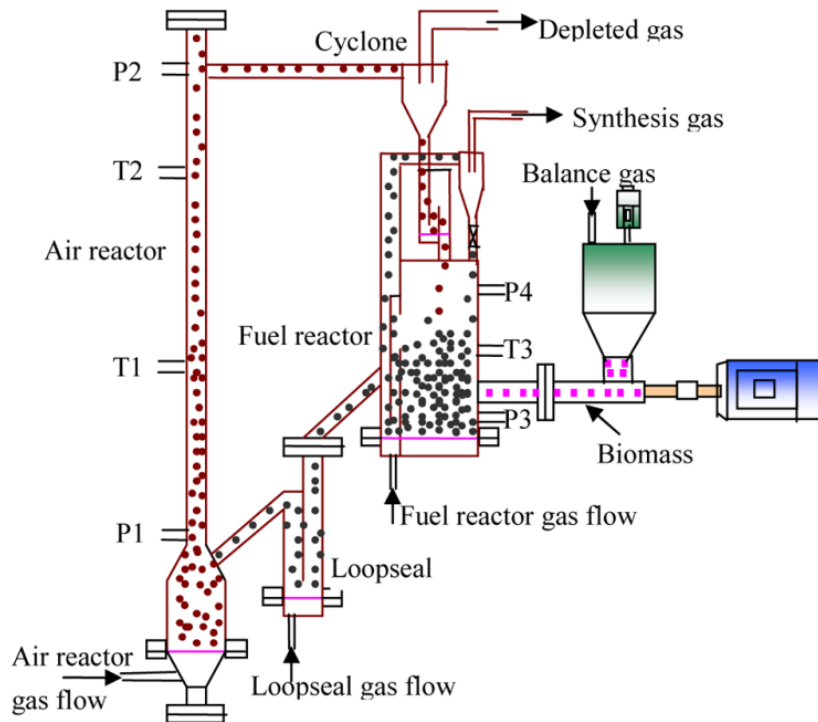


Figura 1.22. Esquema de la planta piloto de 10 kW_t en el GIEC. Fuente: Wei y col. (2015a).

El resultado de operación fue satisfactorio, indicando que este material había mostrado un buen comportamiento en la operación en gasificación, manteniendo su reactividad y evitando la aglomeración durante toda la campaña experimental (Huseyin y col., 2014).

Este mismo grupo de investigación (Wei y col., 2015a), estudió con el mismo transportador el efecto de la temperatura y la relación oxígeno-combustible, utilizando también astilla de pino como combustible en la misma planta de 10 kW_t. Reportaron cantidades de gas de síntesis entre 0.86 y 1.12 Nm³ por kg de biomasa, pero en el estudio no se indica cuál es la cantidad de gas de síntesis obtenida en condiciones de operación autotérmicas. En cuanto al transportador de oxígeno, encontraron síntomas de aglomeración de Fe después de 60 horas de operación en continuo, aunque su reactividad se mantuvo constante. Con el objetivo de aumentar la cantidad de gas de

síntesis, Wei y col. (2015b) impregnaron con un 0.53 % de NiO el sólido $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizado en los estudios anteriores. El resultado fue un aumento en la cantidad de H_2 y CO y una disminución de la cantidad de CH_4 , debido al efecto catalítico del níquel, obteniendo cantidades de gas de síntesis entre 0.88 y 1.18 m^3 por kg de biomasa.

Ge y col., (2015) prepararon varios transportadores de NiO sobre Al_2O_3 , con concentraciones de NiO entre el 20 % y el 50 %, para gasificación de cáscara de arroz en una planta de 25 kW_t localizada en la Universidad de Southeast (SU), China. En la Figura 1.23 se muestra el esquema de la unidad.

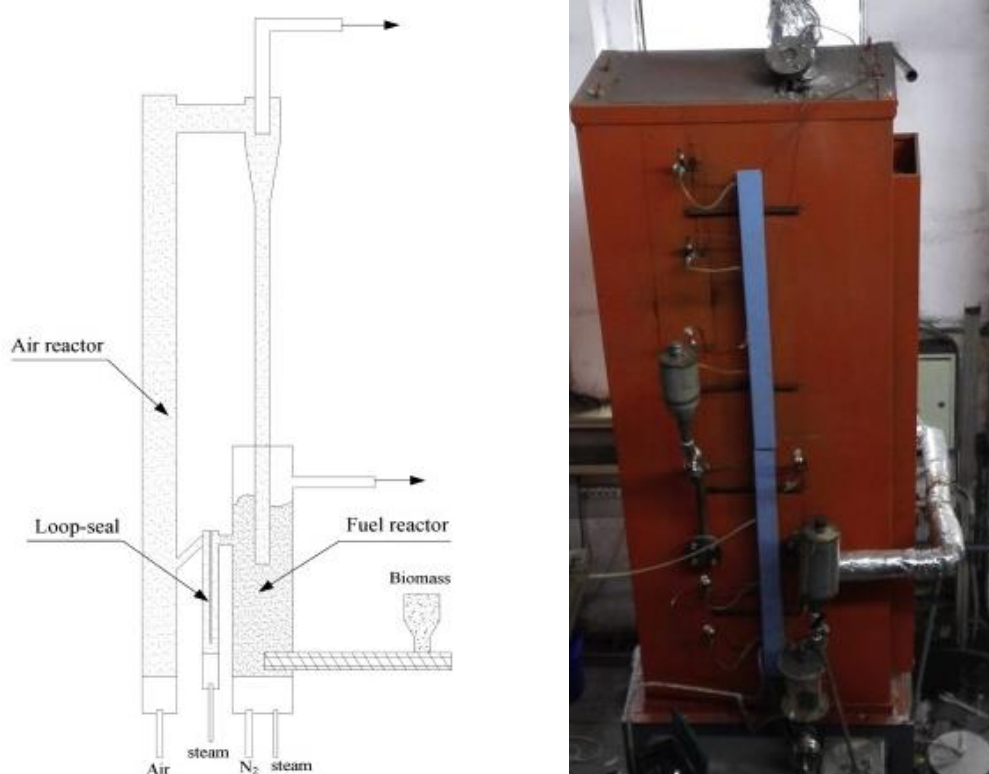


Figura 1.23. Esquema e imagen de la planta piloto de 25 kW_t en SU. Fuente: Ge y col. (2016).

Los resultados obtenidos en esta instalación, variando diferentes parámetros de operación, fueron comparados con otro transportador de oxígeno de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ al que se había añadido CaO y con experimentos utilizando arena como lecho. El valor más alto de rendimiento a gas de síntesis fue de 0.45 Nm^3 por cada kg de biomasa alimentada utilizando el transportador con CaO, eliminando el CO_2 por calcinación. Estos investigadores también estudiaron en la misma planta piloto el proceso utilizando un mineral de hematita. En este trabajo el transportador se diluyó con arena, para evitar el transporte de oxígeno en exceso. Se concluyó que con un 40 % de mineral era posible obtener valores de gas de síntesis en torno a 0.75 Nm^3/kg de biomasa.

El uso de hematita también fue investigado en una unidad de 5 kW_t cuyo esquema se muestra en la Figura 1.24. Esta planta piloto estaba dotada de un doble reactor de reducción (FR-I y FR-II) para recircular las partículas de char no gasificado en el primer reactor, aumentando así la gasificación del combustible. Shen y col. (2018) realizaron experimentos utilizando carbón como combustible y variando diferentes parámetros de operación como la temperatura, la relación oxígeno-combustible y el agente gasificante.

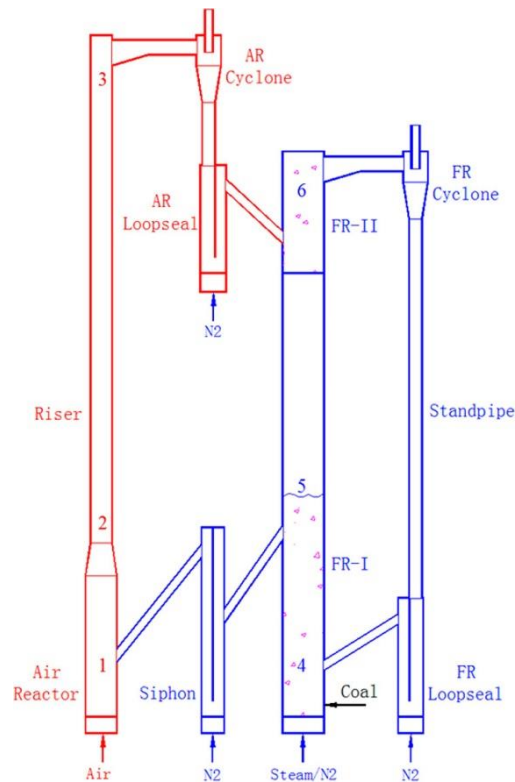


Figura 1.24. Esquema de la planta piloto de 5 kW_t en SU. Fuente: Shen y col. (2018).

Se obtuvieron valores de rendimiento a gas de síntesis de 0.93 Nm³/kg, aumentando este parámetro con la temperatura. No obstante, observaron que las elevadas temperaturas promovían la aglomeración del mineral de hematita, causando problemas en las propiedades fluidodinámicas.

Cabe destacar que, si bien estos trabajos ofrecen información sobre el efecto de las diferentes condiciones de operación sobre la composición de gases obtenida, no detallan aspectos cuantitativos en relación a la resistencia mecánica de los transportadores de oxígeno, o la generación de alquitranes.

Desde el año 2019 y de manera paralela a la realización de esta tesis, en el Grupo de Combustión y Gasificación del ICB-CSIC se han desarrollado trabajos en unidades de operación en continuo involucrando transportadores de oxígeno de bajo coste. Estos estudios se enmarcan en el proyecto europeo CLARA que tiene como objetivo la producción de biocombustibles líquidos a partir de gas de síntesis (CLARA, 2022). Dentro de este proyecto, y como paso previo al escalado del proceso en unidades de 50 kW_t y 1 MW_t, Condori y col. (2021a, 2021b, 2021c) utilizaron la unidad de 1.5 kW_t situada en el ICB-CSIC para seleccionar un transportador de oxígeno resistente a las condiciones de gasificación. En la Figura 1.25 se muestra la unidad piloto de 1.5 kW_t del ICB-CSIC.

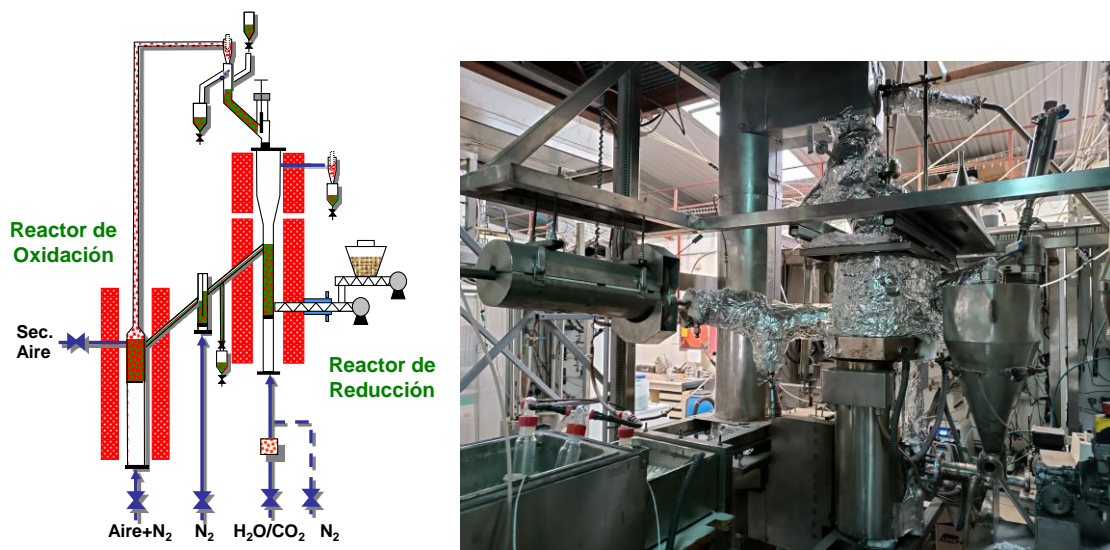


Figura 1.25. Esquema e imagen de la planta piloto de 1.5 kW_t en ICB-CSIC.

Se estudió el efecto de las variables de operación (temperatura, relación vapor-biomasa y relación oxígeno-combustible) sobre los diferentes parámetros que afectan al proceso de gasificación utilizando como transportadores de oxígeno ilmenita, hematita, un mineral de Mn y el residuo LD Slag. Aunque todos los transportadores mostraron valores de gas de síntesis similares (0.6–0.85 Nm³/kg de biomasa a una relación oxígeno-combustible ~0.3) y una elevada presencia de hidrocarburos (5–10 %vol), se observaron diferencias significativas en la formación de alquitranes y en la vida media de los sólidos (Tabla 1.7).

En vista a los resultados obtenidos en la unidad de 1.5 kW_t, la ilmenita fue el transportador de oxígeno seleccionado para analizar el escalado en la planta piloto de 50 kW_t del ICB-CSIC que se muestra en la Figura 1.26. Una de las principales diferencias de esta instalación respecto a la de 1.5 kW_t es que esta unidad estaba dotada de un *Carbon Stripper* cuya función era recircular el char no gasificado al RR, para evitar que pasara al RO.

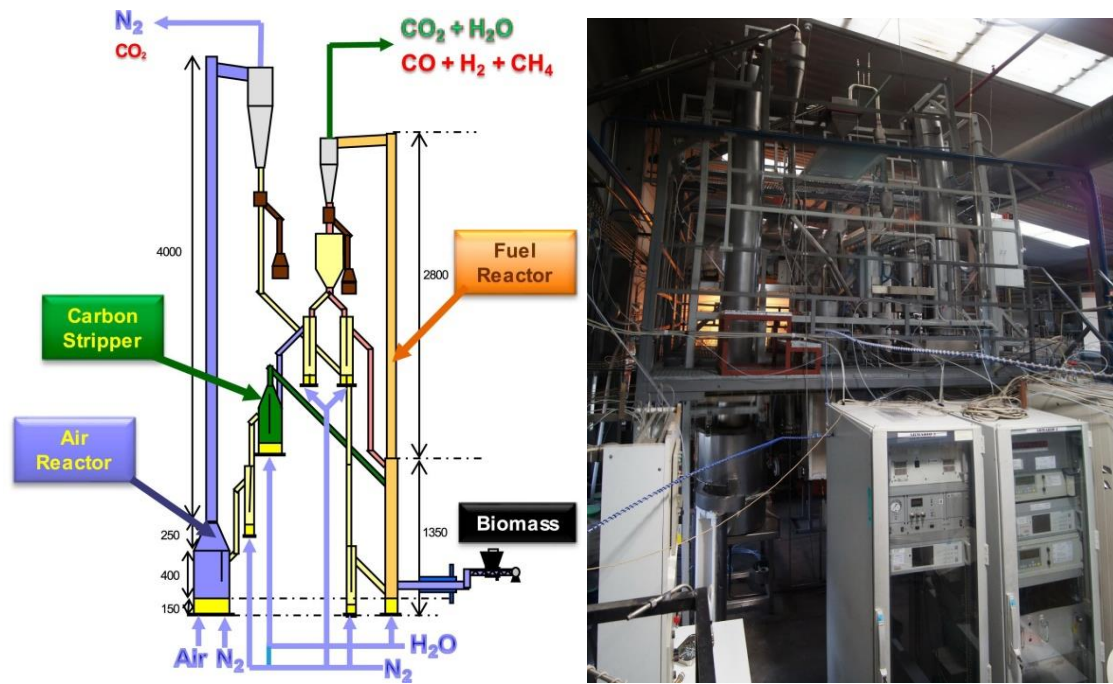


Figura 1.26. Esquema e imagen de la planta piloto de 50 kW_t en ICB-CSIC. Fuente: Condori y col. (2023).

Condori y col. (2023) llevaron a cabo 40 h de operación utilizando paja de trigo como combustible operando a una potencia de 20 kW_t. Se variaron condiciones de operación como la temperatura, la relación oxígeno-combustible y el tiempo de residencia del sólido en el RR. En el estudio se concluyó que la temperatura favorecía la generación de gas de síntesis, debido al aumento de la velocidad de gasificación de char en el RR. Al igual que en la unidad de 1.5 kW_t, observaron una elevada concentración de metano e hidrocarburos ligeros en el gas de salida, cuya conversión no se veía afectada por las condiciones de operación. Por otra parte, se encontraron valores de alquitranes de 3.5 g/kg de biomasa seca, siendo el benceno el compuesto mayoritario.

Debido a las pequeñas dimensiones de las unidades descritas anteriormente, todos los trabajos realizados en estas instalaciones se habían llevado a cabo utilizando hornos eléctricos para aportar energía al proceso. Por ello, en el año 2023, y como parte final del Proyecto CLARA, Dieringer y col. (2023) y Marx y col. (2023), utilizaron una unidad BCLG de 1 MW_t, localizada en Universidad Tecnológica de Darmstadt (TUD), con el objetivo de demostrar la viabilidad del proceso en condiciones autotérmicas. En la Figura 1.27 se muestra el esquema y la imagen de la planta.



Figura 1.27. Esquema e imagen de la planta piloto de 1 MW_t en TUD. Fuente: CLARA (2022).

Los trabajos realizados en esta unidad utilizaron ilmenita para la gasificación de distintas biomásas en condiciones autotérmicas. Dieringer y col. (2023) demostraron de manera experimental la viabilidad del proceso para generar gas de síntesis sin necesidad de un aporte externo de energía durante 130 h de operación, utilizando diferentes tipos de biomasa como combustible. Sin embargo, al igual que había ocurrido en las plantas de menor tamaño, se observó que el gas de síntesis contenía cantidades significativas de CH₄ e hidrocarburos ligeros y también alquitrans.

Por tanto, teniendo en cuenta la escasa capacidad de mejora del proceso mediante el uso de transportadores minerales y residuos (los más utilizados en unidades de operación en continuo) se identificó como línea prioritaria de investigación la obtención de transportadores sintéticos capaces de mantener su integridad química y mecánica durante un gran número ciclos redox. Además, dichos transportadores de oxígeno deberían ser capaces de minimizar las cantidades de hidrocarburos ligeros y alquitrans generados en el proceso con el objetivo de maximizar el rendimiento a gas de síntesis y simplificar las posteriores etapas de tratamiento de limpieza del gas. Como se ha visto en la sección 1.2, en estos momentos se sitúa como una oportunidad la generación de biocombustibles y productos químicos renovables a partir de CO y H₂, lo que requiere un gas de síntesis de alta pureza.

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1. Objetivos

El objetivo general de esta tesis doctoral es el desarrollo del proceso gasificación autotérmica de biomasa mediante tecnologías de Chemical Looping para la producción de H₂ y CO de carácter renovable y alta pureza. Esta meta abarca varios propósitos que van desde el estudio de transportadores resistentes para el proceso de gasificación hasta la mejora de la calidad y aumento de la cantidad de gas de síntesis. Por ello, se fijaron los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar transportadores sólidos de oxígeno con elevada vida media, es decir, resistentes para el proceso de gasificación de biomasa, donde las condiciones reductoras afectan a la integridad del sólido. Además, es necesario que el sólido preserve una elevada reactividad a lo largo de los ciclos redox, siendo capaz de reaccionar rápidamente con los volátiles y productos de gasificación durante toda la operación.
- Investigar la influencia de las condiciones de operación sobre los parámetros del proceso de gasificación de biomasa con la tecnología de Chemical Looping.
- Evaluar las propiedades catalíticas de los transportadores sólidos de oxígeno sobre las reacciones de conversión de hidrocarburos ligeros y alquitranes. Aparte de presentar una elevada resistencia mecánica, se requiere que el transportador sea capaz de reformar los hidrocarburos generados en la desvolatilización de la biomasa para obtener una mayor cantidad de gas de síntesis. Asimismo, es necesario que el gas obtenido contenga el nivel más bajo posible de alquitranes.
- Optimización/simulación del proceso BCLG para determinar las condiciones de operación que permiten maximizar la obtención de gas de síntesis en condiciones autotérmicas. Esto requiere analizar el método de control de oxígeno y el resto de variables de operación que afectan al balance energético.

2.2. Plan de trabajo

Para cumplir los objetivos propuestos se planteó el siguiente plan de trabajo:

Inicialmente se evaluó en la planta piloto de 1.5 kW_t un transportador de oxígeno consistente en un 20 % de Fe₂O₃ sobre Al₂O₃, cuyo uso había sido probado con anterioridad en CLC para la combustión de diferentes combustibles ofreciendo unos resultados positivos. Se utilizaron astillas de pino como combustible y se analizó la influencia de las condiciones de operación sobre los parámetros del proceso de gasificación de biomasa con la tecnología BCLG. Se obtuvieron resultados prometedores en los rendimientos del proceso, pero se observó una alta degradación del transportador de oxígeno, lo que daba lugar a una baja vida media (**Artículo I**). Tras analizar el comportamiento de este transportador de oxígeno en gasificación, se prepararon dos nuevos transportadores de oxígeno similares al anterior pero con un 10 % y 25 % de Fe₂O₃ sobre Al₂O₃ para analizar el efecto del contenido de Fe₂O₃ sobre su resistencia mecánica y por tanto en su vida media. Ambos fueron probados en la unidad de 1.5 kW_t, usando astillas de pino como combustible para determinar el efecto de las principales variables operacionales sobre los flujos y composición de gases obtenidos, parámetros de gasificación y generación de alquitranes, así como la resistencia de las partículas a los ciclos redox. Se observó que la vida media útil del transportador de oxígeno aumentaba al disminuir el contenido en Fe₂O₃ (**Artículo II**).

A partir de los resultados obtenidos en los dos trabajos anteriores, se decidió estudiar el mecanismo que actuaba en la degradación de los transportadores Fe₂O₃/Al₂O₃ para poder adaptar las condiciones de operación y así maximizar su resistencia mecánica y por lo tanto su vida media (**Artículo III**). Con estos trabajos se cumplió el objetivo de obtener un transportador sólido de oxígeno de larga vida media, y además se sentaron las bases para maximizar su resistencia mecánica en función de las condiciones de preparación y operación.

A continuación, y con el objetivo de mejorar la cantidad y calidad del gas de síntesis, se investigaron las propiedades catalíticas de los transportadores sólidos de oxígeno sobre el reformado y craqueo de los hidrocarburos y alquitranes que aparecían en el gas de síntesis generado en el proceso BCLG. Este estudio se realizó en el Instituto de Carboquímica y en la Universidad Tecnológica de Chalmers en lecho fluidizado discontinuo y constituye los trabajos de los **Artículos IV y V**. Se evaluó el efecto de diferentes transportadores de oxígeno sobre las reacciones de eliminación de CH₄ (**Artículo IV**) y C₂H₄ y C₆H₆ (**Artículo V**).

El transportador de oxígeno con el que se obtuvieron los mejores resultados en estos estudios fue el compuesto por un 14 % de CuO sobre Al₂O₃ por lo que posteriormente se decidió evaluar su comportamiento durante la gasificación de biomasa en la planta

piloto de 1.5 kW_t (**Artículo VI**). En dicha experimentación se confirmaron los resultados anteriormente observados en los lechos fluidizados discontinuos.

Finalmente, se realizó un estudio teórico basado en balances de materia y energía para optimizar la operación del proceso BCLG en condiciones autotérmicas (**Artículo VII**).

2.3. Publicaciones científicas y contribuciones

Las publicaciones científicas realizadas en el desarrollo de esta Tesis Doctoral son las siguientes:

- I. Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Abad A, Adánez J. Biomass Chemical Looping Gasification of pine wood using a synthetic $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier in a continuous unit. *Bioresource Technol* 2020; 316: 123908.
- II. Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT. Effect of the Fe content on the behavior of synthetic oxygen carriers in a 1.5 kW biomass chemical looping gasification unit. *Fuel* 2022; 309: 122193.
- III. Samprón I, García-Labiano F, Izquierdo MT, de Diego LF. Understanding the structural changes on $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carriers under chemical looping gasification conditions. *Fuel* 2024; 335; 129326.
- IV. Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Adánez J. Influence of an Oxygen Carrier on the CH_4 Reforming Reaction Linked to the Biomass Chemical Looping Gasification Process. *Energy Fuels* 2022; 36(17): 9460-9469.
- V. Samprón I, Purnomo V, Mattisson T, Leion H, de Diego LF, García-Labiano F. Catalytic activity of oxygen carriers on the removal of tar byproducts for Biomass Chemical Looping Gasification application. *Energy Fuels* 2023; 37(21): 16629–16638
- VI. Samprón I, Cabello A, García-Labiano F, Izquierdo MT, de Diego LF. An innovative Cu-Al oxygen carrier for the biomass chemical looping gasification process. *Chem Eng J* 2023; 465: 142919.
- VII. Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT. Optimization of synthesis gas production in the biomass chemical looping gasification process operating under auto-thermal conditions. *Energy* 2021; 226: 120317.

Durante esta tesis, también he participado con contribuciones orales en los siguientes Congresos:

- 1.- Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Cabello A. *Biomass chemical looping gasification for syngas production using a Copper-based oxygen carrier in a 1.5 kW_{th} unit*. Septiembre **2022**. 6th International Conference on Chemical Looping. Zaragoza, España.
- 2.- Samprón I, Condori O, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Adánez J. *Comparison of low-cost and synthetic oxygen carriers for the Biomass Chemical Looping Gasification process*. Mayo **2022**. Fluidized Bed Conversion Conference –FBC24–. Gotemburgo, Suecia.
- 3.- Samprón I, García-Labiano F, de Diego LF. *Comparación de transportadores de oxígeno basados en Cu y Fe para el proceso BCLG*. Octubre **2023**. XVI Reunión del Grupo Español del Carbón. Gijón, España.

3. EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

3.1. Transportadores sólidos de oxígeno

Para la realización de esta tesis se utilizaron principalmente tres transportadores sintéticos basados en hierro y un transportador sintético basado en cobre, utilizando en todos los casos alúmina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte. Para la selección de los transportadores se tomó como punto de partida la experiencia en el uso de estos sólidos investigados previamente en procesos de Chemical Looping Combustion (CLC). En base a los resultados obtenidos inicialmente en CLC y atendiendo a los criterios de aumento de la resistencia mecánica del sólido y mejora de la calidad del gas de síntesis, se prepararon nuevos transportadores de oxígeno con características específicas para el proceso BCLG. Además, en algunos de los estudios realizados también se utilizaron transportadores de oxígeno naturales (minerales y residuos), con el objetivo de comparar los transportadores sintéticos con los naturales.

3.1.1. Caracterización físico-química de los transportadores de oxígeno

Los materiales preparados en esta tesis se caracterizaron mediante diversas técnicas tanto en su estado fresco como después de ser usados en las diferentes instalaciones experimentales que se describirán posteriormente. La resistencia a la fractura del sólido (dureza), medida en Newtons, se determinó mediante un dinamómetro Shimpo FGN- 5X tomando como resultado la media aritmética de 20 mediciones. En general, valores altos de dureza se relacionan con una elevada resistencia del transportador a la atrición, incrementando la vida media del sólido. Por el contrario, una baja resistencia a la fractura indicará que el sólido es poco resistente a la abrasión, dando lugar a una elevada atrición y por tanto la vida media se verá comprometida.

La densidad esquelética de las partículas se midió utilizando un picnómetro de helio Micromeritics AccuPyc II 1340, y la porosidad se determinó mediante intrusión de mercurio en un Quantachrome PoreMaster 133. Para calcular la superficie específica de las partículas se determinó el área BET utilizando un ASAP2020 de Microactive software. El contenido metálico de las partículas se determinó mediante espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES) en un espectrómetro Xpectroblue-EOP-TI FMT26 (Spectro). La determinación de especies cristalinas se realizó mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro D8 Advance A25 polycrystalline powder X-ray. Con esta técnica se analizaron las diferentes fases de óxido metálico presentes en el sólido fresco y usado, en estado oxidado y en estado reducido. La microestructura de las partículas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), usando un microscopio Hitachi S-

3400N acoplado a un detector de Roentec XFlash Si (Li Si/Li) para detectar la energía dispersiva de Rayos X (EDX).

3.1.2. Preparación de transportadores de oxígeno basados en hierro

La preparación de los transportadores de oxígeno basados en hierro se realizó mediante el método de impregnación húmeda incipiente en caliente. Como soporte se utilizó γ -alúmina (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH) con un tamaño de partícula de entre 100 y 300 μm , porosidad de 55.4 % y densidad 1.3 g/cm^3 . Este soporte se precalentó hasta 80 °C en un mezclador planetario con agitación constante y se le añadió lentamente una disolución saturada 3.8 M de nitrato de hierro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, calentada a 60–80 °C. La cantidad o volumen de disolución añadida correspondió con el volumen total de poros del soporte, impregnando 0.45 ml de disolución por cada gramo de alúmina en la primera impregnación. Tras la impregnación, el material se calcinó en una mufla a 550 °C, en atmósfera de aire durante 30 minutos, para descomponer el nitrato a óxido, recuperando así las partículas parte de su volumen de poros inicial. La repetición de este proceso, realizando impregnaciones sucesivas, dio lugar a transportadores con diferentes contenidos de Fe_2O_3 en Al_2O_3 , pudiendo prepararse así sólidos con diferentes capacidades de transporte de oxígeno, R_{OC} . No obstante, el llenado de poros impone una limitación en el número de impregnaciones posibles. La preparación se finalizó con la calcinación del sólido en una mufla en atmósfera de aire a 950 °C durante 60 minutos, lo que permitió incrementar la dureza del transportador de manera notable.

Siguiendo este método, inicialmente se preparó un transportador de oxígeno con un contenido de 20 % de Fe_2O_3 (dos impregnaciones), denominado Fe20Al. Posteriormente se prepararon dos nuevos transportadores de oxígeno, con un 10 % (una impregnación) y 25 % (tres impregnaciones) de Fe_2O_3 , denominados respectivamente Fe10Al y Fe25Al. En la Tabla 3.1 se muestran las características principales de los transportadores de oxígeno preparados tras la calcinación.

Tabla 3.1. Propiedades físico-químicas de los transportadores Fe₂O₃/Al₂O₃.

	Fe10Al	Fe20Al	Fe25Al
Número de impregnaciones	1	2	3
Contenido en Fe ₂ O ₃ (%) ^a	10	20	25
Diámetro de partícula (μm)	100–300	100–300	100–300
Densidad esquelética (kg/m ³)	3744	3950	4105
Dureza (N)	1.8	1.5	1.6
Porosidad (%)	50.2	45.6	44.4
Capacidad de transporte de oxígeno, R _{oc}	0.010	0.020	0.025
Superficie específica, BET (m ² /g)	60.9	37.7	19.7
Fases cristalinas, XRD	Fe ₂ O ₃ , α-Al ₂ O ₃ , θ-Al ₂ O ₃		

^a: contenido de Fe determinado mediante ICP-OES.

3.1.3. Preparación del transportador de oxígeno basado en cobre

El transportador de oxígeno basado en cobre se preparó mediante el método de impregnación húmeda. Se utilizó como soporte γ -alúmina (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH) con un tamaño de entre 100 y 300 μm , porosidad de 55.4 % y densidad 1.3 g/cm³. A este soporte se le añadió una cantidad de disolución saturada de nitrato de cobre 5.4 M correspondiente al volumen total de poros de la alúmina. A continuación, el sólido fue calcinado durante 30 minutos a 550 °C en atmósfera de aire para descomponer el nitrato. Finalmente, el sólido se calcinó en mufla a 850 °C durante una hora para aumentar la dureza del transportador. El contenido total en peso de CuO al final del proceso de preparación fue del 14 %, por lo que se denominó a este sólido como Cu14Al_ICB. En la Tabla 3.2 se muestran las características principales del transportador de oxígeno tras la calcinación.

Tabla 3.2. Propiedades físico-químicas del transportador Cu14Al_ICB.

	Cu14Al_ICB
Número de impregnaciones	1
Contenido en CuO (%) ^a	14
Diámetro de partícula (μm)	100–300
Densidad esquelética (kg/m ³)	3699
Dureza (N)	2.5
Porosidad (%)	38.4
Capacidad de transporte de oxígeno, R _{oc}	0.028
Superficie específica, BET (m ² /g)	79.4
Fases cristalinas, XRD	CuO, CuAl ₂ O ₄ , γ-Al ₂ O ₃ , δ-Al ₂ O ₃

^a: contenido de Cu determinado mediante ICP-OES.

3.2. Biomasa

En esta tesis se utilizó como combustible astilla de pino procedente del municipio de Ansó (Huesca). La biomasa, una vez estabilizada, se tamizó para obtener un tamaño de partícula entre 0.5 y 2 mm. En la Tabla 3.3 se muestran los análisis inmediato y elemental de este combustible, obtenidos según las normas UNE.

Tabla 3.3. Análisis inmediato y elemental de la biomasa

Análisis inmediato (% , recibida)	
Humedad (EN 14774–3)	5.0
Cenizas (EN 14775)	0.3
Volátiles (EN 15148)	79.9
Carbono fijo (por diferencia)	14.8
Análisis elemental (% , base seca)^b	
C	53.7
H	6.1
N	0.1
S	0.0 ^c
O (por diferencia)	39.8
PCI (kJ/kg de biomasa seca) (EN 14918)	19309
Ω_b (mol O/kg de biomasa seca)	95.3

^b: determinado en un analizador Thermo Flash 1112.

^c: por debajo de los límites de detección del equipo.

3.3. Analizador termogravimétrico (TGA)

Uno de los parámetros más importantes en lo relativo al transportador de oxígeno es su capacidad para transportar oxígeno, que además debe ser mantenida en el tiempo durante la realización de los ciclos redox. Adicionalmente, las partículas de transportador deben mantener una elevada reactividad durante toda la operación, tanto en la etapa de reducción como de oxidación.

La técnica de caracterización utilizada para determinar la capacidad de transporte de oxígeno y reactividad de los transportadores fue el análisis termogravimétrico (TGA), que consiste en la medición de la variación de la masa del transportador cuando es sometido a gases reductores y oxidantes a alta temperatura. El cambio de masa registrado por la pérdida o ganancia de oxígeno causada por los gases, así como la velocidad a la que el transportador gana o pierde esta masa, ofrecen una información importante sobre las propiedades del óxido metálico y su interacción con el soporte.

3.3.1. Descripción del equipo

El equipo experimental utilizado en esta tesis consistía de un sistema de alimentación de gases, mediante medidores/controladores de flujo másico, una termobalanza CI Electronics y un sistema de recogida de datos, tal y como se muestra en la Figura 3.1.

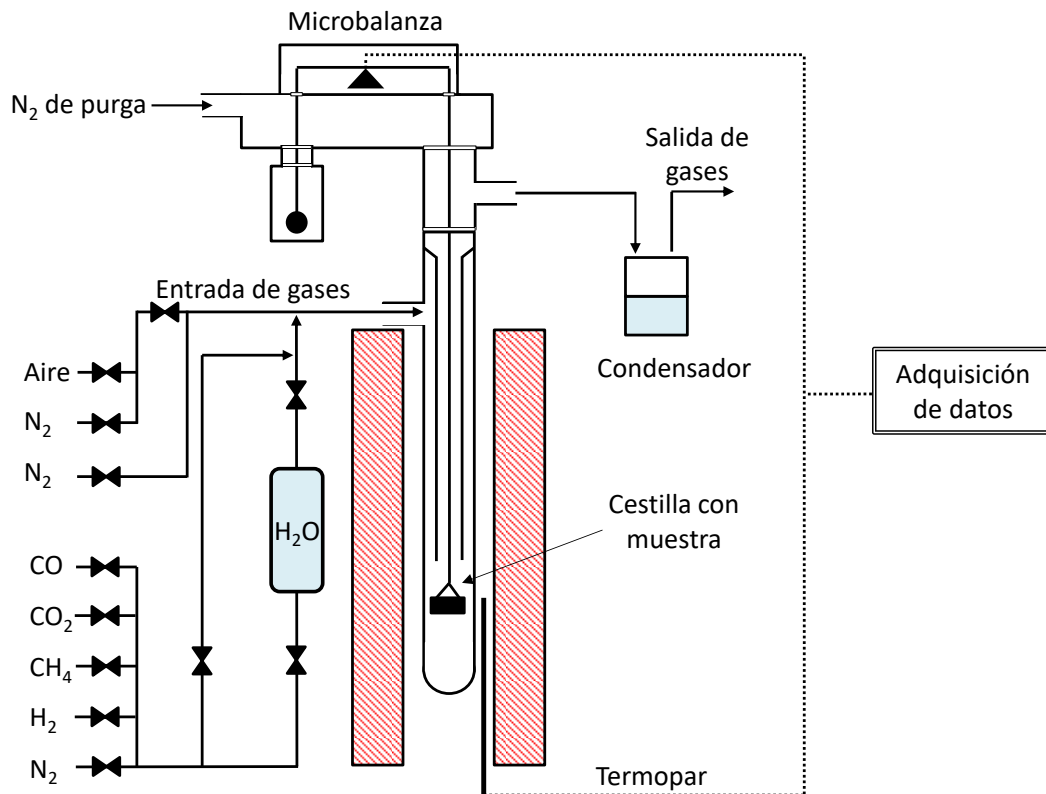


Figura 3.1. Esquema de la termobalanza del ICB-CSIC.

La termobalanza consistía en un reactor formado por dos tubos concéntricos de cuarzo (24 mm d.i. y 10 mm d.i.) localizados dentro de un horno eléctrico con capacidad de alcanzar temperaturas de hasta 1200 °C. Dentro del reactor se colocaba la muestra en una cestilla de malla de platino, suspendida mediante varillas conectadas a una microbalanza que se encuentra en la parte superior del equipo. Las variaciones de masa en la cestilla eran medidas por la microbalanza y enviadas a la adquisición de datos. Los gases se alimentaban por la parte superior del reactor, para ser precalentados antes de alcanzar la cestilla donde se localizaba el transportador, situada en el centro del reactor.

El caudal de gases normalmente utilizado fue de 25 l_N/h, con el objetivo de minimizar la resistencia a la difusión del gas en la capa límite de las partículas. Asimismo, por la cabeza de la termobalanza se introducía un flujo constante de 9 l_N/h de N₂ para evitar que el mecanismo interno de la microbalanza fuera afectado por los gases de reacción. Dependiendo del tipo de experimento realizado, se utilizaron diferentes gases de reducción: H₂ o mezclas compuestas por 15 % H₂ + 20 % H₂O y 15 % CO + 20 % CO₂ (resto N₂). El vapor de H₂O o CO₂ en la reducción se alimentó para evita una reducción demasiado elevada del sólido (reducción a Fe⁰), imitando así unas condiciones similares a las de gasificación donde se introduce o produce una cantidad importante de H₂O y/o CO₂. El agua se alimentaba en fase vapor saturando el gas reactante, el cual pasaba por un borboteador rodeado con resistencias eléctricas que le permitían estar a la temperatura deseada. Posteriormente, las líneas estaban calefactadas hasta la propia entrada del reactor para evitar su condensación. Por otra parte, el uso de CO₂ junto con CO evitaba la formación de carbonilla por descomposición del CO mediante la reacción de Boudouard (R20).



Para la oxidación se utilizó O₂ o una mezcla de este con N₂ y entre cada etapa de reducción y oxidación se realizó una purga con N₂ puro. Tras reaccionar con el transportador de oxígeno, los gases abandonan el reactor por el tubo interior de 10 mm de diámetro.

El sistema estaba diseñado y tenía un sistema de control que permitía realizar tanto ciclos redox de manera manual como establecer una programación automática pudiendo repetir una sucesión de ciclos redox sin necesidad de accionar manualmente el cambio de gases.

3.3.2. Tratamiento de datos

A partir de la variación de masa registrada en el ciclo o ciclos redox se calculó la cantidad de sólido que había sido convertida en la reducción (X_{red}) u oxidación (X_{oxi}) mediante las siguientes ecuaciones:

$$X_{\text{red}} = \frac{m_{\text{oxi}} - m}{m_{\text{oxi}} - m_{\text{red}}} \quad (3)$$

$$X_{\text{oxi}} = 1 - X_{\text{red}} \quad (4)$$

donde m era la masa total del sólido a cada tiempo de reacción, m_{oxi} la masa del sólido en su estado oxidado y m_{red} la masa del sólido en su forma reducida. La diferencia entre la conversión de oxidación y la conversión de reducción define la variación de conversión del sólido ΔX_s (%):

$$\Delta X_s = X_{\text{oxi}} - X_{\text{red}} \quad (5)$$

La capacidad de transporte del sólido, R_{OC} , se determinó a partir de la diferencia entre la masa del transportador en estado oxidado y en estado reducido:

$$R_{\text{OC}} = \frac{m_{\text{oxi}} - m_{\text{red}}}{m_{\text{oxi}}} \quad (6)$$

3.4. Reactor de lecho fluidizado discontinuo de CUT

Esta instalación localizada en la Universidad Tecnológica de Chalmers en Gotemburgo (CUT), Suecia, permitía un control preciso de las condiciones de trabajo (caudal gases de reacción, temperatura, etc) en un reactor de lecho fluidizado discontinuo y disponía de sistemas de alimentación y análisis de benceno y etileno. En ella se realizó una campaña experimental durante una estancia de tres meses, en la que se pretendía analizar y comparar el efecto de los transportadores de oxígeno en la reacción con los alquitranes o subproductos de alquitranes e hidrocarburos, determinando así la capacidad de los transportadores en la conversión y eliminación de estos compuestos.

3.4.1. Descripción del equipo

El equipo consistía en un reactor de cuarzo de 22 mm de diámetro interno emplazado en un horno eléctrico, un sistema de controladores de flujo másico para la alimentación de gases, un analizador FTIR en vía húmeda, un condensador de vapores, un analizador de gases en seco y un sistema de recogida de datos. En la Figura 3.2 se muestra un esquema del equipo.

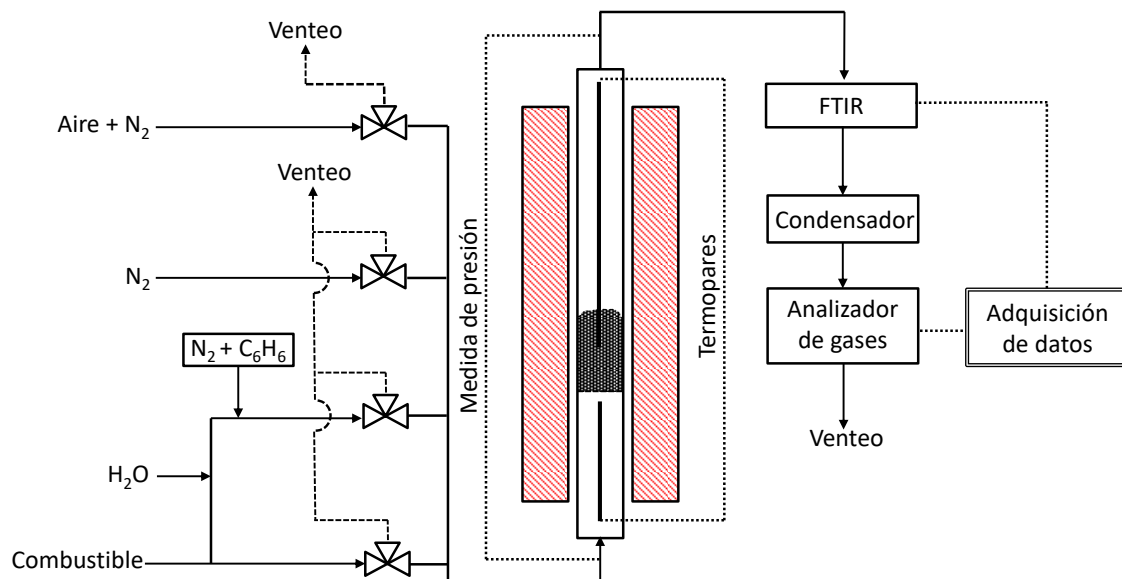


Figura 3.2. Lecho fluidizado discontinuo de la Universidad de Chalmers.

El vapor de agua se generaba en un vaporizador Bronkhorst CEM y entraba por la parte inferior del reactor con el resto de gases de reducción que se alimentaban desde un conjunto de botellas mediante controladores de flujo másico conectados con electroválvulas. La función de las electroválvulas era realizar cambios rápidos en la entrada de gases, ya que permitían el paso de la corriente continua de gas, hacia el reactor o el venteo. Los gases de entrada pasaban a través de una placa distribuidora

localizada en la parte central del reactor reaccionando con el transportador de oxígeno.

Como gas de reducción se introducía durante 1000 s, 1 l_N/min de una mezcla de gases y N₂. La mezcla de gases libre de N₂ contenía 37.2 %vol H₂O, 26.1 %vol CO, 9.1 %vol CO₂, 14 %vol H₂, 8.5 %vol CH₄, 3 %vol C₂H₄ y 2.1 %vol de C₆H₆. El benceno se alimentaba saturando una corriente de 300 ml/min de N₂ que pasaba por un recipiente conteniendo el benceno líquido enfriado a 6 °C. La salida de gas se producía por la parte superior del reactor, desde donde llegaba a un analizador FTIR Thermo-Scientific iS650 en el que se determinaba la concentración de H₂O, C₂H₄ y C₆H₆. A continuación el vapor se condensaba y la corriente de gas en base seca se analizaba en un analizador NGA Rosemount 2000 donde se determinaba la concentración de CO₂, CO, H₂ y CH₄. Como agente oxidante se utilizó una corriente de 1 l_N/min con un 5 %vol O₂ durante 1200 s. Entre cada etapa se purgaba el reactor pasando una corriente de 1 l_N/min de N₂ durante 300 s. El reactor disponía de dos sondas de presión situadas a la entrada y salida de gases para asegurar que se producía una fluidización correcta del reactor. La temperatura se controlaba mediante dos termopares tipo-K, localizados dentro del reactor, uno en el interior del lecho y otro debajo de la placa distribuidora.

3.4.2. Tratamiento de datos

Con los datos de concentración de gases obtenidos en el lecho fluidizado discontinuo se calculó la conversión (X_i) de CH₄, C₂H₄ y C₆H₆ (%) con la ecuación (7):

$$X_i(\%) = \frac{x_{i,in} \cdot Q_{in} - x_{i,out} \cdot Q_{out}}{x_{i,in} \cdot Q_{in}} \cdot 100 \quad (7)$$

donde $x_{i,in}$ y $x_{i,out}$ son las fracciones del compuesto i a la entrada y salida del reactor mientras que Q_{in} y Q_{out} son los flujos de gas total a la entrada y salida del reactor (Nm³/h).

Las conversiones se calcularon en el estado estacionario o pseudoestacionario (mesetas como las de la Figura 3.3) y fueron conversiones promedio durante todo el estado estacionario o pseudoestacionario.

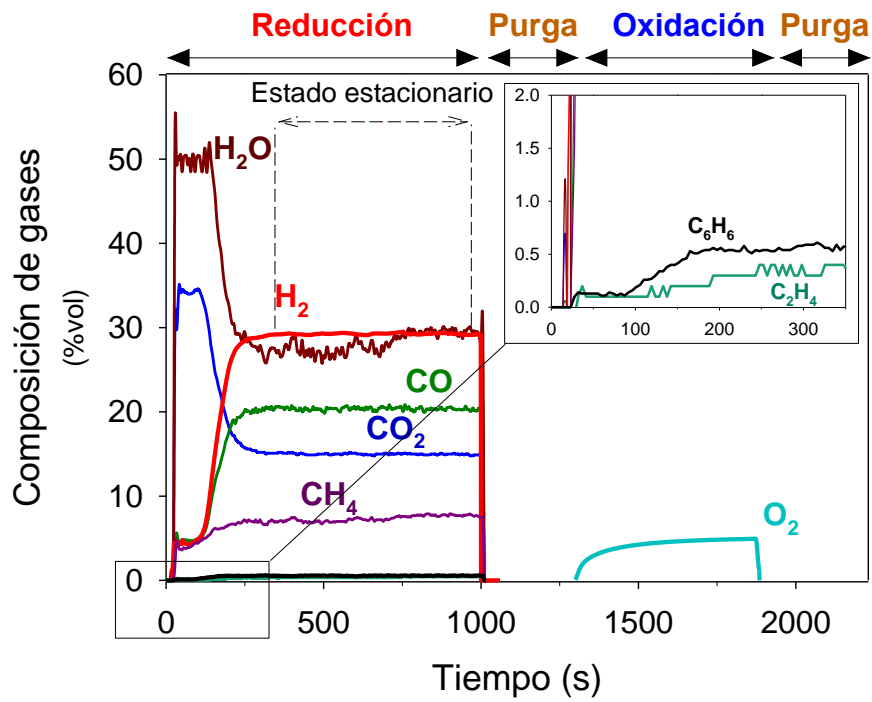


Figura 3.3. Perfil de la composición de gases a la salida del reactor de lecho fluidizado discontinuo de Chalmers utilizando ilmenita a una temperatura de 850 °C.

3.5. Reactor de lecho fluidizado discontinuo del ICB-CSIC

El reactor de lecho fluidizado discontinuo instalado en el ICB-CSIC fue utilizado en el estudio de la capacidad catalítica de los transportadores de oxígeno en la reacción de reformado de metano para la generación gas de síntesis, lo que se planteó como un objetivo de la tesis de cara a obtener una mayor cantidad de CO y H₂.

Los experimentos consistieron en realizar la reducción del transportador de oxígeno con una composición de gases similar a la que se generaba en condiciones de gasificación. Una vez el transportador alcanzó el estado más reducido permitido por la composición de gases utilizada (equilibrio termodinámico), se introdujo una corriente de metano, determinándose la cantidad de CH₄ convertida por cada transportador.

3.5.1. Descripción del equipo.

La instalación experimental estaba compuesta por un sistema de alimentación de gases con diferentes medidores-controladores de flujo máscicos, un reactor de Kanthal (0.054 m de diámetro interno, 0.5 m de altura sobre la placa distribuidora con una zona de precalentamiento de 0.3 m) acoplado en un horno eléctrico y un sistema de análisis de gases y recogida de datos. La temperatura se midió con un termopar tipo-K localizado en medio del lecho, en el interior del reactor, y la pérdida de carga mediante la diferencia de presión a la entrada y salida del reactor. La presencia de aglomeración se podía detectar rápidamente por la bajada en la pérdida de carga. En la Figura 3.4 se muestran un esquema simplificado del equipo.

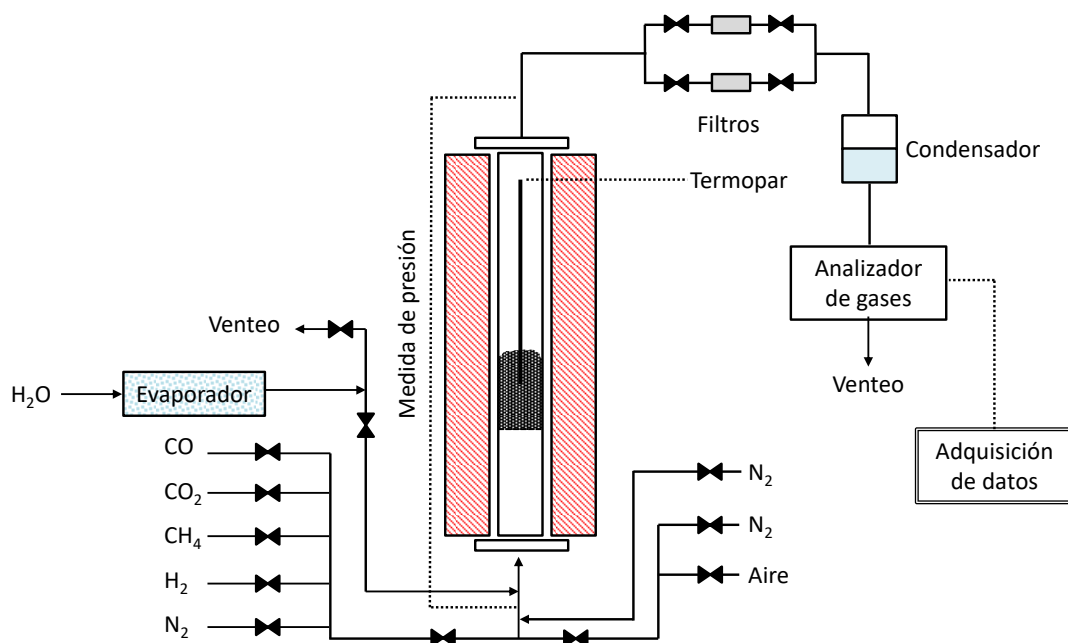


Figura 3.4. Esquema del lecho fluidizado discontinuo del ICB-CSIC.

Los gases se alimentaban desde botellas mediante controladores de flujo másico que estaban conectados a un control automático que permitía una transición rápida de unos gases a otros. El agua se alimentaba con una bomba peristáltica a un evaporador situado a la entrada del reactor donde se introducía junto con los gases de reducción. La mezcla de vapor y el resto de gases reaccionaba con el transportador, causando su reducción hasta el estado más reducido permitido por las condiciones experimentales (equilibrio termodinámico). Una vez habían reaccionado con el transportador, los gases abandonaban el reactor pasando por un sistema de filtros que recogían las partículas finas de sólido elutriado y evitaban que los finos llegaran al analizador de gases. A continuación, el gas pasaba por un refrigerador donde el vapor de agua se condensaba. Finalmente, la composición del gas se medía en un analizador Siemens Ultramat 23.

Los experimentos se realizaron utilizando 300 g de cada uno de los transportadores de oxígeno, tanto de los preparados para esta tesis (Fe10Al, Fe20Al, Fe25Al y Cu14Al_ICB) como con otros transportadores de oxígeno de origen natural (ilmenita, minerales de Fe y minerales de Mn), residuos (LD Slag) y con un inerte (arena). Además, con efectos comparativos, también se utilizó un transportador sintético basado en Ni (Ni18Al). La velocidad superficial del gas fue de ~ 0.10 m/s lo que permitió una buena fluidización del transportador. Al inicio el transportador se calentaba en atmósfera inerte (N_2), siendo después reemplazado el nitrógeno por una corriente de 285 l_N/h de H_2O , CO, CO_2 y H_2 . Tras reducirse el transportador de oxígeno y alcanzarse el estado estacionario, se introdujeron 15 l_N/h de CH_4 , dando lugar a una composición de gas de entrada de 35 %vol H_2O , 22 %vol CO_2 , 15 %vol CO, 23 %vol H_2 , y 5 %vol CH_4 .

Se realizaron experimentos con una duración mínima de 15 minutos de alimentación de metano a tres temperaturas (820 °C, 880 °C y 940 °C) y a cada temperatura el experimento se repitió dos veces para obtener una mayor fiabilidad de los resultados. Finalmente, los transportadores de oxígeno se enfriaron en atmósfera de N_2 para evitar su oxidación, pudiendo determinarse mediante difracción de Rayos X (XRD), las fases reducidas alcanzadas por el transportador de oxígeno.

3.5.2. Tratamiento de datos

La conversión de metano (X_{CH_4}) se determinó calculando la diferencia entre el flujo molar de CH_4 alimentado y el flujo molar de CH_4 a la salida, de acuerdo con la ecuación (8).

$$X_{CH_4} (\%) = \frac{F_{CH_4,in} - F_{CH_4,out}}{F_{CH_4,in}} \cdot 100 \quad (8)$$

donde $F_{CH_4,in}$ y $F_{CH_4,out}$ representan el flujo molar de CH_4 alimentado y a la salida respectivamente.

(H₂O, CO₂ o una mezcla de ambos), que era a su vez utilizado como agente gasificante. En los experimentos realizados para esta tesis se utilizó un flujo de 130 l_N/h de vapor de agua, equivalente a una velocidad superficial de gas de 0.08 m/s a 900 °C. El RR estaba conectado lateralmente a dos tornillos sinfín (9), que alimentaban la biomasa. El sinfín rápido giraba a una velocidad constante para introducir de manera rápida la biomasa al RR, mientras que el tornillo sinfín lento permitía variar su velocidad de giro para ajustar la cantidad de biomasa alimentada, que en este caso se estableció en ~200 g/h. El sinfín rápido estaba rodeado de una camisa de agua que se utilizaba como refrigerante para evitar la pirólisis de la biomasa antes de la entrada al reactor. Además, para evitar retroceso de gases hacia la tolva de alimentación de biomasa, en la entrada de la biomasa se introducía una corriente de 18 l_N/h.

Tras la alimentación de la biomasa en el RR, esta era desvolatilizada, mientras que el transportador se reducía por efecto de los volátiles y productos de gasificación. El char generado en la desvolatilización era gasificado por efecto del vapor alimentado para fluidizar el RR. Teniendo en cuenta la biomasa alimentada (200 g/h) y el caudal de vapor introducido al RR (130 l_N/h), en esta tesis se trabajó con una relación de 0.6 kg de vapor por cada kg de biomasa (en base seca).

El sólido reducido en el RR pasaba al *loop seal*, un reactor de 3 cm d.i. fluidizado con una corriente de 90 l_N/h de N₂. La forma de "U" de este reactor permitía el paso del sólido y evitaba la mezcla de gases del RR y RO. Puesto que la unidad no disponía de un sistema de separación de carbono (*Carbon Stripper*), era posible que junto con el sólido que circula al RO pasase char no gasificado en el RR. Parte de este carbono era quemado por el contacto con el aire alimentado en el RO, emitiéndose CO₂ a la atmósfera, y parte era recirculado de nuevo al RR.

La oxidación del transportador de oxígeno tenía lugar en el RO, un reactor de lecho fluidizado burbujeante de 8 cm d.i. y 15 cm de altura de lecho que estaba fluidizado con una mezcla de 2100 l_N/h de nitrógeno y aire, dando lugar a una velocidad de gas ~0.5 m/s a 900 °C. Tras la oxidación, el transportador de oxígeno ascendía por el *riser* (4) hacia el ciclón que separaba los sólidos del gas y los depositaba en un reservorio conectado a la válvula de control del flujo de sólidos. Esta válvula, junto con el reservorio de sólidos, además de permitir controlar la circulación de sólidos evitaba la mezcla de gases del RR y RO en la parte superior. Finalmente, el transportador de oxígeno ya regenerado entraba de nuevo en el RR, donde aportaba el oxígeno y calor necesarios para que tuviesen lugar las reacciones de gasificación.

Una válvula de sólidos (6) permitía la desviación de sólidos hacia un recipiente durante un tiempo determinado, lo cual posibilitaba medir el flujo de sólido que circulaba en la planta (F_s). En los experimentos realizados en esta tesis se mantuvo fija la circulación de sólidos en torno a 12 kg/h.

La planta piloto disponía de dos puntos donde era posible tomar muestra de sólidos del RR y RO sin necesidad de parar la operación. Las muestras del RO se tomaban en la válvula de desviación de sólidos utilizada para medir la circulación (6), y las muestras del RR se obtenían de una toma de muestras situada entre el RR y el *loop seal* (17). Ambas tomas de muestras constan de sistemas de doble válvula que permitía el enfriamiento del transportador de oxígeno en la propia unidad evitando así la oxidación del transportador con el aire del ambiente.

El gas de salida del RO, tras pasar por el ciclón donde se recuperaban los sólidos que salían del reactor, era enviado a la chimenea. Parte de este gas era bombeado hacia un analizador de gases donde tras pasar varios filtros que evitaban la llegada de partículas finas al analizador (13), se determinaba de forma continua su composición. Las concentraciones de CO, CO₂ y O₂ procedentes del RO se medían utilizando un analizador Siemens Ultramat/Oxymat 6.

En el RR, la corriente de gases abandonaba el reactor por la parte superior y, tras pasar por un ciclón de alta eficiencia donde se recuperaban las partículas elutriadas, era dividida en dos corrientes. Una parte del gas era bombeado hacia los sistemas de análisis de gases mientras que el resto era llevado a un postcombustor (18). En el postcombustor el gas que no había sido enviado a analizar era quemado con O₂ puro para evitar el riesgo de intoxicación y de inflamación causado por los productos de gasificación. Asimismo, la combustión de estos gases con un flujo de O₂ conocido permitía un mejor conocimiento de los flujos de carbono e hidrógeno y por tanto era de gran ayuda para realizar los balances de materia. La concentración de CO, CO₂ y O₂ a la salida del postcombustor se medía en continuo utilizando un analizador Siemens Ultramat/Oxymat 6.

La parte del gas del RR bombeado al sistema de análisis pasaba inicialmente por el sistema de recogida de alquitranes (12), establecido a tal efecto según el Protocolo Europeo de recogida de alquitranes (Simell y col., 2000). Este sistema estaba compuesto por ocho borboteadores; dos de ellos emplazados en un baño a 0 °C (condensación principalmente del H₂O), y seis en un baño a -20 °C (condensación de alquitranes), estando el primer y último borboteador vacíos y el resto con cantidades de isopropanol de entre 50 y 100 ml. El agua recogida en los borboteadores se cuantificó mediante el método Karl-Fischer en un titrador Mitsubishi KF-31. Posteriormente, se determinaron y cuantificaron los compuestos recogidos en el isopropanol utilizando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Shimadzu GC-2010 Plus + GCMSQP2020). La calibración del espectrómetro se realizó utilizando tres estándares: benceno 99.8 % pureza, naftaleno 99 %+ pureza, y una disolución certificada de referencia EPA 525 PAH MIX-A de 13 analitos con una concentración de 500 µg/ml de cada componente en diclorometano. Se prepararon cuatro disoluciones con diferentes concentraciones del estándar de referencia. Tras

pasar el gas por el sistema de recogida de alquitranes y después de pasar por varios filtros que evitan la posible llegada de partículas a los analizadores, el flujo de gas del RR era medido por un rotámetro y un contador volumétrico y finalmente enviado a los analizadores. Las concentraciones de CO, CO₂ y CH₄ se midieron mediante un analizador de infrarrojo no dispersivo Siemens Ultramat 23 y la concentración de H₂ se determinó mediante conductividad térmica utilizando un analizador Siemens Calomat 6. Además de la medición en continuo, se tomaron muestras de gas para la determinación de hidrocarburos ligeros (principalmente C₂H₆ y C₃H₈) mediante cromatografía de gases en un Cromatógrafo Perkin Elmer CLARUS 580.

3.6.2. Métodos de control de la transferencia de oxígeno

Si bien el proceso BCLG se fundamenta en la operación en condiciones subestequiométricas para producir gas de síntesis (CO + H₂), la oxidación de una parte de los productos generados durante la desvolatilización y gasificación de la biomasa es indispensable para que el proceso se lleve a cabo en condiciones autotérmicas, es decir, sin aporte externo de energía. Por ello, el control de la cantidad de oxígeno que el sólido transfiere al combustible es un aspecto fundamental del proceso BCLG. Existen dos métodos para controlar la transferencia de oxígeno del RO al RR: controlar el caudal de circulación de transportador de oxígeno o controlar el oxígeno alimentado en el RO.

3.6.2.1. Control del oxígeno por el flujo de circulación de transportador

En el momento del comienzo de la tesis doctoral, los trabajos presentes en la bibliografía habían utilizado como método de control de oxígeno la limitación del flujo o caudal de transportador que circulaba entre reactores. Este método, denominado en esta tesis "*Oxygen Controlling Method 2*" (OCM-2), puede realizarse de diferentes maneras, aunque la forma más simple es variar el caudal o flujo de circulación del sólido (F_s) entre los reactores mediante la variación del caudal de entrada de aire en el RO. De esta forma, al aumentar el caudal de aire aumenta la velocidad de gas en el reactor y el caudal de circulación de sólidos y viceversa. A mayor caudal de circulación de sólidos le corresponde una mayor cantidad de oxígeno transportado.

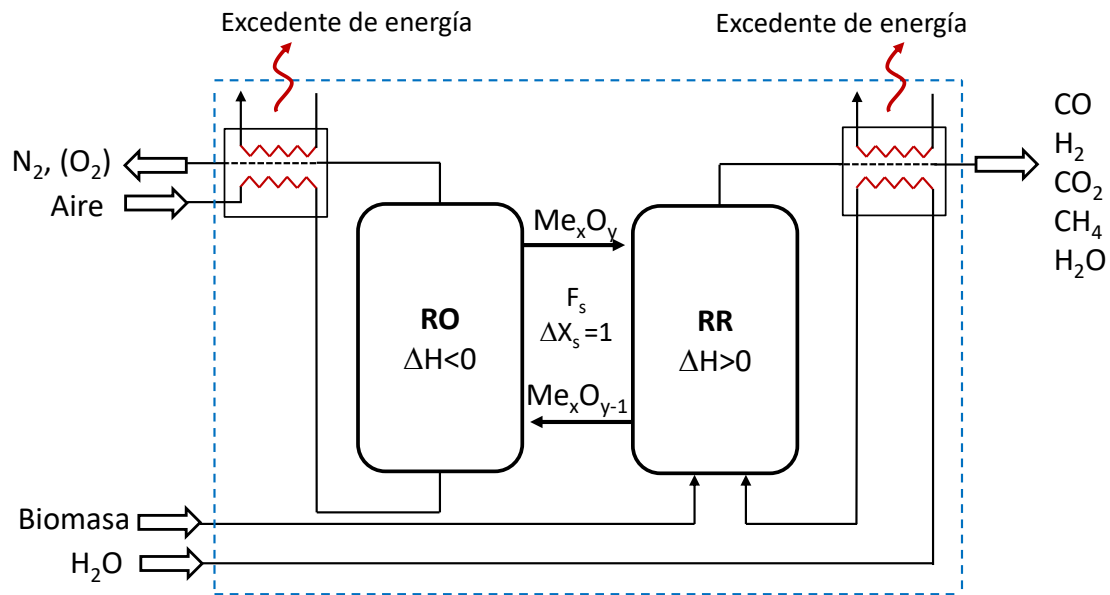


Figura 3.6. Diagrama del método de control de transferencia de oxígeno mediante el control del flujo de circulación de sólidos (OCM-2).

En la Figura 3.6 se muestra un diagrama del proceso CLG con el método de control OCM-2. En este método, la relación oxígeno-combustible se controla limitando el oxígeno suministrado al RR mediante el control del flujo de circulación de transportador de oxígeno (F_s) entre los reactores. De esta manera, la cantidad de oxígeno transferido al RR para un determinado transportador de oxígeno sólo depende de la circulación de transportador de oxígeno, es decir, el flujo de circulación de transportador de oxígeno es fijo para una determinada relación oxígeno-biomasa. En este caso, la relación global oxígeno/biomasa alimentada al RO es mayor que la relación oxígeno-biomasa transferida al RR. Por lo tanto, se encuentra un exceso de oxígeno en la corriente de salida del RO.

En este método, el transportador de oxígeno se oxida completamente en el RO con el aire alimentado en este reactor, mientras que su reducción en el RR dependerá del tiempo de residencia en este reactor. Esta reducción estará sujeta al caudal de circulación de sólidos y al tamaño del reactor, pero en general el transportador de oxígeno estará muy reducido a su salida del RR.

Siguiendo este mismo método, algunos autores han apostado por la dilución del transportador de oxígeno con un sólido inerte con el objetivo de mantener un mismo caudal de circulación de sólidos, pero limitar la capacidad de transporte de oxígeno en el flujo de sólidos (Ge y col., 2015; Ge y col., 2016). Sin embargo, el uso de mezclas de sólidos diferentes puede dar lugar a diferentes valores de atrición de partículas alterando la composición y por tanto la transferencia de oxígeno en función del tiempo de operación.

Otra posibilidad para variar la relación oxígeno-combustible manteniendo constante el caudal de circulación de sólidos es variar el caudal de alimentación de combustible. De esta forma, es posible aumentar la alimentación de combustible hasta alcanzar las condiciones subestequiométricas deseadas que eviten su combustión completa. Este método ha sido utilizado en plantas piloto de entre 5 y 10 kW_t durante varias horas de operación con resultados positivos, pero tiene el inconveniente de que al variar el caudal de combustible alimentado también se cambia el inventario específico de sólidos (kg de sólido por cada MW_t de potencia). Esto puede dar lugar a dificultades en el control de temperatura y otros parámetros de operación, como por ejemplo la relación H₂O/combustible (Wei y col., 2015a, 2015b; Huseyin y col., 2014; Shen y col., 2018).

3.6.2.2. Control del oxígeno alimentado al reactor de oxidación

Como alternativa al método anterior, el Grupo de Combustión y Gasificación (ICB-CSIC) ha propuesto como método de control de transferencia de oxígeno la limitación global del oxígeno disponible en el sistema. Este método, denominado OCM-1, se lleva a cabo mediante la restricción del aire alimentado al RO, limitando así la disponibilidad de oxígeno en este reactor y por tanto su transferencia al RR. En la Figura 3.7 se muestra un diagrama del proceso CLG con el método OCM-1.

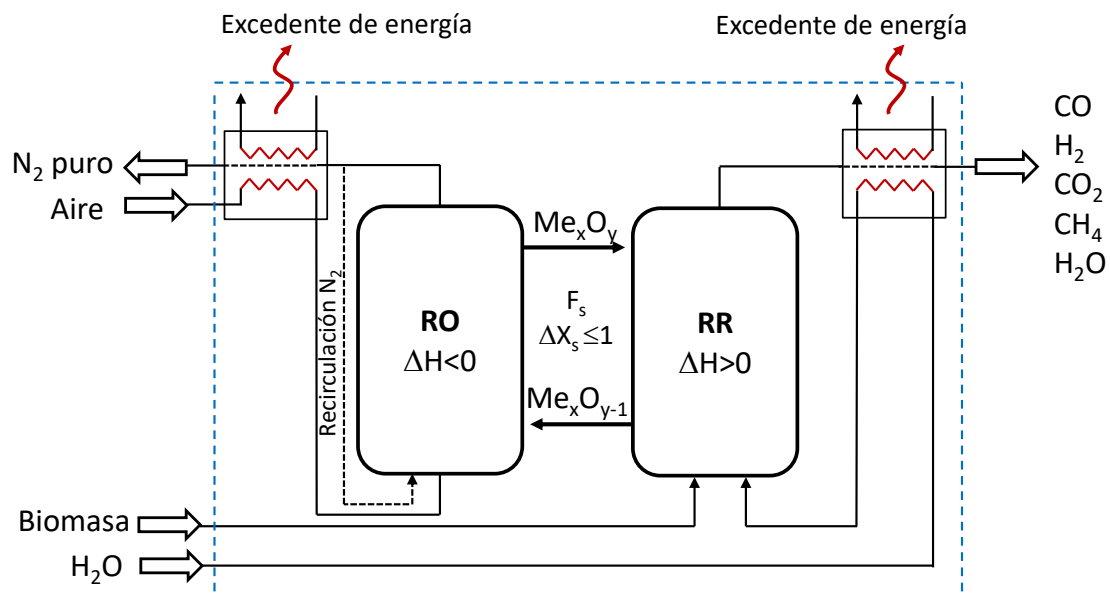


Figura 3.7. Diagrama del método de control de oxígeno mediante la restricción del oxígeno alimentado en el RO (OCM-1).

En este método, puesto que el caudal de aire alimentado al RO es restringido a su entrada, la oxidación del transportador de oxígeno en el este reactor es limitada, mientras que en el RR se produce una reducción completa. De este modo, la cantidad

de oxígeno transferida al combustible es igual a la cantidad de oxígeno alimentada en el RO. Como consecuencia, a la salida del RO se genera una corriente pura de N_2 en lugar de aire empobrecido, tal y como sucedía en el método anterior. Parte del N_2 generado puede ser recirculado al propio reactor de oxidación, lo que permite variar el caudal de circulación de sólidos y mantener las condiciones fluidodinámicas sin interferir en la oxidación del transportador. Por tanto, la principal ventaja de este método es que la transferencia de oxígeno del aire al combustible opera de manera independiente a la circulación de sólidos. Desde el punto de vista de la operación en continuo este hecho también se presenta como una ventaja, ya que es posible transportar una misma cantidad de oxígeno utilizando diferentes caudales de circulación de sólido. Asimismo, el método de control OCM-1 flexibiliza la variación de las condiciones de operación de cara a la investigación, ya que permite modificar un parámetro de operación sin afectar al resto. Debido a todas estas ventajas, este método es considerado como el óptimo para operar en el proceso BCLG y fue seleccionado para realizar los experimentos en la unidad de 1.5 kW_t. Posteriormente este método fue utilizado para la gasificación de biomasa en una unidad de 1 MW_t en la Universidad Técnica de Darmstadt (TUD).

En el Capítulo 4.3 de optimización del proceso BCLG, se comentará con más detalle las diferencias existentes entre los dos métodos de operación y se mostrarán claramente las ventajas de método OCM-1 frente al OCM-2.

3.6.3. Operación en la unidad de 1.5 kW_t

Para comenzar la operación, la planta piloto se cargaba con aproximadamente 1.8 kg del transportador de oxígeno objeto del estudio y se calentaba toda la instalación experimental hasta 900 °C alimentando aire en todos los reactores. Antes de comenzar la serie de experimentos, al transportador se le mantenía circulando en caliente durante ~5 h para eliminar los posibles finos adheridos a las partículas tras el proceso de impregnación, ya que estos finos podrían causar problemas en la fluidización. A continuación, el aire alimentado al RO era reemplazado por una mezcla de aire y N_2 , el aire alimentado al loop seal era reemplazado por N_2 , mientras que en el RR el aire se sustituía por vapor de agua. En ese instante, se comenzaba a alimentar biomasa al RR.

La mezcla aire/ N_2 en el RO permitía mantener las condiciones fluidodinámicas a la par que se limitaba la oxidación del transportador de oxígeno y por tanto la transferencia de oxígeno a la biomasa, de acuerdo con el método de control OCM-1. Pese al defecto de oxígeno, puesto que inicialmente el transportador de oxígeno se encontraba en estado oxidado, durante el inicio de la operación el oxígeno presente en el transportador era suficiente para alcanzar una combustión casi completa de la biomasa, de manera similar a lo que sucede en el proceso CLC.

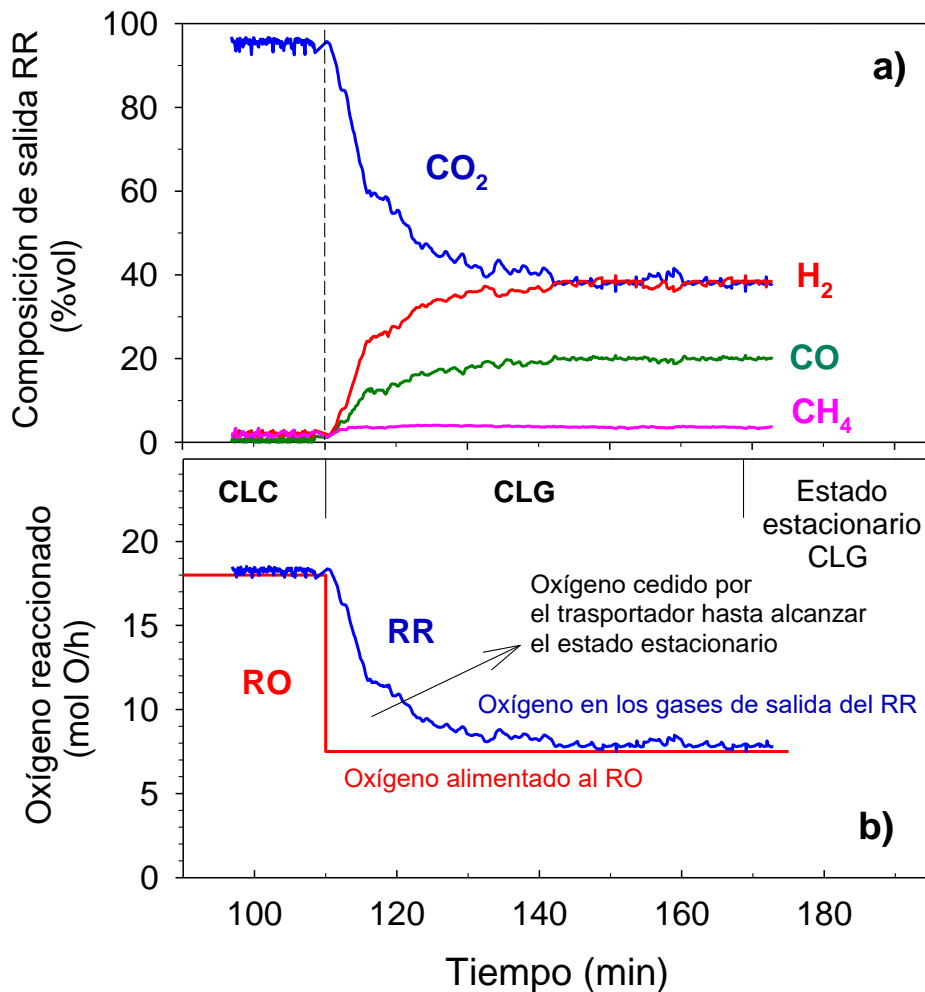


Figura 3.8. Efecto de la restricción del oxígeno alimentado sobre la composición del gas de salida del RR (a) y sobre el oxígeno reaccionado en la unidad (b). Transportador de oxígeno: Fe10Al.

En la Figura 3.8 se muestra la composición de gases a la salida del RR y el balance de oxígeno al inicio de la operación utilizando el transportador de oxígeno Fe10Al. Como puede observarse, durante los primeros momentos de operación, la composición del gas de salida del RR se encontraba formada mayoritariamente por CO_2 y H_2O . De manera progresiva, las concentraciones de CO_2 y H_2O disminuían y comenzaba a aparecer CO , H_2 y CH_4 hasta alcanzar el estado estacionario. Por otra parte, la concentración de oxígeno a la salida del RO, disminuía rápidamente cuando se alimentaba la biomasa, obteniéndose una corriente pura de N_2 a la salida del reactor. Asimismo, se observaba que hasta alcanzar el estado estacionario el oxígeno transferido al RR era mayor que el alimentado al RO debido al oxígeno presente en el transportador de oxígeno.

Una vez se alcanzaba el estado estacionario, el experimento se mantenía con las mismas condiciones de operación durante al menos una hora. En cada experimento se recogían de manera continua datos de temperatura y presión en diversos puntos de la

unidad, así como las composiciones de los gases obtenidas a la salida del RR, el RO y el postcombustor. Previamente a la llegada del gas de salida del RR a los analizadores, este se hacía pasar por el juego de borboteadores dispuestos para recoger los alquitranes, como se ha comentado anteriormente. Asimismo, se recogían muestras del gas de salida del RR en bolsas de gas para analizar el contenido en hidrocarburos ligeros (C_2H_6 y C_3H_8) por cromatografía de gases.

Las muestras de transportador de oxígeno procedentes del RR y del RO se extraían una vez finalizado el experimento y se analizaban mediante las diferentes técnicas de caracterización comentadas anteriormente.

Las pequeñas dimensiones de la unidad imposibilitaban la operación en condiciones autotérmicas debido a las grandes pérdidas de calor producidas por unidad de potencia, por lo que era necesario calentar y controlar la temperatura del RO y el RR. La temperatura del RO se mantuvo entre 900 y 990 °C mientras que la temperatura del RR se varió entre 820 °C y 950 °C.

3.6.4. Tratamiento de datos

Como se ha comentado, uno de los parámetros que más influye en el proceso de gasificación es el oxígeno que el sólido transporta desde el reactor de oxidación al reactor de reducción, es decir, la relación oxígeno-combustible, λ , definido según la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{F_{O_2,RO,in}}{F_b \cdot \Omega_b} \quad (9)$$

donde $F_{O_2,RO,in}$ es el flujo molar de O_2 (mol/h) alimentado en el RO, F_b el caudal de biomasa (kg/h) alimentado al RR y Ω_b la demanda de oxígeno necesaria para quemar completamente el combustible (mol O/kg biomasa), la cual se calculó con la ecuación (10):

$$\Omega_b = \left(x_C \frac{32}{12} + x_H \frac{16}{2} + x_S \frac{32}{32} - x_O \right) \frac{1000}{16} \quad (10)$$

donde x_i es la fracción del elemento i en la biomasa.

Además de la composición del gas obtenida a la salida de los reactores, en esta tesis se analizaron una serie de parámetros relativos a varios aspectos específicos del proceso de gasificación. En primer lugar, se estudió la conversión de biomasa en el sistema, X_b (%). Este parámetro define la cantidad de carbono de la biomasa alimentada que es transformado en gas en ambos reactores y se calcula con la ecuación (11):

$$X_b = \frac{F_{C,RR,out} + F_{C,RO,out}}{F_{C,b}} = \frac{[F_{CO_2} + F_{CO} + F_{CH_4} + xF_{C_xH_y}]_{RR,out} + [F_{CO_2}]_{RO,out}}{\frac{1000}{12} F_b \cdot x_c} \cdot 100 \quad (11)$$

donde $F_{C,RR,out}$ y $F_{C,RO,out}$ son los flujos molares (mol/h) de carbono a la salida del RR y RO, respectivamente, $F_{i,RR,out}$ es el flujo molar del compuesto i a la salida del RR (mol/h), $F_{i,RO,out}$ el flujo molar del compuesto i a la salida del RO (mol/h), $F_{C,b}$ el flujo molar de carbono alimentado en la biomasa (mol/h) y x_c la fracción de carbono en la biomasa (-).

La eficacia de captura de CO_2 , η_{cc} , representa la fracción del carbono convertido a gas en el RR respecto al total de carbono convertido en gas en toda la unidad.

$$\eta_{cc} = \frac{F_{C,RR,out}}{F_{C,RR,out} + F_{C,RO,out}} \cdot 100 \quad (12)$$

Otro de los parámetros estudiados fue el rendimiento a gas de síntesis (Nm^3/kg), Y , que define la cantidad de gas de síntesis (H_2 y CO) producido por cada kg de biomasa seca alimentada. Se calculó con la ecuación (13):

$$Y = Y_{H_2} + Y_{CO} = \frac{G_{H_2}}{F_b} + \frac{G_{CO}}{F_b} \quad (13)$$

donde Y_{H_2} e Y_{CO} representan el rendimiento a H_2 y CO (Nm^3/kg biomasa seca), respectivamente, mientras que G_{H_2} y G_{CO} son los flujos de H_2 y CO (Nm^3/h) en el gas de salida del RR.

La eficacia de gasificación fría, η_g , (%) es el parámetro utilizado para definir la energía aprovechada en los gases de salida (CO , H_2 , CH_4 , C_zH_w) del RR con respecto al total de energía alimentada en forma de biomasa. Se calculó con la ecuación (14):

$$\eta_g = \frac{F_{g,RR,out} \cdot LHV_g}{F_b \cdot LHV_b} \cdot 100 \quad (14)$$

donde $F_{g,RR,out}$ es el flujo total de gas a la salida del RR (mol/h), LHV_g es el poder calorífico inferior del gas obtenido a la salida del RR (kJ/mol) y LHV_b es el poder calorífico de la biomasa seca alimentada (kJ/kg).

4. RESULTADOS

4. RESULTADOS

4.1. Transportadores de oxígeno basados en hierro

Durante los últimos años se han propuesto numerosos transportadores de oxígeno sintéticos para el proceso BCLG, pero la mayoría de estos han sido estudiados en microrreactores o lechos fluidizados discontinuos. Entre los escasos trabajos desarrollados en unidades de operación en continuo se encuentran principalmente los transportadores de oxígeno basados en Fe_2O_3 soportado sobre Al_2O_3 (ver Tabla 1.7).

Pese a que los datos de operación en BCLG en continuo son limitados, se dispone de una amplia experiencia con transportadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ en condiciones de combustión (CLC). Gayán y col. (2012) desarrollaron un transportador de oxígeno consistente en un 20 % de Fe_2O_3 sobre alúmina (Fe20Al) preparado mediante impregnación húmeda en caliente. Estudiaron este transportador en termobalanza, lecho fluidizado discontinuo y en una unidad de CLC de 0.5 kW_t utilizando gas PSA como combustible. El transportador Fe20Al mostró una gran reactividad y resistencia a la aglomeración durante la campaña experimental. En vista a los buenos resultados obtenidos, Cabello y col. (2014a) probaron este transportador en una unidad de CLC de 0.5 kW_t , utilizando como combustible gas natural con concentraciones de H_2S de hasta 2000 ppm y analizaron la resistencia de este material a la desactivación con combustibles con altos contenidos de azufre. El estudio determinó que el transportador no se había desactivado, manteniendo sus propiedades pese a las condiciones tan agresivas y ofreciendo una vida media de 1100 h.

García-Labiano y col. (2014) utilizaron el transportador Fe20Al en la misma unidad de 0.5 kW_t para el aprovechamiento de “acid gas” con resultados muy satisfactorios, al no detectarse compuestos de azufre en el transportador. Igualmente, el transportador fue considerado válido para la combustión de “sour gas” así como para la combustión de diferentes líquidos (de Diego y col., 2014; Serrano y col., 2017). La cinética de este transportador fue estudiada por Cabello y col. (2014b) y actualmente se tiene un buen conocimiento sobre las reacciones que involucradas.

Debido a la elevada experiencia disponible con el transportador Fe20Al y al buen comportamiento en CLC, se decidió comenzar la investigación del proceso BCLG utilizando este transportador en la unidad de 1.5 kW_t (**Artículo I**). Como se mostrará en la sección 4.1.1.5, pese a que este material mostró un buen comportamiento en BCLG, se observó una disminución en su vida media con respecto a trabajos previos realizados en CLC. Por ello, y con el objetivo de mejorar su resistencia mecánica y la degradación y con ello su vida media, se prepararon dos nuevos transportadores con un 10 % y 25 % en peso de Fe_2O_3 sobre alúmina, denominados Fe10Al y Fe25Al (**Artículo II**).

4.1.1. Resultados en planta piloto de 1.5 kW_t

Los transportadores Fe10Al, Fe20Al y Fe25Al fueron investigados en la unidad de 1.5 kW_t durante 50 h de operación, cada uno de ellos, de las cuales 35 h correspondieron a gasificación de biomasa (**Artículos I y II**). Se estudió el efecto de las condiciones de operación, tales como relación oxígeno-combustible, λ y temperatura sobre la composición de los flujos molares de gases generados y sobre los parámetros de gasificación (eficacia de gasificación, η_g , rendimiento a gas de síntesis, Y , conversión del combustible, X_b , y captura de CO₂, η_{cc}) utilizando astilla de pino como combustible. En cada experimento se recogieron los alquitranes generados durante la gasificación para ser posteriormente analizados y cuantificados. Finalmente, las partículas del transportador frescas y usadas se sometieron a una exhaustiva caracterización físico-química para determinar su estado, comparado así la estructura y composición de los tres transportadores antes y después del proceso de gasificación.

4.1.1.1. Reacciones

Cuando se alimenta la biomasa en un sistema BCLG, en primer lugar se produce el secado y desvolatilización de esta biomasa, generándose vapor de agua, materia volátil y un residuo carbonoso o char (Reacción R21). El residuo carbonoso a su vez reacciona con el agente gasificante generándose más compuestos gaseosos (Reacciones R22, R23). Al mismo tiempo, en el sistema BCLG suceden un gran número de reacciones que implican al transportador, los gases alimentados, y los productos de gasificación y volátiles. En la Tabla 4.1 se muestran las reacciones posibles tanto en el reactor de gasificación o reducción como en el de oxidación.

Tabla 4.1. Reacciones en el RR y RO utilizando transportadores Fe₂O₃/Al₂O₃.

Reactor de Reducción	ΔH_0 (kJ/mol)	
Combustible \longrightarrow gases (H ₂ O, CO ₂ , H ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H _w) + alquitranes (C _n H _m) + char (C)	>0	R21
C + H ₂ O \longrightarrow CO + H ₂	131.3	R22
C + CO ₂ \longrightarrow 2 CO	172.4	R23
4 Fe ₂ O ₃ + 8 Al ₂ O ₃ + CH ₄ (C ₂ H _w) \longrightarrow 8 FeAl ₂ O ₄ + 2 H ₂ O + CO ₂	-62.3	R24
Fe ₂ O ₃ + 2 Al ₂ O ₃ + H ₂ \longrightarrow 2 FeAl ₂ O ₄ + H ₂ O	-56.8	R25
Fe ₂ O ₃ + 2 Al ₂ O ₃ + CO \longrightarrow 2 FeAl ₂ O ₄ + CO ₂	-98.0	R26
Fe ₂ O ₃ + 2 Al ₂ O ₃ + CH ₄ (C ₂ H _w) \longrightarrow 2 FeAl ₂ O ₄ + CO + 2 H ₂	149.3	R27
CH ₄ (C ₂ H _w) + H ₂ O \longrightarrow CO + 3 H ₂	206.1	R28
CH ₄ (C ₂ H _w) + CO ₂ \longrightarrow 2 CO + 2 H ₂	247.3	R29
CO + H ₂ O \rightleftharpoons CO ₂ + H ₂	-41.1	R30
C _n H _{2(n+1)} \longrightarrow C _{n-1} H _{2(n-1)} + CH ₄	>0	R31
C _n H _m + H ₂ O/CO ₂ \longrightarrow CO + H ₂	>0	R32
C _n H _m + (2n+m/2) Fe ₂ O ₃ + 2(2n+m/2) Al ₂ O ₃ \longrightarrow 2(2n+m/2) FeAl ₂ O ₄ + m/2 H ₂ O + n CO ₂	<0	R33
Reactor de Oxidación		
4 FeAl ₂ O ₄ + O ₂ \longrightarrow 2 Fe ₂ O ₃ + 4 Al ₂ O ₃	-370	R34
C + O ₂ \longrightarrow CO ₂	-393.5	R35

En el RR se producen reacciones de gasificación (R22 y R23), de oxidación completa (R24, R25, R26, R33) o parcial (R27) de los gases generados en la gasificación y desvolatilización, así como reacciones de reformado (R28, R29, R32) y descomposición (R31). Además de estas se produce la reacción water gas shift (R30).

En el RO tiene lugar la regeneración del transportador de oxígeno mediante la reacción de oxidación (R34). Además, si pasa carbono a este reactor, se produce su combustión (R35), formándose CO₂ que es emitido a la atmósfera.

4.1.1.2. Efecto de la relación oxígeno-combustible, λ

Como es lógico, uno de los parámetros que más afecta a las reacciones anteriormente mencionadas y por tanto al proceso de gasificación, es la cantidad de oxígeno transferido del RO al RR. En la Figura 4.1 se muestran los flujos molares (en mol de compuesto i por kg de biomasa en base seca) de cada compuesto gaseoso obtenido a la salida del reactor de reducción con una variación de λ entre 0.2 y 0.58. Todos los experimentos se realizaron a una temperatura en el RR de 930–940 °C y una relación vapor-biomasa, $S/B \sim 0.6$, manteniendo una circulación de sólidos de $F_s \sim 12$ kg/h.

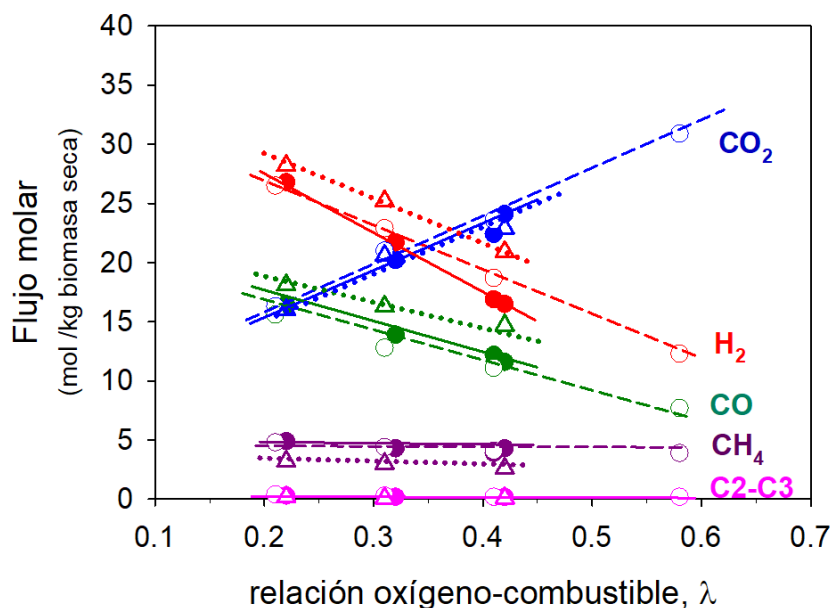


Figura 4.1. Efecto de λ sobre el flujo molar de gases a la salida del RR (base seca). $S/B \sim 0.6$, $F_s \sim 12$ kg/h, T_{RR} 930–940 °C (Fe10Al—●—, Fe20Al—◻—, Fe25Al—◻—).

Se puede observar que el aumento de la cantidad de oxígeno transferido al combustible promovió una mayor oxidación del gas de síntesis, aumentando el flujo de CO_2 , y reduciendo la cantidad de H_2 y CO obtenidos a la salida del RR. Por el contrario, el aumento de la relación oxígeno-combustible no afectó de manera significativa a la generación de metano e hidrocarburos ligeros, manteniéndose un flujo prácticamente constante en las diferentes relaciones oxígeno-combustible investigadas. Asimismo, se aprecia que los tres transportadores dieron lugar a las mismas tendencias en los flujos molares, ya que el oxígeno transferido al combustible está limitado por su alimentación en el RO, y por tanto es independiente de la capacidad de transporte de oxígeno del sólido. No obstante, el uso del transportador Fe25Al, dio lugar a un menor contenido de CH_4 para todas las λ , y como consecuencia de ello (reacciones R28 y R29) las cantidades de H_2 y CO generadas fueron ligeramente superiores a las obtenidas con los materiales Fe10Al y Fe20Al.

En la Figura 4.2 se muestran los principales parámetros de gasificación obtenidos con los tres transportadores en función del λ usado, trabajando a 930–940 °C y una relación vapor/biomasa ~ 0.6 .

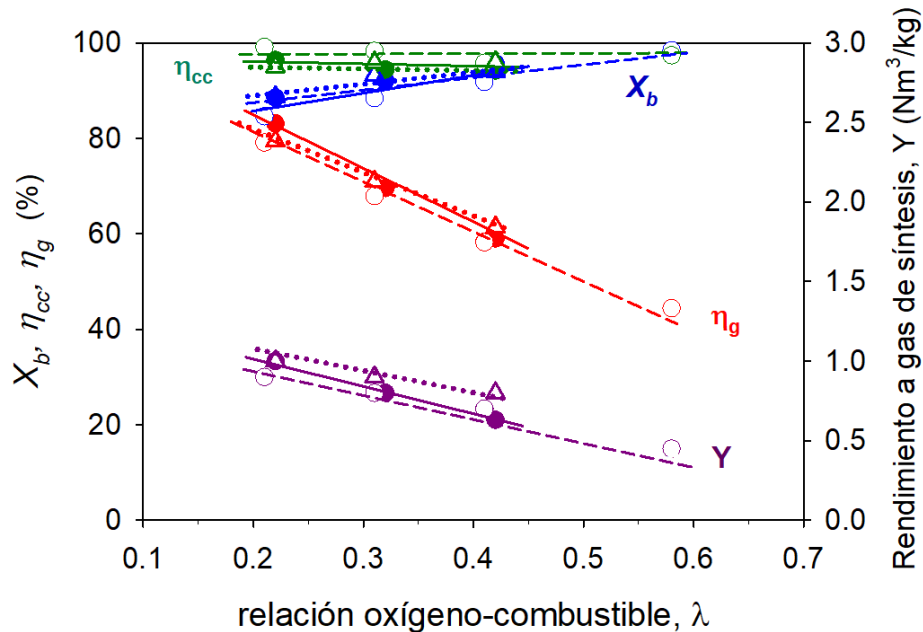


Figura 4.2. Efecto de λ sobre los parámetros de gasificación. S/B ~ 0.6 , $F_s \sim 12$ kg/h, T_{RR} 930–940 °C (Fe10Al —●—, Fe20Al —●—, Fe25Al —▲—).

Como puede observarse, en todos los casos se alcanzaron capturas de CO_2 , η_{cc} , $>95\%$, permaneciendo este parámetro prácticamente constante, independientemente del valor de λ utilizado. Por tanto, se puede deducir que hubo una rápida velocidad de gasificación del carbono en el RR, evitando así su paso al RO donde sería quemado por el contacto con el aire alimentado, emitiendo CO_2 a la atmósfera. Por otro lado, el aumento de la relación oxígeno-combustible supuso una mejora en la conversión de la biomasa dentro del sistema, X_b , disminuyéndose las pérdidas de carbono por elutriación en los gases de salida.

Obviamente, el aumento de la relación oxígeno-combustible de 0.2 a 0.4, redujo de manera significativa el rendimiento a gas de síntesis, Y , desde ~ 1.0 a ~ 0.7 Nm^3 por kg de biomasa seca para el Fe10Al y Fe20Al. Esto fue debido a la mayor oxidación de CO y H_2 cuando se aumentó la transferencia de oxígeno. Aunque también se redujo con el aumento de λ , el rendimiento a gas de síntesis obtenido con el material Fe25Al fue ligeramente superior al resto de transportadores (1.0 Nm^3/kg y 0.8 Nm^3/kg para $\lambda \sim 0.2$ y ~ 0.4 , respectivamente) como consecuencia del incremento en la conversión de CH_4 producida por el Fe25Al. La eficacia de gasificación fría, η_g , también se redujo con los tres transportadores desde $\sim 80\%$ a $\sim 60\%$ cuando λ aumentó de 0.2 a 0.4. En este caso no se observaron diferencias importantes entre los transportadores, ya que el aumento en el flujo de H_2 y CO observado con el Fe25Al es parcialmente compensado

por la reducción de CH_4 . No obstante, el rendimiento a gas de síntesis y la eficacia de gasificación máxima vendrán determinados por la cantidad de oxígeno mínima necesaria para cumplir los requerimientos energéticos y hacer que el proceso sea autotérmico.

4.1.1.3. Efecto de la temperatura de gasificación

El efecto de la temperatura de gasificación es otro de los parámetros más estudiados en los trabajos previos de BCLG en unidades operando en continuo. En esta sección, se analizó el efecto de tres temperaturas (820 °C, 880 °C y 940 °C) en el reactor de reducción sobre la composición de los flujos de gases y parámetros del proceso de gasificación trabajando a una relación vapor-biomasa, S/B , ~ 0.6 y $\lambda \sim 0.3$. La circulación de sólidos se mantuvo constante en torno a 12 kg/h para las tres temperaturas. En la Figura 4.3 se muestra el efecto de la temperatura de gasificación sobre los flujos molares de los gases obtenidos en el RR.

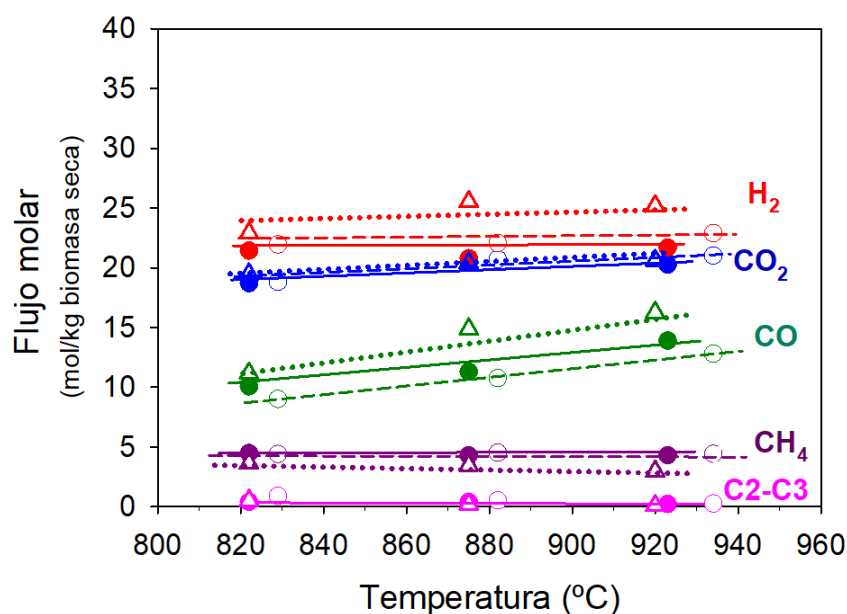


Figura 4.3. Efecto de la temperatura sobre el flujo molar de gases a la salida del RR (base seca). $S/B \sim 0.6$, $F_s \sim 12$ kg/h, $\lambda \sim 0.3$ (Fe10Al —●—, Fe20Al —●—, Fe25Al —▲—).

El aumento de la temperatura en el RR aumentó ligeramente el flujo molar de CO, y apenas afectó a las cantidades de H_2 y CO_2 generados. Asimismo, el aumento de la temperatura tuvo un ligero efecto en la disminución de CH_4 e hidrocarburos C_2H_6 y C_3H_8 , ya que temperaturas altas favorecen las reacciones de reformado (R28–R29). Aunque los transportadores presentaron tendencias similares, se puede observar de nuevo que el transportador Fe25Al tuvo un efecto superior en comparación con los otros dos transportadores en la conversión de metano a las tres temperaturas,

promoviendo la generación de CO y H₂. Los transportadores de oxígeno Fe10Al y Fe20Al presentaron tendencias parecidas.

En la Figura 4.4 se muestra la evolución de los parámetros de gasificación con la temperatura. Se puede ver que la variación de temperatura afectó poco a la mayoría de los parámetros de gasificación. No obstante, esta aumentó la eficacia de captura de CO₂, llegando a valores próximos al 100 % cuando se alcanzaron 940 °C. Aunque en menor medida, la temperatura de gasificación también favoreció el aumento en la conversión de combustible, X_b, debido a una disminución de la cantidad de char elutriada. Fruto del aumento de estos dos parámetros se produjo principalmente un aumento de la cantidad generada de CO, como se ha visto en la Figura 4.3, y con ello un incremento del rendimiento a gas de síntesis, Y, y la eficacia de gasificación fría, η_g, alcanzando a la temperatura de 930–940 °C valores superiores a 0.8 Nm³/kg y 65 % respectivamente.

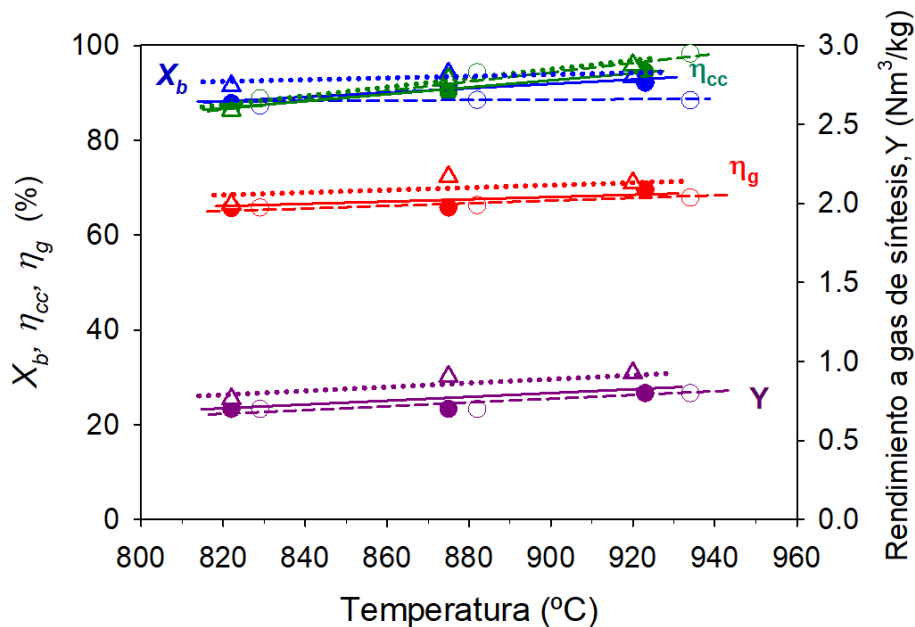


Figura 4.4. Efecto de la temperatura sobre los parámetros de gasificación. S/B ~0.6, F_s ~12 kg/h, λ ~0.3 (Fe10Al —●—, Fe20Al —○—, Fe25Al —▲—).

Como se puede ver, los tres transportadores presentaron tendencias y valores similares indicando que el contenido en hierro no tiene un efecto significativo en los parámetros de gasificación.

4.1.1.4. Formación de alquitranes

Es bien conocido que uno de los principales inconvenientes del proceso de gasificación es la generación de alquitranes que engloban compuestos moleculares pesados generados durante la desvolatilización de biomasa. Su eliminación en el gas de síntesis es necesaria ya que causan corrosión de las paredes del reactor y obstruyen las tuberías (Woolcock y Brown, 2013). Adicionalmente, los alquitranes son responsables de la desactivación de los catalizadores utilizados en los procesos de transformación del gas de síntesis (Devi y col., 2003). La transformación y uso del gas de síntesis está condicionada a unos límites de contenidos de alquitranes muy inferiores a los generados en los procesos convencionales de gasificación de biomasa. En la Tabla 4.2 se detalla el contenido máximo de alquitranes requerido según el uso o proceso de transformación. Como puede verse, excepto para la combustión en calderas, la concentración máxima de alquitranes en el gas de síntesis requerida en todos los procesos es muy baja.

Tabla 4.2. Límites de contenido de alquitranes en el gas de síntesis según el destino
Fuente: Cortazar y col. 2023.

Límite de alquitranes (mg/Nm ³)	
Combustión en caldera	Sin restricción
Turbina de gas	5
Pila de combustible	< 1
Fischer-Tropsch (diésel, gasolina)	< 1
Producción de metanol	< 1
Metanación	< 1

Si bien la formación de alquitranes generados depende de muchos factores, en gasificadores convencionales de lecho fluidizado se pueden alcanzar contenidos de hasta 40 g/Nm³ y esta cifra puede llegar hasta 150 g/Nm³ en lechos fijos (Cortazar y col., 2023). Por tanto, aunque generalmente se requerirá una etapa de purificación del gas posterior al gasificador independientemente de la tecnología utilizada, la eliminación de los alquitranes en la propia etapa de gasificación reduce la complejidad y coste económico de la limpieza del gas. Por este motivo, se han desarrollado varias estrategias para eliminar o disminuir la formación de alquitranes. Una de las más comunes es la eliminación catalítica *in situ*, que implica el uso de un catalizador en el lecho del gasificador (Herguido y col., 1989). En este sentido, la selección de un transportador que además de tener como función transportar oxígeno entre reactores posea capacidad catalítica sobre los alquitranes, simplifica la limpieza del gas de síntesis.

Estudios previos han demostrado que algunos óxidos metálicos pueden catalizar la eliminación de alquitranes. Así, Virginie y col. (2012) consiguieron una disminución en la generación de alquitranes de 17 g/Nm³ a 5.1–8.3 g/Nm³, en un proceso de gasificación de biomasa utilizando olivina en lugar de arena. Además, la impregnación de la olivina con Fe fue capaz de reducir esta cantidad hasta 2.6–4.2 g/Nm³.

Durante la investigación con los transportadores basados en Fe, se recogieron los alquitranes generados en un total de 14 experimentos, siguiendo el Protocolo Europeo de Recogida de alquitranes (Simell y col., 2000). En estas muestras, se identificaron 20 compuestos diferentes, desde compuestos de un anillo como el benceno, hasta otros más pesados de 4 y 5 anillos.

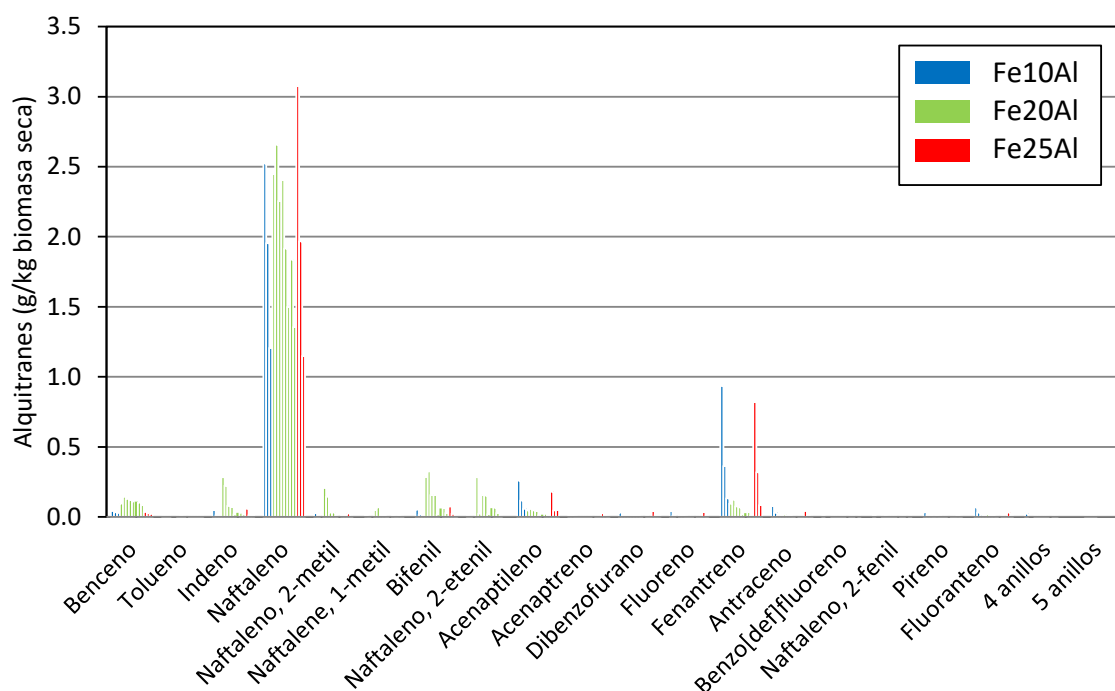


Figura 4.5. Distribución de alquitranes recogidos con Fe10Al, Fe20Al y Fe25Al. S/B ~0.6, F_s ~12 kg/h, $\lambda = 0.2$ –0.58, T= 820–940 °C.

En la Figura 4.5 se muestra la distribución de alquitranes determinada en los experimentos realizados. Como puede observarse, aunque existen diferencias significativas que dependen de las condiciones de operación de cada experimento, el Naftaleno fue el compuesto mayoritario en todos los casos, generándose cantidades entre 1.3 y 3.1 g por cada kg de biomasa seca. En términos porcentuales, el Naftaleno supuso entre el 60 y el 90 % de todos los alquitranes recogidos. Otros compuestos como el Fenantreno, Antraceno, Bifenil, Naftaleno 2-etenil y Acenaptileno se generaron también en cantidades significativas. El benceno, un compuesto altamente tóxico, apareció en la mayoría de experimentos, aunque nunca se alcanzaron cantidades superiores a 0.15 g/kg.

Analizando los parámetros de operación se observó que la temperatura de gasificación fue el parámetro que más afectó a la generación/eliminación de alquitranes reduciéndose su contenido en el gas de síntesis de 4.0–4.5 g/kg a 1.3–1.8 g/kg (equivalente a 2.6–3.3 g/Nm³ y 0.8–1.4 g/Nm³) cuando la temperatura aumentó de 820 °C a 940 °C. En la Figura 4.6 se muestran las cantidades totales de alquitranes obtenidas con los tres transportadores estudiados a 820 °C, 880 °C y 940 °C.

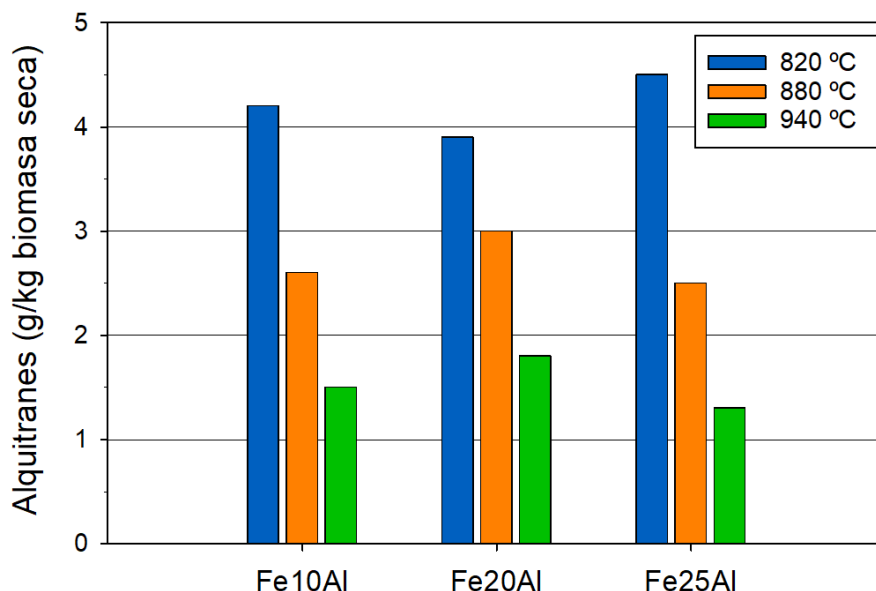


Figura 4.6. Efecto de la temperatura sobre el contenido total de alquitranes (g/kg). S/B ~0.6, F_s ~12 kg/h, λ ~0.3.

La cantidad de alquitranes generados se redujo en más de un 50 % cuando la temperatura aumentó de 820 a 940 °C. Por tanto, se puede inferir que el aumento de la temperatura favoreció el reformado y/o craqueo de alquitranes, convirtiéndolos en compuestos más ligeros (R31–R32). Por el contrario, el contenido en hierro en el transportador no tuvo un efecto significativo sobre su generación en las diferentes condiciones de operación estudiadas.

4.1.1.5. Caracterización de los transportadores de oxígeno

La preservación de la integridad mecánica del transportador y sus propiedades durante su uso en operación es una de las cuestiones fundamentales para el proceso BCLG, ya que en buena medida afecta a la rentabilidad de la tecnología. Además de ser mecánicamente resistente en términos estructurales, el transportador debe mantener su reactividad y su capacidad de transporte de oxígeno durante los ciclos redox.

Uno de los parámetros más utilizados para determinar el comportamiento de los transportadores a lo largo de su tiempo de uso es el estudio de su vida media de

operación (Cabello y col., 2016a), cuya estimación se realiza a partir de los datos de velocidad de atrición, definida como el porcentaje de partículas finas elutriadas del sistema por unidad de tiempo y calculada según la ecuación (2).

En la Figura 4.7 se muestran las velocidades de atrición determinadas en función del tiempo de operación para los tres transportadores de oxígeno basados en Fe.

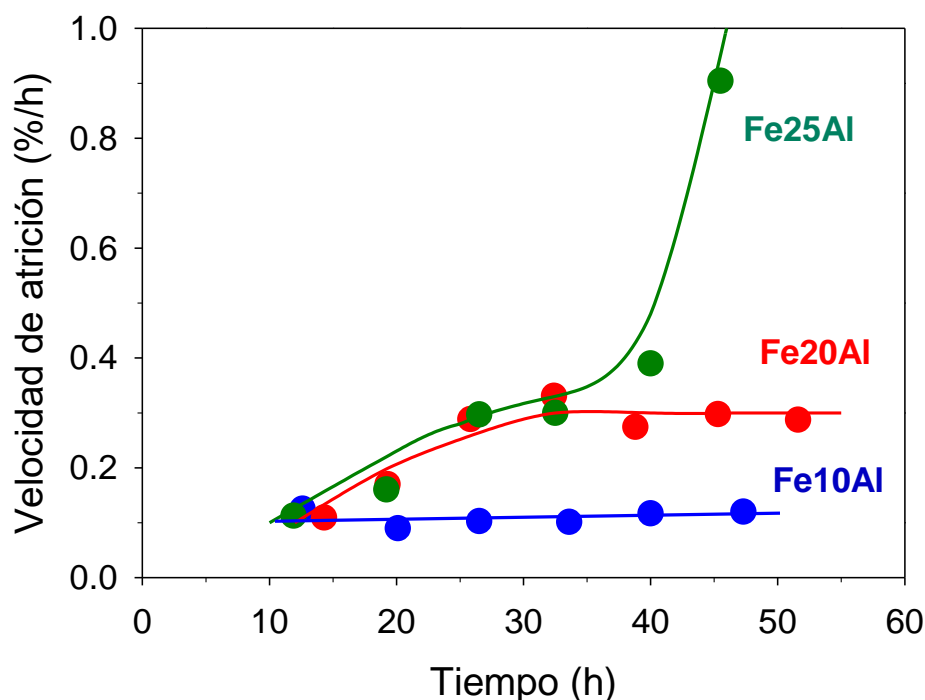


Figura 4.7. Velocidades de atrición de los transportadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

El transportador Fe20Al, seleccionado inicialmente por la experiencia acumulada en otros procesos de Chemical Looping, presentó una velocidad de atrición creciente durante las primeras 25 h, estabilizándose posteriormente en 0.3 %/h. De esta velocidad de atrición se pudo inferir una vida media de 350 h, lo que significa un descenso significativo desde las 1100 h obtenidas con este transportador en CLC (Cabello y col., 2014a). El incremento hasta un 25 % en peso en el contenido de Fe_2O_3 en el transportador fue asimismo perjudicial para el mantenimiento de la integridad del transportador, elevando la velocidad de atrición hasta 0.9 %/h, lo que equivaldría una vida media inferior a 100 h. Por el contrario, una disminución en el contenido de Fe_2O_3 dio lugar a una velocidad de atrición prácticamente constante durante 50 h de operación (0.1 %/h). Este valor equivaldría a una vida media de 900 h, un valor comparativamente similar al obtenido en condiciones de CLC.

Para obtener una mayor información de este proceso, se analizó la microestructura de los transportadores utilizando SEM-EDX. En la Figura 4.8 se muestran imágenes de las partículas frescas y tras 50 horas de uso en la planta experimental de los tres transportadores.

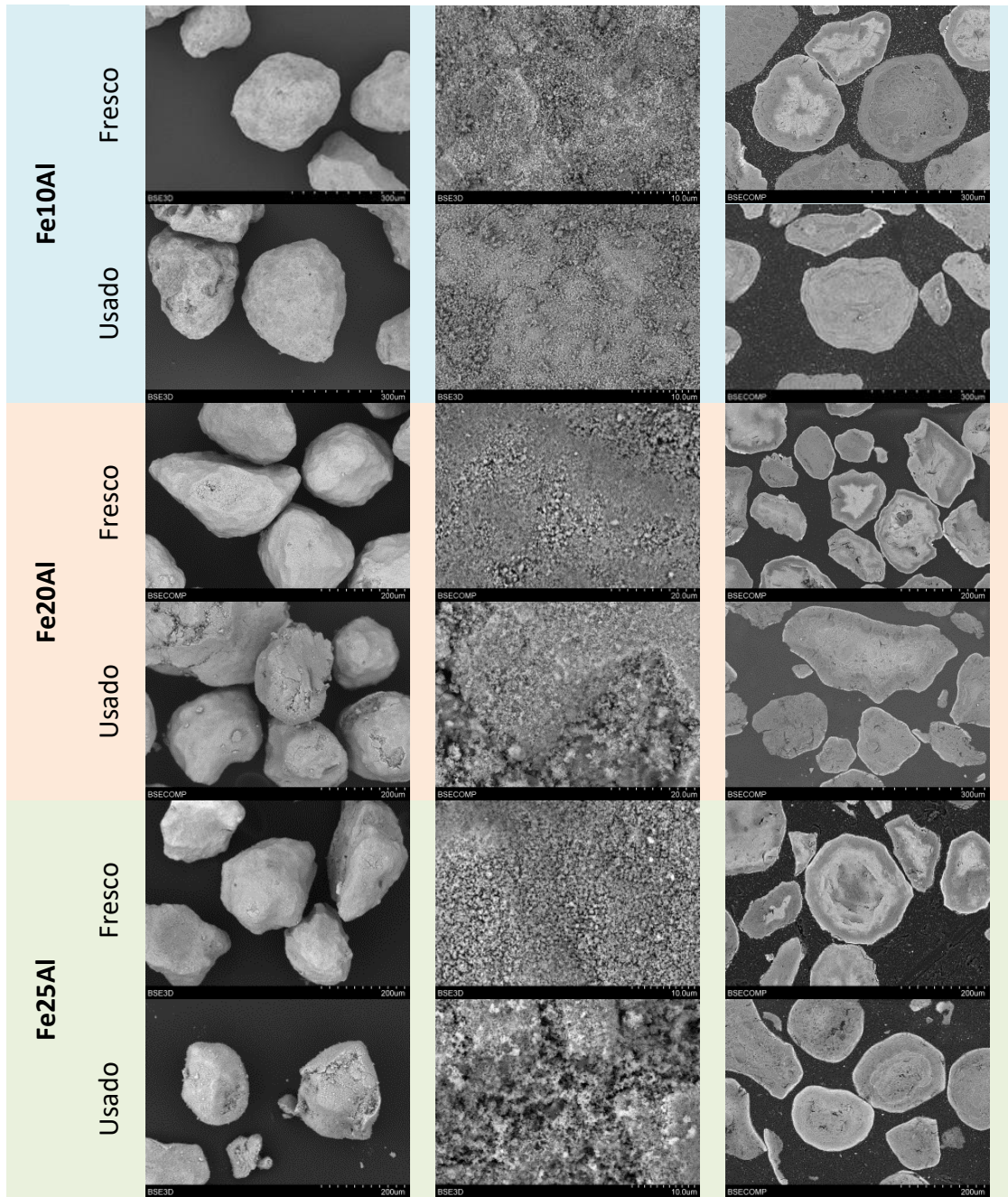


Figura 4.8. Imágenes SEM de las partículas frescas y usadas de los transportadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Izq.: enteras, centro: superficie, dcha.: cortadas.

Las partículas frescas enteras de los tres transportadores utilizados en la planta piloto son muy similares, caracterizándose por formas irregulares con numerosas aristas. En las muestras frescas cortadas, se puede ver una capa concentrada de Fe en la parte exterior, debido al proceso de impregnación. Sin embargo, el uso de los transportadores dio lugar a diferentes comportamientos dependiendo del contenido de Fe_2O_3 en el transportador. El transportador Fe10Al preservó su estructura durante aproximadamente 50 h de circulación y operando en caliente. Por el contrario, los transportadores Fe20Al y Fe25Al muestran su superficie exterior deteriorada y con

numerosas grietas, que dieron lugar incluso al desprendimiento de pequeñas partículas de su capa externa. Por tanto, estos resultados están en buena concordancia con los datos observados de velocidad de atrición.

El análisis mediante EDX de las partículas cortadas mostró que el Fe había migrado desde la parte interior hacia la superficie de las partículas creando una capa externa concentrada en Fe. Aunque esto se observó en los tres transportadores, el grosor de la capa externa de Fe fue notablemente mayor cuanto mayor fue el contenido en Fe_2O_3 en el sólido ($\text{Fe25Al} > \text{Fe20Al} > \text{Fe10Al}$). De este hecho se deduce que esta capa es la que se va desprendiendo de la superficie de las partículas (ver las imágenes enteras), formando partículas finas que son elutriadas de la unidad durante la operación.

Analizando los transportadores mediante la técnica ICP-OES, se cuantificó la pérdida de Fe en los transportadores en un 6 %, 13 % y 22 % para el Fe10Al, Fe20Al y Fe25Al respectivamente. Los finos recogidos en los ciclones y filtros también se sometieron a análisis mediante ICP-OES confirmando que estos se encontraban concentrados en Fe. Obviamente la pérdida de Fe conllevó un descenso de capacidad de transporte de oxígeno en los diferentes materiales utilizados. Para determinar este valor se realizaron experimentos en TGA utilizando un 15 % CO + 20 % CO_2 como gas de reducción y un 5 % de O_2 como gas de oxidación (resto N_2). La capacidad de transporte de oxígeno del Fe25Al descendió del 2.5 a 1.75 %, en el Fe20Al del 2 al 1.74 %, mientras que en el Fe10Al apenas hubo pérdida de capacidad de transporte de oxígeno después de 50 h de operación.

En la Figura 4.9 se muestran los perfiles XRD de la muestra de sólido fresco y de muestras del reactor de reducción y del reactor de oxidación extraídas tras su operación utilizando el transportador Fe20Al. Con los otros dos transportadores se obtuvieron resultados similares. Los perfiles obtenidos por XRD muestran que los tres transportadores fueron reducidos a FeAl_2O_4 , siendo esta la única fase de Fe presente en las muestras extraídas del RR. En ningún caso se detectó Fe^0 debido a que la presencia de vapor de agua y CO_2 limita termodinámicamente la reducción de FeAl_2O_4 a Fe^0 (Cabello y col., 2014b). Por el contrario, en las muestras tomadas en el RO se encontró una mezcla de FeAl_2O_4 y Fe_2O_3 , sin detectarse ningún otro óxido de Fe, tal como Fe_3O_4 o FeO, incluso cuando se varió la relación oxígeno-combustible. No obstante, el ratio de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeAl}_2\text{O}_4$ en el RO dependió directamente de este parámetro, incrementándose la cantidad de Fe_2O_3 cuanto mayor fue λ y cuanto menor fue el contenido de Fe en el transportador de oxígeno.

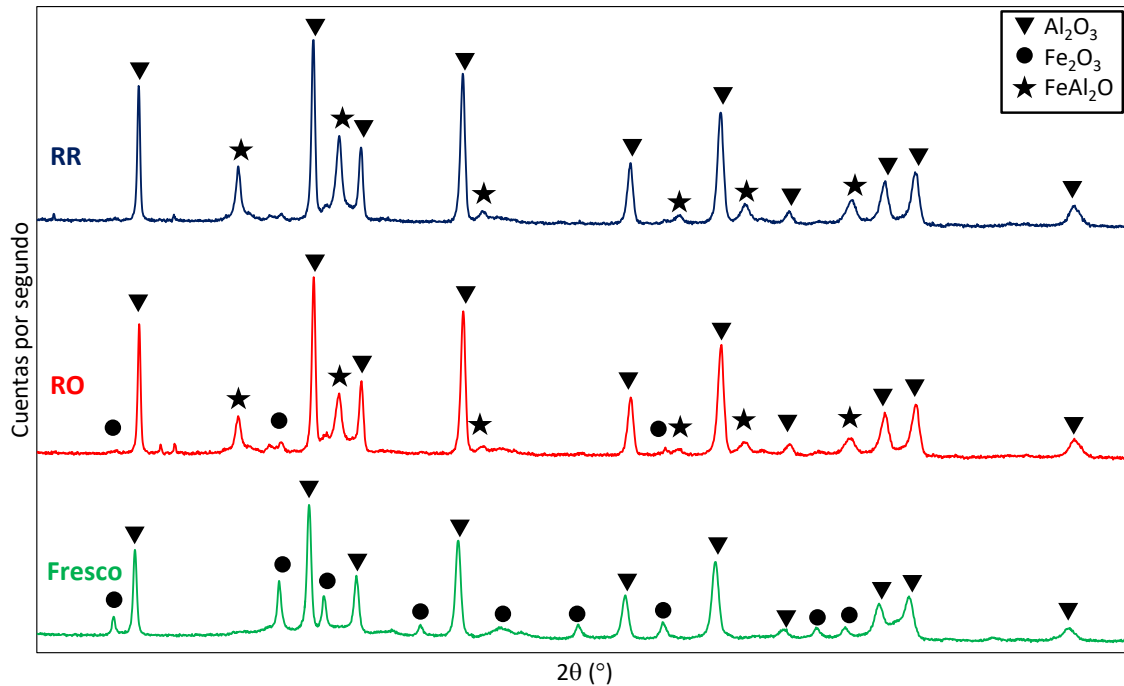


Figura 4.9. Perfil XRD de muestras frescas y usadas ($\lambda \sim 0.3$, $S/B \sim 0.6$, $T \sim 940$ °C) del transportador Fe20Al.

De los datos obtenidos en las pruebas de caracterización se deduce que la resistencia mecánica e integridad de los transportadores Fe₂O₃/Al₂O₃ está fuertemente influenciada por el contenido de Fe₂O₃. Debe considerarse que la cantidad de óxido metálico impregnada sobre el soporte determina además la variación de conversión del transportador, ΔX_s , siendo esta menor cuanto mayor es el contenido en Fe₂O₃. Por tanto, en los transportadores con mayor cantidad de óxido metálico se aumenta la proporción de FeAl₂O₄ presente en el RO y disminuye la de Fe₂O₃, de acuerdo con los análisis obtenidos por XRD. De esta forma se infiere una relación directa entre las propiedades mecánicas del transportador y la formación del aluminato, que según los datos obtenidos por ICP-OES y SEM favorece la migración de Fe hacia el exterior de las partículas, provocando posteriormente su desprendimiento y elutriado en forma de finos.

Por lo tanto, se puede concluir que el uso de menores contenidos de Fe₂O₃ aumenta la vida media de los transportadores Fe₂O₃/Al₂O₃, mejorando su resistencia a la abrasión y preservando su integridad a lo largo de los ciclos redox. A la vista de estos resultados, el transportador Fe10Al sería el más apropiado para operar en el proceso BCLG.

4.1.2. Estudio de los cambios estructurales de los transportadores con los ciclos redox

Aunque los datos obtenidos en la unidad de 1.5 kW_t ofrecieron una información muy valiosa en cuanto al efecto de las diferentes variables de operación sobre los parámetros de gasificación, debe tenerse en cuenta que en la planta piloto se utilizaron diferentes condiciones experimentales con el mismo lote de sólidos. De esta forma, se introducen incertidumbres a la hora de analizar el efecto individual de cada una de las condiciones estudiadas sobre la integridad del transportador.

Atendiendo al comportamiento de los valores de vida media de los transportadores Fe₂O₃/Al₂O₃ y los resultados obtenidos tras su caracterización, se decidió continuar la investigación profundizando en la comprensión del mecanismo de migración de Fe. Esta información permitiría adecuar la preparación de los transportadores y las condiciones de operación al objetivo de preservar la integridad de los transportadores durante el mayor número de ciclos redox posible. Por ello, se investigó el efecto del contenido en Fe₂O₃ y de cada una de las variables operacionales de manera aislada sobre la evolución de la microestructura de las partículas (**Artículo III**). Esto se llevó a cabo realizando series de 300 ciclos redox en termobalanza en unas determinadas condiciones de operación, utilizando como gas de reducción 15 %vol CO + 20 %vol CO₂ (resto N₂) y como gas de oxidación un 5 %vol de O₂ (resto N₂).

En total se realizaron 27 experimentos con Fe10Al, Fe20Al y Fe25Al simulando diferentes situaciones, desde las más agresivas (alta temperatura y atmósfera muy reductora) a las más suaves (baja temperatura y atmósfera poco reductora). La variación de la conversión de sólido, ΔX_s, se calculó con la siguiente ecuación:

$$\Delta X_s = X_{\text{oxi}} - X_{\text{red}} \quad (15)$$

donde X_{oxi} y X_{red} son la conversión del sólido después de oxidación y reducción respectivamente, y se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$X_{\text{oxi}} = 1 - \frac{m_{\text{oxi}} - m}{m_{\text{oxi}} - m_{\text{red}}} \quad (16)$$

$$X_{\text{red}} = \frac{m_{\text{oxi}} - m}{m_{\text{oxi}} - m_{\text{red}}} \quad (17)$$

donde m es la masa de la muestra en un determinado tiempo, m_{oxi} la masa de la muestra completamente oxidada (Fe₂O₃·Al₂O₃) y m_{red} la masa de la muestra en forma reducida (FeAl₂O₄). De esta forma se simularon las tres situaciones que se representan en la Figura 4.10.

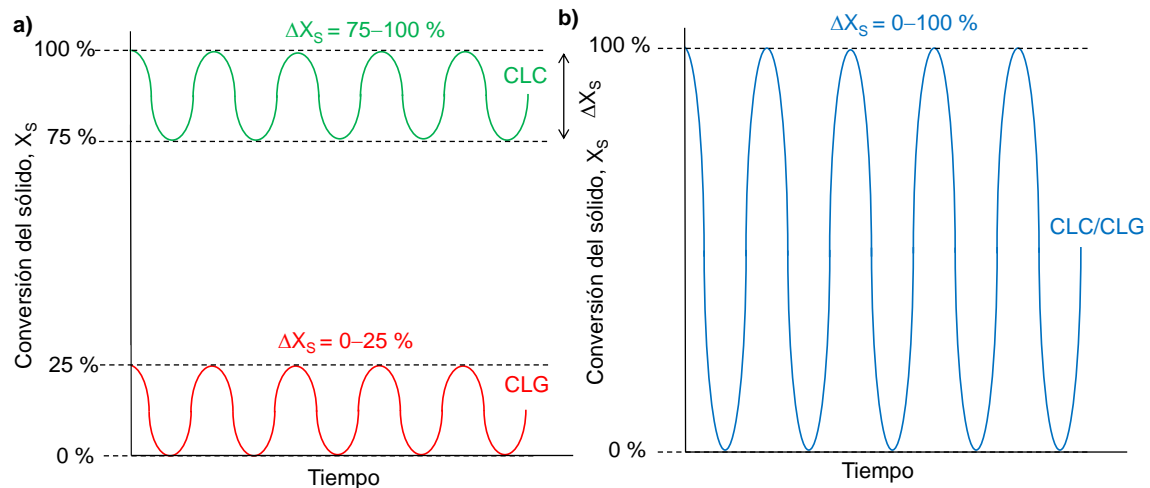


Figura 4.10. Conversión del sólido $\Delta X_s = 25\%$ (a) y $\Delta X_s = 100\%$ (b).

Para altas circulaciones de sólidos entre el RR y el RO y/o contenidos elevados de Fe en el transportador, una variación de conversión de sólido, $\Delta X_s = 75-100\%$ corresponde a una situación típica de operación en CLC donde el transportador se oxida completamente en el RO ($X_{oxi} = 100\%$) y se reduce parcialmente en el RR ($X_{red} = 75\%$). Por otro lado, una $\Delta X_s = 0-25\%$ equivaldría a la situación típica que tiene lugar en CLG, donde el transportador se reduce completamente en el RR ($X_{red} = 0\%$) y se oxida parcialmente en el RO ($X_{oxi} = 25\%$). Por el contrario, una $\Delta X_s = 0-100\%$ correspondería con una situación de CLC o CLG para bajos contenidos en Fe y/o bajas circulaciones de sólido.

En la Figura 4.11 se muestra un ejemplo de la variación de masa del transportador registrada en termobalanza utilizando Fe20Al con una variación de la conversión de transportador $\Delta X_s = 0-100\%$ y temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$. En las condiciones de operación utilizadas en este experimento, las partículas del transportador sufrieron un cambio estructural importante que provocó una pérdida de la resistencia mecánica. Por tanto, en estas mismas condiciones de operación en continuo, el transportador sufriría una elevada velocidad de atrición, lo que se reflejaría una vida media baja. Sin embargo, en estos experimentos en TGA, a pesar de la alta degradación estructural del transportador, se pudo observar que la variación de masa se mantuvo constante durante los 300 ciclos. De esta forma, se deduce que la pérdida de capacidad de transporte de oxígeno observada anteriormente en la planta operando en continuo es una consecuencia indirecta de la degradación mecánica y posterior atrición de las partículas y que produce la pérdida de Fe.

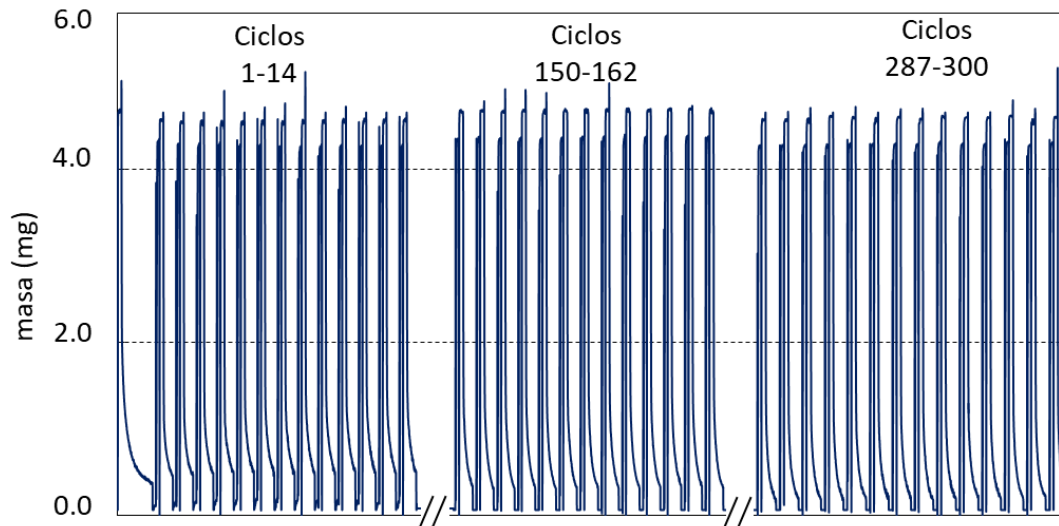


Figura 4.11. Ciclos redox con el transportador Fe₂OAl a una $\Delta X_s = 0-100\%$. $T = 950^\circ\text{C}$. Masa muestra: 50 mg.

A continuación se muestra un resumen del efecto observado sobre la degradación de las partículas de transportador al cambiar de forma aislada diferentes parámetros de operación. En la Figura 4.12 se muestran las fotografías tomadas a las muestras después de la finalización de cada serie de ciclos redox. El estudio completo se recoge en el **Artículo III**. En algunos casos se observó un aumento muy importante del volumen del sólido durante los ciclos redox llegando a rebosar la cestilla tras los ciclos redox.

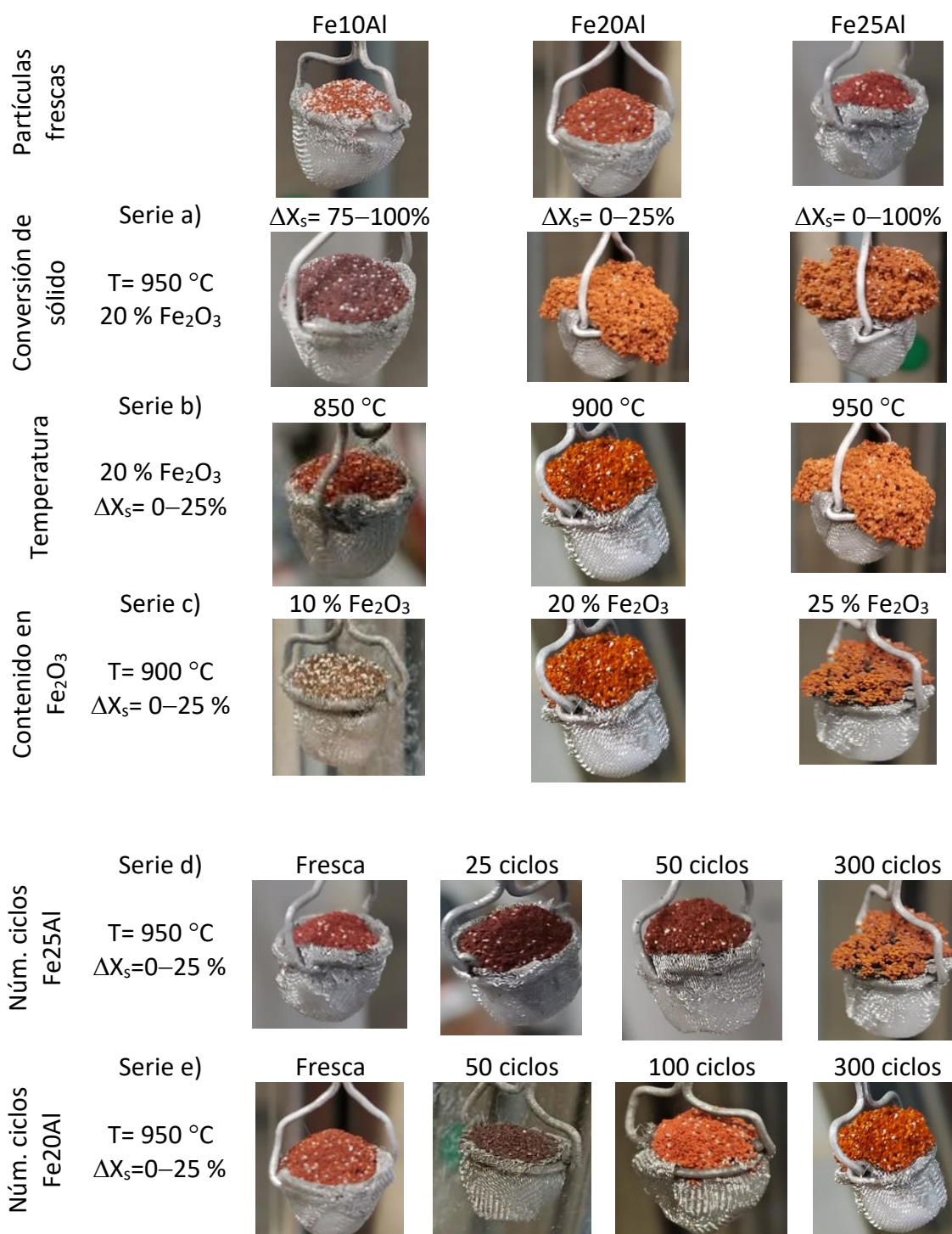


Figura 4.12. Imágenes de los transportadores frescos y después de los ciclos redox en termobalanza.

4.1.2.1. Efecto de la conversión de sólido

Como se vio en la Sección 4.1.1.5, los transportadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizados en BCLG sufren una reducción importante de su vida media con respecto a su uso en CLC. Este hecho está aparentemente relacionado con la operación del transportador en CLG en unas variaciones de conversión bajas y en atmósfera muy reductora, debido al método utilizado para el control de oxígeno transferido en el proceso. Por ello, en este trabajo se analizó el estado de la microestructura de las partículas cuando se ven sometidas a las tres opciones posibles mostradas en la Figura 4.10. En la Figura 4.13 se muestran las imágenes del transportador Fe20Al tomadas mediante SEM tras 300 ciclos redox en cada intervalo de conversión.

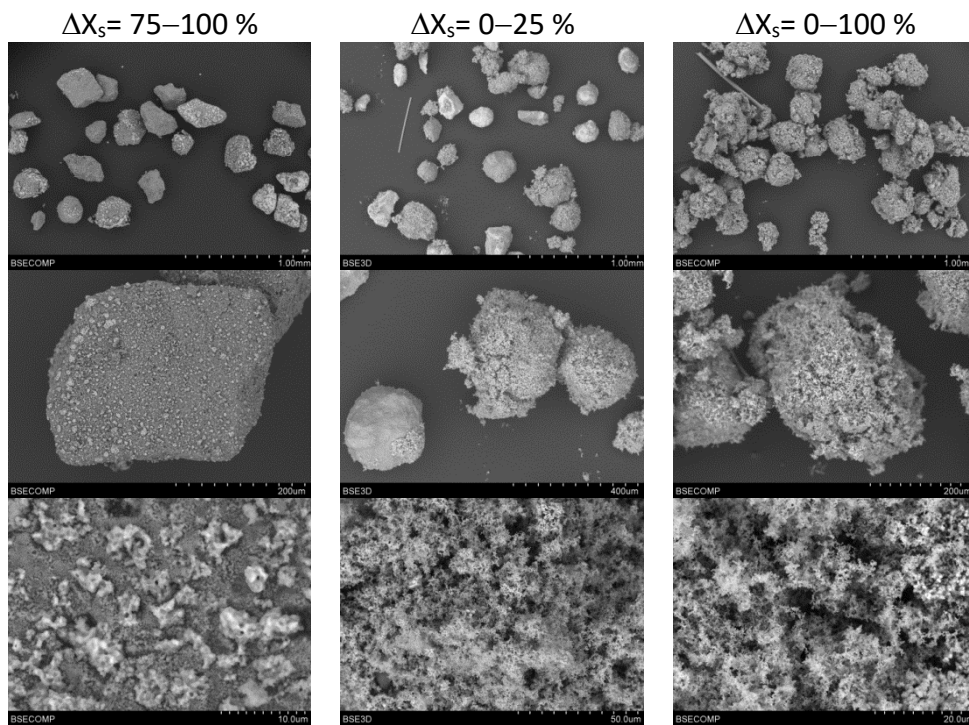


Figura 4.13. Imágenes SEM del transportador Fe20Al después de 300 ciclos $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tres intervalos de conversión $\Delta X_s = 75\text{--}100\%$, $\Delta X_s = 0\text{--}25\%$, y $\Delta X_s = 0\text{--}100\%$.

Como puede verse, bajo atmósfera muy reductora y variación de conversión pequeña ($\Delta X_s = 0\text{--}25\%$), condiciones típicas de operación en BCLG, el Fe migró al exterior de las partículas. Este mismo fenómeno fue observado cuando el sólido fue sometido a grandes variaciones de conversión ($\Delta X_s = 0\text{--}100\%$). En ambos casos apareció una capa esponjosa en el exterior de las partículas, presentando aparentemente una gran porosidad y un elevado número de ramificaciones. Como es lógico, en estos casos es de esperar que la migración de Fe provoque un descenso en la resistencia mecánica del transportador, facilitando el proceso de atrición cuando se opera en lecho fluidizado. Por el contrario, las partículas sometidas a una atmósfera más típica del proceso CLC ($\Delta X_s = 75\text{--}100\%$) presentaron una estructura prácticamente sin alterar

después de 300 ciclos. A partir de estos resultados se puede concluir que el fenómeno de migración de Fe y de degradación de las partículas de los transportadores basados en Fe se promueve operando en atmósferas muy reductoras, haciendo el transportador menos resistente a la abrasión.

4.1.2.2. Efecto de la temperatura

Si bien el empleo de elevadas temperaturas ha sido identificado como positivo sobre los diferentes parámetros del proceso de gasificación, en este apartado se estudió en detalle su efecto sobre la evolución de la estructura de los transportadores. En la Figura 4.14 se muestran las imágenes SEM del transportador Fe₂O₃Al después de 300 ciclos en condiciones típicas del proceso BCLG ($\Delta X_s = 0-25\%$) a tres temperaturas (850 °C, 900 °C y 950 °C).

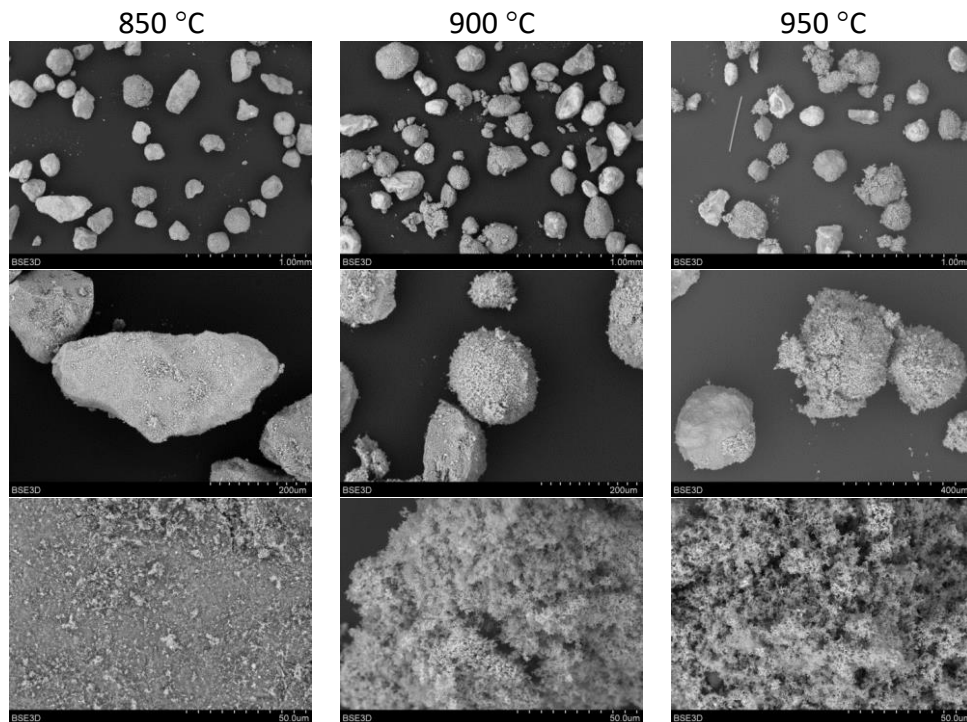


Figura 4.14. Imágenes SEM del transportador Fe₂O₃Al después de 300 ciclos a 850 °C, 900 °C y 950 °C. $\Delta X_s = 0-25\%$.

Se puede ver que las partículas reaccionadas a la temperatura más baja, 850 °C, conservaron la integridad de su estructura después de 300 ciclos, a pesar de haber estado sometidas a una atmósfera reductora, detectándose únicamente en su superficie pequeños gránulos fruto del proceso de impregnación. Por el contrario, el uso de temperaturas más altas, 900 °C y 950 °C, provocó una migración del Fe desde el interior de las partículas, acumulándose este en la capa externa de las partículas. Además, se observó que la migración del hierro favoreció la creación de aglomerados

que podrían causar problemas en las propiedades fluidodinámicas. Por tanto, el aumento de la temperatura de operación ($>850\text{ }^{\circ}\text{C}$) en atmósferas reductoras debe ser considerado como un parámetro que favorece la migración del hierro, disminuyendo la integridad de las partículas.

4.1.2.3. Efecto del contenido en Fe_2O_3

Al contrario que en condiciones de combustión, donde se necesita transportar oxígeno en exceso y por tanto se requieren transportadores con alta capacidad de transporte de oxígeno, en CLG el oxígeno transferido se controla por el O_2 alimentado al RO y por tanto es posible utilizar sólidos con un intervalo de contenidos de Fe_2O_3 más amplio. Este hecho permite adecuar el contenido de Fe_2O_3 de manera que se favorezca la preservación de la integridad de las partículas. En la Figura 4.15 se muestra el efecto del contenido en Fe_2O_3 sobre la microestructura de las partículas de transportador operando a una temperatura de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\Delta X_s = 0\text{--}25\%$.

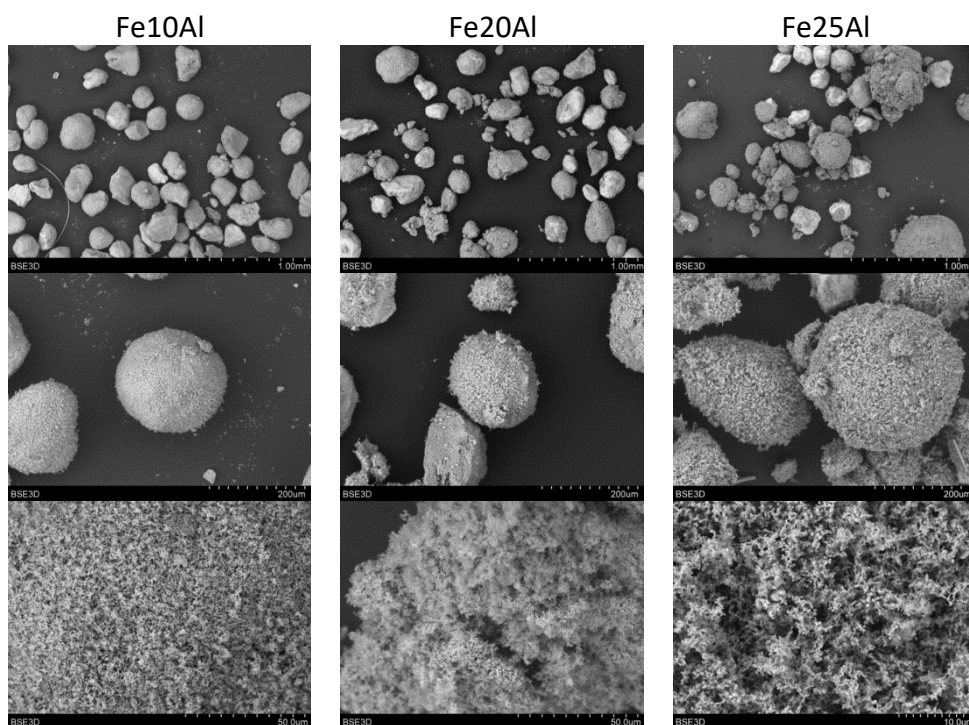


Figura 4.15. Imágenes SEM de Fe10Al, Fe20Al y Fe25Al después de 300 ciclos a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\Delta X_s = 0\text{--}25\%$.

Como puede observarse en la Figura 4.15, coincidiendo con los resultados obtenidos en la planta de 1.5 kW_t , la migración de hierro hacia el exterior de las partículas aumentó con el contenido de Fe_2O_3 . Asimismo, se observó que al aumentar el contenido en Fe se formaba un gran número de aglomerados, así como partículas con muy diverso tamaño y forma generadas por la rotura de partículas originales. El

transportador Fe10Al, que presentó la mayor vida media en operación en continuo, fue el único que mantuvo su estructura íntegra después de 300 ciclos. La correlación entre la degradación de las partículas y el contenido en Fe₂O₃ sugiere que una baja interacción entre el óxido metálico y el soporte promueve la preservación de las partículas. De acuerdo con estudios previos, esta interacción entre el óxido metálico y el soporte es responsable de cambios volumétricos en las partículas, disminuyendo su resistencia mecánica. Por tanto, a la vista de estos resultados es recomendable la preparación de transportadores con la menor cantidad de Fe₂O₃ posible. No obstante, el contenido mínimo en Fe₂O₃ atenderá a las necesidades de transporte de oxígeno marcadas por el balance energético. Aunque se profundizará sobre este aspecto en la Sección 4.3.2.1, se puede adelantar que asumiendo una circulación específica de 50 kg/m²·s (de acuerdo con los cálculos de Lyngfelt y col., 2001) y una diferencia de temperatura, ΔT , entre el RO y RR de 100 °C se necesitaría un mínimo de ~7 % de Fe₂O₃ y variación de conversión $\Delta X_s = 0-100$ % para operar en condiciones autotérmicas. Por ello, se puede considerar que el transportador de oxígeno Fe10Al es un transportador adecuado para maximizar la resistencia de las partículas cumpliendo el balance energético en el proceso BCLG.

Los resultados obtenidos muestran que la resistencia mecánica y la integridad de las partículas decae en atmósfera reductora, a altas temperaturas y con altos contenidos en Fe₂O₃. No obstante, la conjugación de los parámetros estudiados puede ser utilizada para aumentar la vida media de las partículas en función de los requerimientos del sistema BCLG.

4.1.2.4. Comparación con los resultados obtenidos en la planta de 1.5 kW_t

En la Tabla 4.3 se muestra un resumen completo de los resultados obtenidos en este trabajo y se hace una comparación con la vida media obtenida en la unidad de 1.5 kW_t.

Tabla 4.3. Integridad de las partículas después de 300 ciclos redox. C: integridad conservada, P: integridad perdida.

		←CLG→			Unidad BCLG 1.5 kW _t		
		←CLC→					
		ΔX _s (%)					
Transportador T (°C)		0–25	0–100	75–100	Vida media (h)	Ref.	
Menor contenido en Fe ₂ O ₃ ↑	Fe10Al	850	C	C	C	900	Artículo II
		900	C	C	C		
		950	P	C	C		
	Fe20Al	850	C	C	C	350	Artículo I
		900	P	C	C		
		950	P	P	C		
	Fe25Al	850	P	C	C	100	Artículo II
		900	P	P	C		
		950	P	P	C		

Atmósfera más oxidada →
← Atmósfera más reducida

Como se puede ver, la variación de conversión y el estado de oxidación son los parámetros que más afectan a la integridad física del transportador a lo largo de los ciclos redox. En atmósferas oxidantes, típicas de la operación en CLC, la estructura de las partículas se mantiene, mientras que la operación en atmósfera reductora, típica del proceso CLG, causa la migración del Fe hacia el exterior de las partículas, provocando su debilitamiento. En este sentido, para minimizar la degradación de las partículas es preferible la operación con elevadas conversiones ($\Delta X_s = 0-100\%$) en lugar de variaciones de conversión bajas, $\Delta X_s = 0-25\%$. Esto puede lograrse mediante el uso de transportadores con bajo contenido en Fe₂O₃. Asimismo, el contenido en Fe₂O₃ tiene *per se* un carácter decisivo sobre la integridad de las partículas. Por ello, el uso de transportadores con bajo contenido en Fe₂O₃ favorece la preservación de las partículas, incrementándose la vida media del material cuanto menor es el contenido de Fe₂O₃.

Las temperaturas de operación elevadas también fomentan la degradación del transportador, especialmente en atmósfera reductora, existiendo un compromiso entre la conservación de la integridad de las partículas y los parámetros de gasificación estudiados en la planta piloto.

El análisis presentado en esta sección, obtenido a partir de los ciclos redox realizados en TGA, muestra una gran concordancia con los datos de vida media obtenidos en la unidad de 1.5 kW_t. Por ello, se puede considerar que el método de realización de ciclos en TGA es apropiado para anticipar de manera sencilla la posible degradación del transportador de oxígeno evitando la costosa experimentación en unidades en continuo.

Finalmente, se puede concluir que el transportador Fe₁₀Al se reveló como un potencial candidato para el proceso BCLG, ofreciendo una elevada resistencia a la atrición en condiciones típicas de gasificación. Asimismo, la vida media del Fe₁₀Al fue superior a la de cualquier otro transportador propuesto previamente para BCLG (Condori y col., 2021a, 2021b, 2021c) y muy parecida a la obtenida con transportadores similares en CLC (Cabello y col., 2014a, Serrano y col., 2017). De esta forma, se podría considerar cumplido del objetivo inicial de obtener un transportador de oxígeno basado en Fe resistente en condiciones BCLG.

4.1.3. Mejora de la calidad del gas de síntesis

Aunque el transportador de oxígeno Fe10Al mostró mantener una buena integridad mecánica a lo largo de los ciclos redox y tuvo un buen comportamiento en cuanto a los resultados de los parámetros de gasificación obtenidos en la planta piloto de 1.5 kW_t, se decidió continuar investigando las posibles vías para mejorar tanto la calidad como la cantidad de gas de síntesis generado, de cara a su uso en procesos diferentes a la combustión en caldera.

En esta sección se hace referencia a estos dos objetivos:

1) obtener una mayor cantidad de H₂ y CO mediante el reformado de los hidrocarburos generados en la desvolatilización de la biomasa (principalmente CH₄), un objetivo que se sitúa desde un enfoque global del proceso hacia la obtención de productos sintetizados a partir de H₂/CO.

2) mejorar la composición del gas de síntesis mediante la eliminación de alquitranes para evitar los problemas asociados a estos, como la corrosión de reactores, la obstrucción de tuberías o la desactivación de catalizadores en los procesos de transformación del gas y así reducir el coste de limpieza del gas de síntesis.

La investigación se llevó a cabo mediante la realización de experimentos en lecho fluidizado discontinuo, donde se estudió el efecto de diferentes transportadores de oxígeno sobre la conversión de metano, hidrocarburos ligeros, y alquitranes y que se recogen en los **Artículos IV y V**. Como se vio en la sección 4.1.1 el principal parámetro de operación que promueve el reformado de estos compuestos es el aumento de la temperatura, pero aún a temperaturas de 940 °C se obtuvieron flujos molares superiores a 4 mol de CH₄ por cada kg de biomasa y concentraciones de alquitranes de 1.3 g/kg (0.8 g/Nm³) utilizando transportadores Fe₂O₃/Al₂O₃. Debido a la limitación en la mejora de la conversión de estos compuestos mediante la variación en las condiciones de operación, se decidió explorar el efecto catalítico de diferentes transportadores que pudiesen ser utilizados directamente como transportadores de oxígeno o bien añadidos a los transportadores Fe₂O₃/Al₂O₃ para mejorar sus prestaciones.

El estudio catalítico sobre el reformado de CH₄ (**Artículo IV**) se realizó en el Instituto de Carboquímica utilizando transportadores de oxígeno sintéticos basados en Ni, Cu y Fe. Además, se utilizaron transportadores naturales (ilmenita, mineral de hierro y mineral de manganeso) y un residuo de acería (LD Slag). Todos estos transportadores habían sido ya preparados y utilizados previamente por nuestro grupo de investigación en el proceso CLC.

El estudio catalítico sobre la eliminación de alquitranes (**Artículo V**) se realizó durante una estancia en la Universidad Tecnológica de Chalmers (Gotemburgo, Suecia). En este estudio se utilizaron prácticamente los mismos transportadores que en el caso anterior. Como referencia se realizaron también experimentos utilizando arena como material inerte.

Como se ha comentado en el capítulo 3, en ambos estudios se llevaron a cabo tests a tres temperaturas reduciendo el transportador con una composición de gas similar a la obtenida a la salida del reactor de reducción.

Puesto que el grado de reducción del óxido metálico tiene una relevancia singular en la catálisis del reformado de hidrocarburos y alquitranes, en primer lugar se analizaron por XRD las fases de cada uno de los transportadores en su estado reducido, es decir, en el estado en el que se encuentran mayoritariamente en el reactor de reducción. Asimismo, en algunos casos se cuantificó el tamaño de cristal, ya que este determina la distribución del metal en las partículas y por tanto afecta a la conversión de hidrocarburos.

En la Figura 4.16 se muestran los perfiles XRD de los diferentes transportadores una vez reducidos con la composición típica de gasificación obtenida con una relación oxígeno-combustible 0.3–0.35 y vapor-biomasa ~0.6.

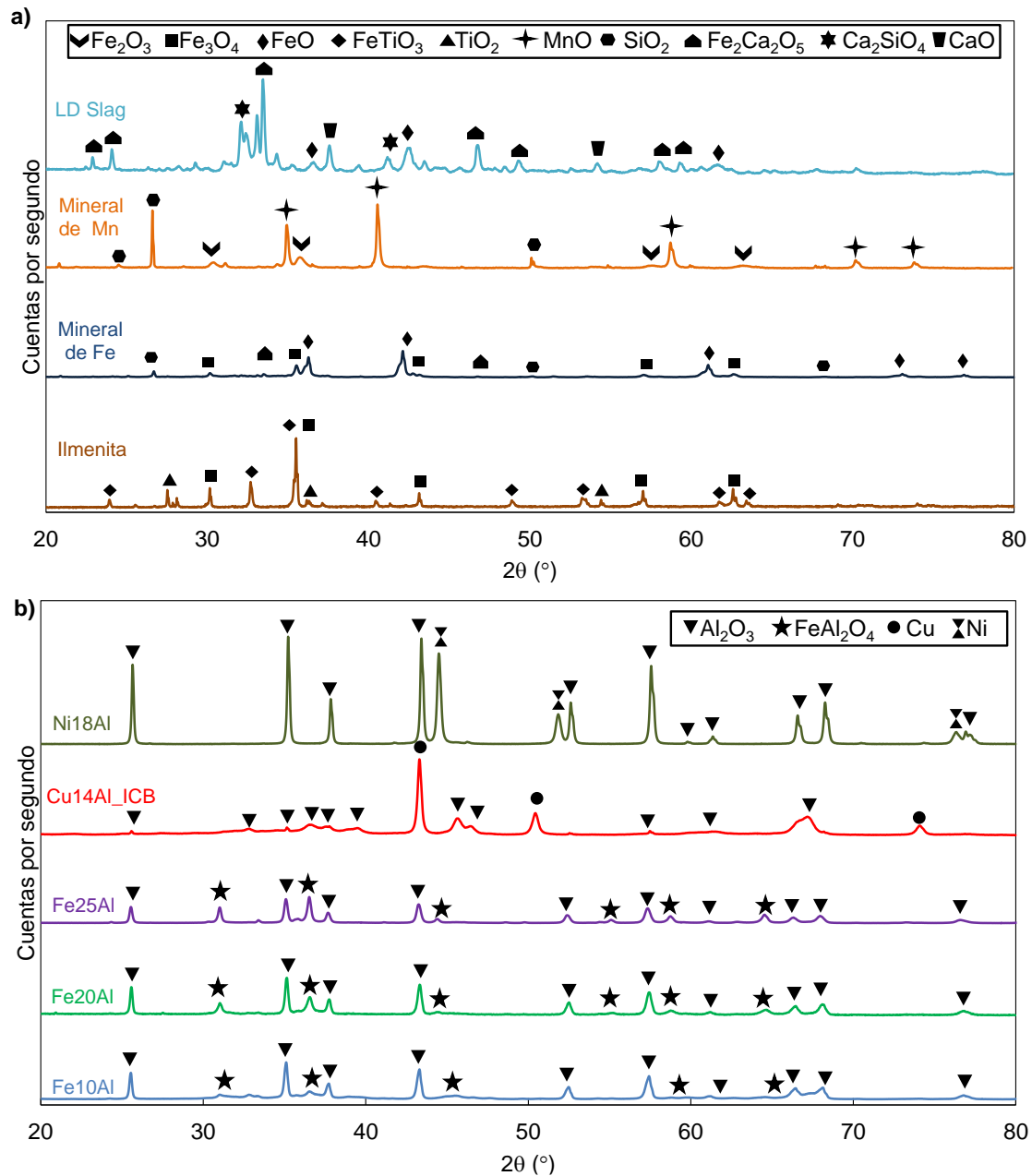


Figura 4.16. Perfiles XRD de los transportadores de oxígeno reducidos minerales y residuos (a) y sintéticos (b).

En condiciones de gasificación, la ilmenita, compuesta principalmente por Fe_2TiO_5 y Fe_2O_3 en su estado oxidado, es reducida a FeTiO_3 y Fe_3O_4 . El mineral de hierro se reduce mayoritariamente desde Fe_2O_3 a Fe_3O_4 y FeO , mientras que la única fase reducida encontrada en el mineral de manganeso fue MnO . En el residuo de acería, LD Slag, se encontraron un gran número de picos superpuestos donde se pudo distinguir la presencia de FeO .

En los materiales sintéticos de Fe la única fase presente como forma reducida fue el FeAl_2O_4 , mientras que en los transportadores basados en cobre y en níquel se alcanzaron las especies metálicas Cu^0 y Ni^0 , respectivamente.

4.1.3.1. Actividad catalítica sobre CH_4

La presencia de CH_4 en concentraciones ~ 5 %vol (en base húmeda) es un factor común en los procesos BCLG reportados en la bibliografía. Por ello en este trabajo se estudió el efecto de los transportadores de oxígeno sobre esta concentración de metano (**Artículo IV**).

Los experimentos se llevaron a cabo en el lecho fluidizado discontinuo situado en el ICB-CSIC (Sección 3.5) donde se alimentó una corriente de gas compuesta por 35 %vol H_2O , 22 %vol CO_2 , 15 %vol CO , 23 %vol H_2 , y 5 %vol CH_4 . Una vez se alcanzaron las condiciones estacionarias y el transportador llegó a su estado más reducido permitido por la termodinámica (ver Figura 4.16), se analizó la conversión de CH_4 de acuerdo a la ecuación (8). En la Figura 4.17 se muestra el efecto de los diferentes transportadores de oxígeno sobre la conversión de metano a tres temperaturas.

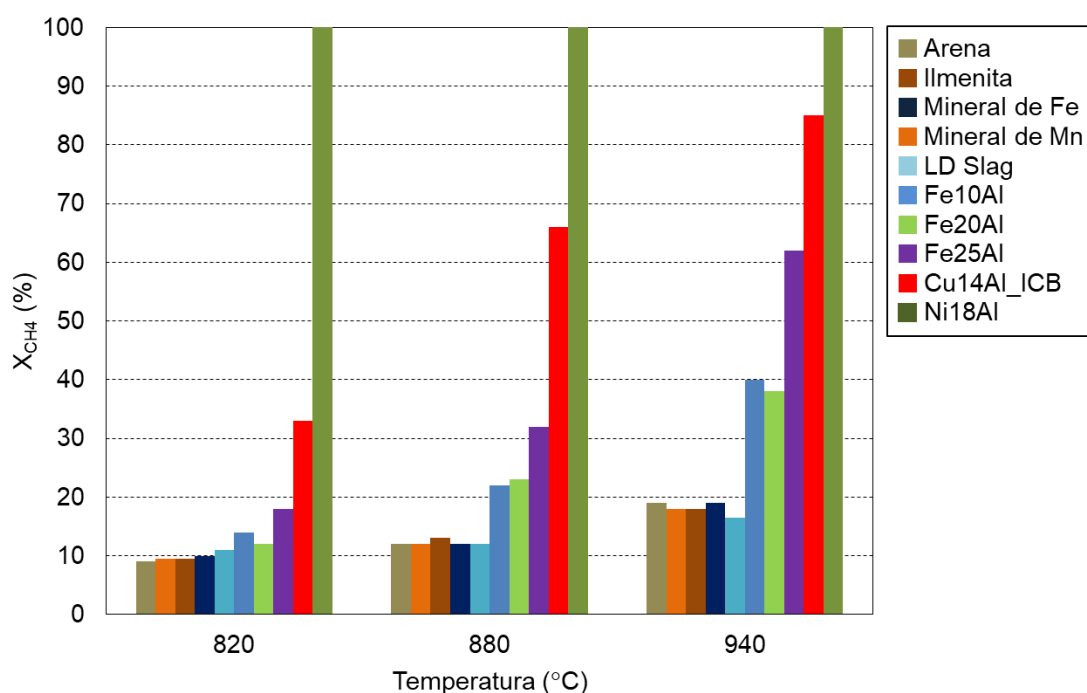


Figura 4.17. Efecto de la temperatura sobre la conversión de CH_4 utilizando diferentes transportadores de oxígeno.

Cuando se utilizó arena como material de lecho, se produjo cierta conversión de metano, con valores que oscilaron entre el 10 % y el 18 % dependiendo de la temperatura. Estas conversiones fueron muy similares a las obtenidas con los

materiales de origen mineral (ilmenita, mineral de Fe y mineral de Mn) y el residuo LD Slag.

De estos resultados se deduce que los transportadores minerales y el residuo no tienen un efecto catalítico relevante sobre la conversión de metano. Por el contrario, los transportadores sintéticos exhibieron una mayor conversión de metano, especialmente cuando se aumentó la temperatura. Como se esperaba, el transportador de Ni fue capaz de convertir todo el CH_4 a las tres temperaturas debido a las propiedades catalíticas del Ni^0 (Jones y col., 2008). De acuerdo con el análisis XRD, el 17.1 % de la fase cristalina del Ni18Al correspondió a Ni^0 con un tamaño de cristal de 56 nm, de lo que se deduce que existe una buena dispersión.

El material de cobre, Cu14Al_ICB también mostró actividad catalítica en el reformado de CH_4 , especialmente a 940 °C, alcanzando a esta temperatura el 85 % en la conversión de metano. Esta elevada conversión se explica debido a la presencia de Cu^0 , tal como se muestra en la Figura 4.16b, que es responsable de la alta actividad catalítica (Zeng y col., 2019). El tamaño de fase cristalina de Cu^0 en condiciones de reducción fue de 40 nm, indicando asimismo una buena dispersión dentro de las partículas.

Si bien ninguno de los transportadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ alcanzó la reducción a Fe^0 , siendo FeAl_2O_4 la única fase estable, estos transportadores mostraron cierto efecto catalítico, alcanzando el Fe25Al una conversión de CH_4 del 60 % a 940 °C, mientras que el Fe10Al y Fe20Al convirtieron el 40 % del CH_4 a la misma temperatura. De acuerdo con la cuantificación del contenido en FeAl_2O_4 , estos transportadores estaban compuestos por un 4.6, 10.6 y 43 % de FeAl_2O_4 y tamaños cristalinos de 5, 15 y 23 nm para Fe10Al, Fe20Al y Fe25Al, respectivamente. Por ello las diferencias en la conversión de metano parecen estar más relacionadas con la cantidad de fase cristalina que con la dispersión del compuesto.

4.1.3.2. Actividad catalítica sobre los alquitrans

Con el objetivo de reducir la presencia de alquitrans en el gas de síntesis, se investigó la actividad catalítica de los transportadores de oxígeno sobre la conversión de C_2H_4 y C_6H_6 utilizados como compuestos modelo de alquitrans (**Artículo V**). El etileno fue seleccionado debido a la similitud de sus enlaces con los presentes en los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) (Bain y col., 2014), componentes mayoritarios entre los alquitrans, mientras que el benceno representó un caso extremo, debido a las dificultades de su eliminación (Keller y col., 2014).

Los experimentos se llevaron a cabo en el lecho fluidizado discontinuo existente en la Universidad Tecnológica de Chalmers, cuya configuración está específicamente

diseñada para alimentar y medir estos compuestos. En la Figura 4.18 se muestra la conversión de C_2H_4 alcanzada a 850, 900 y 950 °C con los diferentes transportadores y con arena usada como material de referencia una vez alcanzado el estado estacionario.

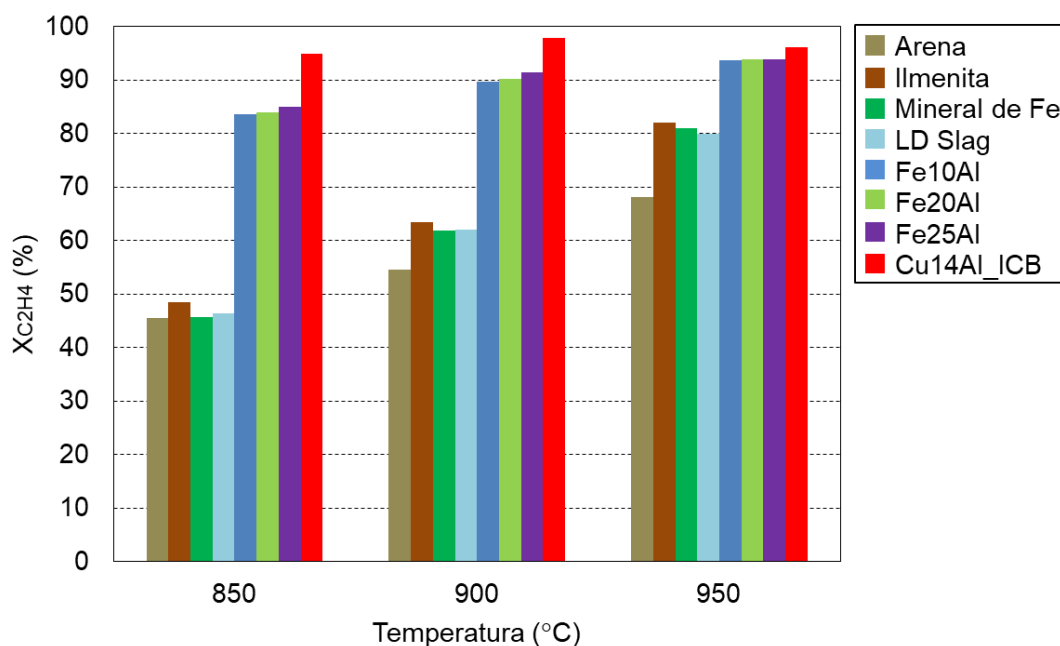


Figura 4.18. Conversión de C_2H_4 a diferentes temperaturas.

Se puede observar que una parte significativa del etileno se convirtió incluso utilizando arena, lo que significa que se produce una elevada descomposición de este compuesto a las tres temperaturas estudiadas sin la actuación de un catalizador.

A 850 °C, los transportadores minerales y el residuo presentaron la misma conversión de C_2H_4 que la arena, demostrando la inexistencia de un efecto catalítico a baja temperatura. Sin embargo, el aumento de la temperatura hasta 900 °C y 950 °C, promovió la conversión de C_2H_4 con respecto a la arena, sugiriendo que las altas temperaturas activan el efecto catalítico de estos transportadores. Por otro lado, los materiales sintéticos sí que mostraron una mayor actividad catalítica alcanzando unas conversiones superiores al 80 % a las tres temperaturas, llegando el Cu14Al_ICB a conversiones de C_2H_4 cercanas al 95 % incluso a la temperatura de 850 °C. La elevada actividad catalítica de este transportador sobre las reacciones de conversión de etileno (reformado, craqueo...) es atribuida a la presencia de Cu^0 (Zeng y col., 2019).

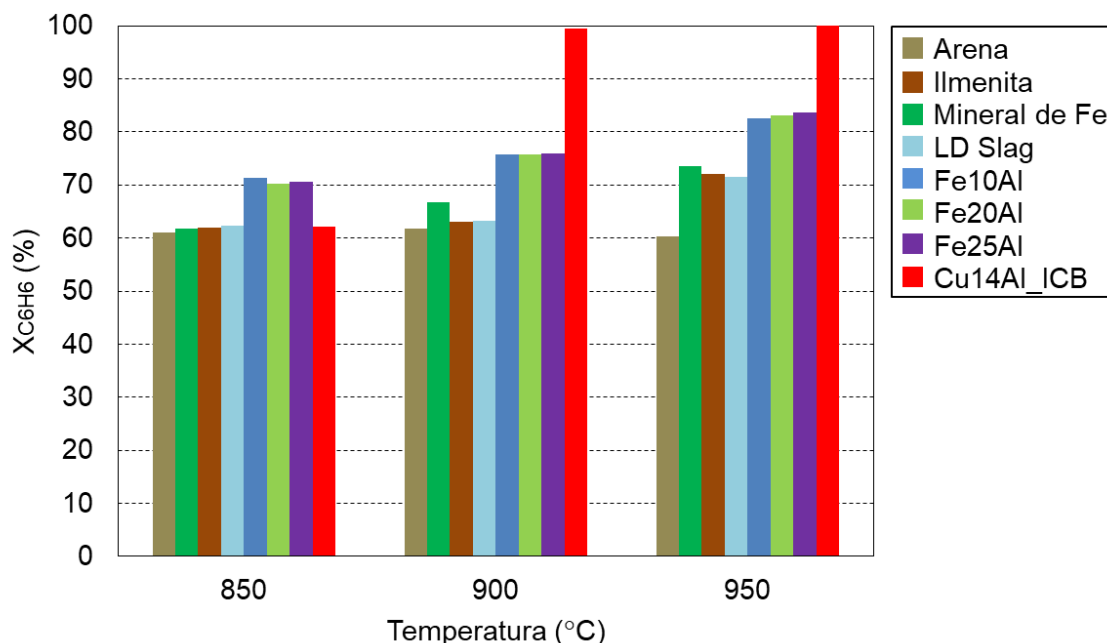


Figura 4.19. Conversión de benceno (%) a diferentes temperaturas.

En la Figura 4.19 se muestran los resultados de conversión de benceno obtenidos con cada transportador a diferentes temperaturas. Como se puede ver, el 60 % del benceno alimentado reaccionó utilizando arena como lecho a las tres temperaturas, lo que indica que una parte importante del benceno se transformó en hidrocarburos más pequeños sin necesidad de un catalizador.

A 850 °C, con la mayor parte de los transportadores de oxígeno se obtuvieron valores de conversión de benceno similares a los obtenidos con la arena, lo que indica que a baja temperatura, estos transportadores no poseen actividad catalítica, o es muy baja. El aumento de la temperatura hasta 900 °C favoreció la conversión de benceno, con los materiales sintéticos ($X_{C_6H_6} > 75\%$), mientras que los transportadores de origen mineral y el residuo siguieron sin mostrar efecto catalítico. Con el aumento de la temperatura hasta 950 °C se observó el efecto catalítico de los transportadores minerales y el residuo sobre la conversión del benceno cuyos valores se situaron en torno al ~70 %, respecto al 60 % obtenido con la arena. A esta temperatura, los transportadores sintéticos Fe_2O_3/Al_2O_3 alcanzaron cifras de conversión superiores al 80 %, sin observarse diferencias significativas entre ellos.

Cabe resaltar el excelente comportamiento del transportador Cu14Al_ICB, que alcanzó el 100 % de conversión de benceno a 900 y 950 °C. Al igual que lo sucedido con el CH_4 y el C_2H_4 , esta conversión puede atribuirse a la presencia de Cu^0 .

Un aspecto a destacar es que en los experimentos en los que se obtuvo una conversión de C_2H_4 y C_6H_6 elevada (por ejemplo, transportadores Fe_2O_3/Al_2O_3), la concentración de CH_4 a la salida del reactor aumentó, lo que indica que el metano es un compuesto

intermediario en la descomposición de C_2H_4 y C_6H_6 . Este aumento en la concentración de CH_4 se observó incluso teniendo en cuenta que parte del CH_4 formado puede reaccionar con los transportadores de oxígeno, como se vio en la sección anterior. Sin embargo, este aumento de la concentración de CH_4 no se observó con el transportador Cu14Al_ICB, ya que este transportador además de eliminar el C_2H_4 y C_6H_6 , mostró una elevada conversión de metano (70 % a 950 °C).

Como conclusión, el transportador Cu14Al_ICB se reveló como un buen candidato para aumentar la generación en H_2 y CO y reducir la presencia de alquitranes. Por ello, se seleccionó este transportador como candidato para su estudio en la planta piloto de 1.5 kW_t.

4.2. Transportador de oxígeno basado en cobre

El transportador utilizado en este trabajo había sido desarrollado en 2005 por el Grupo de Combustión y Gasificación del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). En un estudio realizado ese año se había determinado que la composición de un 14 % de CuO sobre Al₂O₃ y posterior calcinación a 850 °C evitaba la aglomeración del material, principal problema de los transportadores de oxígeno basados en Cu (de Diego y col., 2005).

Este transportador ha sido, además, probado previamente en numerosos trabajos de combustión de CH₄, donde se ha determinado que su resistencia mecánica a la abrasión está directamente ligada con la temperatura de operación (Adánez y col., 2006; de Diego y col., 2007; Forero y col., 2009). Así, se ha observado que en el proceso CLC con CH₄ a temperaturas inferiores a 900 °C daba lugar a vidas medias de hasta 5000 h, mientras que el aumento de la temperatura no solamente disminuía su vida media por debajo de 400 h, sino que además causaba una pérdida en la capacidad de transporte de oxígeno, R_{oc}.

A priori, los resultados obtenidos previamente en CLC supondrían una barrera en el uso del Cu14Al_ICB en gasificación ya que para obtener los buenos resultados comentados anteriormente, debería operarse a temperaturas superiores a 900 °C. Sin embargo, trabajos más recientes realizados con Cu14Al_ICB indicaban que en forma muy reducida (como sucede en la gasificación con el método de control de oxígeno utilizado en este trabajo) es capaz de resistir un gran número de ciclos redox manteniendo sus propiedades incluso a alta temperatura (Izquierdo y col., 2021; Cabello y col., 2022; 2023). Por tanto, considerando estos aspectos junto con los buenos resultados obtenidos en el apartado anterior sobre el comportamiento del transportador Cu14Al_ICB en el reformado de hidrocarburos y la eliminación de alquitranes, se decidió utilizar y analizar el comportamiento de este material en la unidad BCLG de 1.5 kW_t (**Artículo VI**).

4.2.1. Resultados en planta piloto de 1.5 kW_t

Se llevaron a cabo 45 horas de operación (circulación en caliente) en la unidad de 1.5 kW_t, de las cuales 30 h correspondieron a gasificación de astilla de pino. En todos los experimentos se utilizó una relación vapor-biomasa, S/B ~0.6 y una circulación de sólidos, F_s ~12 kg/h. Los parámetros analizados fueron la relación oxígeno-combustible, λ, y la temperatura de gasificación sobre los flujos molares de gases producidos y los parámetros de gasificación. Asimismo, se recogieron alquitranes en todos los experimentos para confirmar el efecto catalítico del Cu14Al_ICB en experimentos realizados en continuo. Finalmente, se completó la evaluación del transportador con una caracterización físico-química de las partículas frescas y usadas.

4.2.1.1. Reacciones

De acuerdo con Izquierdo y col. (2021), el transportador de Cu tiene la posibilidad de llevar a cabo un gran número de reacciones que involucran la presencia de varios aluminatos de cobre, así como diferentes óxidos metálicos. No obstante, en las condiciones de operación en estado estacionario muchas de estas reacciones no se producirán debido a las restricciones cinéticas y termodinámicas. En la Tabla 4.4 se muestran las reacciones que pueden tener lugar en el RR y RO.

Tabla 4.4. Reacciones posibles usando Cu14Al_ICB como transportador en BCLG.

Reactor de Reducción	
Biomasa \longrightarrow char + alquitranes (C _n H _m) + gases (H ₂ O, CO ₂ , H ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H _w)	R36
C + H ₂ O \longrightarrow CO + H ₂	R37
C + CO ₂ \longrightarrow 2 CO	R38
CO + H ₂ O \rightleftharpoons CO ₂ + H ₂	R39
CH ₄ /C ₂ H _w /C _n H _m + H ₂ O $\xrightarrow{Cu^0}$ CO ₂ /CO + H ₂	R40
CuO + CO/H ₂ /CH ₄ /C ₂ H _w /C _n H _m \longrightarrow Cu ₂ O + CO ₂ /H ₂ O	R41
2 CuO \longrightarrow Cu ₂ O + 1/2 O ₂	R42
2 CuO + Al ₂ O ₃ \longrightarrow 2 CuAlO ₂ + 1/2 O ₂	R43
CuO + CO/H ₂ /CH ₄ /C ₂ H _w /C _n H _m \longrightarrow Cu + CO ₂ + H ₂ O	R44
2 CuAl ₂ O ₄ \longrightarrow 2 CuAlO ₂ + Al ₂ O ₃ + 1/2 O ₂	R45
CuAl ₂ O ₄ + CO/H ₂ /CH ₄ /C ₂ H _w /C _n H _m \longrightarrow CuAlO ₂ + Al ₂ O ₃ + CO ₂ /H ₂ O	R46
CuAl ₂ O ₄ + CO/H ₂ /CH ₄ /C ₂ H _w /C _n H _m \longrightarrow Cu + Al ₂ O ₃ + CO ₂ /H ₂ O	R47
Cu ₂ O + CO/H ₂ /CH ₄ /C ₂ H _w /C _n H _m \longrightarrow Cu + CO ₂ + H ₂ O	R48
Reactor de Oxidación	
2 Cu + 1/2 O ₂ \longrightarrow Cu ₂ O	R49
Cu ₂ O + 1/2 O ₂ \longrightarrow 2 CuO	R50
Cu + 1/2 O ₂ \longrightarrow CuO	R51
C + O ₂ \longrightarrow CO ₂	R52

4.2.1.2. Efecto de la relación oxígeno-combustible

En la Figura 4.20 se muestra el efecto de la relación oxígeno-combustible sobre los flujos molares de gases generados (base seca) en mol por kg de biomasa seca a una temperatura en el RR de ~ 920 °C.

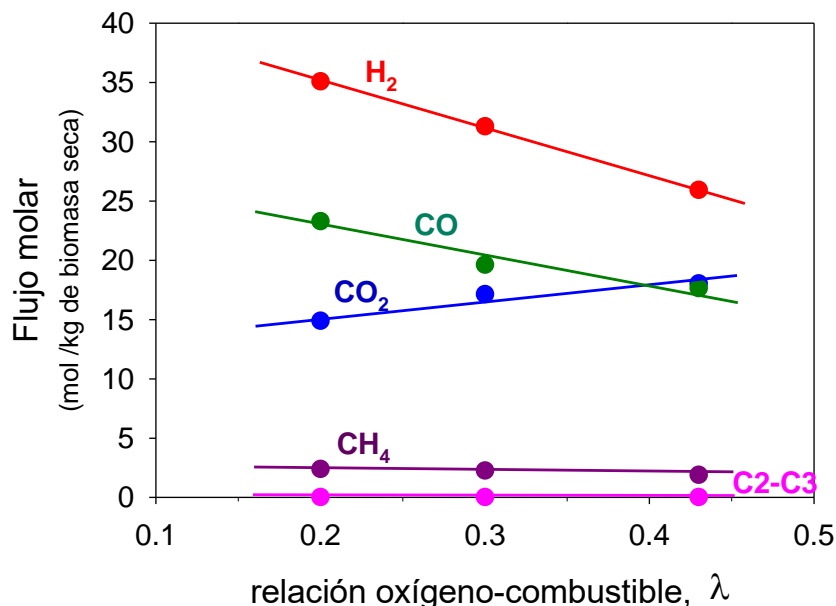


Figura 4.20. Efecto de λ sobre el flujo molar de gases a la salida del RR (base seca). S/B ~ 0.6 , $F_s \sim 12$ kg/h, $T_{RR} \sim 920$ °C.

De la misma manera a lo observado con los transportadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, el aumento de la relación oxígeno-combustible causó el descenso en el flujo molar de H_2 y CO , mientras que el CO_2 aumentó debido al incremento de la cantidad de oxígeno transferido al combustible. Una pequeña cantidad de CH_4 e hidrocarburos ligeros también fue quemada por el aumento del oxígeno transportado.

Es destacable que en condiciones similares de operación, el flujo molar de H_2 y CO generado fue superior al obtenido con los transportadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, mientras que el de CH_4 fue muy inferior, con 2.5 mol/kg a una $\lambda \sim 0.3$ frente a 4.5–5 mol/kg obtenidos con los transportadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esto se debió al efecto catalítico del transportador en las reacciones de reformado y/o oxidación parcial de CH_4 . Obviamente el incremento de λ redujo de manera significativa la eficacia de gasificación fría pasando de 85.9 % a 68.9 % cuando λ aumentó de 0.2 a 0.43, como se puede ver en la Figura 4.21.

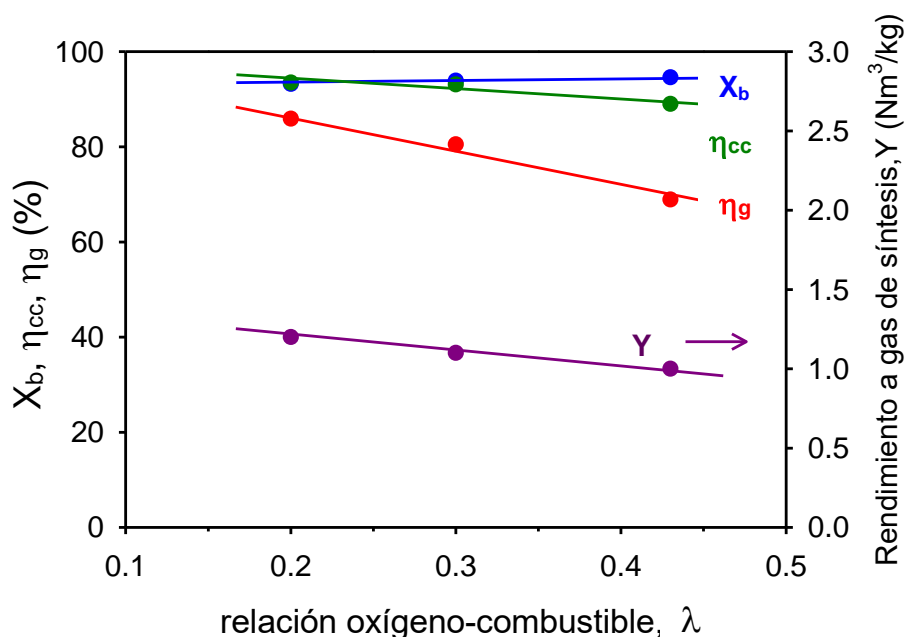


Figura 4.21. Efecto de λ sobre los parámetros de gasificación. $S/B \sim 0.6$, $F_s \sim 12$ kg/h, $T_{RR} \sim 920$.

El rendimiento a gas de síntesis también descendió desde 1.2 Nm³/kg a 1.0 Nm³/kg debido al aumento de la combustión. No obstante, el rendimiento a gas de síntesis obtenido con este transportador fue superior a los obtenidos con los tres transportadores Fe₂O₃/Al₂O₃, alcanzando 1.14 Nm³/kg a una $\lambda \sim 0.3$. El rendimiento a gas de síntesis, Y , supera además los valores encontrados en la bibliografía con diferentes transportadores en condiciones similares, cuyos valores a una $\lambda \sim 0.3$ varían entre 0.4 y 0.9 Nm³/kg. Estas mejoras en el rendimiento a gas de síntesis se atribuyen al efecto catalítico del Cu14Al_ICB sobre la reacción de reformado de CH₄ (R40) e hidrocarburos ligeros, y está de acuerdo con lo comentado anteriormente en el apartado 4.1.3.1.

Para ampliar la información sobre este aspecto, en la Figura 4.22 se muestra la relación entre el rendimiento teórico a gas de síntesis y la cantidad de metano generada en función de la relación oxígeno-combustible, así como resultados de rendimiento a gas de síntesis obtenidos experimentalmente con diferentes transportadores en la misma unidad en continuo.

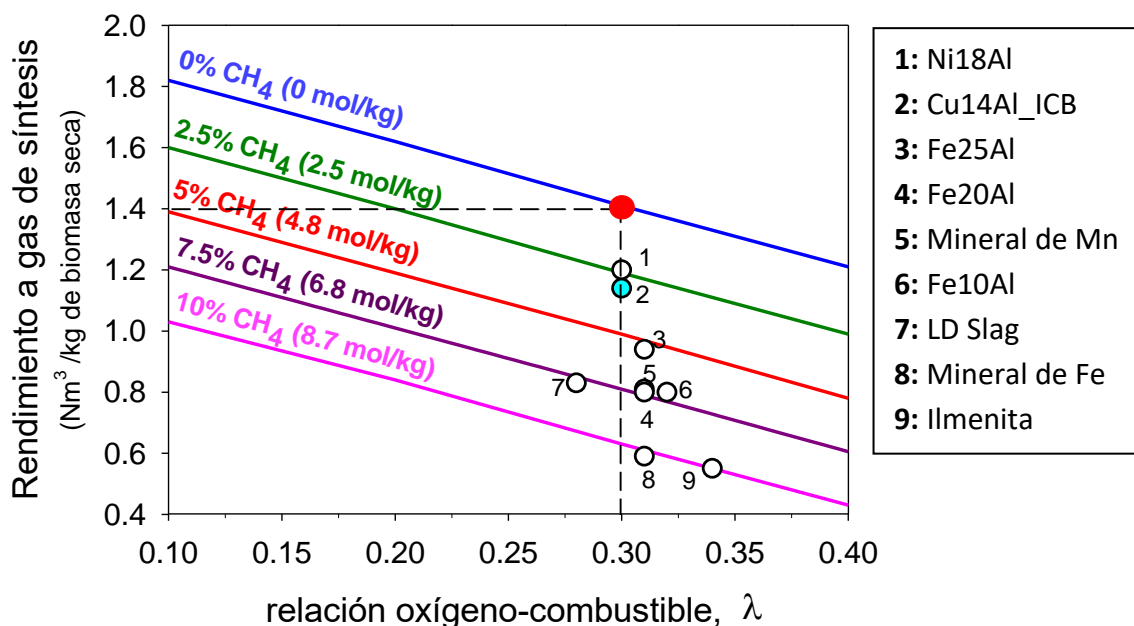


Figura 4.22. Efecto del flujo molar de CH_4 generado y no convertido sobre el rendimiento a gas de síntesis teórico y valores experimentales obtenidos en condiciones similares.

De acuerdo con la composición de la biomasa utilizada, la cantidad máxima de gas de síntesis que es posible obtener a una $\lambda = 0.3$ es 1.4 Nm^3/kg , correspondiente a una operación donde todo el metano es convertido a H_2 y CO . Aunque ninguno de los datos obtenidos de manera experimental ha alcanzado este valor por la presencia de CH_4 en todos los casos, el transportador basado en níquel (Ni18Al) utilizado como material de referencia, es el que ha logrado el mayor valor con 1.21 Nm^3/kg .

Como se puede ver, el transportador Cu14Al_ICB obtuvo un rendimiento muy parecido al del Ni18Al, lo que sugiere una gran capacidad catalítica sobre el reformado de metano, tal y como se esperaba según los resultados obtenidos en la sección 4.1.3.1. Por ello, este material se revela como uno de los más adecuados en el proceso BCLG para generación de gas con altas cantidades de H_2 y CO , y bajas concentraciones de CH_4 e hidrocarburos ligeros, lo cual es preferible cuando el gas de síntesis se desea utilizar para la producción de combustibles sintéticos como el diésel y la gasolina elaborados mediante Fischer-Tropsch.

4.2.1.3. Efecto de la temperatura

En la Figura 4.23 se muestra el efecto de la temperatura del reactor de reducción sobre los flujos molares de gases obtenidos en la planta BCLG.

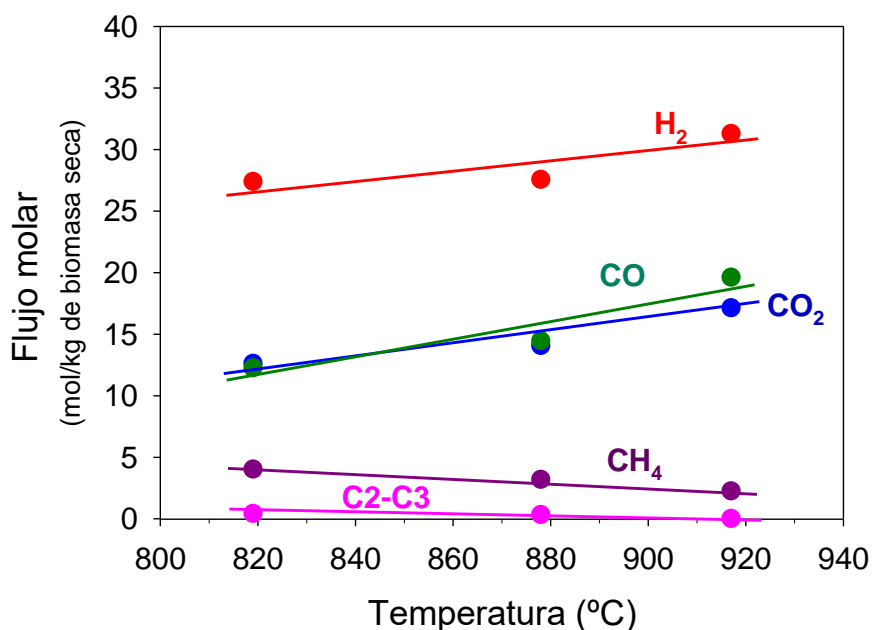


Figura 4.23. Efecto de la temperatura sobre el flujo molar de gases a la salida del RR. S/B ~0.6, F_s ~12 kg/h, λ ~0.3.

La principal consecuencia del aumento de la temperatura de 820 °C a 920 °C fue el aumento en la generación de H₂ y CO, cuyos valores pasaron de 27.4 a 31.0 mol/kg de biomasa y de 12.9 a 19.3 mol/kg de biomasa, respectivamente. Asimismo, la temperatura favoreció el reformado de metano e hidrocarburos ligeros de manera muy destacada. Este hecho es significativo dado que con los transportadores Fe₂O₃/Al₂O₃ el flujo de C₁-C₃ descendió muy ligeramente. No obstante, este comportamiento era el esperado atendiendo al aumento del efecto catalítico del Cu⁰ con la temperatura observado en el estudio realizado previamente. De esta forma, el flujo molar de CH₄ a ~920 °C fue de 2.3 mol/kg, el valor más bajo de todos los estudios publicados en la bibliografía. Por otro lado, a dicha temperatura tampoco se detectaron hidrocarburos ligeros C₂H₆ y C₃H₈.

Asimismo, otro factor que ha repercutido de manera positiva en la producción de H₂ y CO fue la mejora en la captura de CO₂, que como se puede ver en la Figura 4.24, ascendió desde el 73 % al 93.1 % con el aumento de la temperatura de 820 °C a 920 °C debido al aumento en la velocidad de gasificación del char en el RR. Esto evitó que el carbono pasase al RO donde se hubiese formado CO₂ que sería emitido a la atmósfera.

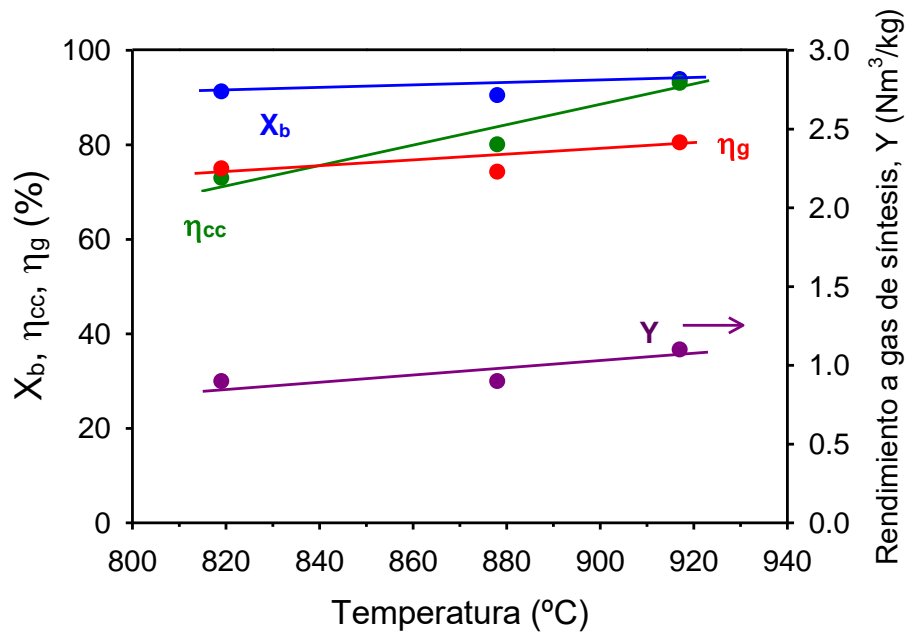


Figura 4.24. Efecto de la temperatura sobre los parámetros de gasificación. $S/B \sim 0.6$, $F_s \sim 12$ kg/h, $\lambda \sim 0.3$.

El resultado del aumento en la velocidad de gasificación del char, reflejado en la mayor captura de CO_2 , sumado a la mayor conversión de metano e hidrocarburos ligeros dieron lugar a un aumento en el rendimiento a gas de síntesis desde 0.89 a 1.14 Nm^3/kg cuando la temperatura aumentó desde 820 °C a ~920 °C. La eficacia de gasificación fría, η_g , también mejoró, aunque de manera moderada (75 % a 80 %) ya que el aumento en la cantidad de gas de síntesis se compensó parcialmente con el descenso en el flujo de metano.

4.2.1.4. Formación de alquitranes

En la Figura 4.25 se muestra la distribución de los compuestos de alquitranes medidos utilizando el transportador Cu14Al_ICB a las tres temperaturas estudiadas (820, 880 y 920 °C) manteniendo la relación vapor-biomasa, S/B ~0.6, F_s ~12 kg/h y λ ~0.3.

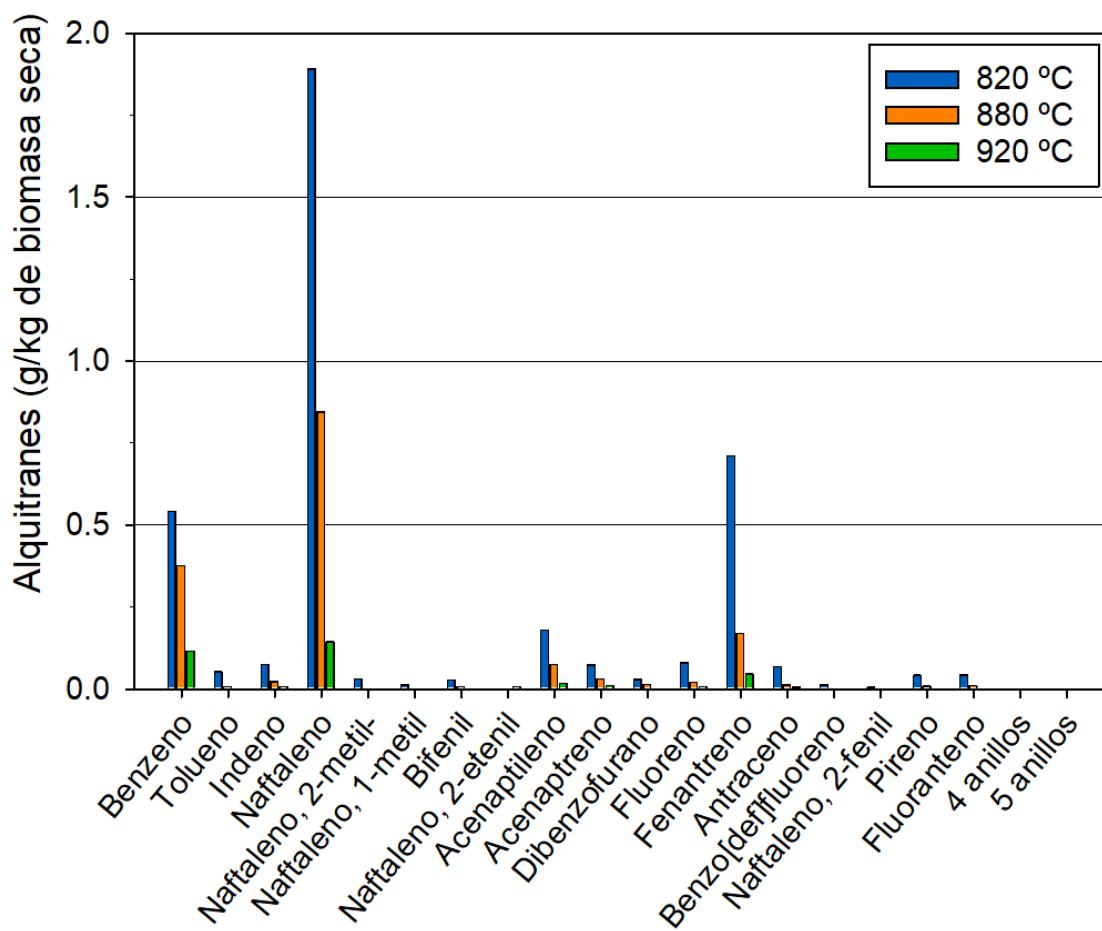


Figura 4.25. Efecto de la temperatura sobre el contenido total de alquitranes (g/kg). S/B ~0.6, F_s ~12 kg/h, λ ~0.3.

El Naftaleno fue de nuevo el compuesto mayoritario entre los alquitranes, seguido en menor medida por el Fenantreno y el Benceno. La concentración de todos los compuestos disminuyó de manera muy destacada con el aumento de la temperatura, descendiendo la cantidad total de alquitranes desde 3.85 g/kg a 820 °C hasta 0.35 g/kg a 920 °C (equivalentes a 3.02 y 0.22 g/Nm³ de gas en base seca y libre de N₂). Estas cifras suponen una reducción drástica con respecto al uso de los transportadores Fe₂O₃/Al₂O₃ estudiados en la sección 4.1.1.4, donde se detectaron valores de 1.3–1.8 g/kg a 930 °C.

Asimismo, realizando una comparación con otros trabajos previos encontrados en la bibliografía, se puede comprobar que el Cu14Al_ICB ofrece la menor generación de alquitranes de entre todos los transportadores probados en BCLG hasta el momento.

En la Tabla 4.5 se muestra un resumen de las cantidades de alquitranes obtenidas utilizando diferentes transportadores en el proceso BCLG en condiciones de operación similares.

Tabla 4.5. Formación de alquitranes (g/kg de biomasa seca) utilizando diferentes transportadores. $S/B \sim 0.6$, $F_s \sim 12$ kg/h, $\lambda \sim 0.3$.

T (°C)	Ilmenita	Mineral de Fe	Mineral de Mn	LD Slag	Fe10Al	Fe20Al	Fe25Al	Cu14Al_ICB
820	2.8	13.2	20.3	4.3	4.2	3.9	4.5	3.8
880	1.8	3.8	15.1	3.3	2.6	3.0	2.5	1.6
930	1.3	5.1	11.5	3.1	1.5	1.8	1.3	0.3

El uso del mineral de Fe “hematita” generó cantidades de alquitranes (entre 3.8 y 13.2 g/kg de biomasa), mientras que el mineral de Mn superó en todos los casos los 11.5 g/kg. El valor más bajo de alquitranes utilizando un transportador de oxígeno mineral se obtuvo con la ilmenita, donde se generaron 1.3 g/kg de biomasa a 940 °C. Además, hay que destacar que tanto estos resultados de conversión de alquitranes como los de conversión de CH₄ corroboran los resultados del efecto catalítico y su variación con la temperatura anticipados por el lecho fluidizado discontinuo. El residuo de acería LD Slag generó valores entre 3.1 y 4.3 g/kg de biomasa. En general también se puede observar que los transportadores sintéticos (Fe10Al, Fe20Al y Fe25Al) ofrecieron contenidos inferiores de alquitranes que los minerales. Sin embargo, hay que destacar los bajos valores obtenidos con el transportador Cu14Al_ICB, especialmente a las temperaturas más altas.

De esta forma, se puede concluir que el transportador Cu14Al_ICB consiguió el objetivo de reducir la cantidad de alquitranes generados en el proceso BCLG, superando en este aspecto a cualquier otro transportador propuesto con anterioridad.

4.2.1.5. Caracterización del transportador Cu14Al_ICB.

Si bien el propósito inicial de la selección del transportador Cu14Al_ICB para el proceso BCLG fue la mejora de la calidad y el aumento de la cantidad del gas de síntesis, el mantenimiento de la integridad mecánica de las partículas del transportador es un parámetro que determinará de manera decisiva su viabilidad de uso en el proceso BCLG.

La primera prueba que indicó un buen comportamiento del transportador fue la no aparición de aglomerados ni partículas sinterizadas, encontrándose todo el

transportador recogido al final de la operación en buen estado. En la Figura 4.26 se observa que debido al menor estado de oxidación, el transportador había cambiado únicamente del color marrón típico de los aluminatos de Cu a un más color rojizo, típico del Cu_2O y del Cu^0 .



Figura 4.26. Imágenes del transportador fresco (a) y después de 38 h de gasificación (b).

Con el fin de evaluar la resistencia mecánica del transportador a la abrasión, durante la operación se recogieron las partículas elutriadas en los ciclones y filtros dispuestos a lo largo de la unidad. Para calcular la velocidad de atrición, se consideraron únicamente las partículas con un diámetro inferior a $40\ \mu\text{m}$ (Lyngfelt y col., 2005b). En la Figura 4.27 se muestra la evolución de la velocidad de atrición a lo largo de 45 h de operación. Dicha velocidad de atrición fue calculada según la ecuación (2).

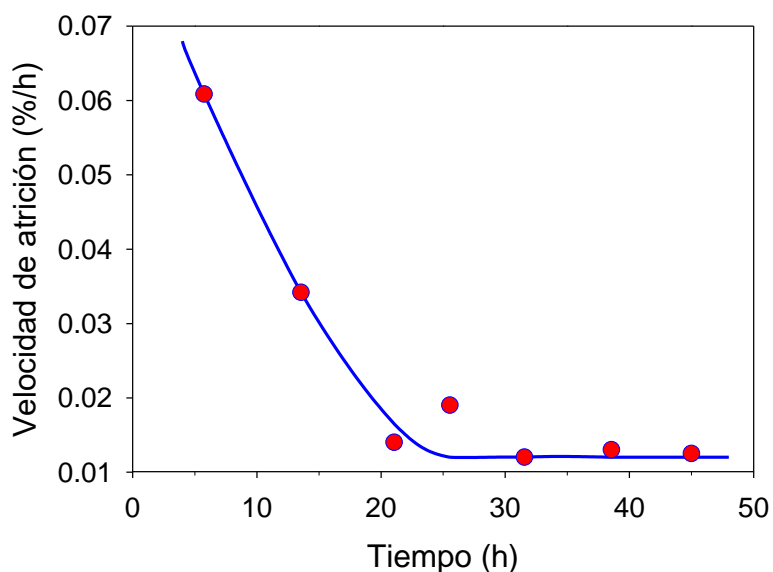


Figura 4.27. Velocidad de atrición del Cu14Al_ICB en función del tiempo.

El transportador generó una cantidad relativamente alta de partículas finas durante las primeras 10 horas de operación (0.06–0.02 %/h). Se observó que esta generación de finos, con tendencia decreciente en las primeras horas de la campaña experimental, estaba relacionada con la generación de pequeñas partículas producidas en el proceso de impregnación y como consecuencia del redondeo de las partículas del soporte utilizado en la preparación cuyas formas son irregulares. Sin embargo, en las 30 h restantes de operación, la generación de partículas se estabilizó en $\sim 0.012\ \%/h$,

pudiéndose inferir un valor de vida media de 8000 h para el Cu14Al_ICB. Esta cifra es muy superior a la obtenida con los transportadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ cuyos valores oscilaron entre 100 y 900 h. Adicionalmente, la vida media inferida en este trabajo es significativamente mayor a la obtenida en todos los trabajos realizados con transportadores en operación en continuo de BCLG. En la Tabla 4.6 se muestra una comparativa de los resultados de vida media disponibles en la bibliografía para combustión y gasificación. En esta se incluyen además los resultados correspondientes a la realización de esta tesis.

Tabla 4.6. Vidas de diferentes transportadores de oxígeno operando en CLC y BCLG

	CLC				BCLG			
	Combustible	T _{RR}	Vida media (h)	Referencia	Biomasa	T _{RR}	Vida media (h)	Referencia
Ilmenita	-	900	1300	Cuadrat y col. 2012b	Pino	820–940	630	Condori y col. 2021a
Hematita	Syngas CH ₄ PSA	830–880	2000	Pans y col. 2015	Pino	820–940	300	Condori y col. 2021b
	Carbón	875–930	1000	Mendiara y col. 2014				
Mineral de Mn	-	-	-	-	Pino	820–930	160	Condori y col. 2021b
LD Slag	Syngas CH ₄	800–950	110-170	Moldenhauer y col. 2020	Pino Hueso oliva Cáscara almendra	820–930	300	Condori y col. 2021c
Fe10Al	-	-	-	-	Pino	820–940	900	Artículo II
Fe20Al	CH ₄ H ₂ S	900	1100	Cabello y col. 2014a	Pino	820–940	350	Artículo I
Fe25Al	-	-	-	-	Pino	820–940	100	Artículo II
Cu14Al Comercial	CH ₄	800–900	5000	Cabello y col. 2016b	-	-	-	-
	CH ₄	900	7200	Lambert y col. 2018				
Cu14Al_ICB	CH ₄	800	2400	Adánez y col. 2006; de Diego y col. 2007; Cabello y col. 2016b	Pino	820–920	8000 ±2000	Artículo VI
	CH ₄	800	1100	Forero y col. 2011				
	CH ₄	900	<400	Forero y col. 2011				
	CH ₄	800–880	5000	Forero y col. 2009				

Aunque los datos disponibles sobre vida media son limitados, se aprecia que la vida media de la mayor parte de transportadores utilizados en condiciones de combustión es notablemente superior a la de gasificación. Los transportadores de oxígeno minerales y residuos probados sufren una disminución de su vida media a menos de la mitad cuando son sometidos a condiciones de gasificación, con respecto a la operación en combustión. De manera similar, la vida media de los transportadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ disminuye notablemente en el proceso de gasificación, aunque esta bajada puede ser minimizada mediante el descenso del contenido en Fe_2O_3 . El único transportador que muestra la tendencia contraria es el Cu14Al_ICB cuya resistencia aumenta en condiciones de gasificación. Debe destacarse que los resultados de este transportador en combustión fueron obtenidos mayoritariamente en trabajos desarrollados a temperaturas de 800 °C, mientras que la experimentación en esta tesis se realizó a temperaturas más elevadas.

Comparando los resultados de los trabajos disponibles operando en condiciones BCLG se observa que el transportador Cu14Al_ICB tiene una vida media muy superior al resto de materiales probados en BCLG. El uso de ilmenita dio lugar a una vida media de 630 h, siendo este el transportador mineral de mayor resistencia, muy por encima del mineral de hierro, hematita (300 h) y el mineral de manganeso (160 h). La resistencia del Cu14Al_ICB fue igualmente superior a la del residuo de la industria del acero LD Slag (300 h) y a los tres transportadores sintéticos de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ desarrollados durante esta tesis (100–900 h). Para entender este comportamiento se realizó una caracterización del transportador de oxígeno Cu14Al_ICB.

En la Figura 4.28 se muestra el perfil XRD de las muestras fresca y usada extraídas del RR y RO a una $\lambda \sim 0.3$ y S/B ~ 0.6 .

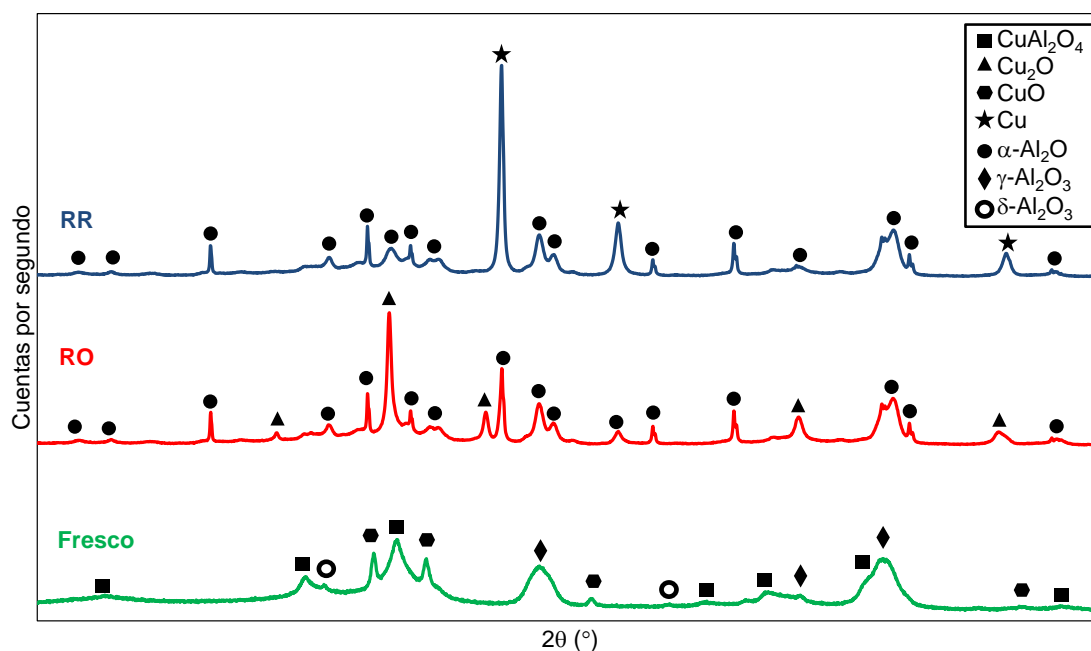


Figura 4.28. Perfiles XRD del transportador fresco y de las muestras extraídas en el Test 4 (920 °C, $\lambda \sim 0.3$, S/B ~ 0.6) (Ver Tabla A4 en Anexos).

El transportador fresco estaba compuesto por CuO, CuAl₂O₄ y Al₂O₃ y fue completamente reducido hasta cobre metálico en el reactor de reducción y posteriormente oxidado a Cu₂O en el reactor de oxidación. Por tanto, en el transportador usado no se detectó CuO, ni ningún tipo de aluminato, actuando únicamente el par redox Cu⁰ – Cu₂O en el proceso una vez el sistema alcanzó el estado estacionario. De este hecho se infiere que la interacción entre el óxido de cobre y la alúmina es mínima, interviniendo esta exclusivamente como soporte. Este mecanismo evita la formación de aluminatos de cobre que causarían cambios volumétricos en las partículas, provocando su debilitamiento, tal como sucede en el proceso CLC.

Únicamente se observó que la porosidad descendió ligeramente desde 38.4 % a 35.3 %, lo que favoreció la preservación de la dureza del transportador, manteniéndose esta casi constante hasta el final de la campaña experimental (2.5 N para las muestras frescas y 2.3 N después de 45 h). Debe remarcarse que el par redox Cu⁰ – Cu₂O tuvo lugar debido a las condiciones propiciadas por el método de control de oxígeno utilizado en este trabajo, donde la restricción de O₂ a la entrada del RO (~ 3 %vol) impidió la formación de compuestos más oxidados como el CuAl₂O₄. La ausencia de CuAl₂O₄ evitó asimismo la formación de CuAlO₂ siguiendo la ruta de desacoplamiento de oxígeno de CuAl₂O₄ (Cabello y col., 2023). Este compuesto se caracteriza por las dificultades para su reoxidación y por tanto promueve la pérdida de capacidad de transporte de oxígeno del transportador (Izquierdo y col., 2021).

En la Figura 4.29 se muestran fotografías obtenidas a partir de microscopía de barrido electrónico, SEM, del estado de la microestructura de las partículas y la distribución de

elementos mediante EDX. En ellas se puede ver que el transportador permaneció prácticamente inalterado después de 45 h de operación.

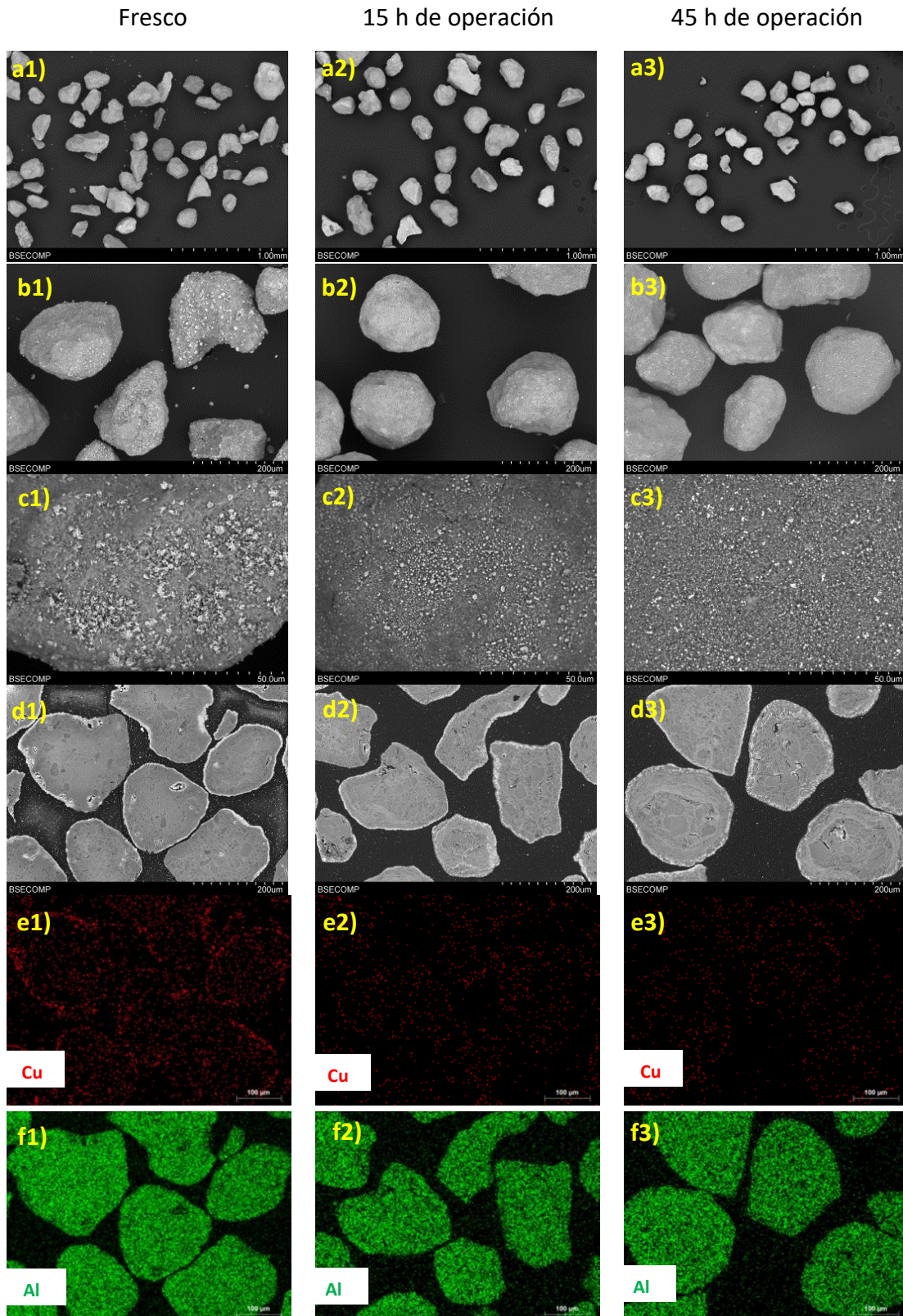


Figura 4.29. Microestructura de las partículas enteras y cortadas y distribución de elementos mediante EDX.

Al igual que en los transportadores basados en $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, las partículas frescas se caracterizan por tener formas irregulares con numerosas aristas (imágenes a1 y b1), que son las causantes de generar finos en las primeras horas de operación debido al redondeo de las mismas. Asimismo, se observan pequeños gránulos pegados en la superficie de las partículas (imagen c1). Después de 15 horas de circulación, el transportador tiene un aspecto más redondeado, y las pequeñas partículas pegadas en la superficie exterior del transportador se han despegado y han sido elutriadas (imágenes a2, b2 y c2), correspondiendo con la atrición observada al inicio de la operación. No se encontraron roturas ni grietas en la capa externa, preservándose la integridad de las partículas a lo largo de 45 h de operación (imágenes a3, b3 y c3). En las muestras cortadas (serie de imágenes d) no aparecieron aglomerados de cobre, típicos de este material a alta temperatura en condiciones de combustión.

Aunque en la muestra fresca se observa una capa brillante en la parte externa de transportador, el análisis mediante EDX demostró una buena dispersión del cobre en el interior de las partículas manteniéndose esta distribución hasta el final de la campaña experimental (imágenes e2 y e3). De esta forma, los resultados observados en este estudio coinciden plenamente con el trabajo realizado por Cabello et al. (2022) donde se estableció que la migración de cobre al exterior de las partículas se puede limitar mediante la operación a conversiones bajas de transportador y en atmósfera reductora.

Finalmente, para evaluar la evolución de la reactividad y de la capacidad de transporte se llevaron a cabo experimentos en termobalanza con muestras extraídas de la planta piloto a lo largo de la operación. Se utilizó como gas de reducción una mezcla de 15 %vol H_2 y 20 %vol H_2O (resto N_2) y aire como gas de oxidación a 950 °C.

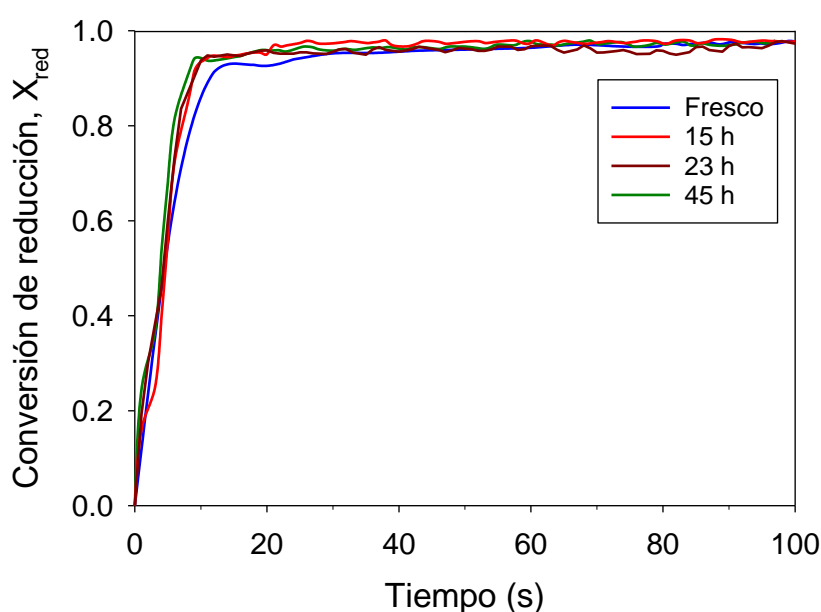


Figura 4.30. Conversión de reducción de las partículas de Cu14Al_ICB frescas y usadas.

Como se muestra en la Figura 4.30, la reducción fue muy rápida en todos los casos, consiguiéndose una conversión de ~90 % en un tiempo de ~10 s. Esta alta reactividad estaría relacionada con la distribución uniforme del cobre en las partículas e indicaría que pese al ligero descenso de la porosidad, esta no tiene un efecto importante sobre las propiedades químicas del transportador. Por otra parte, independientemente de su tiempo de operación, todas las muestras alcanzaron una conversión casi completa al cabo de 100 s, lo que indica que el transportador mantuvo su capacidad de transporte durante toda la campaña. En este sentido, se confirman los resultados obtenidos mediante XRD sobre la ausencia de CuAlO_2 , que causaría la inertización del transportador. Asimismo, el mantenimiento de la capacidad de transporte indica que el transportador no sufrió una pérdida apreciable de cobre durante la operación. Este hecho fue posteriormente ratificado mediante análisis por la técnica ICP-OES, que confirmó la presencia de un 11 % de Cu (equivalente a un 14 % de CuO) en las muestras de transportador recogidas al final de la campaña experimental.

Como conclusión hay que destacar que el transportador de oxígeno Cu14Al_ICB se mostró viable para la producción de gas de síntesis, con elevada generación de H_2 y CO y un bajo contenido en hidrocarburos y alquitranes. Asimismo, este sólido exhibió un excelente comportamiento en la planta experimental que lo capacita para operar un gran número de horas en condiciones BCLG manteniendo sus propiedades físico-químicas.

4.3. Optimización del proceso BCLG

Hasta el momento se ha investigado el uso de diferentes transportadores de oxígeno a pequeña escala con el fin de determinar las condiciones de operación necesarias para el proceso BCLG, así como la resistencia a la atrición de los transportadores bajo condiciones muy reductoras. La experimentación se ha llevado a cabo en un prototipo BCLG suministrando energía en los reactores mediante hornos eléctricos. El aporte externo de calor posibilita el estudio del efecto de diferentes variables de operación incluso cuando el proceso no genera el calor suficiente para llevar a cabo las reacciones de gasificación.

Aunque la experimentación en planta operando en continuo da una información veraz sobre los diferentes parámetros de gasificación y el comportamiento del transportador en esas condiciones, es necesario determinar aquellas que permiten operar en estado autotérmico. Para ello se realizaron los balances de materia y energía del proceso BCLG y se analizó el efecto de los métodos de control de oxígeno descritos en la sección 3.6.2 (Figuras 3.6 y 3.7), así como la relación oxígeno-combustible y otras variables características de la operación (**Artículo VII**).

El estudio se llevó a cabo asumiendo las siguientes consideraciones para un caso base:

- La alimentación de biomasa es equivalente a una potencia de 1 MW_t.
- El sistema BCLG se encuentra en estado estacionario.
- La biomasa se convierte totalmente en el reactor de reducción.
- No se tienen en cuenta las pérdidas de calor.
- La temperatura del reactor de reducción es de 900 °C.
- La temperatura de precalentamiento de gases de entrada es de 450 °C.
- El precalentamiento de gases de entrada se realiza mediante el aprovechamiento del calor sensible de los gases que salen de ambos reactores, RR y RO.
- El gas de salida de los reactores se enfría hasta 100 °C, considerando el calor latente de la condensación del agua como no aprovechable.
- Se utilizó el transportador de oxígeno Fe₂O₃/Fe₃O₄/FeO como pares redox.
- El material utilizado como inerte (Al₂O₃) transfiere calor entre reactores pero no participa en las reacciones.

De acuerdo con las suposiciones anteriores, se resolvió el balance de calor global teniendo en cuenta la entalpía asociada a los gases y sólidos introducidos en el sistema según la ecuación (18):

$$\Delta H_{\text{BCLG}} = \Delta H_{\text{RR}} + \Delta H_{\text{RO}} \quad (18)$$

donde ΔH_{RR} y ΔH_{RO} son la variación de entalpía de cada reactor y ΔH_{BCLG} la variación de entalpía total en el sistema.

Independientemente del método de control utilizado para transferir oxígeno entre reactores, la composición del gas de salida del reactor de reducción está directamente condicionada por la cantidad de oxígeno transportado. En la Figura 4.31 se muestra la composición de salida del RR en equilibrio termodinámico en función de la relación oxígeno-combustible a una temperatura de gasificación de 900 °C y una relación vapor-biomasa de 0.6.

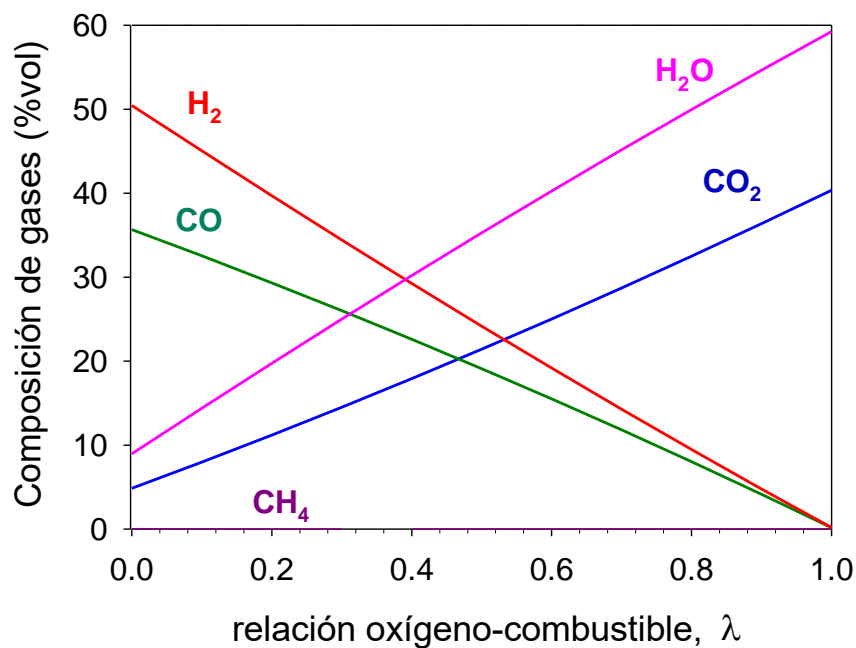


Figura 4.31. Composición de gases en equilibrio termodinámico en función de la relación oxígeno-combustible, λ . $T_{RR}=900$ °C, $S/B=0.6$.

Como se puede ver, cuando no se transporta oxígeno ($\lambda=0$) el H₂ y CO son los compuestos mayoritarios, con un 50 % y 36 %, respectivamente. El aumento de la transferencia de oxígeno provoca la oxidación de estos dos gases, aumentando la concentración de H₂O y CO₂. A una $\lambda \geq 1$ se alcanzaría la combustión completa del combustible dando lugar a una composición del 60 % de H₂O y 40 % de CO₂ en el reactor de reducción. Cabe destacar que, en el equilibrio termodinámico no se formaría CH₄ a ninguna λ .

Como se puede ver, los mejores valores de gas de síntesis se obtienen cuando no se introduce oxígeno en el sistema, pero se necesitaría aporte externo de energía. En este sentido, es necesario determinar aquellas condiciones que permitan maximizar la generación de gas de síntesis en condiciones autotérmicas.

4.3.1. Análisis del método de control de oxígeno

Como se comentó en el apartado 3.6.2, existen principalmente dos métodos para limitar la transferencia de oxígeno al combustible y como se acaba de mostrar (Figura 4.31) la composición del gas de síntesis está condicionada a la cantidad de oxígeno suministrada al combustible. Por tanto, esta cuestión se ve influenciada por el método de control utilizado. En este apartado se muestra el estudio del balance energético de ambos métodos de control de oxígeno según las condiciones establecidas inicialmente.

En la Figura 4.32 se muestra el balance de calor del sistema utilizando diferentes velocidades de circulación de sólido (desde 1.4 kg/s a 15 kg/s) para el método OCM-1. Una $\Delta H_{BCLG} > 0$ indica que el calor generado en el RO es insuficiente para cumplir el balance de calor, mientras que una $\Delta H_{BCLG} < 0$ significa que hay un exceso de calor que es necesario extraer del sistema. Por tanto, $\Delta H_{BCLG} = 0$ indicaría que el sistema se encuentra en condiciones autotérmicas.

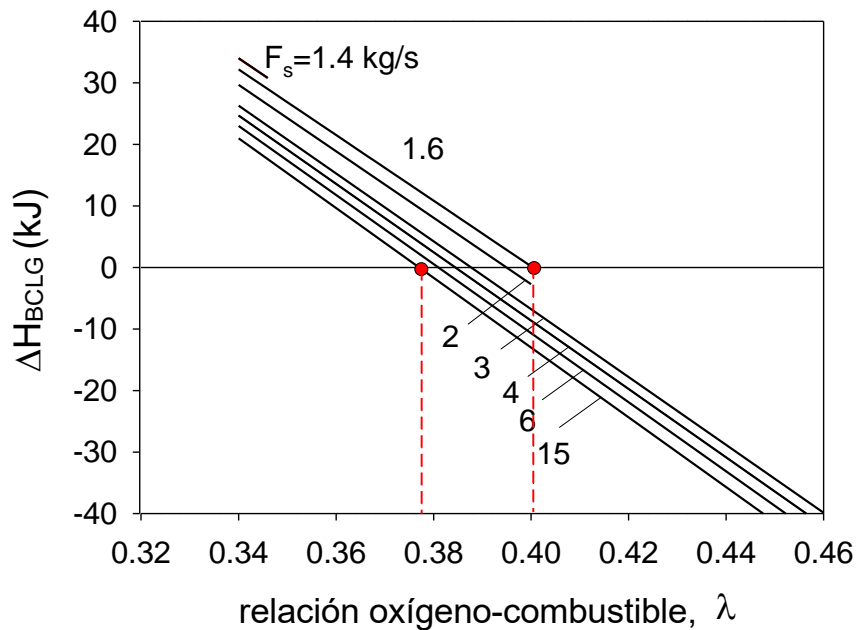


Figura 4.32. Balance de calor en el sistema en función de λ a diferentes circulaciones de sólidos. Caso base con el método de control OCM-1 usando Fe20Al.

Se observa que para una circulación determinada, las necesidades energéticas del sistema descienden cuando la transferencia de oxígeno aumenta, hasta alcanzar $\Delta H_{BCLG} = 0$. A partir de ese punto, se produciría un exceso de calor ($\Delta H_{BCLG} < 0$) que debería ser retirado.

Por otro lado, se puede ver que el valor de λ requerido para alcanzar el estado autotérmico es menor cuando se aumenta el flujo de circulación de sólidos, F_s . De acuerdo con las consideraciones iniciales, para operar en estado autotérmico se necesitaría un valor mínimo de $\lambda = 0.375$ que correspondería a una circulación de 15

kg/s. Por el contrario, podría operarse con menores circulaciones a costa de incrementar la relación oxígeno-combustible, λ , y por tanto reducir la generación de gas de síntesis. De este modo, el sistema BCLG podría operar con una circulación mínima $F_s = 1.6$ kg/s a una $\lambda = 0.4$, que correspondería con la conversión completa de sólido ($\Delta X_s = 1$) para el transportador Fe₂O₃.

En la Figura 4.33 se muestra el efecto de la circulación de sólidos sobre la diferencia de temperatura entre reactores, ΔT , la relación oxígeno-combustible, λ , y la conversión de sólidos, ΔX_s en operación autotérmica utilizando el OCM-1.

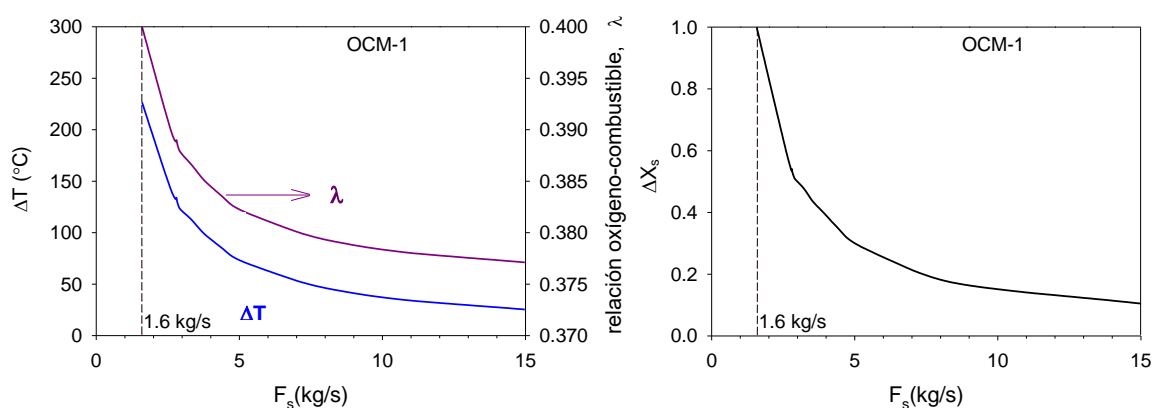


Figura 4.33. Efecto de la circulación de sólido sobre ΔT y λ (a) y ΔX_s (b) en el OCM-1.

El aumento de la circulación de transportador de oxígeno produce un descenso exponencial de los valores de ΔT y ΔX_s . Como consecuencia de la menor diferencia de temperatura entre reactores, las pérdidas de calor en los gases de salida en el RO son menores y por tanto el valor de λ necesario para alcanzar el estado autotérmico es también más bajo. De esta forma, se puede comprobar que la operación con altas circulaciones (menores valores de λ) permite obtener mayores concentraciones de gas de síntesis (ver Figura 4.31).

Sin embargo, una circulación demasiado elevada de sólidos podría dar lugar a un tiempo de residencia muy bajo, disminuyendo la cantidad de char gasificado en el RR y por tanto reduciendo la concentración de gas de síntesis. Además, el carbono no gasificado pasaría al RO donde sería quemado por contacto con el aire y se emitiría CO₂ a la atmósfera.

En el método de control OCM-2 la transferencia de oxígeno está ligada a la circulación del transportador, que se regula mediante el caudal de aire alimentado en el RO. Por tanto, un aumento de la circulación de transportador implicará alimentar un mayor caudal de aire, lo que supone mayores pérdidas de calor en el gas de salida en este reactor y por tanto una menor generación de gas de síntesis.

Debe tenerse en cuenta que el uso de este método da lugar a la oxidación completa del transportador en el RO, generando un exceso de oxígeno a la salida del RO. En la Figura 4.34 se muestra el efecto de la circulación de transportador sobre la variación de temperatura entre reactores, ΔT y sobre el valor de λ necesario para operar en condiciones autotérmicas con este método de control de O_2 .

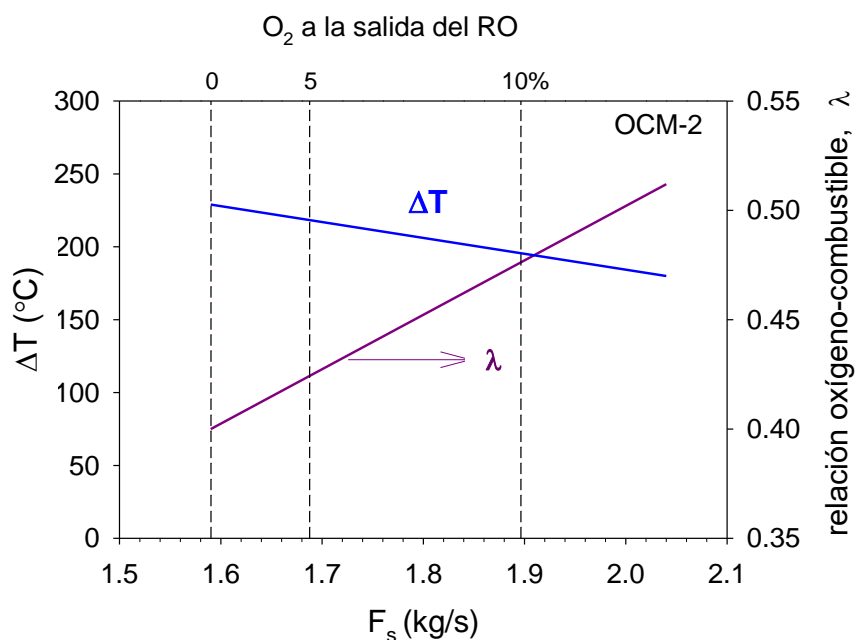


Figura 4.34. Efecto de la circulación de transportador de oxígeno sobre ΔT y λ en condiciones autotérmicas utilizando el OCM-2.

Como se puede observar, un aumento de la circulación de sólidos reduce la diferencia de temperatura entre reactores, al igual que en el método OCM-1, pero en este caso se producen más pérdidas de calor a la salida del RO debido al mayor volumen de aire alimentado. Por ello, el aumento de la circulación requiere trabajar con mayores valores de λ , reduciendo la concentración de gas de síntesis a la salida del RR. El valor mínimo de λ con el que sería posible operar utilizando este método sería $\lambda = 0.4$, correspondiente con una circulación de 1.6 kg/s donde el oxígeno total alimentado en el RO sería consumido (0 % exceso). Este punto, que permite trabajar a la menor λ y por tanto es el más favorable en el método OCM-2, es justamente el más desfavorable en el método OCM-1.

En la Figura 4.35, se muestra la diferencia de temperatura necesaria para operar en condiciones autotérmicas en función de la relación oxígeno-combustible, λ , en ambos métodos de control.

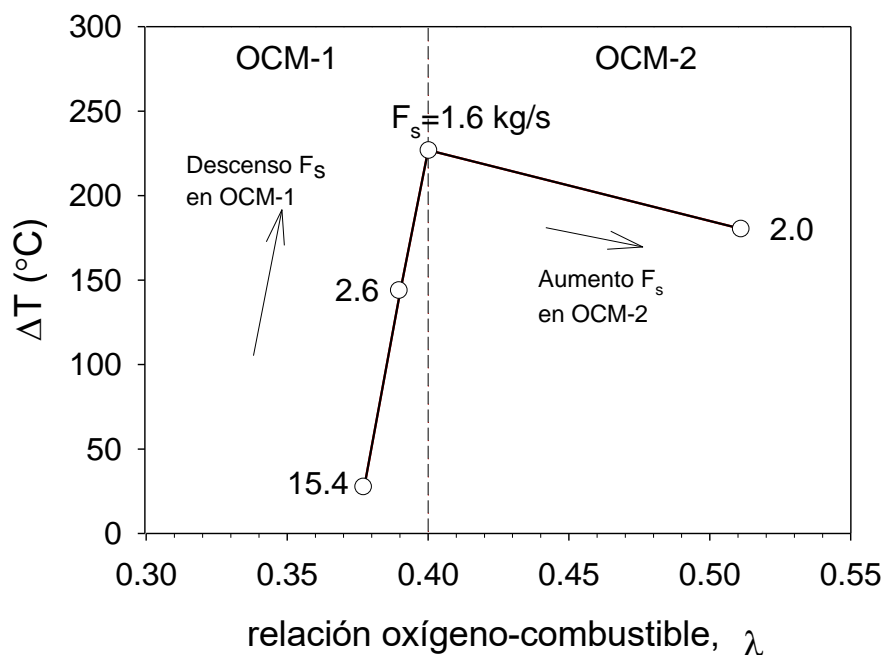


Figura 4.35. Diferencia de temperatura entre reactores operando en condiciones autotérmicas con OCM1 y OCM-2.

Utilizando el método de control OCM-1, el aumento de la circulación de transportador de oxígeno causa un descenso de la diferencia de temperatura entre los reactores y en la relación oxígeno-combustible, aumentando por tanto la concentración de gas de síntesis. Por el contrario, utilizando el OCM-2, una mayor circulación de transportador supone el aumento del valor de λ necesario para alcanzar las condiciones autotérmicas, reduciendo el rendimiento a gas de síntesis.

La comparación entre ambos métodos muestra claramente que el uso del OCM-1 permite obtener mayores cantidades de gas de síntesis. Adicionalmente, con este método es posible operar en un intervalo amplio de diferencia de temperatura sin grandes variaciones de λ . Por el contrario, el método OCM-2 requiere operar con elevadas λ para lograr bajas diferencias de temperatura entre reactores.

Como conclusión se puede deducir que el uso del método de control OCM-1 permite una mayor adaptabilidad a los parámetros de operación, evitando cambios importantes en la composición de gases. De hecho, coincidiendo con el final de esta tesis, Dieringer y col. (2023) demostraron la operación BCLG en condiciones autotérmicas utilizando este método de control en la unidad de 1 MW_t ubicada en la Universidad Tecnológica de Darmstadt (ver Figura 1.27). En dicho trabajo, se recirculó parte del N₂ obtenido a la salida del RO para mantener las propiedades fluidodinámicas del sistema, tal y como se propuso al inicio de esta tesis. Los resultados publicados muestran que este método de control de oxígeno posibilita la operación en condiciones autotérmicas evitando problemas de carácter fluidodinámico, una mejor transición entre diferentes condiciones de operación y la

obtención de un gas de síntesis con elevado poder calorífico. De esta forma, el método propuesto es considerado como el óptimo para operar en grandes instalaciones de BCLG.

4.3.2. Análisis de variables del proceso

Para completar la optimización del proceso BCLG se estudió el efecto de diferentes variables que afectan al balance de energía y por lo tanto al rendimiento y composición del gas de síntesis.

4.3.2.1. Contenido en Fe_2O_3 en el transportador

La capacidad de transporte de oxígeno, R_{OC} , depende de la cantidad de fase activa presente en el sólido; una mayor concentración de fase activa implica mayor capacidad de transporte. En este apartado se realizó una simulación del balance energético considerando el uso de cuatro transportadores con un 10 %, 20 %, 30 % y 40 % de Fe_2O_3 , que corresponderían con valores de R_{OC} entre 1.0 y 4.0. En la Figura 4.36 se muestran los resultados de esta simulación para ambos métodos de control del O_2 .

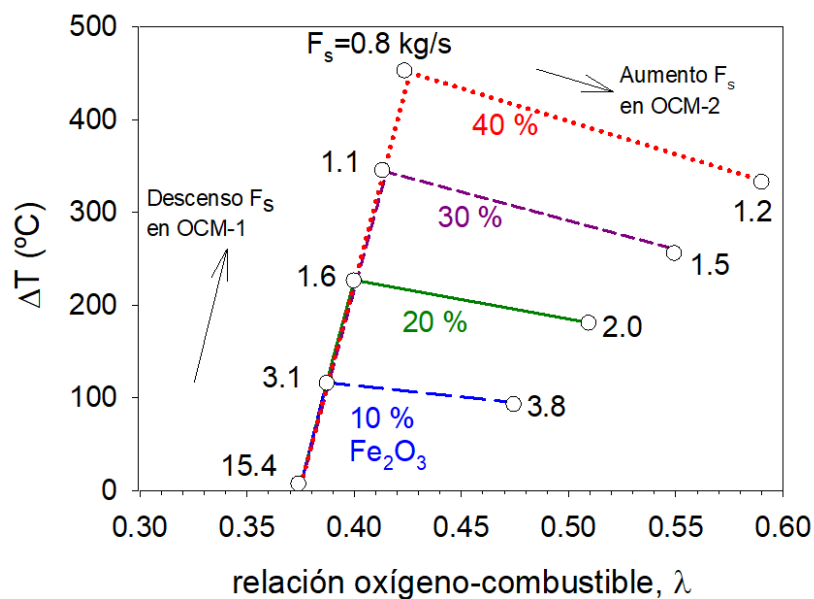


Figura 4.36. Efecto del contenido de Fe_2O_3 en el transportador sobre el proceso BCLG en condiciones autotérmicas.

Se puede apreciar que el método de control OCM-1 permite utilizar los tres transportadores con una misma circulación de sólido y relación oxígeno-combustible (mismo valor de λ) obteniéndose por consiguiente la misma cantidad de gas de síntesis.

Si bien puede operarse a una misma λ y F_s con diferentes transportadores, debe considerarse que se producen diferencias en la variación de conversión del transportador, ΔX_s , que afectarán a la vida media de los transportadores, como se vio en la sección 4.1.2. En este sentido, la disminución del contenido en Fe_2O_3 conlleva un aumento de ΔX_s para una misma λ y F_s , mejorando la vida media de las partículas. Esto lleva a concluir que lo ideal es trabajar con altos valores de circulación de sólidos y altos valores de ΔX_s , lo cual se consigue con bajos contenidos de fase activa en el transportador de oxígeno, como es el caso del transportador Fe10Al.

Por el contrario, utilizando el método de control OCM-2, si aumenta la cantidad de fase activa en el transportador, para mantener constante la transferencia de oxígeno, λ , habría que reducir la circulación de sólido, que a su vez aumentaría la diferencia de temperatura entre reactores, disminuyendo la generación de gas de síntesis.

Para evitar trabajar con elevadas ΔT utilizando el OCM-2 debería reducirse el contenido en Fe_2O_3 , pero esto no sería posible con algunos transportadores. Un ejemplo de ello sería el uso de ilmenita, cuya capacidad es similar a la del material simulado con un 40 % ($R_{OC} \sim 4.0$). En estos casos, la operación a bajas ΔT requeriría la dilución del transportador con un sólido inerte. Por el contrario, sería factible operar con este tipo de transportadores en un intervalo amplio de ΔT utilizando el OCM-1.

La comparación entre métodos de control arroja por tanto una clara ventaja para el método OCM-1 desde el punto de vista energético, pudiendo obtenerse una mayor cantidad de gas de síntesis en un amplio intervalo de condiciones operacionales. Asimismo, utilizando el OCM-1 se dan condiciones favorables para maximizar la vida de los transportadores sintéticos de Fe sobre alúmina, ya que permite trabajar con bajos contenidos de Fe_2O_3 , incluso menores al utilizado en el Fe10Al. Finalmente, cabe indicar que el método OCM-1 posibilita la obtención de una corriente pura de N_2 a la salida del RO, ya que todo el oxígeno alimentado al RO es utilizado para regenerar el transportador.

4.3.2.2. Temperatura de precalentamiento de los gases de entrada a los reactores

Otra cuestión que afecta al proceso BCLG desde punto de vista energético es el aprovechamiento de calor sensible presente en los gases de salida de los reactores.

En las simulaciones previas se ha supuesto que los gases se alimentaban a los reactores a una temperatura de 450 °C, calentados por el calor sensible de los gases de salida. Sin embargo, en dichas simulaciones se ha observado que trabajando en condiciones de operación autotérmicas se genera un excedente de energía que abandona el sistema a través de los gases de salida. Este exceso de energía,

denominado surplus, podría utilizarse para la producción de vapor o energía dentro del proceso, o bien para aumentar la temperatura de precalentamiento de los gases de entrada a los reactores por encima de 450 °C. En la Figura 4.37 se muestra el efecto del aumento en la temperatura de precalentamiento de los gases de entrada a los reactores sobre el rendimiento a gas de síntesis, Y , el surplus de energía, y la relación oxígeno-combustible para operar en condiciones autotérmicas.

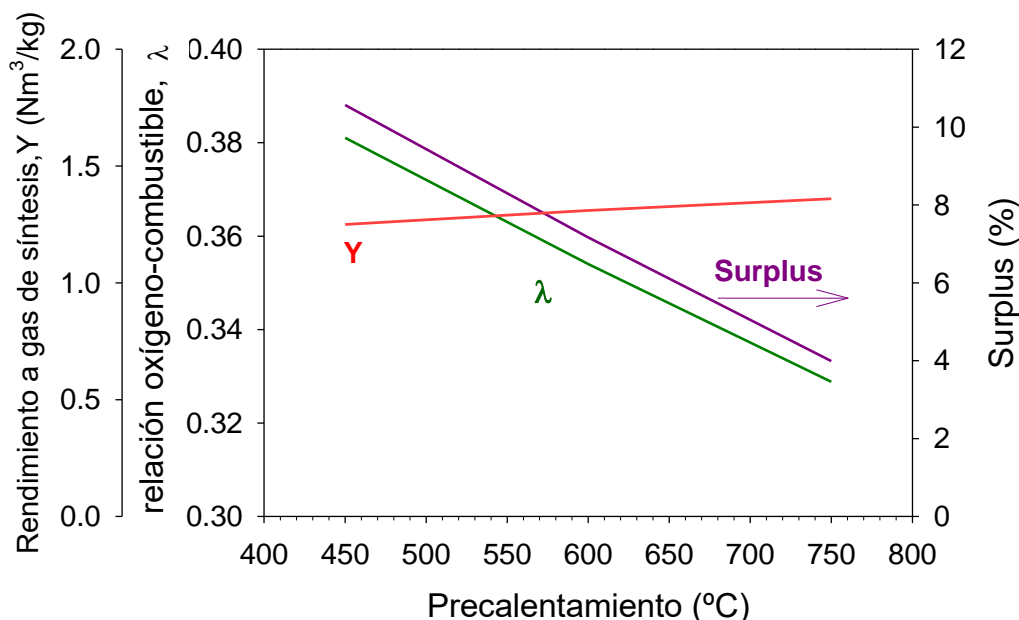


Figura 4.37. Efecto de la temperatura de precalentamiento de gases de entrada a los reactores sobre el rendimiento a gas de síntesis en condiciones autotérmicas. OCM-1, $F_s = 6$ kg/s.

Se observa que el aumento de la temperatura de precalentamiento del gas alimentado a los reactores reduce de manera significativa la energía necesaria para la operación en condiciones autotérmicas. El aumento de la temperatura de los gases de entrada desde 450 °C a 750 °C provoca un descenso de λ desde 0.38 hasta 0.33, aumentando el rendimiento a gas de síntesis desde 1.32 a 1.43 Nm³ por kg de biomasa seca y reduciendo el surplus de 10.6 % a 4.0 %. Por tanto, para el proceso BCLG es beneficioso precalentar los gases lo máximo posible.

4.3.2.3. Presencia de CH₄ en el gas de síntesis

En el caso base se ha asumido que los productos obtenidos a la salida del reactor de reducción se encuentran en equilibrio termodinámico. Bajo esas condiciones, la concentración de metano presente a la salida del reactor de reducción es prácticamente nula. No obstante, como se vio en la sección 4.1.1, los experimentos realizados en la planta piloto con operación en continuo mostraron concentraciones de CH₄ entre 5 y 10 %vol que se generaban durante la desvolatilización de la biomasa.

Por ello, se realizó una simulación adicional considerando la presencia de diferentes concentraciones de CH_4 (0, 5, 7.5, 10 %vol) a la salida del reactor de reducción y el resto de gases en condiciones de equilibrio. En la Figura 4.38 se muestran los valores de ΔT y λ necesarias para alcanzar el estado autotérmico asumiendo diferentes concentraciones de CH_4 en el gas de síntesis para los dos métodos de control de oxígeno considerados.

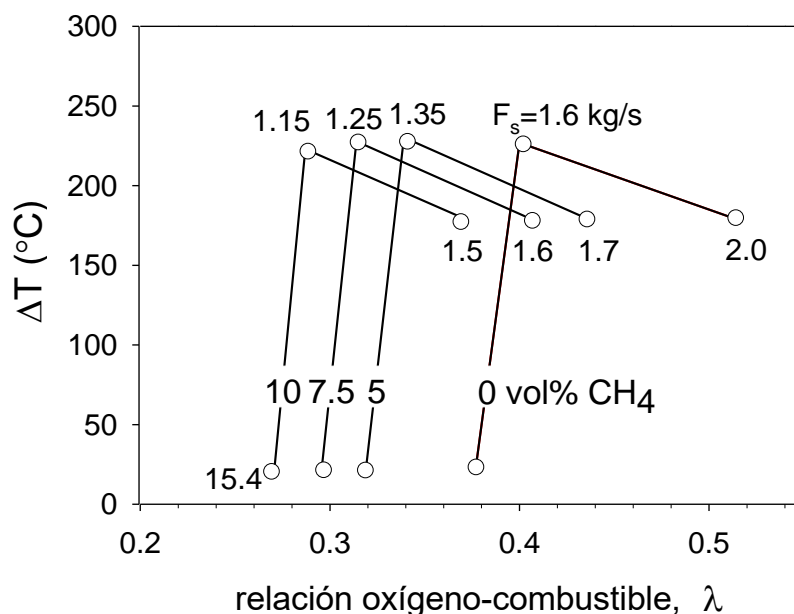


Figura 4.38. Efecto del contenido en CH_4 en el gas de salida del reactor de reducción sobre la operación autotérmica.

Se observa que la presencia de CH_4 favorece la operación a menores relaciones oxígeno-combustible. Utilizando el método de control OCM-1 se podría operar con valores de λ entre 0.27 y 0.287 con una concentración del 10 %vol de CH_4 , mientras que la conversión completa de CH_4 (0 %vol) requiere operar con λ desde 0.375 a 0.34.

Utilizando el método OCM-2 tiene lugar una tendencia similar a los observado con el OCM-1 en los valores de λ requeridos para la operación en condiciones autotérmicas, necesiándose menores relaciones oxígeno-combustible cuando la concentración de CH_4 aumenta. Sin embargo, la concentración de CH_4 apenas afecta al a diferencia de temperatura entre reactores tanto en el OCM-1 como en el OCM-2.

La necesidad de valores menores de λ para alcanzar el estado autotérmico se debe al menor requerimiento energético al aumentar la concentración de CH_4 , ya que este se convierte en CO y H_2 mediante la reacción de reformado, que es muy endotérmica.

4.2.2.4. Temperatura de gasificación y relación vapor-biomasa

Además de la relación oxígeno-combustible, la temperatura de gasificación y la relación vapor-biomasa influyen de manera notable en la composición del gas

obtenida. Un aumento de la temperatura del reactor de reducción favorece la conversión de char en este reactor, mientras que el principal efecto de la relación vapor-biomasa es la variación de la relación H_2/CO obtenido en el gas de síntesis. Por ello, su efecto debe ser integrado en los balances de energía.

En Figura 4.39 se muestra el efecto de la temperatura del reactor de reducción y de la relación vapor-biomasa para los valores de λ necesarios para la operación en estado autotérmico con diferentes caudales de circulación de transportador. Dado que en apartados anteriores el OCM-1 fue considerado el mejor método, únicamente se simularon estos parámetros en el método de control OCM-1.

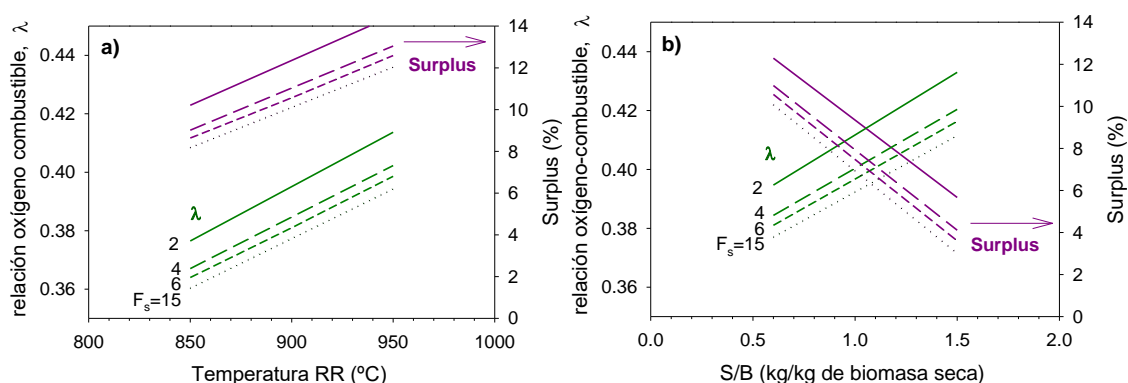


Figura 4.39. Efecto de la temperatura del RR (a) y relación vapor-biomasa (b) sobre el proceso en condiciones autotérmicas. OCM-1.

En la Figura 4.39a se puede ver que el aumento de la temperatura del reactor de reducción de 850 °C a 950 °C implica un aumento del excedente de energía y requiere un aumento del valor de λ para todas las circulaciones simuladas, debido al incremento de pérdidas de calor a través de los gases de salida. Como consecuencia, el aumento de la temperatura del reactor de reducción provoca un descenso en el rendimiento a gas de síntesis obtenido. De manera similar, en la Figura 4.39b se puede ver que el aumento de la relación vapor-biomasa de 0.6 a 1.5 necesita un aumento de λ . Sin embargo, en este caso el surplus de energía desciende, ya que se es necesaria una mayor cantidad de energía para evaporar el agua alimentada al reactor de reducción.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este apartado se puede concluir que la operación a bajas temperaturas y relaciones vapor-biomasa permite obtener un mayor rendimiento a gas de síntesis. Sin embargo, como se apuntó inicialmente, la reducción de estas variables podría dar lugar a menores conversiones de char y cambios en la relación H_2/CO .

Por tanto, el valor mínimo de estos parámetros deberá ser determinado por las condiciones de operación necesarias para maximizar la conversión de char en el RR y obtener la relación H_2/CO deseada.

4.3.2.5. Tipo de transportador de oxígeno

Toda la simulación de esta sección se ha realizado utilizando en el caso base el transportador Fe20Al. Sin embargo, como se vio en la sección 4.2, con el transportador de oxígeno basado en Cu, Cu14Al_ICB, se obtenían mejores resultados que con el basado en Fe.

En la Figura 4.40 se muestra una comparación de ambos transportadores. Se puede observar que los resultados obtenidos con ambos transportadores son muy similares, por lo que las conclusiones extraídas para el Fe20Al son extrapolables a otros transportadores como el Cu14Al_ICB. En este caso, la principal diferencia entre el uso de un tipo u otro de transportador es que los transportadores de oxígeno basados en Fe requieren bajos contenidos en Fe para aumentar ΔX_s y con ello la vida media. Por el contrario, los transportadores basados en Cu requieren bajos valores de ΔX_s para aumentar su vida media, lo que conlleva el uso de mayores contenidos en Cu, pero siempre evitando la aglomeración.

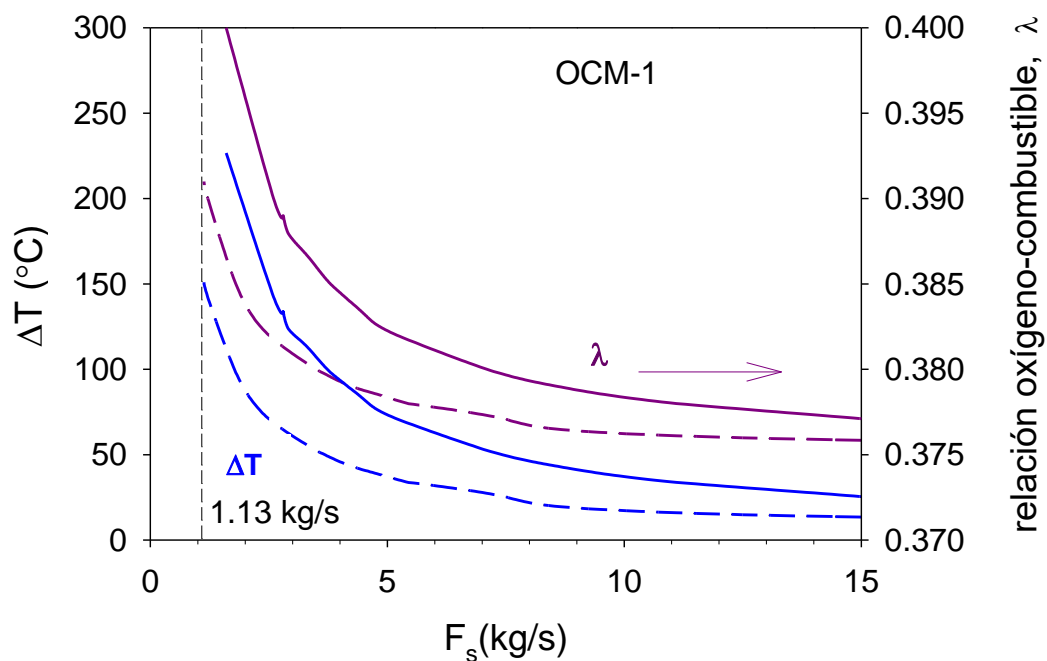


Figura 4.40. Efecto de la circulación sobre (a) ΔT y (b) λ utilizando Fe20Al (línea continua) y Cu14Al_ICB (línea discontinua).

4.3.3. Recirculación de nitrógeno en OCM-1

Como ha visto en la sección anterior, el método de control OCM-1 es el más adecuado para el proceso BCLG, ya que permite un mejor control del proceso y además obtener mayores cantidades de gas de síntesis. El principal problema de este método es que parte del N_2 de salida del RO debe ser recirculado para alcanzar la velocidad de gas necesaria para circular la cantidad de sólido deseado. En este apartado, se ha estimado el flujo de N_2 que debe ser recirculado para controlar la velocidad de gas y por tanto el flujo de sólidos en circulación. La sección del RO, S_{RO} , el flujo total de gas alimentado al RO, $Q_{g,RO}$ y el flujo de N_2 recirculado, R_{N_2} , se calcularon conforme a las siguientes ecuaciones

$$S_{RO} = \frac{F_s}{G_s} \quad (19)$$

$$Q_{g,RO} = S_{RO} \cdot u_{RO} \quad (20)$$

$$R_{N_2} = \frac{Q_{N_2}}{Q_{g,RO}} \cdot 100 = \frac{Q_{N_2}}{Q_{N_2} + Q_{air}} \cdot 100 \quad (21)$$

donde R_{N_2} es el ratio de recirculación de N_2 , G_s es el caudal específico de sólidos, Q_{N_2} el caudal de N_2 recirculado al RO, u_{RO} la velocidad en el RO y Q_{air} el caudal de aire alimentado al RO .

En la Figura 4.41 se muestra el ratio de recirculación de N_2 para diferentes valores típicos de caudales específicos de circulación de sólido para un lecho fluidizado (G_s entre 20 y 80 kg/m^2s), asumiendo una velocidad superficial del gas, u_{RO} , de 5 m/s.

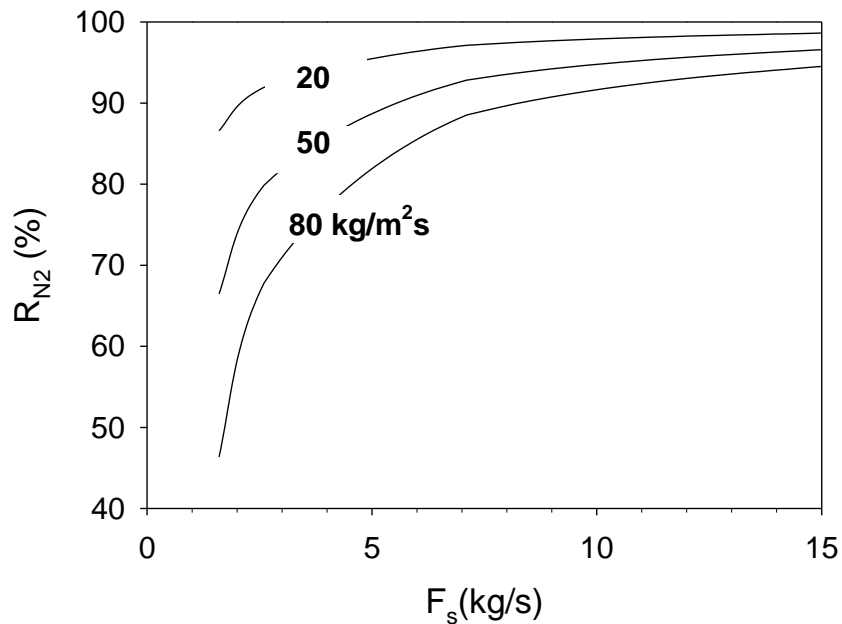


Figura 4.41. Ratio de recirculación de N_2 (%) para diferentes caudales específicos de sólido.

Como se puede ver, el ratio de recirculación de N_2 aumenta exponencialmente cuando aumenta el caudal de circulación del sólido, F_s . Lygnfelt y col. (2001), estimaron valores de G_s de 50 kg/m^2s para operación de CLC en condiciones atmosféricas. Para ello, se debería recircular entre el 75 % y el 96.6 % del N_2 para caudales de circulación de sólidos entre 2 y 15 kg/s .

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Durante esta tesis se ha estudiado el proceso de gasificación de biomasa mediante la tecnología “Biomass Chemical Looping Gasification” (BCLG) para la producción de gas de síntesis (CO y H_2) con captura de CO_2 utilizando transportadores sólidos de oxígeno sintéticos. Se ha investigado el proceso completo, abarcando tanto la selección, preparación, caracterización y prueba de transportadores en planta piloto, como el análisis de la mejora de la cantidad y calidad del gas de síntesis. Finalmente se ha realizado una optimización del proceso BCLG, determinando las condiciones que permiten la operación del sistema de manera autotérmica.

Las principales conclusiones alcanzadas durante la realización de esta tesis son:

Transportadores basados en Fe

En los experimentos realizados en planta piloto, los tres transportadores basados en Fe (Fe10Al, Fe20Al y Fe25Al) presentaron tendencias similares cuando λ aumentó de 0.2 a 0.5, aumentando la generación de CO_2 y descendiendo la formación de H_2 y CO . El flujo molar de CH_4 no se vio apenas afectado por este parámetro. En todos los casos se obtuvieron eficacias de captura de CO_2 $>95\%$, mientras que el rendimiento a gas de síntesis descendió de 1 a 0.7 Nm^3 por kg de biomasa seca. El aumento de la temperatura de gasificación de 820°C a 940°C tuvo poco efecto en los flujos molares de gases, mostrando concentraciones parecidas para los tres transportadores. El análisis de alquitrans generados mostró que el Naftaleno era el compuesto mayoritario con un 60–90 % del total. La temperatura tuvo un efecto notable sobre estos, descendiendo su concentración de 4.0–4.5 a 1.3–1.8 g de alquitrans por kg de biomasa seca cuando la temperatura aumentó de 820 a 940°C , aunque no se observaron diferencias significativas entre transportadores.

Se observó que la vida media estaba relacionada con el contenido en Fe_2O_3 en el transportador, aumentando esta de 100 a 900 h cuando el contenido en Fe_2O_3 descendió del 25 % al 10 %. Aun así, esta vida media es menor que la estimada en condiciones de CLC.

En el estudio realizado en TGA se observó que en atmósferas típicas de gasificación donde el transportador se reduce completamente en el reactor de reducción y se oxida parcialmente en el reactor de oxidación ($\Delta X_s = 0\text{--}25\%$), el hierro migraba desde el interior de las partículas hacia la superficie exterior creando una capa externa con aspecto esponjoso y estructura débil. Este mecanismo de migración se ve favorecido por el aumento de la temperatura y el contenido en Fe_2O_3 . Por tanto, para preservar la resistencia mecánica de los transportadores es preferible utilizar transportadores con un bajo contenido en Fe_2O_3 y conversiones elevadas ($\Delta X_s = 0\text{--}100\%$). De este modo se

concluye que el transportador con un 10 % de Fe_2O_3 es el más adecuado, ya que permitirá operar con intervalos elevados de conversión, preservando así su estructura.

Actividad catalítica de los transportadores de oxígeno

Los transportadores minerales y el residuo no mostraron actividad catalítica en la conversión de CH_4 . Por el contrario, la actividad catalítica de los transportadores sintéticos de Fe aumentó con la temperatura, alcanzando conversiones de CH_4 del 40–60 % a 940 °C. El transportador con mayor actividad catalítica sobre la conversión de CH_4 fue el transportador basado en Cu, que alcanzó conversiones del 85 % a la temperatura más alta debido a la presencia de Cu^0 .

Utilizando etileno y benceno como compuestos modelo de alquitranes se concluyó que los transportadores minerales y el residuo LD Slag tenían muy baja actividad catalítica en la conversión de etileno y aunque aumentó con la temperatura, fue inferior a la obtenida utilizando los transportadores sintéticos (>80 %). El transportador de oxígeno basado en Cu alcanzó una conversión de etileno superior al 95 % a las tres temperaturas (850, 900 y 950 °C). Asimismo, los transportadores sintéticos mostraron mayores conversiones de benceno que los minerales y el residuo, aumentando la conversión con la temperatura. El transportador basado en Cu, alcanzó una conversión completa de benceno a temperaturas mayores de 900 °C, indicando una elevada actividad catalítica debido a la presencia de Cu^0 .

Se observó que el CH_4 es un intermedio en las reacciones de reformado/craqueo de compuestos más pesados como el etileno y el benceno. Los estudios de actividad catalítica de los transportadores concluyeron que el transportador de Cu es el más prometedor para obtener una mayor cantidad de gas de síntesis y con una mejor calidad.

Transportador basado en Cu

El aumento de λ aumentó la generación de CO_2 y redujo el flujo de CO y H_2 sin afectar a los flujos molares de CH_4 (~2.3 mol/kg de biomasa). El aumento de la temperatura de gasificación favoreció de manera notable la conversión de CH_4 , aumentando la formación de H_2 y CO a la salida del reactor de reducción. De esta manera, el rendimiento gas de síntesis alcanzó 1.14 Nm^3/kg a 920 °C para una relación oxígeno combustible 0.3, una cifra superior a cualquier otro transportador estudiado previamente en condiciones similares.

La presencia de alquitranes se redujo de manera muy significativa con la temperatura, pasando de 3.85 g/kg a 820 °C hasta 0.35 g/kg a 920 °C, siendo el Naftaleno el

compuesto mayoritario. La cantidad de alquitranes obtenida en dichas condiciones (equivalente a 0.22 g/Nm³ de gas) es la menor encontrada entre los datos disponibles en la bibliografía.

El transportador de oxígeno no mostró tendencia a la aglomeración ni partículas sinterizadas durante la operación. Su velocidad de atrición fue muy baja, pudiendo inferirse una vida media de 8000 h, un valor muy superior a la de cualquier otro transportador de oxígeno probado previamente en gasificación y significativamente más alto al obtenido con el mismo transportador de oxígeno en condiciones de combustión. Los resultados obtenidos con el transportador de oxígeno basado en Cu indican que este sólido reúne las propiedades óptimas para el proceso BCLG, generando una gran cantidad de gas de síntesis, con baja presencia de hidrocarburos ligeros y alquitranes y manteniendo su integridad físico-química durante un elevado número de horas.

Optimización del proceso

El método de control de transferencia de oxígeno entre reactores basado en el control de oxígeno alimentado al RO (OCM-1) es óptimo para operar en instalaciones BCLG. Permite un mejor control del proceso, una fácil transición entre condiciones de operación y un mayor rendimiento a gas de síntesis. El método de control de oxígeno propuesto fue posteriormente demostrado en una unidad de 1 MW_t en la Universidad Técnica de Darmstadt.

El aumento de la temperatura de precalentamiento de los gases de entrada a los reactores reduce el valor de λ necesario para operar en condiciones autotérmicas y por tanto aumenta la generación de gas de síntesis. Por el contrario, el aumento de la temperatura de gasificación y el aumento de la relación vapor-biomasa requieren un aumento de λ para cubrir las necesidades energéticas disminuyendo la generación de gas de síntesis. La presencia de CH₄ en el gas de salida del RR reduce los requerimientos energéticos del sistema, pudiendo operar con λ más bajas. El tipo de transportador de oxígeno no influye apenas en el balance energético del proceso.

Se determinó que trabajando con astillas de pino como combustible son necesarias relaciones oxígeno-combustible entre 0.33 y 0.38 para operar en condiciones autotérmicas pudiéndose alcanzar una eficacia de gasificación fría de hasta el 86.2 %.

Conclusión final

Del análisis de los resultados obtenidos en esta tesis doctoral se puede concluir que el transportador compuesto por un 14 % de CuO sobre Al₂O₃ es el candidato óptimo para el proceso BCLG. Los experimentos en planta piloto revelan que este transportador permite obtener grandes cantidades de gas de síntesis y con una baja presencia de alquitranes. Asimismo, el mecanismo de reducción de este transportador de oxígeno le confiere una gran estabilidad mecánica y química durante un elevado número de horas. No obstante, no debe descartarse el uso del transportador de oxígeno compuesto por un 10 % de Fe₂O₃ sobre alúmina, Fe10Al, ya que los experimentos realizados con este sólido han mostrado resultados prometedores en cuanto a la cantidad y calidad del gas, así como una elevada vida media en comparación con transportadores de origen mineral y residuos. Además, este transportador es más barato e inocuo para el medio ambiente.

CONCLUSIONS

In this thesis it was studied the Biomass Chemical Looping Gasification process (BCLG) for syngas (H₂ and CO) production with CO₂ capture using synthetic oxygen carriers. It was investigated the whole process; from the selection, preparation and characterization to the testing of oxygen carriers in a pilot plant. Also, a study to improve the quantity and quality of syngas was carried out. Finally, the process was optimized, determining the conditions that permit the operation of the system under autothermal state.

The main conclusions of this work are the following:

Fe-based oxygen carriers

In the experiments carried out in the pilot plant using Fe-based oxygen carriers (Fe10Al, Fe20Al and Fe25Al) similar trends were found when λ was varied from 0.2 to 0.5, increasing CO₂ generation and decreasing H₂ and CO formation. The molar flow of CH₄ was hardly affected by this parameter. Carbon captures >95 % were obtained in all cases, whereas the syngas yield decreased from 1 to 0.7 Nm³ per kg of dry biomass. The increase of gasification temperature from 820 °C to 940 had a low effect over molar flows, showing similar concentrations for the three oxygen carriers studied. The tar analysis showed that Naphthalene was the main compound (60 to 90 % of the total amount of tars). The increase of temperature had an important effect over tar, decreasing its concentration from 4.0–4.5 to 1.3–1.8 g per kg of dry biomass when temperature increased from 820 to 940 °C, although similar values were observed for the three oxygen carriers.

It was seen that the lifetime of Fe-based oxygen carriers was related to Fe₂O₃ content, increasing from 100 to 900 h when Fe₂O₃ content decreased from 25 % to 10 %. In spite of this, the lifetime found was lower than the estimated for the same oxygen carriers under CLC conditions.

The study carried out in TGA showed that under typical gasification atmospheres were the oxygen carrier is completely reduced in the reduction reactor and partially oxidized in the oxidation reactor ($\Delta X_s = 0-25$ %), Fe migrates from inside to outside of the particles, creating a rough and weak external layer. The Fe migration mechanism was promoted by the increase of temperature and Fe₂O₃ content. Therefore, in order to preserve the mechanical resistance of oxygen carriers it is preferred to use low Fe₂O₃ content solids and operate at high conversions ($\Delta X_s = 0-100$ %). In this way, it could be concluded that the solid oxygen carrier composed by a 10 % of Fe₂O₃ over alumina is the most adequate, since it permits to operate under high conversion ranges, maintaining its structure.

Catalytic activity of oxygen carriers

The ores and the waste did not show catalytic activity over CH₄ conversion. In contrast, the catalytic activity of synthetic Fe-based solids increased when temperature increased, reaching CH₄ conversions about 40–60 % at 940 °C. The highest catalytic activity was performed by the Cu-based oxygen carrier, reaching a CH₄ conversion of 85 % at the highest temperature due to the presence of Cu⁰.

Using ethylene and benzene as model compounds of tars, it was concluded that the ores and the LD Slag waste had a very low catalytic activity over C₂H₄ and C₆H₆ conversion. Although it increased when temperature increased, it was lower than the obtained using synthetic solids. (>80 %). The Cu-based oxygen carrier performed an ethylene conversion up to 95 % at the three temperatures studied (850, 900 and 950 °C). Also, the synthetic oxygen carriers showed higher benzene and ethylene conversions than the ores and the waste. The Cu-based oxygen carrier reached a complete benzene conversion at temperatures up to 900 °C, showing a high catalytic activity due to the presence of Cu⁰.

It was observed that CH₄ is an intermediate compound in the cracking/reforming reactions of heavier compounds such as ethylene and benzene. The studies about catalytic activity of oxygen carriers concluded that the Cu-based solid was the most promising to obtain a higher amount of syngas while improving its quality.

Cu-based oxygen carrier

The increase of λ increased CO₂ generation and reduced CO and H₂ molar flow without affecting the molar flow of CH₄ (~2.3 mol/kg biomass). The increase of temperature promoted the conversion of CH₄, increasing the formation of H₂ and CO at the outlet of reduction reactor. In this sense, the syngas yield reached 1.14 Nm³ per kg of dry biomass at 920 °C achieved operating with an oxygen-to-fuel ratio of 0.3. This value was higher than the values obtained with any other oxygen carrier studied at similar conditions.

The presence of tars was highly reduced by temperature, decreasing from 3.85 g/kg at 820 °C to 0.35 g/kg at 920 °C, being Naphthalene the main compound. The amount of tars obtained under these conditions (corresponding to 0.22 g/Nm³ of gas) is the lowest concentration among the data found in literature.

The oxygen carrier did not show any agglomeration or sintering during the operation. Its attrition rate was very low, estimating a lifetime of 8000 h, a value higher than any other oxygen carrier tested previously for gasification and notably higher than the values obtained using the same oxygen carrier under combustion conditions. For these

reasons, the results obtained using the Cu-based oxygen carrier show that this solid has the optimal properties for the BCLG process, generating a high amount of syngas, with low presence of hydrocarbons and tars, whereas it preserves its physical and chemical properties during a high number of hours.

Process optimization

The oxygen controlling method based on the limitation of oxygen fed to oxidation reactor (OCM-1) is optimal for the operation in BCLG. It permits a better control of the process, an easy transition between operation conditions and a higher syngas yield. This oxygen controlling method was later demonstrated in a 1 MW_{th} unit located in the Technical University of Darmstadt (TUD).

The increase of preheating temperature of inlet gases reduces the λ value needed to operate under autothermal conditions increasing the syngas yield. In contrast, the increase of gasification temperature, and the increase of steam-to-biomass rate require a higher λ value to fulfill the heat balance. Thus, the increase of these parameters reduces the syngas yield. The presence of CH₄ at the outlet gas of reduction reaction causes a decrease of heat needed, permitting to operate with lower λ values. The type of oxygen carrier has a low influence over the energy balance.

It was determined that the operation using pine sawdust requires an oxygen-to-fuel ratio about 0.3–0.38 to operate under autothermal conditions, reaching a cold gas efficiency of 86.2 %.

Final conclusion

From the results obtained during this thesis it could be concluded that the oxygen carrier composed by a 14 % of CuO over Al₂O₃ is the optimal candidate for the BCLG process. The experiments carried out in pilot plant reveal that this oxygen carrier permits to obtain higher amounts of syngas with a low presence of tars. Furthermore, the reduction pathway of this oxygen is responsible of the high mechanical and chemical stability during a high number of hours. Nevertheless, the use of the oxygen carrier composed by a 10 % of Fe₂O₃ over alumina, Fe10Al, should be also considered since the experiments carried out using this solid showed promising results regarding to the quantity and quality of syngas. In addition, it performed a high lifetime in comparison to other ores and wastes proposed as oxygen carriers. Also, this oxygen carrier is cheaper and environmentally friendly.

6. ACRÓNIMOS Y NOMENCLATURA

6. ACRÓNIMOS Y NOMENCLATURA

Acrónimos

AIE	Agencia Internacional de la Energía
ASU	Air Separation Unit
BCLG	Biomass Chemical Looping Gasification
BECCS	Bioenergy with Carbon Capture and Storage
CCS	Carbon Capture and Storage
CCUS	Carbon Capture, Use and Storage
CLC	Chemical Looping Combustion
CLG	Chemical Looping Gasification
CLOU	Chemical Looping with Oxygen Uncoupling
CLRa	autothermal Chemical Looping Reforming
d.i.	diámetro interno
DACCS	Direct Air Carbon Capture and Storage
DFB	Dual Fluidized Bed
DME	Dimetil éter
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
EDX	Energía Dispersiva de Rayos X
EEA	Agencia Europea del Medio Ambiente
Ep	Energía Primaria
EUA	European Union Allowance
FT	Fischer-Trosch
FTIR	Espectrofotómetro de transformada de Fourier
GEIs	Gases de Efecto Invernadero
GIEC	Gungzhhou Institute of Energy Conversion
Gt _{CO₂eq}	Gigatoneladas de CO ₂ equivalentes

I-C ₄	isobutileno
ICP-OES	Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
LF	Lecho Fijo
LFB	Lecho Fluidizado Burbujeante
LFC	Lecho Fluidizado Circulante
MITECO.	Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico
MTBE	Metil terbutil éter
NDCs	Contribuciones Determinadas a Nivel Nacional
NZE	Net Zero Emissions scenario.
OCM-1	Oxygen controlling Method 1
OCM-2	Oxygen controlling Method 2
ONU	Organización de las Naciones Unidas
PCG	Potencial de Calentamiento Global
PCI	Poder Calorífico Inferior
PSA	Pressure Swing Adsorption
RCDE-UE	Régimen de Comercio de Derechos de Emisión de la UE
RG	Reactor de Gasificación
RO	Reactor de Oxidación
RR	Reactor de Reducción
SEM	Microscopía Eelctrónica de Barrido
SU	Southeast University
T	temperatura (°C)
TGA	Analizador termogravimétrico
TUD	Technical University of Darmstadt

UE	Unión Europea
WGS	Reacción Water Gas Shift
XRD	Difracción de Rayos X

Nomenclatura

λ	relación oxígeno-combustible (-)
Ω_b	demanda estequiométrica de oxígeno necesaria para quemar completamente el combustible (mol O/ kg de biomasa)
η_{CC}	eficacia de captura de CO ₂ (%)
η_g	eficacia de gasificación fría (%)
ΔH	entalpía de reacción (kJ/mol)
ΔH_0	entalpía estándar de reacción (kJ/mol)
ΔH_{BCLG}	variación de entalpía total en el sistema BCLG (kJ)
ΔH_o	variación de entalpía de la reacción de oxidación (kJ/mol)
ΔH_r	variación de entalpía de la reacción de reducción (kJ/mol)
ΔH_{RO}	variación de entalpía en el reactor de oxidación (kJ)
ΔH_{RR}	variación de entalpía en el reactor de reducción (kJ)
Δt	periodo de tiempo (h)
ΔT	variación de temperatura entre reactores (°C)
ΔX_s	variación de conversión del sólido (-)
A	atrición (%/h)
F_b	caudal de biomasa alimentada (kg/h)
$F_{C,b}$	flujo molar de carbono alimentado en la biomasa (mol/h)
$F_{C,RO,out}$	flujo molar de carbono a la salida del RO (mol/h)
$F_{C,RR,out}$	flujo molar de carbono a la salida del RR (mol/h)
$F_{CH_4,in}$	flujo molar de CH ₄ alimentado (mol/h)

$F_{CH_4,out}$	flujo molar de CH_4 a la salida del reactor (mol/h)
$F_{g,RR,out}$	flujo de gas a la salida del RR (mol/h)
$F_{i,RO,out}$	flujo molar del compuesto i a la salida del RO (mol/h)
$F_{i,RR,out}$	flujo molar del compuesto i a la salida del RR (mol/h)
$F_{O_2,RO,in}$	flujo molar de O_2 alimentado al RO (mol/h)
F_s	flujo de circulación de sólidos (kg/h)
G_{CO}	caudal de CO (Nm^3/h)
G_{H_2}	caudal de H_2 (Nm^3/h)
G_s	caudal específico de sólidos (kg/m^2s)
LHV_b	poder calorífico inferior de la biomasa (kJ/kg)
LHV_g	poder calorífico inferior de gas obtenido a la salida del RR (kJ/mol)
m	masa de sólido en un tiempo determinado (kg)
m_f	masa de partículas finas (kg)
m_{oxi}	masa del transportador oxidado completamente (kg)
m_{red}	masa del transportador reducido completamente (kg)
m_t	inventario total de sólidos (kg)
Q_{air}	caudal de aire (Nm^3/h)
$Q_{g,RO}$	caudal de gas alimentado al RO (Nm^3/h)
Q_{in}	caudal de gas total a la entrada del reactor (Nm^3/h)
Q_{N_2}	caudal de N_2 (Nm^3/s)
Q_{out}	caudal de gas total a la salida del reactor (Nm^3/h)
R_{N_2}	ratio de caudal de N_2 recirculado (%)
R_{OC}	capacidad de transporte de oxígeno (-)
S_{RO}	sección del reactor de oxidación (m^2)
T_{RR}	temperatura en el reactor de reducción ($^{\circ}C$)
u_{RO}	velocidad superficial del gas en el RO (m/s)

X_b	conversión de biomasa en el sistema (%)
X_{CH_4}	conversión de CH_4 (%)
$X_{i,in}$	fracción del compuesto i a la entrada del reactor (-)
$X_{i,out}$	fracción del compuesto i a la salida del reactor (-)
X_i	Conversión del compuesto i (%)
x_i	fracción del elemento i en la biomasa
X_{oxi}	conversión del sólido en la reacción de oxidación o en la salida del RO (-)
X_{red}	conversión del sólido en la reacción de reducción o en la salida del RR (-)
X_s	conversión del sólido (-)
Y	rendimiento a gas de síntesis (Nm^3/kg de biomasa seca)
Y_{CO}	rendimiento a CO (Nm^3/kg de biomasa seca)
Y_{H_2}	rendimiento a H_2 (Nm^3/kg de biomasa seca)

7. REFERENCIAS

7. REFERENCIAS

- Abad y col. 2007:** Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J. Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-Based Oxygen Carriers Using Syngas (CO + H₂) for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels* 2007; 21: 1843-1853.
- Abad y col. 2017:** Abad A, Mendiara T, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Bueno JA, Pérez-Vega R, Adánez J. Comparative Evaluation of the Performance of Coal Combustion in 0.5 and 50 kWth Chemical Looping Combustion Units with Ilmenite, Redmud or Iron Ore as Oxygen Carrier. *Energy Procedia* 2017; 114: 285-301.
- Abdalazeez y col. 2022:** Abdalazeez A, Li T, Cao Y, Wang W, Abuelgasim S, Liu C. Syngas production from chemical looping gasification of rice husk-derived biochar over iron-based oxygen carriers modified by different alkaline earth metals. *Int J Hydrogen Energy* 2022; 47 (97): 40881-40894
- Abduhani y col. 2023.** Abduhani H, Tursun Y, Zhong M, Huang X, Tsubaki N, Jin L. Effect of calcination temperature on the attrition and activity of CuO/NiO/olivine for producing syngas in biomass chemical looping gasification. *Chem Eng J* 2023; 466: 142980.
- Adánez y col. 2004:** Adánez J. de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Palacios JM. Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels* 2004; 18(2): 371–377.
- Adánez y col. 2006:** Adánez J, Gayán P, Celaya J, de Diego LF, García-Labiano F, Abad A. Chemical Looping Combustion in a 10 kWth Prototype Using a CuO/Al₂O₃ Oxygen Carrier: Effect of Operating Conditions on Methane Combustion. *Ind Eng Chem Res* 2006; 45: 6075-6080.
- Adánez y col. 2010:** Adánez J, Cuadrat A, Abad A, Gayán P, Diego LF, García-Labiano F. Ilmenite activation during consecutive redox cycles in chemical-looping combustion. *Energy Fuels*, 24 (2): 1402-1413.
- Adánez y col. 2012:** Adánez J, Abad A, García-Labiano F, Gayan P, de Diego LF. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Prog Energy Combust Sci* 2012; 38(2): 215-282.
- Adánez y col. 2018:** Adánez J, Abad A, Mendiara T, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F. Chemical looping combustion of solid fuels. *Prog Energy Combust Sci* 2018; 65: 6-66.
- AIE, 2021.** Net Zero by 2050 A Roadmap for the Global Energy Sector. Agencia Internacional de la Energía 2021.
- AIE, 2022.** World Energy Outlook 2022. Agencia Internacional de la Energía 2022.

- Bain y col. 2014:** Bain R, Magrini-Bair K, Hensley J, Jablonski W, Smith K, Gaston K, Yung M. Pilot scale production of mixed alcohols from wood. *Ind Eng Res* 2014; 53(6): 2204-2218.
- Bartocci y col. 2023:** Bartocci P, Abad A, Cabello A, de las Obras-Loscertales M. Ilmenite: A promising oxygen carrier for the scale-up of chemical looping. *Fuel* 2023; 337: 126644
- Cabello y col. 2014a:** Cabello A, Dueso C, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, de Diego LF, Adánez J. Performance of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier with CH₄ and H₂S in a 500 Wth CLC unit. *Fuel* 2014; 121: 117-125
- Cabello y col. 2014b:** Cabello A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. Kinetic determination of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for use in gas-fueled Chemical Looping Combustion. *Chem Eng J* 2014; 258: 265–280.
- Cabello y col. 2016a:** Cabello A, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Adánez J. On the attrition evaluation of oxygen carriers in Chemical Looping Combustion. *Fuel Process Technol* 2016; 148: 188-197.
- Cabello y col. 2016b:** Cabello A, Gayan P, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Scullard A, Williams G, Adánez J. Long-lasting Cu-based oxygen carrier material for industrial scale in Chemical Looping Combustion. *Int J Greenhouse Gas Control*. 2016; 52: 120–129.
- Cabello y col. 2022:** Cabello A, Abad A, Izquierdo MT, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Qualification of operating conditions to extend oxygen carrier utilization in the scaling up of chemical looping processes. *Chem Eng J* 2022; 430: 132602.
- Cabello y col. 2023:** Cabello A, Abad A, Mendiara T, Izquierdo MT, de Diego LF. Outstanding performance of a Cu-based oxygen carrier impregnated on alumina in chemical looping combustion. *Chem Eng J* 2023; 455: 140484
- Chianese y col. 2016:** Chianese S, Fail, S, Binder B, Rauch R, Hofbauer H, Molino A, Blasi A, Musmarra D. Experimental investigations of hydrogen production from CO catalytic conversion of tar rich syngas by biomass gasification. *Catal Today* 2016; 277: 182–191.
- CLARA, 2022:** Ströhle J, Dieringer P, Soleimanisalim AH, Adanez J, Funcia I, Di Giuliano A, Lebendig F, Buschsieweke F, Atsonios K, Gürer N, Huang Y. Chemical Looping Gasification for Sustainable Production of Biofuels – The CLARA Project. 6th Int. Conf. Chemical Looping, Zaragoza (Spain), September 19th-22th, 2022
- Comisión Europea, 2019.** Pacto Verde Europeo. https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es

- Condori y col. 2021a:** Condori O, García-Labiano F, de Diego LF, Izquierdo MT, Abad A, Adáñez J. Biomass chemical looping gasification for syngas production using ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kWth unit. *Chem Eng J* 2021; 405: 126679
- Condori y col. 2021b:** Condori O, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Abad A, Adáñez J. Syngas production in a 1.5 kWth biomass chemical looping gasification unit using Fe and Mn ores as the oxygen carrier. *Energy Fuels* 2021; 35(21): 17182–17196.
- Condori y col. 2021c:** Condori O, García-Labiano F, de Diego LF, Izquierdo MT, Abad A, Adáñez J. Biomass chemical looping gasification for syngas production using LD Slag as oxygen carrier in a 1.5 kWth unit. *Fuel Process Technol* 2021; 222: 106963
- Condori y col. 2023:** Condori O, Abad A, Izquierdo MT, de Diego LF, García-Labiano F, Adáñez J. Assessment of the chemical looping gasification of wheat straw pellets at the 20 kWth scale. *Fuel* 2023; 344: 128059.
- Corella y col. 2007:** Corella J, Toledo M, Molina G. A Review on Dual Fluidized-Bed Biomass Gasifiers. *Ind Eng Chem Res* 2007; 46, 6831-6839
- Cortazar y col. 2023:** Cortazar M, Santamaria L, Lopez G, Alvarez J, Zhang L, Wang R, Bi X, Olazar M. A comprehensive review of primary strategies for tar removal in biomass gasification. *Energy Conv Manag* 2023; 276: 116496.
- Cuadrat y col. 2012a:** Cuadrat A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adáñez J. Effect of operating conditions in Chemical-Looping Combustion of coal in a 500 Wth unit. *Int J Greenhouse Gas Control* 2012; 6:153-163.
- Cuadrat y col. 2012b:** Cuadrat A, Abad A, Adáñez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P. Behavior of ilmenite as oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Fuel Process Technol* 2012; 94; 101-112.
- de Diego y col. 2005:** de Diego LF, Gayán P, García-Labiano F, Celaya J, Abad A, Adáñez J. Impregnated CuO/Al₂O₃ Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion: Avoiding Fluidized Bed Agglomeration. *Energy Fuels* 2005; 19:1850-1856.
- de Diego y col. 2007:** de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Celaya J, Palacios JM, Adáñez J. Operation of a 10 kWth chemical-looping combustor during 200 h with a CuO–Al₂O₃ oxygen carrier. *Fuel* 2007; 86: 1036–1045.
- de Diego y col. 2014:** de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Cabello A, Adáñez J, Sprachmann G. Performance of Cu- and Fe-based oxygen carrier in a 500 Wth CLC unit for sour gas combustion with high H₂S content. *Int J Greenhouse Gas Control* 2014; 28: 168–179.

- de Lasa y col. 2011:** de Lasa H, Salaices E, Mazumder J, Lucky R. Catalytic steam gasification of biomass: catalysts, thermodynamics and kinetics. *Chem Rev* 2011; 111:5404–33.
- Devi y col. 2003:** Devi L, Ptasinski KJ, Janssen FJ. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass Bioenergy* 2003; 24 (2): 125-40.
- Dieringer y col. 2023:** Dieringer P, Marx F, Michel B, Ströhle J, Epple B. Design and control concept of a 1 MWth chemical looping gasifier allowing for efficient autothermal syngas production. *Int J Greenhouse Gas Control* 2023; 127: 103929.
- Directiva 2004/101/CE:** Directiva (UE) 2004/101/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de octubre de 2004, por la que se modifica la Directiva 2003/87/CE, por la que se establece un régimen para el comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero en la Comunidad con respecto a los mecanismos de proyectos del Protocolo de Kioto. «DOUE» núm. 338, de 13 de noviembre de 2004, páginas 18 a 23.
- EEA, 2015.** Trends and projections in 2015. European Environmental Agency. <https://www.eea.europa.eu/publications/trends-and-projections-in-europe-2015>
- Energy Institute, 2023:** Statistical Review of World Energy 2023. Energy Institute Statistical Review of World Energy. <https://www.energyinst.org/statistical-review>
- Evans y Milne, 1987:** Evans RJ, Milne TA. Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1. Fundamentals. *Energy Fuels* 1987; 1: 123-137.
- Forero y col. 2009:** Forero CR, Gayán P, de Diego LF, Abad A, García-Labiano F, Adánez J. Syngas combustion in a 500 Wth Chemical-Looping Combustion system using an impregnated Cu based oxygen carrier. *Fuel Process Technol* 2009; 90: 1471-1479.688
- Forero y col. 2011:** Forero CR, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Adánez J. High temperature behaviour of a CuO/ γ Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion. *Int J Greenhouse Gas Control* 2011; 5: 659-667.
- Fulcrum, 2022:** Sierra BioFuels Plant & Feedstock Processing Facility. Fulcrum Bionergy 2022. <https://www.fulcrum-bioenergy.com/sierra-biofuels>
- García-Labiano., 2014:** García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Abad A, Cabello A, Adánez J, Sprachmann G. Energy exploitation of acid gas with high H₂S content by means of a chemical looping combustion system. *Appl Energy* 2014; 136: 242–249.
- Gayán y col. 2012:** Gayán P, Pans MA, Ortiz M, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, J. Adánez. Testing of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit. *Fuel Process Technol* 2012; 96: 37-47.

- Ge y col. 2015:** Ge H, Shen L, Feng F, Jiang S. Experiments on biomass gasification using chemical looping with nickel-based oxygen carrier in a 25 kWth reactor. *Appl Therm Eng* 2015; 85(25): 52-60.
- Ge y col. 2016:** Ge H, Guo W, Shen L, Tao S, Jun X. Biomass gasification using chemical looping in a 25 kWth reactor with natural hematite as oxygen carrier. *Chem Eng J* 2016; 286: 174-183
- Guan y col. 2016:** Guan G, Kaewpanha M, Hao X, Abudula A. Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2016; 58: 450-461.
- Han y col. 2022:** Han J, Shan R, Gu J, Yuan H, Chen Y. Chemical looping gasification using Nickel-containing electroplating sludge and dyeing sludge as oxygen carrier. *Waste Manage* 2022; 141: 194–201.
- Harb y col. 2020:** Harb R, Rivera-Tinoco, Nemer M, Zeghondy B, Bouallou C. Towards synthetic fuels production from biomass gasification: Tar content at low temperatures. *Biomass Bioenergy* 2020; 137: 105540
- Herguido y col. 1989:** Herguido J, Rodriguez-Trujillo JL, Corella J. Gasification of biomass with tar cracking catalysts in a circulating multisolid fluidized bed pilot plant. In *Biomass for Energy and Industry, Proceedings of the 5th International Conference on Biomass, Lisbon, Portugal, October 9-13, 1989;*
- Hildor y col. 2020:** Hildor F, Leion H, Linderholm CJ, Mattisson T. Steel converter slag as an oxygen carrier for chemical-looping gasification. *Fuel Process Technol* 2020; 210: 106576.
- Hu y col. 2018:** Hu, J., Li, C., Guo, Q., Dang, J., Zhang, Q., Lee, D.-J., Yang, Y. Syngas production by chemical-looping gasification of wheat straw with Fe-based oxygen carrier. *Biorresour Technol*; 2018: 263: 273-279
- Hu y col. 2019:** Hu J, Li C, Zhang Q, Guo Q, Zhao S, Wang W, Lee D-J, Yang, Y. Using chemical looping gasification with Fe₂O₃ /Al₂O₃ oxygen carrier to produce syngas (H₂+CO) from rice straw. *Int J Hydrogen Energy* 2019; 3382-3386.
- Huang y col. 2013:** Huang Z, He F, Feng Y, Zhao K, Zheng A, Chang S, Li H. Synthesis gas production through biomass direct chemical looping conversion with natural hematite as an oxygen carrier. *Biorresour Technol* 2013; 140: 138-145.
- Huseyin y col. 2014:** Huseyin S, Wei G-Q, Li H-B, He F, Huang Z. Chemical-looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected fluidized bed reactor using Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier *J Fuel Chem Technol* 2014; 42 (8): 922-931.

- IPCC, 2007:** Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- IPCC, 2013:** Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- IPCC, 2021:** Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, doi:10.1017/9781009157896.
- IPCC, 2022a:** Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate. Cambridge University Press. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA. doi:10.1017/9781009325844
- IPCC, 2022b:** Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA. doi:10.1017/9781009157926
- Ishida y Jin, 1994:** Ishida M, Jin H. A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion. *Energy* 1994; 19: 415-22.
- Izquierdo y col. 2021:** Izquierdo MT, García-Labiano F, Abad A, Cabello A, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. On the optimization of physical and chemical stability of a Cu/Al₂O₃ impregnated oxygen carrier for chemical looping combustion. *Fuel Process Technol* 2021; 215: 106740
- Jones y col. 2008:** Jones G, Jakobsen JG, Shim SS, Kleis J, Andersson MP, Rossmeisl J, Abild-Pedersen F, Bligaard T, Helveg S, Hinnemann B, Rostrup-Nielsen JR, Chorkendorff I, Sehested J, Nørskov JK. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *J Catal* 2008; 259: 147-160.
- Keller y col. 2014:** Keller M, Leion H, Mattisson T, Thunman H. Investigation of Natural and Synthetic Bed Materials for Their Utilization in Chemical Looping Reforming for Tar Elimination in Biomass-Derived Gasification Gas. *Energy Fuels* 2014; 28: 3833-3840.
- Lambert y col. 2018:** Lambert A, Tilland A, Pelletant W, Bertholin S, Moreau F, Clemençon I, Yazdanpanah M. Performance and degradation mechanisms of CLC particles produced by industrial methods. *Fuel* 2018; 216: 71-82.

- Lange, 2007:** Lange JP. Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. *Biofuels, Bioprod Biorefin* 2007; 1: 39-48.
- Lewis y Gilliland, 1954:** Lewis WK, Gilliland ER. Production of pure carbon dioxide. S.O.D Company. 1954. Patente: US2665971.
- Liang y col. 2023:** Liang S, Liao Y, Li W, Li C, Ma X. Enhanced stability of iron-nickel oxygen carriers in biomass chemical looping gasification by core-shell structure. *Chem Eng J* 2023; 451(4): 138964.
- Liu y col. 2018:** Liu T, Yu Z, Li G, Guo S, Shan J, Li C, Fang Y. Performance of potassium-modified Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen Carrier in coal-direct chemical looping hydrogen generation. *Int J Hydrogen Energy* 2018; 43: 19384-19395.
- Liu y col. 2023:** Liu C, Chen D, Tang Q, Abuelgasim S, Xu C, Luo J, Zhao Z, Abdalazeez A. Hydrogen-rich syngas production from straw char by chemical looping gasification: The synergistic effect of Mn and Fe on Ni-based spinel structure as oxygen carrier. *Fuel* 2023; 334: 126803.
- Lyngfelt y col. 2001:** Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; Application of chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2001; 56 (10): 3101-3113.
- Lyngfelt y col. 2005a:** Lyngfelt A, Thunman H. Construction and 100 h of Operational Experience of A 10-kW Chemical-Looping Combustor. *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations* 2005; 625-645.
- Lyngfelt y col. 2005b:** Lyngfelt A, Kronberger B, Adánez J, Morin JX, Hurst P, Rubin ES, Keith DW, Gilboy CF, Wilson M, Morris T, Gale J, Thambimuthu K. The GRACE project: development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor. *Int J Greenhouse Gas Control* 2005; 7: 115-123.
- Lyngfelt y col. 2019:** Lyngfelt A, Brink A, Langørgen Ø, Mattisson T, Rydén M, Linderholm C. 11,000 h of chemical-looping combustion operation—Where are we and where do we want to go? *Int J Greenhouse Gas Control* 2019; 88: 38-56.
- Lyngfelt, 2020:** Lyngfelt A. Chemical Looping Combustion: Status and Development Challenges. *Energy Fuels* 2020; 34: 9077–9093.
- Marx y col. 2023:** Marx F, Dieringer P, Ströhle J, Epple B. Process efficiency and syngas quality from autothermal operation of a 1 MWth chemical looping gasifier with biogenic residues. *Appl Energy Combust Sci* 2023; 16: 100217.

- Mattisson y col. 2019:** Mattisson T, Sundqvist S, Moldenhauer P, Leion H, Lyngfelt A. Influence of heat treatment on manganese ores as oxygen carriers Int J Greenhouse Gas Control 2019; 87: 238-245.
- Mei y col. 2016:** Mei D, Mendiara T, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Adánez J, Zhao H. Manganese Minerals as Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Coal. Ind Eng Chem Res 2016; 55(22): 6539-6546
- Mei y col. 2023:** Mei D, Gogolev I, Soleimanisalim AH, Lyngfelt A, Mattisson T. Investigation of LD-slag as oxygen carrier for CLC in a 10 kW unit using high-volatile biomasses. Int J Greenhouse Gas Control 2023; 127: 103940.
- Mendiara y col. 2014:** Mendiara T, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Adánez J. On the use of a highly reactive iron ore in Chemical Looping Combustion of different coals. Fuel 2014; 126: 239-249.
- Mendiara y col. 2018:** Mendiara T, García-Labiano F, Abad A, Gayán P, de Diego LF, Izquierdo MT, Adánez J. Negative CO₂ emissions through the use of biofuels in chemical looping technology: A review. Appl Energy 2018; 232: 657 – 684.
- MITECO, 2021:** Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico Inventario Nacional de Emisiones. Emisiones de GEIs 1990-2019. Informe Resumen. Marzo de 2021.
- Moldenhauer y col. 2020:** Moldenhauer P, Linderholm C, Rydén M, Lyngfelt A. Avoiding CO₂ capture effort and cost for negative CO₂ emissions using industrial waste in chemical looping combustion/gasification of biomass. Mitigation Adapt Strategies Global Change 2020; 25: 1–24
- Moncloa, 2022:** Desde la Moncloa. *El presidente del Gobierno acuerda con el CEO de Maersk avanzar en los planes de producción en España de combustibles verdes para el transporte marítimo*
<https://www.lamoncloa.gob.es/presidente/actividades/Paginas/2022/031122-sanchez-ceo-maersk.aspx> . [Consultado el 3/11/2022]
- NASA, 2023:** *Global Mean Estimates based on Land and Ocean Data*. Goddard Institute for Space Studies. National Aeronautics and Space Administration (02/10/2023)
https://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v4/
- NDCs, 2020a:** Comunicación a la CMNUCC en nombre de la Unión Europea y sus Estados miembros sobre la actualización de la contribución determinada a nivel nacional de la Unión Europea y sus Estados miembros. Secretaría General del Consejo de Europa 17/12/2020

- NDCs, 2020b:** The update of the nationally determined contribution of the European Union and its Member States. https://unfccc.int/sites/default/files/NDC/2022-06/EU_NDC_Submission_December%202020.pdf
- Niu y col. 2018:** P. Niu, Y. Ma, X. Tian, J. Ma, H. Zhao Chemical looping gasification of biomass: Part I. screening Cu-Fe metal oxides as oxygen carrier and optimizing experimental conditions. *Biomass Bioenergy* 2018; 108: 146-156.
- NOAA, 2023:** *Climate Q&A*. National Oceanic and Atmospheric Administration . <https://www.climate.gov/news-features/climate-qa/%C2%BFcu%C3%A1-es-la-diferencia-entre-el-calentamiento-global-y-el-cambio-clim%C3%A1tico#:~:text=El%20calentamiento%20global%20se%20refiere,o%20las%20sequ%C3%ADas%20m%C3%A1s%20frecuentes>.
- ONU, 1992:** Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. Organización de las Naciones Unidas, Río de Janeiro, 1992. <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/convsp.pdf>
- ONU, 1998.** Protocolo de Kioto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC). ONU 1998.
- ONU, 2015:** Acuerdo de París de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC). Organización de las Naciones Unidas 12/12/2015.
- ONU, 2023.** *Informe del IPCC: Impactos, adaptación y vulnerabilidad*. Organización de las Naciones Unidas. <https://www.un.org/es/climatechange/ipccwgiireport#:~:text=La%20falta%20de%20acci%C3%B3n%20implica,aumento%20del%20nivel%20del%20mar>
- Pan y col. 2022:** Pan Q, Ma L, Du W, Yin X, Qing, S. Hydrogen-enriched syngas production by lignite chemical looping gasification with composite oxygen carriers of phosphogypsum and steel slag. *Energy* 2022; 241:12292
- Pans y col. 2015:** Pans MA, Gayán P, de Diego LF, Garcia-Labiano F, Abad A, Adánez J. Performance of a low-cost iron ore as an oxygen carrier for Chemical Looping Combustion of gaseous fuels. *Chem Eng Res Des* 2015; 93: 736-746.
- Parlamento Europeo, 2022:** Climate change: Deal on a more ambitious Emissions Trading System (ETS). <https://www.europarl.europa.eu/news/es/press-room/20221212IPR64527/climate-change-deal-on-a-more-ambitious-emissions-trading-system-ets> [Consultado el 12/11/2023].
- Porcu y col. 2019:** Porcu A, Sollai S, Marotto D, Mureddu M, Ferrara F, Pettinau A. Techno-Economic Analysis of a Small-Scale Biomass-to-Energy BFB Gasification-Based System. *Energies* 2019; 12(3): 494.

- Purnomo y col. 2021:** Purnomo, Yilmaz D, Leion H, Mattisson T. Study of defluidization of iron- and manganese-based oxygen carriers under highly reducing conditions in a lab-scale fluidized-bed batch reactor. *Fuel Process Technol* 2021; 219: 106874.
- Purnomo y col. 2023:** Purnomo V, Staničić I, Mei D, Soleimanisalim AH, Mattisson T, Rydén M, Leion H. Performance of iron sand as an oxygen carrier at high reduction degrees and its potential use for chemical looping gasification. *Fuel* 2023; 339: 127310.
- Ramos y col. 2018:** Ramos A, Monteiro E, Silva V, Rouboa A. Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: a review. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2018; 81: 380–98
- Repsol 2021:** Ecoplanta, proyecto de valorización de residuos sólidos urbanos <https://www.repsol.com/es/sostenibilidad/ejes-sostenibilidad/medio-ambiente/economia-circular/nuestros-proyectos/valorizacion-residuos-quimica-derivada/index.cshtml> [Consultado el 21/01/2024].
- Richter y Knoche, 1983:** Richter HJ, Knoche K. Reversibility of combustion processes. Efficiency and costing - Second law analysis of processes. *ACS Symp Ser* 1983; 235: 71-85.
- Riley y col. 2017:** Riley, J, Siriwardane, R., Tian, H, Benincosa, W, Poston, J. Kinetic analysis of the interactions between calcium ferrite and coal char for chemical looping gasification applications: Identifying reduction routes and modes of oxygen transfer. *Appl Energy* 2017; 201: 94–110.
- SENDECO2, 2023:** Precios del CO₂. <https://www.sendeco2.com/es/>
- Serrano y col. 2017:** Serrano A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Abad A, Adánez J. Chemical Looping Combustion of liquid fossil fuels in a 1 kWth unit using a Fe-based oxygen carrier. *Fuel Process Technol* 2017; 160: 47–54.
- Shen y col. 2018:** Shen T, Wu J, Shen L, Yan J, Jiang S. Chemical Looping Gasification of Coal in a 5 kWth Interconnected Fluidized Bed with a Two-Stage Fuel Reactor. *Energy Fuels* 2018; 32 (4): 4291–4299
- Sikarwar y col. 2017:** Sikarwar, V.S., Zhao, M., Fennell, P.S., Shah, N., Anthony, E.J. Progress in biofuel production from gasification. *Prog Energy Combust Sci* 2017, 61, pp. 189-248
- Simell y col. 2000:** Simell P, Ståhlberg P, Kurkela E, Albrecht J, Deutsch S, Sjöström K. Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from largescale biomass gasifiers. Version 1998. *Biomass Bioenergy* 2000; 18:19-38.

- Situmorang y col. 2020:** Situmorang YA, Zhao Z, Yoshida A, Abdula A, Guan G. Small-scale biomass gasification systems for power generation (<200 kW class): A review. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2020; 117: 109486
- Spath y Dayton, 2003:** Spath PL, Dayton D.C. Preliminary Screening — Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. NREL Technical Report 2003. NREL/TP-510-34929
- Szul y col. 2020:** Szul M, Iluk T, Sobolewski A. High-temperature, dry scrubbing of syngas with use of mineral sorbents and ceramic rigid filters. *Energy* 2020; 45: 4223-4243.
- Tang y col. 2023:** Tang G, Gu J, Wei G, Yuan H, Chen Y. Waste pulp chemical-looping gasification using Ni-modified electroplating sludge as an oxygen carrier. *Carbon Resour Convers* 2023; 6(2): 106–115.
- Tian y col. 2018:** Tian X, Niu P, Ma Y, Zhao H. Chemical-looping gasification of biomass: Part II. Tar yields and distributions. *Biomass Bioenergy* 2018; 108: 178 – 189.
- Virginie y col. 2012:** Virginie M, Adánez J, Courson C, de Diego LF, García-Labiano F, Niznansky, D, Kiennemann A, Gayán P, Abad A. Effect of Fe–olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed. *Appl Catal B* 2012; 121-122: 214-22.
- Wang y col. 2019:** Wang Y, Niu P, Zhao H. Chemical looping gasification of coal using calcium ferrites as oxygen carrier. *Chemical looping gasification of coal using calcium ferrites as oxygen carrier. Fuel Process Technol* 2019; 192: 75–86.
- Wei y col. 2015a:** Wei, G.; He, F.; Huang, Z.; Zheng, A.; Zhao, K.; Li, H. Continuous operation of a 10 kWth chemical looping integrated fluidized bed reactor for gasifying biomass using an iron-based oxygen carrier. *Energy Fuels* 2015; 29 (1): 233–41.
- Wei y col. 2015b:** Wei, G.; He, F.; Zhao, Z.; Huang, Z.; Zheng, A.; Zhao, K.; Li, H. Performance of Fe–Ni bimetallic oxygen carriers for chemical looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected circulating fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2015; 40: 16021–16032.
- Woolcock y Brown, 2013:** Woolcock PJ, Brown RC. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass Bioenergy* 2013; 52: 54-84.
- Wu y col. 2016.** Chemical Looping Gasification of Charcoal with Iron-Based Oxygen Carriers in an Annular Dual-Tube Moving Bed Reactor. *Aerosol Air Qual Res* 2016; 16: 1093-1103.
- Xu y col. 2018:** Xu, D., Zhang, Y., Hsieh, T.-L., Guo, M., Qin, L., Chung, C., Fan, L.-S., (...), Tong, A. A novel chemical looping partial oxidation process for thermochemical conversion of biomass to syngas. *Appl Energy* 2018; 222: 119-131.

- Xue y col. 2019:** Xue N, Wang Z, Wu J, He T, Zhang J, Li J, Wu J. Effect of equivalence ratio on the CO selectivity of Fe/Ca-based oxygen carriers in biomass char chemical looping gasification. *Fuel* 2019; 252: 220-227.
- Yang y col. 2017.** Yang J, Ma L, Dong S, Zheng D. Theoretical and experimental demonstration of lignite chemical looping gasification of phosphogypsum oxygen carrier for syngas generation. *Fuel* 2017; 194: 448–459.
- Yang y col. 2021:** Yang J, Ren Yujie, Lu J, Liu H, Zhang Z, Pang H, Bounkhong K. Chemical looping gasification with a CuFe₂O₄-enhanced phosphogypsum oxygen carrier during reduction in a fluidized bed reactor. *Chem Eng J* 2021; 426: 131346.
- Yang y col. 2023:** Yang M, Song D, Li Y, Cao J, Wei W, He F. High-Quality Syngas Production by Chemical Looping Gasification of Bituminite Based on NiFe₂O₄ Oxygen Carrier. *Energies* 2023; 16(8): 3385.
- Yuan y col. 2023:** Yuan C, Pu G, Gao J, Gao M, Lu X. Biomass Chemical Looping Gasification Performance of a Ce-Modified BaFe₂O₄ Oxygen Carrier. *Energy Fuels* 2023; 37(12): 8324–8337.
- Zacharias y col. 2019:** Zacharias R, Visentin S, Bock S, Hacker V. High-pressure hydrogen production with inherent sequestration of a pure carbon dioxide stream via fixed bed chemical looping. *Int J Hydrogen En* 2019; 44 (16): 7943-7957.
- Zeng y col. 2019:** Zeng J, Hu J, Qiu Y, Zhang S, Zeng D, Xiao R. Multi-function of oxygen carrier for in-situ tar removal in chemical looping gasification: Naphthalene as model compound. *Appl Energy* 2019; 253: 113502.

8. ANEXO

8. ANEXO

Tabla A1. Experimentos utilizando Fe10Al en la planta piloto de 1.5 kW_t del ICB-CSIC.

Biomasa	Potencia	T _{RR}	S/B	λ	Composición de gases (mol/kg de biomasa seca)						mol/kg de biomasa seca		X _b	η _{cc}	η _g	Y	H ₂ /CO	Formación de alquitranes	
					CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂	C ₃	CO ₂ RO	C elut.						(g/Nm ³) b.s. sin N ₂	(g/kg) b.s. sin N ₂
Test 1	0.99	820	0.60	0.31	18.7	10.1	21.4	4.5	0.4	0.0	5.2	5.5	87.8	86.8	65.7	0.71	2.1	3.42	4.22
Test 2	0.96	880	0.63	0.32	20.4	11.3	20.8	4.3	0.4	0.0	2.6	3.9	91.4	90.1	65.8	0.72	1.8	2.04	2.62
Test 3	0.93		H ₂ O/CO ₂	0.33	35.5	17.0	13.9	4.2	0.1	0.0	2.6	4.6	89.8	93.4	63.2	0.69	0.8	-	-
Test 4	0.94	930	0.05	0.29	9.5	19.5	14.8	3.6	0.2	0.0	3.0	8.7	80.6	91.6	66.0	0.77	0.8	5.04	5.37
Test 5	0.93		0.61	0.22	16.3	16.4	26.8	4.9	0.3	0	1.4	5.1	88.5	96.4	83.1	0.97	1.6	-	-
Test 6	0.96		0.62	0.32	20.2	13.9	21.7	4.3	0.2	0.0	2.3	3.5	92.1	94.4	69.6	0.80	1.6	1.10	1.49
Test 7	0.93		0.64	0.41	22.4	12.2	16.9	3.9	0.1	0.0	2.8	3.2	92.8	93.4	58.3	0.65	1.4	-	-
Test 8	0.99		0.60	0.42	24.1	11.6	16.5	4.3	0.2	0.0	2.5	1.9	95.7	94.2	59.0	0.63	1.4	-	-
Test 9	0.93		CO ₂	0.33	44.1	29.5	9.8	3.5	0.1	0.0	1.6	2.2	95.1	96.4	73.6	0.88	0.3	0.28	0.55
Test 10	1.03		CO ₂	0.36	41.5	25.1	9.0	3.7	0.0	0.0	2.4	4.5	89.9	93.9	65.9	0.77	0.4	-	-
Test 11	0.93		H ₂ O/CO ₂	0.33	35.4	19.5	14.7	4.2	0.2	0.0	1.3	3.3	92.5	96.7	68.3	0.77	0.8	-	-
Test 12	1.01	930	0.58	0.39	23.3	10.5	17.8	3.6	0.0	0.0	1.9	5.4	87.9	95.2	51.1	0.64	1.7	-	-
Test 13	1.0	880	0.58	0.48	22.1	9.5	13.8	3.2	0.0	0.0	3.7	6.2	86.2	90.4	43.2	0.52	1.4	-	-

Tabla A2. Experimentos utilizando Fe2OAl en la planta piloto de 1.5 kW_t del ICB-CSIC.

Biomasa	Potencia	T _{RR}	S/B	λ	Composición de gases (mol/kg de biomasa seca)						mol/kg de biomasa seca		X _b	η _{cc}	η _g	Y	H ₂ /CO	Formación de alquitranes	
					CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂	C ₃	CO ₂ AR	C. elut						(g/Nm ³) b.s. sin N ₂	(g/kg) b.s. sin N ₂
Test 1	-	820	0.65	0.20	16.6	10.1	22.6	4.4	0.9	0.0	4.5	6.1	77.0	92.7	67.9	0.72	2.2	-	-
Test 2	0.99		0.63	0.31	18.8	9.0	21.9	4.4	0.9	0.0	5.0	5.7	87.3	87.2	65.8	0.69	2.4	2.62	3.90
Test 3	0.99		0.62	0.41	21.4	8.8	20.4	4.5	0.9	0.0	5.5	2.8	93.7	86.9	63.8	0.65	2.3	3.08	3.86
Test 4	0.99		0.63	0.52	24.1	6.2	13.7	4.0	0.8	0.0	7.5	1.2	97.2	82.7	49.2	0.45	2.2	-	-
Test 5	0.98	880	0.61	0.21	16.6	12.0	24.5	4.9	0.6	0.0	1.7	8.1	81.8	95.2	73.6	0.82	2.0	-	-
Test 6	0.97		0.64	0.31	20.7	10.8	22.1	4.5	0.5	0.0	2.6	5.1	88.5	93.6	66.3	0.74	2.1	2.23	2.94
Test 7	Astilla de pino	0.97	0.64	0.42	24.2	10.4	18.5	4.5	0.5	0.0	2.4	2.1	95.4	94.3	61.3	0.65	1.8	2.38	3.11
Test 8	0.98	940	0.05	0.31	10.9	18.0	15.2	4.0	0.3	0.0	1.6	9.7	78.4	95.4	64.4	0.74	0.8	1.37	1.49
Test 9	0.97		0.42	0.31	17.9	13.8	19.3	3.7	0.3	0.0	0.6	8.0	82.1	98.3	62.4	0.74	1.4	1.29	1.59
Test 10	0.98		0.61	0.21	16.3	15.6	26.5	4.8	0.4	0.0	0.4	6.9	84.6	98.9	79.1	0.94	1.7	1.50	2.14
Test 11	0.99		0.65	0.31	21.0	12.8	22.9	4.4	0.3	0.0	0.7	5.2	88.4	98.1	67.9	0.80	1.8	1.75	2.41
Test 12	0.99		0.65	0.41	23.6	11.1	18.7	4.1	0.2	0.0	1.9	3.7	91.8	95.4	58.2	0.67	1.7	1.41	1.83
Test 13	0.97		0.65	0.58	30.9	7.7	12.3	3.9	0.2	0.0	1.2	0.7	98.4	97.3	44.4	0.45	1.6	1.27	1.56

Tabla A3. Experimentos utilizando Fe25Al en la planta piloto de 1.5 kW_t del ICB-CSIC.

	Biomasa	Potencia	T _{RR}	S/B	λ	Composición de gases (mol/kg de biomasa seca)						mol/kg de biomasa seca		X _b	η _{cc}	η _g	Y	H ₂ /CO	Formación de alquitranes	
		kW	°C	kg/kg	(-)	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂	C ₃	CO ₂ AR	C. elut						(g/Nm ³) b.s. sin N ₂	(g/kg) b.s. sin N ₂
Test 1		0.97	820	0.66	0.31	19.5	11.2	22.9	3.6	0.5	0.0	5.6	3.8	91.5	86.4	66.5	0.8	2.0	3.31	4.51
Test 2		0.99		CO ₂	0.34	41.6	25.4	10.4	3.1	0.5	0.0	5.5	2.5	94.5	87.1	68.7	0.8	0.4	1.83	3.32
Test 3	Astilla de pino	0.97	880	0.64	0.31	20.4	14.9	25.5	3.5	0.2	0.0	3.0	1.7	94.1	93.0	72.3	0.9	1.7	1.72	2.45
Test 4		1.03		CO ₂	0.30	39.9	30.6	12.0	2.9	0.2	0.0	2.6	1.4	96.8	93.9	75.5	1.0	0.4	0.42	0.79
Test 5		0.94	930	0.64	0.22	16.0	18.1	28.2	3.2	0.2	0.0	2.0	5.1	88.7	95.0	79.4	1.0	1.6	-	-
Test 6		0.98		0.60	0.31	20.6	16.3	25.2	3.0	0.1	0.0	1.7	3.0	93.3	95.9	71.0	0.9	1.55	0.79	1.33
Test 7		0.98		0.60	0.42	22.9	14.7	20.9	2.6	0.1	0.0	1.7	2.7	94.0	96.0	61.4	0.8	1.4	-	-
Test 8		0.94		CO ₂	0.32	44.7	31.0	12.0	2.8	0.1	0.0	1.5	0.6	98.6	96.7	75.6	1.0	0.4	0.32	0.66
Test 9	Hueso de aceituna	0.79	930	0.82	0.46	23.5	9.7	16.3	3.3	0.5	0.0	1.4	5.8	87.1	96.3	50.4	0.6	1.7	-	-
Test 10		0.79		CO ₂	0.46	17.0	54.4	19.2	6.8	2.2	0.3	0.0	5.8	86.9	96.4	49.2	0.6	0.35	-	-

Tabla A4. Experimentos utilizando Cu14Al_ICB en la planta piloto de 1.5 kW_t del ICB-CSIC.

	Biomasa	Potencia kW	T _{RR} °C	S/B kg/kg	λ (-)	Composición de gases (mol/kg de biomasa seca)					mol/kg de biomasa seca		X _b (%)	η _{cc} (%)	η _g (%)	Y (Nm ³ /kg)	H ₂ /CO (-)	Formación de alquitranes		
						CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂	C ₃	CO ₂ AR						C. elut	(g/Nm ³) b.s. sin N ₂	(g/kg) b.s. sin N ₂
Test 1		0.98	819	0.64	0.31	12.6	12.3	27.4	4.0	0.4	0.0	11.0	3.9	91.3	73	75.0	0.89	2.23	3.02	3.85
Test 2		0.98	878	0.67	0.31	14.1	14.5	27.6	3.2	0.3	0.0	8.0	4.3	90.5	80.2	74.3	0.94	1.91	1.18	1.58
Test 3	Astilla de pino	1.01	930	0.60	0.20	14.9	23.3	35.1	2.4	0.0	0.0	2.6	2.7	93.2	93.5	85.9	1.20	0.60	-	-
Test 4		1.02	917	0.66	0.30	17.1	19.6	31.3	2.3	0.0	0.0	2.9	2.7	93.9	93.09	80.5	1.14	1.59	0.22	0.35
Test 5		0.95	932	0.61	0.43	18.0	17.7	25.9	1.9	0.0	0.0	4.7	2.4	94.6	89.0	68.9	0.98	1.47	-	-
Test 6		1.0	916	CO2	0.31	29.4	31.1	12.7	2.9	0.3	0.0	10.9	3.7	91.7	73.5	78.2	0.41	0.98	1.37	2.34
Test 7	Hueso de aceituna	0.87	924	0.72	0.44	19.3	15.5	21.9	1.5	0.0	0.0	2.9	5.4	88.0	92.5	57.6	0.88	1.41	0.17	0.21

ARTÍCULOS

ARTÍCULO I



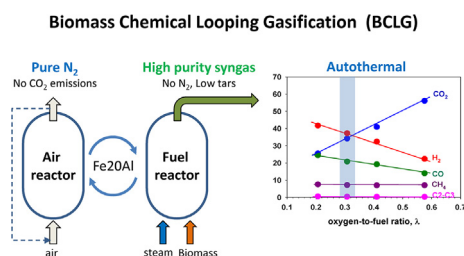
Biomass Chemical Looping Gasification of pine wood using a synthetic $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier in a continuous unit

Iván Samprón, Luis F. de Diego*, Francisco García-Labiano, María T. Izquierdo, Alberto Abad, Juan Adánez

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain



GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Biomass
Chemical-looping gasification
Syngas
Tar
Biofuels

ABSTRACT

Biomass Chemical Looping Gasification is a novel technology allowing high quality syngas production at autothermal conditions without CO₂ emissions to the atmosphere and low tar generation. This work compiles gasification results corresponding to 38 h of continuous operation in a 1.5 kW_{th} unit using pine wood as fuel and a synthetic Fe-based oxygen carrier, Fe₂OAl. The main operating conditions such as temperature (T = 820–940 °C), steam-to-biomass ratio (S/B = 0.05–0.65), and oxygen-to-biomass ratio (λ = 0.2–0.6) were analyzed at steady state conditions using a novel method for controlling oxygen in the process. A syngas composed by 37% H₂, 21% CO, 34% CO₂ and 7% CH₄, and tars below 2 g/Nm³ could be obtained at autothermal conditions, leading to a syngas yield of 0.8 Nm³/kg dry biomass and a cold gas efficiency of 68%. The material maintained a high reactivity although some Fe lost was observed.

1. Introduction

The Paris Agreement set the limit of 2 °C as maximum increase of global temperature average regarding the pre-industrial levels, and proposed further efforts to keep it in 1.5 °C in order to reduce the effects of Climate Change. In addition to power plants and industries, the transport sector (terrestrial and aviation) is responsible of almost one quarter of CO₂ emissions, the major contributor to global warming, accounting for 8040 MT CO₂ in 2017 (IEA, 2019a). To reduce both CO₂ emissions and fossil fuels dependence, the research on renewable

alternatives has been accelerated in the last years. It has to be considered that “transport biofuel consumption needs to almost triple by 2030 (to 298 Mtoe) to be on track with the Sustainable Development Scenario (SDS)” (IEA, 2019b). However, global biofuel production is not increasing quickly enough due to both economic and technical reasons. A techno-economic comparison of the different pathways for the thermochemical biofuel production can be found in the work of Brown (2015). Among the possible options, gasification is one of the most suitable processes for biomass-to-liquid (BTL) production, normally through the use of a Fischer-Tropsch, FT, process (Kim et al.,

* Corresponding author.

E-mail address: ldediego@icb.csic.es (L.F. de Diego).

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123908>

Received 18 June 2020; Received in revised form 18 July 2020; Accepted 21 July 2020

Available online 27 July 2020

0960-8524/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

2013). A well-to-wake analysis carried out by Han et al. (2013) revealed that relevant GHG emission reductions (up to 89%) can be achieved using renewable FT fuels in comparison with petroleum. They also indicated the importance of carbon capture and storage options in reaching those values.

The synthesis gas obtained using pure oxygen and steam has the best characteristics to be used in a FT process, but oxygen production is expensive. In addition, the high sensitivity of FT catalysts to contaminants (mainly tars and S, Cl, and N compounds) makes necessary the introduction of a syngas cleaning section (Kim et al., 2013). Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) has emerged during last years as a novel technology that could solve many of those problems for current biomass gasification (Wei, 2015a; Ge et al., 2015; Shen et al., 2018; Mendiara et al., 2018a; Lin et al., 2020). The process shares the same principles as the Chemical Looping Combustion (CLC), but using partial oxidation of fuel for syngas production instead of complete oxidation required in CLC. BCLG uses a solid oxygen carrier which transfers oxygen between two interconnected fluidized bed reactors, the fuel and air reactors. In the fuel reactor, FR, oxygen carrier reduction takes place by reaction with the gaseous products obtained during biomass devolatilization and char gasification. The heat required for the endothermic reactions producing syngas is given by the partial combustion of the biomass and by the hot solids coming at high temperature from the air reactor. In addition, oxygen carrier is able to react with tars generated and even can act as a catalyst for tar reforming. In this way, high purity (non-diluted in N_2) and clean syngas can be produced at the outlet of the fuel reactor at autothermal operation without CO_2 emissions to the atmosphere, and avoiding the need of expensive gaseous oxygen produced in an ASU plant. In the air reactor, AR, oxygen carrier is regenerated in contact with the oxygen present in air, producing heat owing to the exothermic character of oxidation reactions.

Regarding oxygen carriers, most of the studies have shown that Fe based materials seems to be adequate for BCLG since they have demonstrated good mechanical properties, stable reactivity through redox cycles and no evidence of agglomeration or sintering under usual operating conditions. Low-cost materials, especially natural hematite, represent an attractive option because of its abundance, low price and environmental compatibility (Huang et al., 2013; Ge et al., 2016). In contrast, synthetic materials could have improved properties although at higher cost. Some previous works include the use of pure Fe_2O_3 (Huang et al., 2015; Hu et al., 2017; Xu et al., 2018) or supported on an inert high-temperature material, which can significantly improve the reactivity, durability and lifetime of oxygen carrier (Hu et al., 2018). The preferred support for the preparation of these materials has been Al_2O_3 (Huseyin et al., 2014; Wei et al., 2015a; Hu et al., 2019a,b). The use of bimetallic compounds such as Fe-Ni (Huang et al., 2017), Fe-Ni-Al (Wei et al., 2017), Fe-Cu (Niu et al., 2018; Shen et al., 2018) and Fe-CaO (Wu et al., 2018) has been also proposed.

Most of the above works were carried out in batch reactors but operation in continuous units is still scarce. Huseyin et al. (2014) and Wei et al. (2015a) assessed the behaviour of a synthetic Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier in a 10 kW_{th} CLG unit using pine sawdust as fuel. Initially they carried out an analysis of the effects of different temperatures and feeding rates for 20 h and later they carried out a 60 h long term test where the conditions were maintained constant. In other work, Wei et al. (2015b) used Fe_2O_3/NiO bimetallic oxygen carriers to improve the gasification efficiency and the CO and H_2 composition with respect to the results obtained previously with the Fe_2O_3/Al_2O_3 material. Ge et al. (2015) evaluated the behaviour of different oxygen carriers based on Ni in a 25 kW_{th} CLG unit using rice husk as fuel. The syngas quality was improved using a CaO-decorated NiO/Al_2O_3 oxygen carrier. Later, Ge et al. (2016) used natural hematite mixed with silica sand as oxygen carrier in the same 25 kW_{th} CLG unit. Shen et al. (2018) used natural hematite to investigate the CLG performance of coal in a 5 kW_{th} unit. They used a two-stage-based circulating fluidized bed in the fuel reactor to increase the residence time of the oxygen carriers and

therefore improve the gasification efficiency.

Although several goals have been reached during last years, relevant aspects of the BCLG technology are still unsolved. Some of them include the way to control the lattice oxygen used in the syngas production, the syngas composition obtained at autothermal operation, the finding of relevant gasification data at steady state operation and the determination of the tar production at different operating conditions. In addition, oxygen carrier is a key issue in any Chemical Looping process. The experience acquired in the development of oxygen carriers for CLC could be very useful although the use of these materials in CLG processes is still a challenge. It is likely that more reducing conditions in the fuel reactor in comparison to CLC will lead to a different materials performance. In this sense, ICB-CSIC has proven experience on the development of oxygen carriers. A promising synthetic material based on iron, Fe20Al, has been satisfactorily used in CLC continuous units for combustion of different fuels including natural gas (Cabello et al., 2014a), acid (García-Labiano et al., 2014) and sour gas (de Diego et al., 2014), liquid fuels, or even solid sulphur.

The objective of this work was to assess the optimal operation parameters when a synthetic iron based oxygen carrier, Fe20Al, is used in a 1.5 kW_{th} BCLG continuous unit. The effect of gasification temperature, steam-to-biomass ratio (S/B) and oxygen-to-biomass ratio (λ) was analyzed during pine sawdust biomass gasification. A qualitative and quantitative analysis of tar produced in gasification was carried out at different operating conditions. Characterization of the oxygen carrier was done to analyze the variation of its properties with operating time.

2. Experimental

2.1. Materials and characterization techniques

A forestry residue, pine sawdust, from the locality of Ansó (Spain) was used as fuel. The biomass was crushed and sieved to obtain particles in the range 0.5–2.0 mm. The proximate analysis in dry basis includes 0.4 wt% ash (EN 14775), 84.1 wt% volatile matter (EN 15148), and 15.6 wt% fixed carbon. The ultimate analysis in dry basis, determined in a Thermo Flash 1112, consisted of 53.6 wt% C, 6.1 wt% H, 0.1 wt% N, 0.0 wt% S, and 40.2 wt% O (by difference). The low heating value of the pine was 19309 kJ/kg.

A batch of synthetic oxygen carrier, Fe20Al, containing 20 wt% Fe_2O_3 on γ -alumina, was prepared by the hot incipient wetness impregnation method. The main characteristics of the material were the following: particle size, $dp = 100$ – 300 nm; skeletal density, $\rho = 3950$ kg/m^3 ; porosity, $\epsilon = 50.5\%$. More details about the oxygen carrier preparation, characterization and kinetic data can be found elsewhere (Cabello et al., 2014b).

A Bruker D8 Advance polycrystalline powder X-ray diffractometer (XRD) was used to carry out qualitative and quantitative analysis of crystalline phases that integrate the oxygen carrier in its reduced and oxidized forms. XRD analysis showed that this oxygen carrier has a special feature derived from the support used in the preparation. In fact, XRD analysis detected the presence of Fe_2O_3 and α - Al_2O_3 in the fresh oxidized particles. However, the spinel $FeAl_2O_4$ was the reduced stable specie since the presence of H_2O and CO_2 in the reacting atmosphere prevented FeO or Fe formation. Considering therefore the pair Fe_2O_3 -(Al_2O_3)- $FeAl_2O_4$ as the active iron compounds during redox reactions, an oxygen transport capacity, $R_{o,OC}$, of 2.0% was inferred.

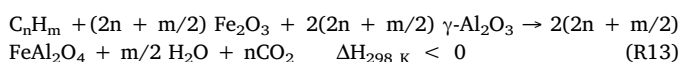
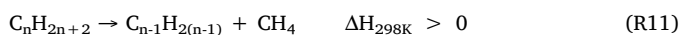
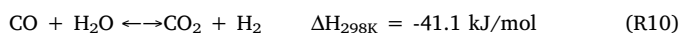
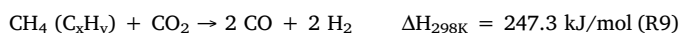
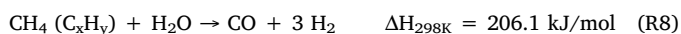
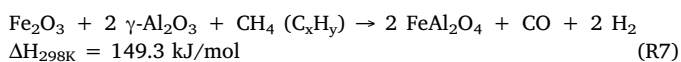
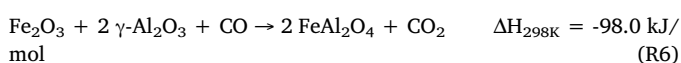
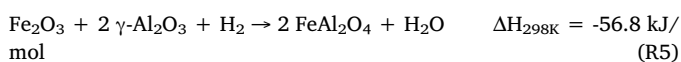
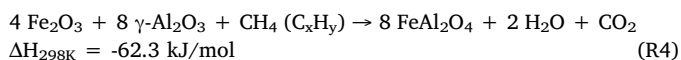
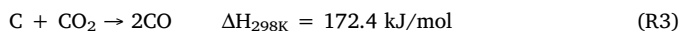
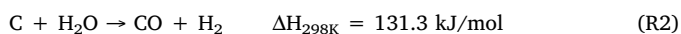
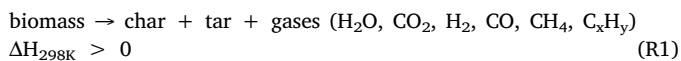
Microstructural analysis of the fresh and used oxygen carrier particles were carried out in a scanning electron microscope Hitachi S-3400 N with the energy-dispersive X-ray Röntec XFlash of Si (Li) analyser (SEM-EDX). The dispersion of the different components (Fe, Al, O) throughout a cut of the particles was also determined. The internal view of the particles was determined after being embedded in epoxy resin, polished and cut.

Inductively plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) analysis were carried out in a Jobin Yvon 2000 spectrometer to assess the

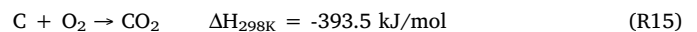
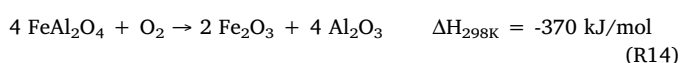
the CO and H₂ concentrations began to increase until reaching stable gas composition in the fuel reactor. In contrast, the oxygen concentration quickly decreased in the air reactor when the biomass was fed, obtaining pure N₂ at the gas outlet stream. In this way, the oxygen carrier suffered repeated redox cycles during its stay in the system although always in highly reduced conditions in both reactors. Once reached a stable gas composition, the steady state conditions were maintained for at least 90 min in each test. Samples of oxygen carrier were regularly taken from the fuel and air reactors to analyze the behavior of the material at each specific condition and along the operation time. N₂ atmosphere was used to avoid oxidation of the oxygen carrier during cooling and heating periods taking place at the end and beginning of the consecutive operation days.

2.3. Reactions

Multiple gas–solid reactions can occur in BCLG processes. Biomass devolatilization is the first step taking place when the biomass is fed into the fuel reactor (R1). After that, the carbon present in the char can react with the gasifying agents, H₂O (R2) or CO₂ (R3) producing CO and H₂. The gaseous products generated during biomass devolatilization and gasification can react with the oxygen carrier for the total combustion, (R4)–(R6), or for partial oxidation, (R7). The extent of those reactions depends on the available lattice oxygen. Other gas–gas reactions that can take place are the methane or light hydrocarbons (C_xH_y) reforming with H₂O or CO₂, (R8)–(R9), or the water gas shift, (R10), which can be catalyzed by the iron compounds present in the bed. Some potential reactions of tar (C_nH_m) have been reported in the literature (Lind et al. 2011; Huseyin et al., 2014; Shen and Yoshikawa, 2013), the most relevant being tar cracking (R11), tar reforming (R12) due to the catalytic effect of the iron compounds in the fluidized bed, or even tar combustion with lattice oxygen from the oxygen carrier, (R13).



The reduced oxygen carrier produced by the above reactions is sent to the air reactor for regeneration, (R14). In addition, char passing together with the oxygen carrier is burnt to CO₂, decreasing the efficiency of the carbon conversion in the system.



2.4. Data evaluation

The main operating parameters affecting the BCLG process are the fuel reactor temperature, the steam-to-biomass (S/B) ratio, and the oxygen-to-fuel ratio. This last ratio, λ , is defined as the amount of oxygen fed into the air reactor with regard to the stoichiometric oxygen necessary for complete combustion of the biomass. $\lambda = 1$ is the stoichiometric oxygen necessary to obtain complete combustion of the biomass to CO₂ and H₂O. Therefore, λ values lower than 1 must be used for the BCLG process.

$$\lambda = \frac{2F_{\text{O}_2, \text{AR}, \text{in}}}{F_b \Omega_b} \quad (1)$$

where $F_{\text{O}_2, \text{AR}, \text{in}}$ is the flow of O₂ fed into the air reactor (mol/h), F_b is the flow of dry biomass fed into the system (kg/h), and Ω_b is the oxygen demand for the full combustion of the biomass (mol O/kg biomass). This last parameter was calculated considering the elemental composition of the biomass.

$$\Omega_b = \left(x_C \frac{32}{12} + x_H \frac{16}{2} + x_S \frac{32}{32} - x_O \right) \frac{1000}{16} \quad (2)$$

where x_i is the fraction of component i in the biomass, and took a value of $\Omega_b = 95.3$ mol O/kg dry biomass.

The performance of the BCLG unit was evaluated based on the following parameters:

- Biomass conversion, X_b , is a measurement of the amount of solid fuel converted to gas in the BCLG unit, both in the fuel and air reactors. Note that carbon not present in gaseous compounds is considered lost by elutriation ($F_{C, \text{elut}}$).

$$X_b = \frac{F_{C, \text{FR}, \text{out}} + F_{C, \text{AR}, \text{out}}}{F_{C, b}} \\ = \frac{[F_{\text{CO}_2} + F_{\text{CO}} + F_{\text{CH}_4} + x F_{\text{C}_x\text{H}_y}]_{\text{FR}, \text{out}} + [F_{\text{CO}_2}]_{\text{AR}, \text{out}}}{\frac{1000}{12} F_b x_C} = \frac{F_{C, b} - F_{C, \text{elut}}}{F_{C, b}} \quad (3)$$

- Carbon conversion efficiency, η_{CC} , represents the fraction of the carbon converted to gas in the fuel reactor with respect to the total carbon converted to gas in the whole unit.

$$\eta_{\text{CC}} = \frac{F_{C, \text{FR}, \text{out}}}{F_{C, \text{FR}, \text{out}} + F_{C, \text{AR}, \text{out}}} \quad (4)$$

- Syngas yield, Y , indicates the amount of H₂ and CO produced over the dry biomass fed into the system (Nm³/kg).

$$Y = Y_{\text{H}_2} + Y_{\text{CO}} = \frac{G_{\text{H}_2}}{F_b} + \frac{G_{\text{CO}}}{F_b} \quad (5)$$

where G_{H_2} and G_{CO} are the flowrates of H₂ and CO (Nm³/h) leaving the fuel reactor. From these values is also possible to determine the H₂/CO ratio obtained during the BCLG process.

- Cold gas efficiency, η_g or η_g^* . The first one represents the fraction of chemical energy contained in the syngas over the total energy contained in the biomass, and the second one represents the fraction of chemical energy contained in the syngas over the total energy coming from the transformed biomass, i.e. non considering the carbon lost by elutriation.

$$\eta_g = \frac{F_{g, \text{FR}, \text{out}} \cdot \text{LHV}_g}{F_b \cdot \text{LHV}_b} \cdot 100 \quad (6)$$

$$\eta_g^* = \frac{F_{g, \text{FR}, \text{out}} \cdot \text{LHV}_g}{F_b \cdot \text{LHV}_b - F_{C, \text{elut}} \Delta H_C^o} \cdot 100 \quad (7)$$

where $F_{g, \text{FR}, \text{out}}$ is the molar flow rate of the gas obtained at the fuel

Table 1

Experimental conditions used and results obtained in the tests.

Test	T_{FR}	S/B	λ	X_b	η_{cc}	Y	H ₂ /CO	η_g	η_g^*
	°C	kg/kg	mol/mol	%	%	Nm ³ /kg	mol/mol	%	%
Test 1	820	0.65	0.20	77.0	92.7	0.72	2.16	67.9	86.0
Test 2	820	0.63	0.31	87.3	87.2	0.69	2.43	65.8	74.4
Test 3	820	0.62	0.41	93.7	86.9	0.65	2.33	63.8	67.7
Test 4	820	0.63	0.52	97.2	82.7	0.45	2.23	49.2	50.5
Test 5	880	0.61	0.21	81.8	95.2	0.82	2.04	73.6	88.2
Test 6	880	0.64	0.31	88.5	93.6	0.74	2.05	66.3	74.1
Test 7	880	0.64	0.42	95.4	94.3	0.65	1.78	61.3	64.0
Test 8	940	0.05	0.31	78.4	95.4	0.74	0.85	64.4	76.0
Test 9	940	0.42	0.31	82.1	98.3	0.74	1.40	62.4	74.6
Test 10	940	0.61	0.21	84.6	98.9	0.94	1.70	79.1	92.0
Test 11	940	0.65	0.31	88.4	98.1	0.80	1.79	67.9	75.9
Test 12	940	0.65	0.41	91.8	95.4	0.67	1.68	58.2	62.9
Test 13	940	0.65	0.58	98.4	97.3	0.45	1.60	44.4	45.1

reactor outlet (mol/h), LHV_g is the low heating value of the produced gas (kJ/mol), LHV_b is the low heating value of the biomass (kJ/kg), and ΔH_c^0 is the CO₂ enthalpy formation.

3. Results and discussion

In this work a total of 13 tests under BCLG conditions were carried out to accomplish for a total of 38 h of continuous biomass gasification (52 h circulating at hot conditions) in a 1.5 kW_{th} continuous unit. The experimental tests were designed to cover the typical ranges of the most relevant operating conditions in BCLG, including the gasification temperature (820–940 °C), steam to biomass ratio (0.05–0.65), and oxygen to biomass ratio (0.2–0.6). Table 1 shows a summary of the experimental conditions used and the results obtained in the tests. It is noteworthy that the method used in this work for controlling the lattice oxygen used for syngas production allowed analysing the effect of the different operating parameters in an independent way since it was possible to maintain the same fluid-dynamic conditions in the CLG unit for the different operating conditions analyzed.

3.1. Evaluation of operational conditions

3.1.1. Effect of oxygen-to-fuel ratio, λ

One of the most relevant operating parameters affecting the gasification process is the amount of oxygen used for converting a given amount of solid fuel, that is, the oxygen-to-fuel ratio. In this work the oxygen-to-fuel ratio was fixed by controlling the oxygen fed to the air reactor, which was transferred by the oxygen carrier to the fuel reactor. With this method, the total gas flow in the air reactor, the solids circulation rate and the biomass fed were maintained constant for the different oxygen-to-fuel ratios. This represented a relevant advantage with respect to other methods used for oxygen control since the fluid-dynamic conditions were kept constant allowing a better comparison among tests. Oxygen-to-fuel ratios, λ , ranging from 0.2 to 0.6 were used.

Fig. 2 shows the effect of the oxygen-to-fuel ratio on the gas composition at the outlet of the fuel reactor and on the gasification parameters at $T_{FR} = 940$ °C and S/B = 0.6. It is seen that an increase in λ values from 0.21 to 0.58 produced an increase in the CO₂ concentration from 27% to 58% (and also in H₂O) and a decrease in the H₂ (from 43.0% to 22.6%) and CO (from 21.5% to 12.0%) concentrations. This was a consequence of the higher lattice oxygen available for reaction inside the fuel reactor, increasing the contribution of combustion reactions, (R4)–(R6).

It is remarkable the high amount of CH₄ found during gasification with values about 7%, although it was lower than that found in other works at similar conditions where values up to 10% were usual. Small amounts of C2–C3 hydrocarbons, \approx 0.5%, also appeared in all the

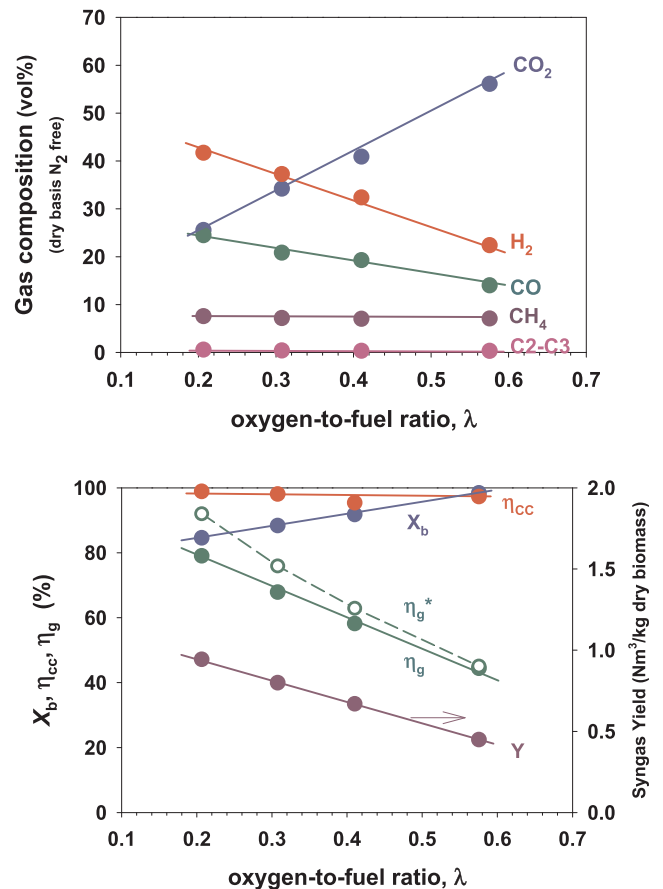


Fig. 2. Effect of the oxygen to biomass ratio on the gas composition and on the gasification parameters. $T_{FR} = 940$ °C. S/B = 0.6.

operating conditions. In contrast to the happening with the CO and H₂ concentrations, the CH₄ and C2–C3 concentrations remained almost constant at all λ values. A possible reason for this fact could be the bad contact between the oxygen carrier and the devolatilization gases because the fuel reactor operated under bubbling regime. In this sense, it would be expected that the use of circulating fluidized beds in higher scale CLG units will produce a decrease in the amount of these hydrocarbons in the syngas by improving the solid–gas contact inside the reactor and by increasing the residence time of the gases in the fuel reactor.

Fig. 2b shows the effect of the oxygen-to-fuel ratio on the different gasification parameters. It can be observed that very high carbon conversion efficiencies, $\eta_{cc} > 95\%$, were obtained at all conditions. It is also seen a high increase in the fuel conversion, X_b , as a function of λ , reaching values near 100% at $\lambda = 0.58$. The improvement in the fuel conversion was the result of the reduction of char elutriated from the fuel reactor. As no significant changes occurred in carbon conversion, it is suggested that high oxidized oxygen carrier promoted char gasification in the fuel reactor avoiding its elutriation.

Obviously, syngas yield, Y, and as a consequence cold gas efficiency, η_g , decreased with increasing the oxygen-to-fuel ratio, λ . In the λ range from 0.21 to 0.58 ($T_{FR} = 940$ °C, S/B = 0.6), values of Y ranged from 0.94 Nm³/kg to 0.45 Nm³/kg and values of η_g from 79.1% to 44.4%. It is remarkable the tendency of the cold gas efficiency when no elutriated particles were considered. In this case, the η_g^* parameter decreased from 92.0% to 45.1%, almost the value of η_g when all the biomass is converted into gas (X_b close to 100%). This means that higher cold gas efficiency could be obtained in those units with full char conversion.

Through a simple heat balance using the typical gas compositions

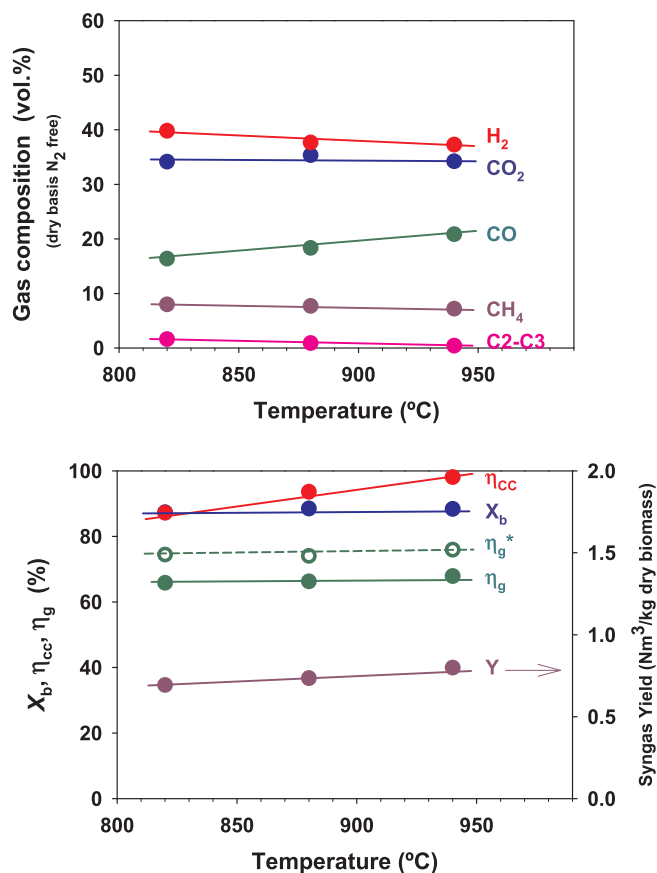


Fig. 3. Effect of temperature on the gas composition and on the gasification parameters. $\lambda = 0.3$, $S/B = 0.6$.

found in this work and assuming the preheating of gas flowrate fed to the fuel and air reactors by harnessing the energy contained in exit gases of both reactors through heat exchangers, it was estimated that a value of λ around 0.3 would be necessary to reach autothermal operation in the BCLG process. Therefore, a syngas composed by about 37% H₂, 21% CO, 34% CO₂, 7% CH₄, and 0.4 C₂-C₃, could be obtained. This would represent a syngas yield of 0.80 Nm³/kg dry biomass and a cold gas efficiency of 68% ($\eta_g^* = 76\%$).

3.1.2. Effect of fuel reactor temperature

The temperature is a parameter affecting all the reaction rates taking place inside the reactors. In this work, the fuel reactor temperature was varied from 820 to 940 °C that is a typical range used in previous gasification processes (Wei et al., 2015a; Ge et al., 2016; Shen et al., 2018). Fig. 3 shows the gas composition and the gasification parameters obtained as a function of the fuel reactor temperature using a $\lambda = 0.3$ and a S/B ratio of 0.65. It is observed that the temperature had a slight effect on gas composition. The amount of hydrocarbons present in the syngas decreased slightly with increasing the temperature. The CH₄ concentration was maintained constant at values around 7–8%, but the C₂ and C₃ hydrocarbons were significantly reduced from 1.6 to 0.4%. These effects were consequence of the increase of the reforming reaction rates (R8)-(R9) with increasing temperature.

It was observed that, independently on the λ used, an increase in the gasification temperature did not produced significant changes in fuel conversion, keeping stable over 88%, but produced an increase in the carbon conversion efficiency, reaching values close to 100% at 940 °C. Obviously, the higher gasification temperature, the faster gasification reaction rate and the lower amount of char passing into the air reactor. This fact indicates that it is possible to reach almost zero CO₂ emissions in the BCLG process, which represents a clear advantage with respect to

other gasification technologies, including the dual fluidized bed gasification (DFBG). It is also remarkable that the carbon conversion efficiencies were higher with lower values of λ (see data in Table 1). For example, at 820 °C, η_{cc} takes the values of 92.7% (test1), 87.2% (test2), and 86.9% (test3) at λ values of 0.2, 0.3, and 0.4, respectively. This was a consequence of the method used for controlling oxygen in the CLG unit. The oxygen fed to the air reactor reacted with both the oxygen carrier and the char coming from the fuel reactor. So, the higher oxygen fed (higher λ) the higher char combustion in the air reactor. It must be taken into account that only combustion of a fraction of the char took place in the air reactor and riser, producing the recirculation of char again to the fuel reactor until steady state operation. This fact probably would be avoided in a CLG unit at higher scale with a longer riser, or with the use of a carbon stripper between reactors to prevent char particles entering the air reactor. A compilation of the design and efficiency of carbon strippers used in chemical looping units for solid fuels can be found in the work of Adánez et al. (2018).

The increase in the carbon conversion efficiency produced a small improvement in the gas yield and as a consequence a slight increase of the cold gas efficiency, which usually ranged from 60% to 80%, being affected by the temperature but especially by the oxygen-to-fuel ratio. As showed in Fig. 3b, the cold gas efficiency increased when it was calculated based on the converted biomass, that is, without considering the elutriated char instead of full fed biomass, η_g^* . Similar tendencies were found by Ge et al. (2016), reaching values near 100% of η_{cc} and 85% of X_b , at 900 °C and by Huseying et al. (2014), who obtained a fuel conversion between 70 and 90% in the range of temperature 800–900 °C using a similar F₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier.

3.1.3. Effect of steam to biomass ratio, S/B

Steam is the most usual gasifying agent used in any gasification process. In BCLG, steam is used as gasifying agent to convert the char into syngas and as fluidizing medium in the fuel reactor. Since the steam production represents a relevant cost, the amount used in the CLG has important consequences on the energetic balance of the system as well as on the economy of the process.

In this work, several steam-to-biomass ratios, S/B , ranging from 0.05 to 0.65 were analyzed at 940 °C and an oxygen-to-fuel ratio, $\lambda = 0.3$. The S/B ratio of 0.05 corresponded to the test carried out using N₂ as fluidizing agent in the fuel reactor, and the steam corresponded to the moisture of the biomass. Although these experimental conditions are never used in real units, this test was considered as reference to better know the effect of water in the process. For the test at $S/B = 0.42$, the biomass feeding rate was maintained constant and steam input was reduced, introducing N₂ to maintain constant the gas velocity in the fuel reactor. Fig. 4a shows the effect of the S/B ratio on the syngas composition. It is seen that higher S/B ratios produced an increase in the H₂ and CO₂ concentrations and a decrease in the CO concentration. This was a consequence of the encouraged carbon gasification (R2) and the water gas shift equilibrium (R10), leading to an increase in the H₂ concentration from 31.5% to 37.3% and a decrease in the CO concentration from 37.2 to 20.9%. As a result, the H₂/CO ratio was increased from 0.85 to 1.8 when the S/B ratio increased from 0.05 to 0.65. It has to be considered that H₂/CO ratios close to 2 are required in syngas to be used in a Fischer-Tropsch process for the production of liquid fuels (Kim et al., 2013). The concentration of CH₄ remained almost constant with the increase in the S/B ratio, which meant that reforming reaction rate (R8) had little effect on the range of conditions herein used.

Fig. 4b shows the effect of S/B ratio on the gasification parameters. Fuel conversion efficiency, X_b , was enhanced, growing from 75.7 to 88%, due to the increase of the gasification rate with increasing steam concentration, reaction (R2). The carbon conversion efficiency, η_{cc} , was very high in all cases, with values above 95%. It can also be seen that the S/B ratio had a low effect on both the syngas yield and the cold gas efficiency. This was because the increase in the H₂ concentration was

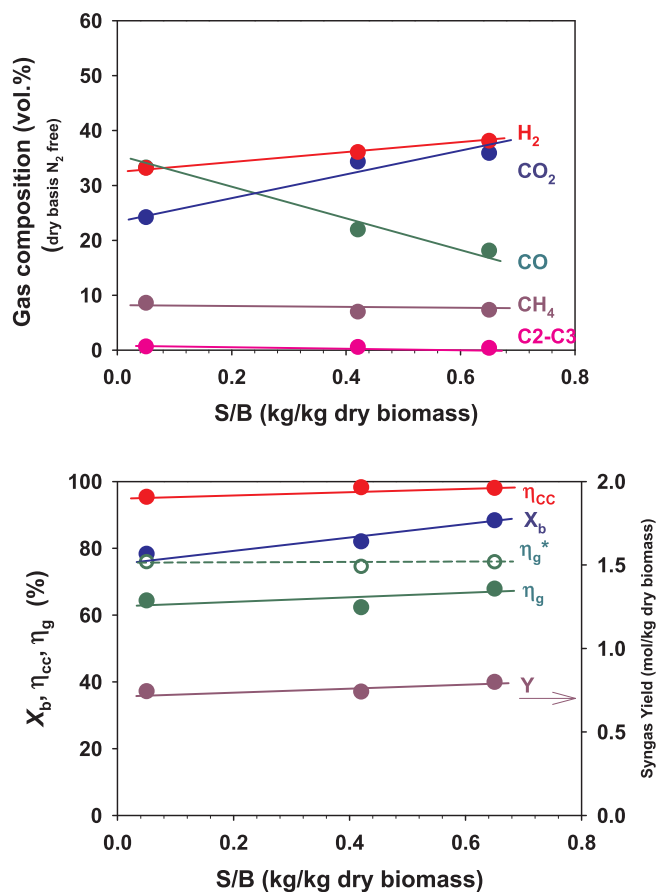


Fig. 4. Effect of the steam to biomass ratio on the gas composition and on the gasification parameters. $T = 940\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\lambda = 0.3$.

balanced with a decrease in the CO content, probably due to the effect of the WGS reaction (R10).

3.2. Comparison with other CLG works

The works existing in literature on CLG operation in continuous units usually analyze the effect of the operating conditions on syngas composition and gasification parameters. A key operating parameter in BCLG is the oxygen to biomass ratio since it determines the syngas composition and quality. Several methods have been used for controlling this ratio in CLG, but they are different to the method used in this work. In general, the ratio between the circulation rate of oxygen carrier material and the fuel load has been varied. Some authors increased biomass feeding rates for a given solids circulation rate changing from CLC to CLG when under-stoichiometric conditions were reached (Huseyin et al., 2014; Wei et al., 2015a; Wei et al., 2015b; Shen et al., 2018). In those cases, the variation in the biomass feeding rate changes also the S/B ratio and the specific solids inventory in the fuel reactor, i.e. the kg of oxygen carrier per MW, which may affect the results so obtained. Other authors dilute the oxygen carrier with inert materials such as silica sand to reduce the amount of lattice oxygen in contact with the biomass for a given solid circulation rate (Ge et al., 2015; Ge et al., 2016). In these cases, the different attrition of both materials could make difficult to know the amount of active material present in the bed along time. The same concept could be adopted by using oxygen carriers with low oxygen transport capacity, although no works have been found in literature. In this case, the issue related to the uncertainty about the amount of active material would be solved. It has to be considered that most of the experience on oxygen carriers is based on chemical looping combustion processes where oxygen carriers with

high oxygen transport capacity is desirable (Adánez et al., 2018; Mattisson et al., 2018).

In contrast, the method used in this work for controlling the oxygen used for syngas production through the control of the oxygen fed into the air reactor allowed a smooth operation of the unit and a perfect control of the process. At the same time, it allowed to maintain constant the hydrodynamic of the CLG unit and the properties of the oxygen carrier under different operating conditions, leading to a better comparison among operating conditions. In addition, this control method allowed supplying perfectly the oxygen needed to operate at auto-thermal conditions. Although there are no previous studies on CLG using this oxygen control method, similar tendencies were found in tests carried out in other continuous BCLG units that used variable biomass feeding rate (Wei et al., 2015a; Ge et al., 2015; Shen et al., 2018).

Most of the previous studies did not analyze the isolated effect of oxygen-to-fuel ratio and steam-to-fuel ratio over syngas compositions and the rest of the gasification parameters, such as solids circulation rate and solids inventory per power unity. Ge et al. (2016) and Shen et al. (2018) presented similar tendency with the oxygen to biomass ratio to that showed in Fig. 2b, although with lower values of fuel conversion, reaching maxima of 90% and 95%, probably due to the lower gasification temperature used (860 °C and 890 °C, respectively). Ge et al. (2016) varied the S/B ratio from 0.6 to 1.4, using hematite as oxygen carrier in a 25 kW reactor, and observed fuel conversions about 80–85%, an increment in the carbon conversion from 95% to values near 99%, and syngas yield values around 0.7 Nm³/kg, which were very similar results to those obtained in this work as shown in Fig. 4b. In other work using the same CLG unit but nickel oxide as oxygen carrier and a temperature of 750 °C, those authors studied S/B ratios from 0.4 to 2, obtaining less carbon conversion (between 90% and 95%), less fuel conversion (around 55%), and lower syngas yield (0.32 Nm³/kg), probably because of the lower temperature used (Ge et al., 2015).

3.3. Fate of tars

One of the advantages put the CLG forward with respect to other gasification processes is the lower tar generation, although few studies have been carried out in continuous BCLG units. It must be considered that liquid fuels production, as for example Fisher-Tropsch process, needs clean syngas in order to avoid catalyst poisoning (Kim et al., 2013). In this sense, the presence of a metal oxide, and especially iron compounds, can act as a catalyst for the tar reforming reaction, (R12), and even to burn the tar, reaction (R13). In fact, a decrease in the amount of tar production was observed in a previous work (Virginie et al., 2012) when using olivine impregnated with Fe (2.6 g/Nm³) with respect to the use of only olivine (5.1 g/Nm³) in the dual fluidized bed gasification process at 850 °C. Additional tar reduction could be achieved by using catalytic filter candles (Rapagnà et al., 2010) or activated carbon (Mun et al., 2011) downstream the gasifier.

In this work, tars obtained at different operating conditions were collected according to the European tar protocol (Simell et al., 2000) and quantified in a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer detector. Fig. 5 shows a summary of the tar compounds determined for the different tests carried out in this work. They have been ordered according to the gasification temperature although different operation conditions (λ values and S/B ratios) are included at each temperature. Amounts between 0.9 and 3.0 g/Nm³ of tars were obtained depending on the operating conditions. This represented a relevant improvement of the CLG process with respect to the tests carried out in the same unit under DFBG conditions where values from 2.5 to 5.1 were obtained using olivine and Fe-olivine materials (Virginie et al., 2012).

Tar compounds distribution was similar in all cases, which indicates that there is no any tar compound more prone to react than others. Naphthalene was the main product generated in all experiments (65%–90% of the total amount of tars) followed by biphenyl, benzene and

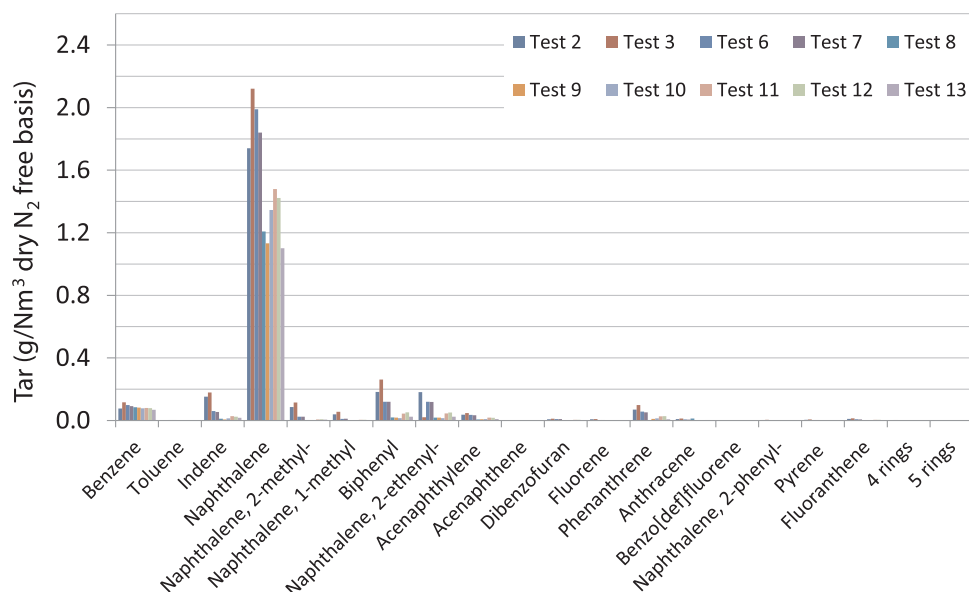


Fig. 5. Tar concentration generated in BCLG using Fe₂O₃ as oxygen carrier.

phenanthrene.

It is also remarkable that negligible amounts of tar compounds above 3 rings appeared in the tests.

A more detailed study showed that the amount of tars depended on the operating conditions with the gasification temperature being the most relevant factor. In fact, a significant tar cracking effect (R11) was detected when temperature increased from 820 °C to 940 °C, showing a decrease in the majority of tar compounds. Especially significant was the tar cracking observed for naphthalene, with a reduction of 47%, ranging from 2.1 g/Nm³ at 820 °C to 1.1 g/Nm³ at 940 °C. The reforming reaction due to the steam presence (R12) and the tar combustion with the oxygen carrier (R13) also affected but in lower extension.

3.4. Oxygen carrier characterization

A special characteristic to determine the suitability of a specific oxygen carrier to be used in a chemical looping process is to know the behavior regarding agglomeration and attrition processes during operation at high temperature. These aspects are especially relevant in CLG processes where the oxygen carrier reacts in a more reducing atmosphere in comparison with CLC. With the oxygen carrier used in this work, agglomeration problems were never detected during > 50 h of continuous operation. The attrition was evaluated along time through the measurement of the fine particles, below 40 μm, elutriated from the pilot plant and collected in the cyclones and filters located downstream of the reactors. Attrition was low during the first operating hours but suffered an increase up to reach values ≈ 0.3%/h after 30 h of operation and then it was maintained almost constant. Considering this value as representative of the behavior of the particles, a lifetime of 350 h was inferred. This attrition rate was markedly higher than the measured working in CLC conditions with the same oxygen carrier (0.09 wt%/h, lifetime of about 1100 h) using CH₄ as fuel (Cabello et al., 2014a). Therefore, it is possible to conclude that a significant reduction in the lifetime of the particles was observed as a consequence of the more fragile internal structure derived from the highly reduced conditions under which the oxygen carrier operates in CLG. In fact, oxidation conversions lower than 50% were detected in the oxygen carrier samples obtained both from the fuel and air reactor during operation. XRD analysis confirmed that the major compound detected in the samples obtained from the fuel reactor was the iron aluminate FeAl₂O₄. The oxidized samples extracted from the air reactor showed the presence of

Fe₃O₄/Fe₂O₃ depending on the operating conditions although they also contained important amounts of FeAl₂O₄.

To determine the cause of oxygen carrier lifetime reduction, a microstructural analysis of the fresh and used oxygen carrier particles was carried out by SEM-EDX. Entire fresh particles exhibited a regular and smooth external surface with rounded shapes in the SEM photographs. The cross section view of the fresh particles showed an external layer concentrated on Fe due to the method used in preparation, and that could be responsible for the increase in attrition rate during the first operating hours. In contrast, the entire used particles exhibited cracks and loss of material in the external surface, although with a core without cracks and higher iron content, as demonstrated by the EDX profile data. This could be due to a possible migration of iron to the external part of the particles, and the loss of this iron by attrition due to the stress suffered by the particles at the highly reduced conditions existing in CLG. This would lead to a loss of active phase in the material and the consequent loss of oxygen transport capacity.

To corroborate this hypothesis, the reactivity and oxygen transport capacity, $R_{o,oc}$, of the fresh and after used material were determined through thermogravimetric analysis at 950 °C. A gas composed by 15% CO and 20% CO₂ (N₂ balance) was used as reducing gas. The conversion versus time curves confirmed that the oxygen carrier maintained the reactivity of the fresh material although suffered a slight loss of oxygen transport capacity, about 13%, (from $R_{o,oc} \approx 2$ to $R_{o,oc} \approx 1.74$) after 52 h of continuous operation (38 h under gasification conditions). In addition, ICP-AES data showed a decrease of ≈ 12% in the Fe content in the particles used during 52 h of continuous operation, and also an increase in the Fe content in the elutriated fines. According to these data, it can be concluded that iron was being lost from the particles during reaction in CLG conditions, but mainly during the first 35 h of operation.

The results obtained from the experimental work at bench scale are promising and useful to the advance in the BCLG technology development. The advantage of the BCLG is that makes use of a well-known technology as are the fluidized beds. However, the development and testing of CLG oxygen carriers is still scarce and in lesser extent than in CLC. A compromise among costs and performance under reduced conditions should be reached. Natural ores are environmental friendly and cheaper than synthetic oxygen carriers. However, synthetic materials have high reactivity and minimize tar formation, one of the advantages of the BCLG technology, although it is necessary to increase their lifetime to reduce operating cost. Kinetic determination and

modelling are also necessary to fulfill the challenges of this technology.

4. Conclusions

Biomass Chemical Looping Gasification was performed during 38 h of continuous operation using pine wood and a synthetic Fe-based oxygen carrier. The method used for controlling the lattice oxygen allowed a smooth operation. The oxygen-to-fuel ratio was the most relevant BCLG operating parameter. H_2/CO ratios about 2 can be reached in the BCLG unit. The synthetic material behaved well although some Fe was lost, which produced a smaller oxygen carrier lifetime in comparison with operation under CLC conditions. Tar contents as low as 1 g/Nm^3 were obtained in BCLG, which is one of the lowest values cited in literature.

CRedit authorship contribution statement

Iván Samprón: Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Resources, Writing - original draft, Visualization. **Luis F. de Diego:** Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Resources, Writing - original draft, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Francisco García-Labiano:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing - original draft, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **María T. Izquierdo:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing - review & editing, Funding acquisition. **Alberto Abad:** Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing. **Juan Adánez:** Conceptualization, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

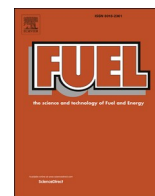
Acknowledgements

This work was supported by ENE2017-89473-R AEI/FEDER, UE. I. Samprón thanks the Spanish Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICIU) for the PRE-086217 pre-doctoral fellowship.

References

- Adánez, J., Abad, A., Mendiara, T., Gayán, P., de Diego, L.F., García-Labiano, F., 2018. Chemical looping combustion of solid fuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* 65, 6–66.
- Brown, T.R., 2015. A techno-economic review of thermochemical cellulosic biofuel pathways. *Bioresour. Technol.* 178, 166–176.
- Cabello, A., Dueso, C., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., de Diego, L.F., Adánez, J., 2014a. Performance of a highly reactive impregnated Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier with CH_4 and H_2S in a 500 W_{th} CLC unit. *Fuel* 121, 117–125.
- Cabello, A., Abad, A., García-Labiano, F., Gayán, P., de Diego, L.F., Adánez, J., 2014b. Kinetic determination of a highly reactive impregnated Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier for use in gas-fueled Chemical Looping Combustion. *Chem. Eng. J.* 258, 265–280.
- de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., Cabello, A., Adánez, J., Sprachmann, G., 2014. Performance of Cu- and Fe-based oxygen carrier in a 500 W_{th} CLC unit for sour gas combustion with high H_2S content. *Int. J. Green. Gas Control* 28, 168–179.
- García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Abad, A., Cabello, A., Adánez, J., Sprachmann, G., 2014. Energy exploitation of acid gas with high H_2S content by means of a chemical looping combustion system. *Appl. Energy* 136, 242–249.
- Ge, H., Shen, L., Feng, F., Jiang, S., 2015. Experiments on biomass gasification using chemical looping with nickel-based oxygen carrier in a 25 kW_{th} reactor. *App. Thermal Eng.* 85, 52–60.
- Ge, H., Guo, W., Shen, L., Song, T., Xiao, J., 2016. Biomass gasification using chemical looping in a 25 kW_{th} reactor with natural hematite as oxygen carrier. *Chem. Eng. J.* 286, 174–183.
- Han, J., Elgowainy, A., Cai, H., Wang, M.Q., 2013. Life-cycle analysis of bio-based aviation fuels. *Bioresour. Technol.* 150, 447–456.
- Hu, Z., Ma, X., Jiang, E., 2017. The effect of microwave pretreatment on chemical looping gasification of microalgae for syngas production. *Energy Conv. Manag.* 143, 513–521.
- Hu, J., Li, C., Guo, Q., Dang, J., Zhang, Q., Lee, D.-J., Yang, Y., 2018. Syngas production by chemical-looping gasification of wheat straw with Fe-based oxygen carrier. *Bioresour. Technol.* 263, 273–279.
- Hu, J., Li, C., Lee, D.-J., Guo, Q., Zhao, S., Zhang, Q., Li, D., 2019a. Syngas production from biomass using Fe-based oxygen carrier: Optimization. *Bioresour. Technol.* 280, 183–187.
- Hu, J., Li, C., Zhang, Q., Guo, Q., Zhao, S., Wang, W., Lee, D.-J., Yang, Y., 2019b. Using chemical looping gasification with Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier to produce syngas ($H_2 + CO$) from rice straw. *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 3382–3386.
- Huang, Z., He, F., Feng, Y., Zhao, K., Zheng, A., Chang, S., Li, H., 2013. Synthesis gas production through biomass direct chemical looping conversion with natural hematite as an oxygen carrier. *Bioresour. Technol.* 140, 138–145.
- Huang, Z., He, F., Zhu, H., Chen, D., Zhao, K., Wei, G., Feng, Y., Zheng, A., Zhao, Z., Li, H., 2015. Thermodynamic analysis and thermogravimetric investigation on chemical looping gasification of biomass char under different atmospheres with Fe_2O_3 oxygen carrier. *App. Energy* 157, 546–553.
- Huang, Z., Deng, Z., He, F., Chen, D., Wei, G., Zhao, K., Zheng, A., Zhao, Z., Li, H., 2017. Reactivity investigation on chemical looping gasification of biomass char using nickel ferrite oxygen carrier. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 14458–14470.
- Huseyin, S., Wei, G., Li, H., He, F., Huang, Z., 2014. Chemical-looping gasification of biomass in a 10 kW_{th} interconnected fluidized bed reactor using Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier. *J. Fuel Chem. Technol.* 42, 922–931.
- International Energy Agency, IEA, 2019a. World Energy Outlook 2019. IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>.
- International Energy Agency, IEA, 2019b. Tracking Transport 2019. IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/tracking-transport-2019>.
- Kim, K., Kim, Y., Yang, C., Moon, J., Kim, B., Lee, J., Lee, U., Lee, S., Kim, J., Eom, W., Lee, S., Kang, M., Lee, Y., 2013. Long-term operation of biomass-to-liquid systems coupled to gasification and Fischer-Tropsch processes for biofuel production. *Bioresour. Technol.* 127, 391–399.
- Lin, Y., Wang, H., Wang, Y., Huo, R., Huang, Z., Liu, M., Wei, G., Zhao, Z., Li, H., Fang, Y., 2020. Review of Biomass Chemical Looping Gasification in China. *Energy Fuels* 34, 7847–7862.
- Lind, F., Seemann, M., Thunman, H., 2011. Continuous Catalytic Tar Reforming of Biomass Derived Raw Gas with Simultaneous Catalyst Regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 11553–11562.
- Mattisson, T., Keller, M., Linderholm, C., Moldenhauer, P., Ryden, M., Leion, H., Lyngfelt, A., 2018. Chemical-looping technologies using circulating fluidized bed systems: Status of development. *Fuel Process. Technol.* 172, 1–12.
- Mendiara, T., García-Labiano, F., Abad, A., Gayán, P., de Diego, L.F., Izquierdo, M.T., Adánez, J., 2018a. Negative CO_2 emissions through the use of biofuels in chemical looping technology: A review. *App. Energy* 232, 657–684.
- Mendiara, T., Pérez-Astray, A., Izquierdo, M.T., Abad, A., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Adánez, J., 2018b. Chemical Looping Combustion of different types of biomass in a 0.5 kW_{th} Unit. *Fuel* 211, 868–875.
- Mun, T.Y., Kim, J.O., Kim, J.W., Kim, J.S., 2011. Influence of operation conditions and additives on the development of producer gas and tar reduction in air gasification of construction woody wastes using a two-stage gasifier. *Bioresour. Technol.* 102, 7196–7203.
- Niu, P., Ma, Y., Tian, X., Ma, J., Zhao, H., 2018. Chemical looping gasification of biomass: Part I. screening Cu-Fe metal oxides as oxygen carrier and optimizing experimental conditions. *Biomass Bioenergy* 108, 146–156.
- Rapagnà, S., Gallucci, K., Di Marcello, M., Matt, M., Nacken, M., Heidenreich, S., Foscolo, P.U., 2010. Gas cleaning, gas conditioning and tar abatement by means of a catalytic filter candle in a biomass fluidized-bed gasifier. *Bioresour. Technol.* 101, 7123–7130.
- Shen, Y., Yoshikawa, K., 2013. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21, 371–392.
- Shen, T., Wu, J., Shen, L., Yan, J., Jiang, S., 2018. Chemical Looping Gasification of Coal in a 5 kW_{th} Interconnected Fluidized Bed with a Two-Stage Fuel Reactor. *Energy Fuels* 32, 4291–4299.
- Simell, P., Ståhlberg, P., Kurkela, E., Albrecht, J., Deutsch, S., Sjöström, K., 2000. Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifiers. Version 1998. *Biomass Bioenergy* 18, 19–38.
- Virginie, M., Adánez, J., Courson, C., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Niznansky, D., Kiennemann, A., Gayán, P., Abad, A., 2012. Effect of Fe-olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed. *App. Catal. B: Environ.* 121–122, 214–222.
- Wei, G., He, F., Huang, Z., Zhen, A., Zhao, K., Li, H., 2015a. Continuous Operation of a 10 kW_{th} Chemical Looping Integrated Fluidized Bed Reactor for Gasifying Biomass Using an Iron-Based Oxygen Carrier. *Energy Fuels* 29, 233–241.
- Wei, G., He, F., Zhao, Z., Huang, Z., Zhen, A., Zhao, K., Li, H., 2015b. Performance of Fe-Ni bimetallic oxygen carriers for chemical looping gasification of biomass in a 10 kW_{th} interconnected circulating fluidized bed reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 40, 16021–16032.
- Wei, G., He, F., Zhao, W., Huang, Z., Zhao, K., Zhao, Z., Zheng, A., Wu, X., Li, H., 2017. Experimental Investigation of Fe-Ni-Al Oxygen Carrier Derived from Hydrotalcite-like Precursors for the Chemical Looping Gasification of Biomass Char. *Energy Fuels* 31, 5174–5182.
- Wu, Y., Liao, Y., Liu, G., Ma, X., 2018. Syngas production by chemical looping gasification of biomass with steam and CaO additive. *Int. J. Hydrog. Energy* 43, 19375–19383.
- Xu, D., Zhang, Y., Hsieh, T.L., Guo, M., Qin, L., Chung, C., Fan, L.S., Tong, A., 2018. A novel chemical looping partial oxidation process for thermochemical conversion of biomass to syngas. *App. Energy* 22, 119–131.

ARTÍCULO II



Full Length Article

Effect of the Fe content on the behavior of synthetic oxygen carriers in a 1.5 kW biomass chemical looping gasification unit

Iván Samprón, Luis F. de Diego*, Francisco García-Labiano, María T. Izquierdo

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain



ARTICLE INFO

Keywords:

Biomass
Chemical-looping gasification
Syngas
Tar
Biofuels

ABSTRACT

Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) is a promising technology that enables the production of high-purity and N₂-free renewable syngas under autothermal operating conditions. In this work, the effect of the Fe-content (10, 20, and 25 wt% as Fe₂O₃) of three synthetic oxygen carriers supported on alumina was studied in a 1.5 kW_{th} BCLG continuous unit. Similar syngas compositions and gasification parameters, biomass conversion, syngas yield, cold gas efficiency, etc., were obtained for the three oxygen carriers when analyzing the effect of oxygen-to-fuel ratio (λ) and fuel reactor (FR) temperature. Tars were also unaffected by the Fe-content, the increase in the FR temperature being the only parameter that allowed their reduction. A deep characterization of the oxygen carriers showed that the increase of Fe-content in the oxygen carrier promoted the migration of iron to the outer layer of particles, being detached of them. Lifetimes of 900, 350 and 100 h (corresponding to approximately 4500, 1750 and 500 cycles) were found for the oxygen carriers with 10 wt%, 20 wt% and 25 wt% of iron oxide, respectively. Therefore, among the three oxygen carrier tested, the one composed by a 10% of Fe₂O₃ was shown to be the most suitable for BCLG, providing the longest lifetime whereas the same syngas composition and tar removal could be obtained regardless of the Fe-content.

1. Introduction

Almost a quarter of the total carbon dioxide in the European Union in 2019 was emitted by transport sector [1]. Therefore, the decarbonization in this sector is a priority in order to achieve the Agreement of the COP21, where the limitation of a maximum increase in global temperature of 2 °C for the end of the century was established [2]. Syngas obtained from renewable biomass is an interesting product which could be transformed into a wide variety of liquid biofuels such as DME, MTBE, gasoline, diesel, etc. In fact, liquid biofuels are identified as promising substitutes of fossil fuels both for terrestrial and aviation transport in the near future. Biofuel consumption will increase three times by 2030 in the Sustainable Development Scenario [3], and it is expected to reach a 30% of share in the total consumption by 2060 [4]. There are several routes toward these products being one well-known option the performance of Fischer-Tropsch (FT) processes [5]. Among the different options for syngas production, Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) has emerged in recent years as an innovative route due to its advantages over conventional gasification. BCLG enables to produce high-purity and N₂-free syngas (mainly CO and H₂) at

autothermal conditions, avoiding the need of external power supply and cryogenic air separation units. Additionally, low tar generation and inherent carbon capture are achieved with respect to conventional gasification [6–7]. As shown in Fig. 1, BCLG follows the same principles as Chemical Looping Combustion (CLC) but partial conversion of biomass to CO and H₂ occurs instead of complete combustion to CO₂ and H₂O. These processes are usually based on the use of interconnected fluidized beds, a technology well developed and existing at commercial scale.

In BCLG, a solid oxygen carrier is used to transport both oxygen and heat between two interconnected reactors, Air Reactor (AR) and Fuel Reactor (FR). The oxygen carrier circulates between reactors, being reduced and oxidized during many repeated cycles. In the FR, biomass is converted into H₂, CO, CO₂, H₂O, and CH₄ by the effect of a gasification agent (steam or CO₂) and the oxygen carrier is reduced by partial combustion of gases generated from biomass devolatilization and gasification. The reduced oxygen carrier passes to AR, where it is regenerated with oxygen from air. Oxidation reaction is exothermic ($\Delta H > 0$) and hot solids transport heat to FR, supplying the energy required by endothermic gasification reactions happening in this reactor. Thus, a N₂-

* Corresponding author.

E-mail address: ldediego@icb.csic.es (L.F. de Diego).

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122193>

Received 29 July 2021; Received in revised form 10 September 2021; Accepted 2 October 2021

Available online 14 October 2021

0016-2361/© 2021 The Author(s).

Published by Elsevier Ltd.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

free renewable syngas stream is obtained without the need for an external energy input [8].

Oxygen carrier is one of the keys to the development of BCLG processes. In a chemical looping process, oxygen carriers require having high integrity and mechanical strength during repeated redox cycles at high temperature and, at the same time, it is desirable to be a low-cost and environmentally friendly material. In addition, it must have good fluidization properties and avoid agglomeration or sintering. Several materials have been developed and tested previously for CLC [9]. However, the use of these materials in the gasification introduces new challenges due to the highly reducing atmosphere present in this process [10].

Natural iron ores, such as hematite and ilmenite, have low prices and can be found in abundance. Hematite, mixed with silica sand, has been tested in continuous CLG units [11] showing good results although agglomeration was found in some cases [12]. Ilmenite, a natural ore composed mainly of iron and titanium, has been used in a continuous unit showing high lifetimes and no agglomeration [6]. Another low-cost oxygen carrier would be LD slag, a by-product from the steel production [13], which had been tested for combustion [14] and more recently in BCLG, generating high syngas yields, albeit with a high attrition rate [15].

In spite of the higher costs, synthetic materials have been proposed to improve oxygen carrier properties, such as particle lifetime and tar cracking/reforming [16–19]. Most of these materials are based on the mixture of different metallic oxides, one of which is usually based on Fe. These materials have only been tested in thermogravimetric analyzers (TGA) or in fixed bed and batch fluidized bed reactors at laboratory scale. The exception is a bimetallic Fe-Ni based oxygen carrier tested by Wei et al. 2015 in a continuous BCLG prototype [20]. They obtained excellent results, but the use of Ni could be a handicap due to their high cost and toxicity.

Regarding nonmetallic oxygen carriers, iron on alumina is one of the preferred synthetic materials. The research group at the Guangzhou Energy Conversion Institute [21–22] performed BCLG tests in a 10 kW_{th} pilot plant using a Fe₂O₃:Al₂O₃ (7:3) oxygen carrier to analyze the effect of operating conditions in the flue gas composition, gasification efficiency, and carbon conversion rate. The oxygen carrier did not suffer sintering, crushing phenomenon or decrease in performance, indicating good stability of this type of synthetic oxygen carriers. In these tests, the oxygen transferred from AR to FR was controlled by varying the oxygen carrier circulation flow per fuel unit. Therefore, fully oxidized oxygen carrier was present at the outlet of the AR.

However, a previous study of our research group demonstrated the

advantages of using the control of the oxygen transported from AR to FR by limiting its feeding in the air reactor instead of using the control of the solid circulation rates [8]. Under this control method, the oxygen carrier could be completely reduced at the outlet of FR and partially oxidized at the outlet of AR, which could affect its physical stability. It must be considered that the variation of the oxygen carrier conversion in a redox cycle depends mainly on oxygen-to-fuel ratio (λ), solid circulation rate, and metal oxide content in the oxygen carrier [8,23].

Using this oxygen control method, the behavior of a synthetic Fe₂O₃:Al₂O₃ (2:8) oxygen carrier was recently evaluated in the BCLG 1.5 kW_{th} unit located at Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) using pine wood as fuel [7]. Good oxygen carrier performance was observed, although some iron loss was found after 50 h of continuous operation. In addition, it was also observed a significant reduction in particle lifetime, 350 h in BCLG compared to 1100 h under CLC conditions [24]. This was a consequence of the more fragile internal structure derived from the highly reduced conditions in which the oxygen carrier operates in BCLG. However, several studies have demonstrated that the amount of metal oxide in the oxygen carrier could affect its stability during operation in CLC [16]. As far as authors' knowledge, there are no previous studies on the effect of metal oxide content on the behavior of synthetic materials in BCLG.

This work aimed to evaluate the effect of the Fe-content on the behavior of a synthetic oxygen carrier in gasification conditions. Three Fe-Al materials with Fe₂O₃ content of 10 wt%, 20 wt% and 25 wt% were used as oxygen carriers in a 1.5 kW_{th} BCLG continuous unit. The effect of the main operating conditions (oxygen-to-fuel ratio and FR temperature) on the main process parameters (syngas composition, syngas yield, cold gas efficiency, and tar formation) was analyzed. Finally, a deep characterization of the oxygen carriers was conducted to optimize the amount of active phase in the particles that maximizes its lifetime.

2. Experimental

2.1. Materials

5 kg batches of each of the three Fe-based synthetic oxygen carriers were prepared by the hot incipient wetness impregnation method. Commercial γ -alumina particles (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH) of 0.1–0.3 mm, with a density of 1.3 g/cm³ and a porosity of 55.4%, were used as support. Oxygen carriers were prepared in a planetary mixer by impregnating the support, which was heated at 80 °C, with a saturated hot solution of iron nitrate (3.8 M) from Panreac. Successive impregnations were done depending on the final

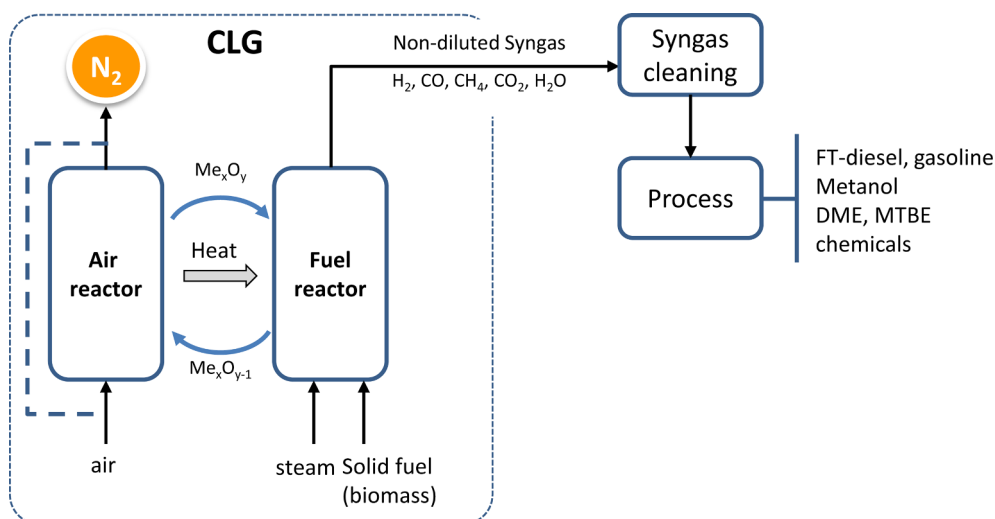


Fig. 1. Route for syngas production via BCLG and final use.

concentration of iron required as active phase. They were designated as Fe10Al, Fe20Al and Fe25Al according to the Fe_2O_3 weight content in the material (see Table 1). After each impregnation, the material was calcined in air atmosphere at 550 °C for 30 min to decompose the metal nitrate into the metal oxide. After the last impregnation, the oxygen carriers were sintered in air atmosphere at 950 °C for 1 h to increase their mechanical strength.

The Fe content in the oxygen carriers was determined by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) using a Xpctroblue-EOP-TI FMT26 (Spectro) spectrophotometer. The crystalline phases present in each carrier were determined using a Bruker D8 Advance A25 polycrystalline powder X-ray diffractometer (XRD). A Hitachi S-3400N with energy-dispersive X-ray Röntec XFlash of Si (Li) analyzer (SEM-EDX) was used for microstructural analysis of entire oxygen carrier particles and for the determination of the dispersion of different components (Fe, Al, O) and internal view of particles after being embedded in epoxy resin, polished and cut. Skeletal density was measured with a Micromeritics AccuPyc II 1340 helium picnometer. The force needed to fracture a particle was determined using a Shimpo FGN-5X crushing strength apparatus. The crushing strength was taken as the average value of at least 20 measurements. Porosity was measured by Hg intrusion in a Quantachrome PoreMaster 133. A thermogravimetric analyzer (TGA), CI Electronics type, was used to determine oxygen transport capacity of fresh and used oxygen carriers. For this, redox cycles were carried out using a gas composed of 15 vol% CO , 20 vol% CO_2 (N_2 balance) for reduction and air for oxidation. CO was used instead of H_2 as a reducing agent because previous studies showed that CO is capable of reducing $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ to FeAl_2O_4 since H_2 reduces Fe_2O_3 to metallic Fe, which is never formed in continuous operation in pilot plants [25]. It should be noted that oxygen transport capacity obtained in the TGA coincided with the theoretical oxygen transport capacity corresponding to the Fe content determined by ICP-OES for the three materials and assuming the redox pair $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}_2\text{O}_4$. Table 1 shows the physical and chemical properties of the fresh oxygen carriers.

Pine sawdust, from Ansó basin (Spain), with a particle size of 0.5–2.0 mm, was used as fuel. Proximate and ultimate analyses are shown in Table 2.

2.2. Biomass chemical looping gasification unit

The experiments were carried out in the ICB-CSIC 1.5 kW_{th} unit, whose scheme is shown in Fig. 2. It consists of two bubbling fluidized beds, Air Reactor (0.08 m id) and Fuel Reactor (0.05 m id), interconnected through a Loop Seal (0.03 m id) which prevented gas mixing between reactors. The reactors were electrically heated for a better temperature control. A gas mixture of 2100 NL/h of N_2 and air was fed to the AR to control the oxygen-to-fuel ratio maintaining a constant solid circulation flow (~12 kg/h). Although the FR could be fed with steam, CO_2 , N_2 , or a mixture of them, 130 NL/h of pure steam was used for fluidization of this reactor in all tests. A stream of 90 NL/h of N_2 was introduced into the Loop Seal. An additional description of the unit can be found elsewhere [26].

Table 1
Physical and chemical properties of fresh oxygen carriers.

	Fe10Al	Fe20Al	Fe25Al
Number of impregnations	1	2	3
Fe_2O_3 content (wt%)*	10 ± 0.1	20 ± 0.2	25 ± 0.2
Particle size (µm)	100–300	100–300	100–300
Skeletal density (kg/m ³)	3744 ± 55	3950 ± 60	4105 ± 61
Crushing strength (N)	1.8 ± 0.5	1.5 ± 0.4	1.6 ± 0.5
Porosity (%)	50.2 ± 0.4	45.6 ± 0.4	44.4 ± 0.4
Oxygen transport capacity, R_{oc}	0.010	0.020	0.025
Main XRD phases	Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$		

* Metal content determined by ICP-OES.

Table 2
Proximate and ultimate analyses of biomass.

Proximate analysis (wt%, as received)	
Moisture (EN 14774–3)	5.0
Ash (EN 14775)	0.3
Volatile matter (EN 15148)	79.9
Fixed carbon (by difference)	14.8
Ultimate analysis (wt%, dry basis)*	
C	53.7
H	6.1
N	0.1
S	0.0
O (by difference)	39.8
LHV (kJ/kg dry biomass) (EN 14918)	19,309
Ω_b (mol O/kg dry biomass)	95.3

* Determined in a Thermo Flash 1112 analyzer.

CO_2 , CO , and O_2 concentrations were measured in the gas outlet stream of the AR with a Siemens Ultramat/Oxymat 6 analyzer. The gas leaving FR was divided into two streams. One of them was sent to the tar collection system. Tars were recovered following the European tar protocol [27] and analyzed in a Gas Chromatograph (GC-2010 Plus) coupled to a Mass Spectrometer (QP2020) Shimadzu, calibrated using naphthalene and EPA 525 PAH MIX-A standards. After tar cleaning, CO_2 , CH_4 , and CO concentrations were measured by a non-dispersive infrared analyzer (Siemens Ultramat 23) and H_2 concentration by a thermal conductivity analyzer (Siemens Calomat 6). In addition, an off-line determination of C1-C4 hydrocarbons was done in gas chromatograph (Perkin Elmer CLARUS 580). The other stream leaving the FR was burnt with O_2 in a supplementary reactor in order to measure oxygen consumption for a better check of the mass balances. CO_2 , CO and O_2 concentrations were measured at the exit of this combustor with a Siemens Ultramat/Oxymat 6 analyzer.

To start the experiments with each oxygen carrier, the CLG unit was loaded with 2.5 kg of oxygen carrier, which was circulated for 6 h at 850 °C in an air atmosphere to elutriate the fine particles attached to the oxygen carrier particles during the preparation process. Subsequently, the air flow was replaced by steam in the FR and by N_2 in the loop-seal, at the same time biomass was fed (CLC operation). Later, the operating conditions corresponding to CLG were set by replacing the air flow by a mixture of N_2 and air in the AR. As it can be seen in Fig. 3a, initially there was complete combustion of the biomass to CO_2 and H_2O , due to the excess of lattice oxygen supplied by the oxygen carrier, and then the concentration of these gases began to decrease while the concentrations of CO and H_2 increased. Fig. 3b shows the oxygen reacted in the FR and AR during the operation change from CLC to CLG. It can be observed that during non-steady state operation the oxygen reacted in the FR was higher than the reacted in the AR due to the oxygen released by the oxygen carrier during its reduction. The concentrations of the different gases stabilized after approximately 1 h of operation. One additional hour was spent to be sure that the oxygen carrier had reached steady state and the facility was ready to analyze the gasification process. At the end of each day of operation and the following days, the BCLG unit was cooled and heated under N_2 atmosphere to prevent re-oxidation of the oxygen carrier.

2.3. Oxygen control method

In CLG, the solid oxygen carrier is used to transport heat and oxygen between AR and FR. The oxygen transported from AR to FR is closely related to the amount of synthesis gas obtained, being necessary to operate below stoichiometric conditions for full combustion ($\lambda < 1$). In the literature, different methods have been used to control the oxygen transported between reactors in CLG prototypes under continuous operation. The most commonly used method to regulate the oxygen-to-fuel ratio was to change the amount of biomass fed, while the solids circulation rate was kept constant [12,20]. However, significant changes

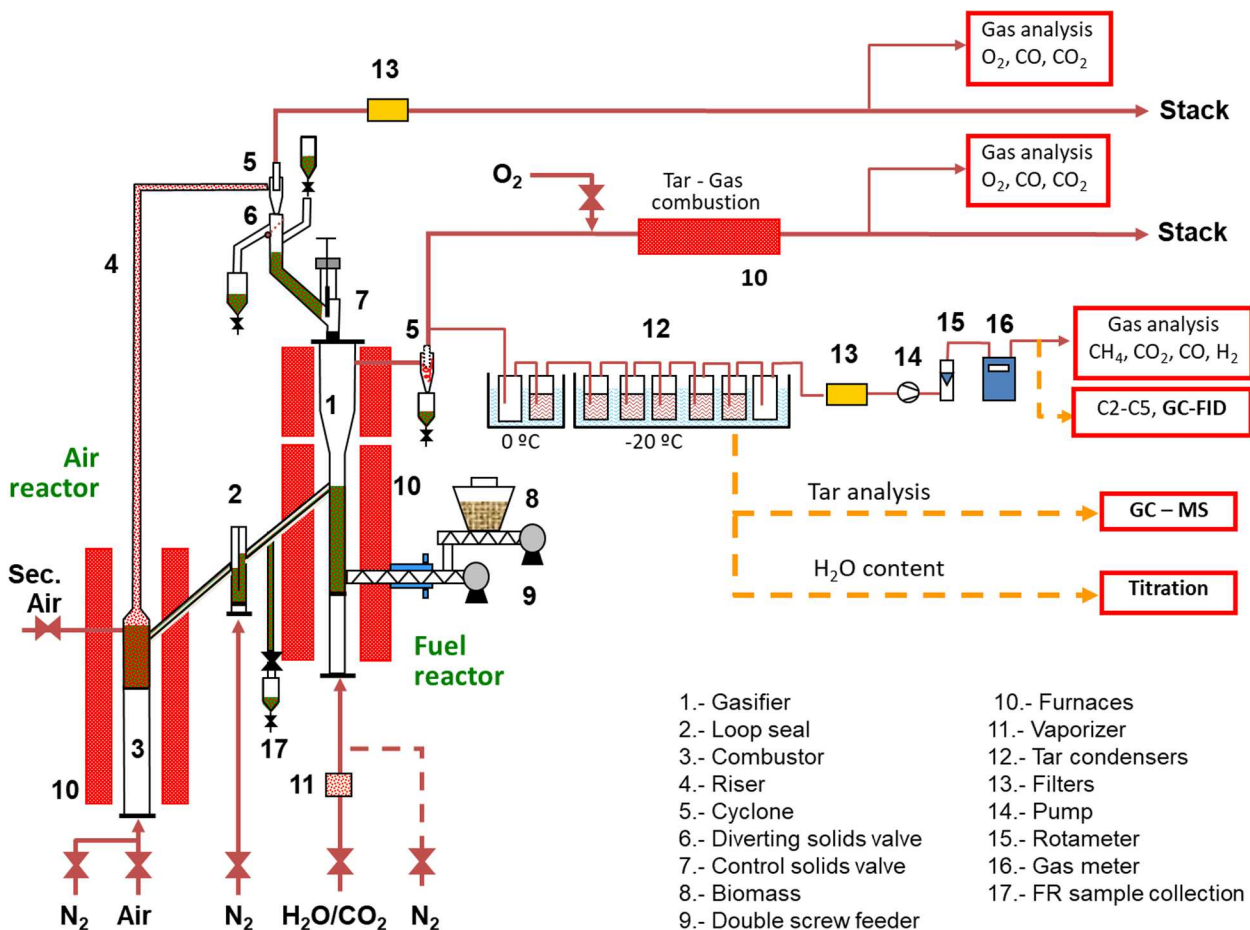


Fig. 2. Scheme of the 1.5 kW_{th} CLG unit at ICB-CSIC.

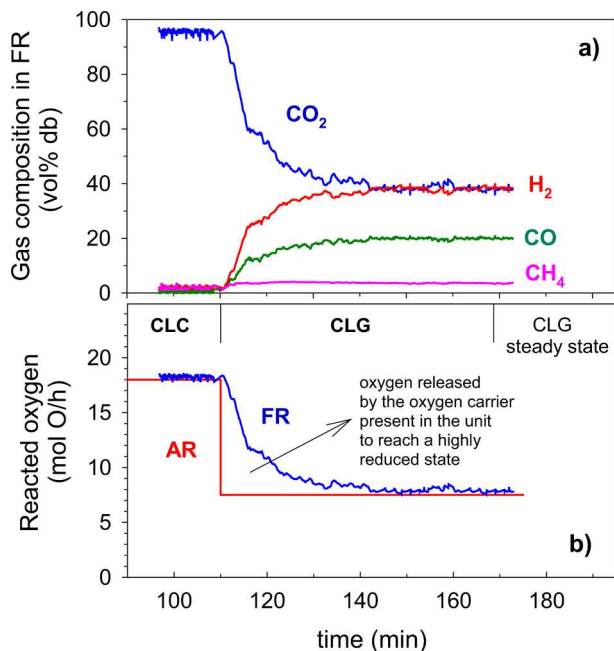


Fig. 3. Operation evolution from CLC to CLG. a) Gas concentration profiles in the FR, b) Reacted oxygen in the FR and AR.

in the power and in the specific solids inventory occur, which could difficult the control of the temperature in the system. In some cases, the dilution of the oxygen carrier with an inert, such as silica sand, has been carried out to solve this problem [11].

In previous studies performed by our research group, the oxygen-to-fuel ratio was controlled by limiting the oxygen fed to the AR [6-7,15]. This method allowed a smooth operation, maintaining constant lattice oxygen transference between reactors, regardless of the solids circulation flow rate in the system. Therefore, the oxygen-to-biomass ratio was varied without modifying the amount of biomass fed, i.e., the power and the specific solids inventory were maintained constant. Thus, this method offered the opportunity to modify and analyze the effect of each operating parameter maintaining constant the rest of the variables. Considering all the operational advantages mentioned above, this method was also used in this work.

2.4. Reactions

When biomass is fed into the CLG system multiple reactions occur. A summary of them is showed in Table 3. In FR, biomass is decomposed into three phases: char, tar, and gases (R1). Depending on the gasifying agent used, char is converted into CO and H₂ by effect of steam (R2) or into CO if CO₂ is used (R3). Gases generated by biomass devolatilization (CH₄, H₂, CO and hydrocarbons) and by gasification of char react with lattice oxygen of the oxygen carrier, becoming CO₂ and H₂O (R4-R7). At the same time, methane and light hydrocarbons could also be transformed into CO and H₂ by reforming reactions (R8-R9) and heavy hydrocarbons (tar) could be decomposed into other lighter hydrocarbons (R11), gasified (R12) or be burned with the lattice oxygen of the carrier (R13). It should be noted that the redox pair of the oxygen carrier is

Table 3
Summary of main reactions in a BCLG system using a Fe₂O₃-Al₂O₃ oxygen carrier.

	ΔH_{298K} (kJ/mol)	
FR		
Biomass \rightarrow char + tar + gases (H ₂ O, CO ₂ , H ₂ , CO, CH ₄ , C _n H _m)	>0	(R1)
C + H ₂ O \rightarrow CO + H ₂	131.3	(R2)
C + CO ₂ \rightarrow 2 CO	172.4	(R3)
4 Fe ₂ O ₃ + 8 Al ₂ O ₃ + CH ₄ (C _n H _m) \rightarrow 8 FeAl ₂ O ₄ + 2 H ₂ O + CO ₂	-62.3	(R4)
Fe ₂ O ₃ + 2 Al ₂ O ₃ + H ₂ \rightarrow 2 FeAl ₂ O ₄ + H ₂ O	-56.8	(R5)
Fe ₂ O ₃ + 2 Al ₂ O ₃ + CO \rightarrow 2 FeAl ₂ O ₄ + CO ₂	-98.0	(R6)
Fe ₂ O ₃ + 2 Al ₂ O ₃ + CH ₄ (C _n H _m) \rightarrow 2 FeAl ₂ O ₄ + CO + 2 H ₂	149.3	(R7)
CH ₄ (C _n H _m) + H ₂ O \rightarrow CO + 3 H ₂	206.1	(R8)
CH ₄ (C _n H _m) + CO ₂ \rightarrow CO + 2 H ₂	247.3	(R9)
CO + H ₂ O \leftrightarrow CO ₂ + H ₂	-41.1	(R10)
C _n H _m \rightarrow C _{n-x} H _{m-4x} + x CH ₄	>0	(R11)
C _n H _m + H ₂ O/CO ₂ \rightarrow CO + H ₂	>0	(R12)
C _n H _m + (2n + m/2) Fe ₂ O ₃ + 2(2n + m/2) Al ₂ O ₃ \rightarrow 2(2n + m/2) FeAl ₂ O ₄ + m/2 H ₂ O + n CO ₂	<0	(R13)
AR		
4 FeAl ₂ O ₄ + O ₂ \rightarrow 2 Fe ₂ O ₃ + 4 Al ₂ O ₃	-370	(R14)
C + O ₂ \rightarrow CO ₂	-393.5	(R15)

always Fe₂O₃-Al₂O₃/FeAl₂O₄ since metallic Fe is never formed in mentioned conditions and no intermediate phases were found by XRD in any experiment. In AR, two reactions can occur. The oxidation of the oxygen carrier (R14) and the combustion of non-gasified char that passes from FR to AR through the loop seal (R15).

2.5. Data evaluation

It is well known that BCLG operation is affected by temperature and the amount of oxygen transferred to fuel, named as oxygen-to-biomass ratio, λ .

- Oxygen-to-biomass ratio, λ , was defined as the amount of oxygen transported from the AR to the FR with respect to the stoichiometric oxygen necessary for the complete combustion of biomass to CO₂ and H₂O.

$$\lambda = \frac{2F_{O_2,AR,in}}{F_b \Omega_b} \quad (1)$$

where $F_{O_2,AR,in}$ was the flow of O₂ fed into the AR (mol/h), F_b was the biomass (dry basis) fed into the system (kg/h), and Ω_b (mol O/kg dry biomass) was the stoichiometric oxygen necessary for complete combustion of biomass fuel. This last parameter was calculated as:

$$\Omega_b = \left(x_C \frac{32}{12} + x_H \frac{16}{2} + x_S \frac{32}{32} - x_O \right) \frac{1000}{16} \quad (2)$$

where x_i was the fraction of each component present in the biomass.

The effect of the operating conditions mentioned above was evaluated through several parameters:

- Biomass conversion, X_b , is defined as the amount of carbon contained in the biomass that is converted into gas, both in FR and AR.

$$X_b = \frac{F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}}{F_{C,b}} = \frac{[F_{CO_2} + F_{CO} + F_{CH_4} + x F_{C,H_2}]_{FR,out} + [F_{CO_2}]_{AR,out}}{\frac{1000}{12} F_b X_C} \quad (3)$$

where F_i is the gas flowrate (mol/h) of component i .

- Carbon conversion efficiency, η_{cc} , represents the fraction of carbon converted to gas in the FR relative to the total carbon converted in the unit.

$$\eta_{cc} = \frac{F_{C,FR,out}}{F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}} \quad (4)$$

- Syngas Yield, Y , evaluates the amount of H₂ and CO (Nm³/kg dry biomass) produced in the FR with respect to the biomass (d.b.) fed into the system (kg/h):

$$Y = Y_{H_2} + Y_{CO} = \frac{G_{H_2}}{F_b} + \frac{G_{CO}}{F_b} \quad (5)$$

where G_{H_2} and G_{CO} are the flowrates of H₂ and CO generated in the FR (Nm³/h).

- Cold gas efficiency, η_g , represents the fraction of chemical energy contained in the gases leaving the FR with respect to the total energy contained in biomass:

$$\eta_g = \frac{F_{g,FR,out} \cdot LHV_g}{F_b \cdot LHV_b} \cdot 100 \quad (6)$$

where $F_{g,FR,out}$ is the molar flowrate of gas leaving the FR (mol/h), LHV_g is the low heating value of gas produced (kJ/mol) and LHV_b is the low heating value of dry biomass (kJ/kg).

3. Results and discussion

More than 150 h of hot operation, around 100 of which corresponded to the gasification mode, was performed in the 1.5 kW_{th} BCLG continuous unit with the three oxygen carriers, Fe10Al, Fe20Al, and Fe25Al, to analyze the effect of different operating conditions, such as FR temperature and oxygen-to-biomass ratio (See S-Table 1 in [Supplementary Information](#)). During the operation, oxygen carrier samples were extracted from the experimental unit and a deep characterization of the fresh and used oxygen carrier particles was carried out to determine the optimal amount of active phase required by the oxygen carrier in the BCLG process.

3.1. Effect of operating conditions

3.1.1. Effect of oxygen-to-fuel ratio

One of the most important parameters affecting to BCLG process is the oxygen-to-fuel ratio, λ . As previously commented, this parameter was controlled by limiting the air fed to the AR.

[Fig. 4](#) shows the effect of the oxygen-to-fuel ratio on the syngas composition and gasification performance, at 940 °C, S/B ~ 0.6 and solids circulation rate, F_s , of ~ 12 kg/h, working with the three oxygen carriers. As it can be seen in [Fig. 4a](#), the same tendencies in the gas composition were observed with the three oxygen carriers. The CO₂ concentration increased and the CO and H₂ concentrations decreased as the λ value increased. In contrast, the CH₄ and C2-C3 hydrocarbons (light hydrocarbons) concentrations were hardly affected by the λ value. It must be remarked that the CH₄ concentration was lower working with the Fe25Al oxygen carrier than with the other materials. As a consequence of the higher CH₄ conversion, the CO and H₂ concentrations were slightly higher for this oxygen carrier. No significant differences were observed between the oxygen carriers Fe10Al and Fe20Al.

In [Fig. 4b](#), it can be seen that the carbon conversion efficiencies were very high (>95%) in all cases and were unaffected by the value of λ . In contrast, biomass conversion increased as the value of λ increased, reaching values higher than 90% for λ values above 0.3. These parameters were not affected by the Fe content in the oxygen carrier. Obviously, the decrease in CO and H₂ concentrations with increasing λ values promoted a significant reduction in the syngas yield, from ~ 1.0 Nm³/kg to ~ 0.7 Nm³/kg for Fe10Al and Fe20Al oxygen carriers and from ~ 1.0 Nm³/kg to ~ 0.8 Nm³/kg for Fe25Al oxygen carrier when λ value

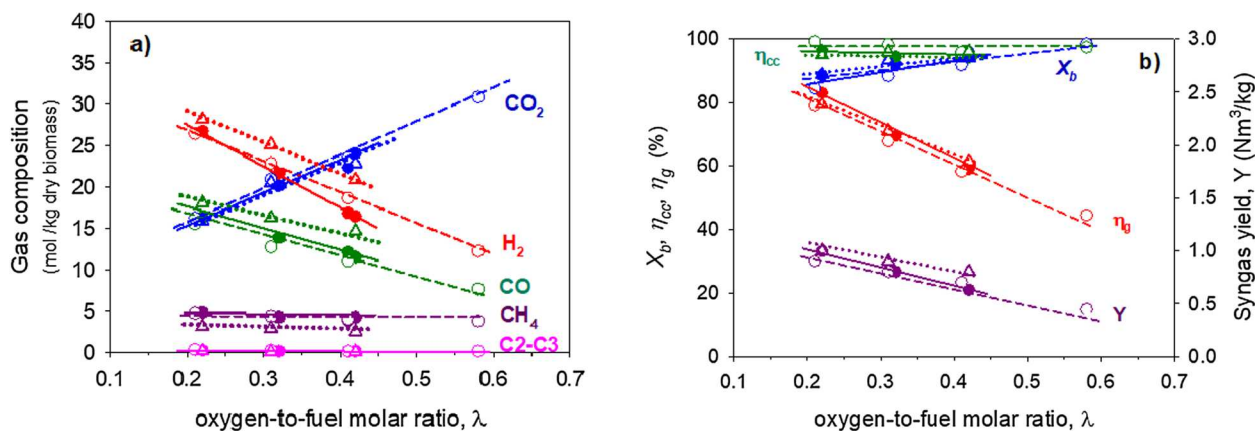


Fig. 4. Effect of oxygen-to-fuel ratio, λ , on the gas compositions (a) and on the main gasification parameters (b). $T_{FR} \sim 940$ °C, $S/B \sim 0.6$, $F_s \sim 12$ kg/h. (Fe10Al \bullet — \bullet , Fe20Al \square — \square , Fe25Al \triangle — \triangle).

increased from 0.2 to 0.4. In the same λ interval, the cold gas efficiency decreased from $\sim 80\%$ to $\sim 60\%$, which means that less energy was harnessed from the biomass when more oxygen was transported to FR. Nevertheless, the cold gas efficiency value will be given by the λ value necessary to achieve the energy balance and get the process to operate under autothermal conditions [8].

Although similar gas compositions and operating parameter values were obtained using the three oxygen carriers at the same operating conditions, the conversion variations of the oxygen carriers were different due to their different Fe content. Fig. 5 shows the theoretical conversion variation of the oxygen carriers as a function of λ value, assuming the redox pair Fe_2O_3 . $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}_2\text{O}_4$. Obviously, conversion variation increased as λ value increased and the Fe content of oxygen carrier decreased.

Working with Fe10Al and a solids circulation rate of 12 kg/h, a maximum λ of 0.42 could be reached and no more oxygen could be transported. This occurs because at that value the entire oxygen transport capacity of the oxygen carrier is reached, i.e., conversion = 1. In spite of this, the operation at $\lambda > 0.42$ it is not necessary because autothermal state is achieved at lower values of λ [8]. It should also be noted that although the conversion variation of the oxygen carrier hardly influences the syngas composition and process performance, it implies that different proportion of Fe compounds (Fe_2O_3 . $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}_2\text{O}_4$) are present in the gasification process. In addition, the internal structure changes of particles in every redox cycle are also different depending on the Fe content, and this could affect to the lifetime of the

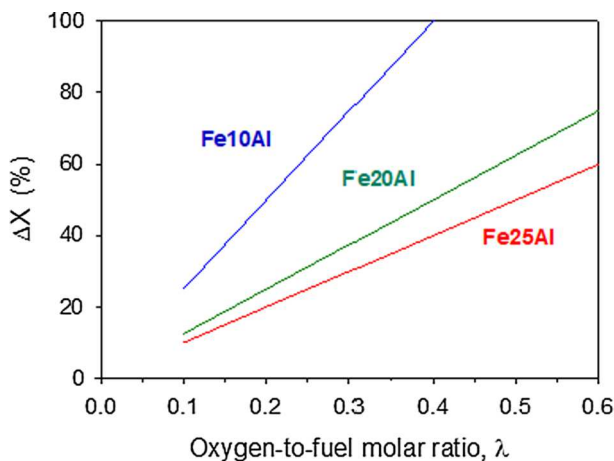


Fig. 5. Theoretical conversion variations as a function of λ for Fe10Al, Fe20Al, and Fe25Al oxygen carriers and a solids circulation rate of 12 kg/h.

materials.

3.1.2. Effect of gasification temperature

The FR temperature is a parameter analyzed in most of the BCLG studies due to its effect on gasification rates [6–7,15,20–22]. In this work, the effect of temperature in the FR has been analyzed in a common range covered in gasification studies (820 °C–940 °C) with the three oxygen carriers. The gas concentrations measured at the outlet of the FR (dry basis and free of N_2) are shown in Fig. 6a. It can be seen that with increasing FR temperature, the CO concentration slightly increased, while H_2 and CO_2 concentrations slightly decreased, mainly due to the effect of the water gas shift reaction (R10). Moreover, increasing the temperature slightly decreased the concentrations of CH_4 and C2-C3 due to the increased influence of the reforming reactions (R8, R9 and R13), being the effect similar for the three oxygen carriers regardless the Fe content.

FR temperature also affected slightly to the gasification parameters. As shown in Fig. 6b, an increase in carbon conversion efficiency was observed with increasing FR temperature, reaching values close to 100% at 940 °C with the three oxygen carriers. High temperatures in FR improved gasification rate, allowing more char to be converted to syngas rather than passing to the AR where it is burned with air. The fuel conversion increased slightly with the temperature, indicating that char elutriation was hardly affected by the char gasification rate. Finally, a slight increase in the syngas yield and cold gas efficiency was found when temperature increased as a result of the improvement in the above-mentioned parameters. However, it should be remarked that no significant differences were observed among the three oxygen carriers.

3.2. Tar content in syngas

Tars are large molecular compounds produced during the pyrolysis/devolatilization of biomass in FR. Tar removal is necessary due to its corrosive nature, which causes damage to the gasification reactors [28–29], and because it poisons the catalysts used in downstream processes, for example in the Fischer-Tropsch process if biofuel production is the end use of syngas [29].

Virginie et al. [30] demonstrated the possibility to reduce tar generation in conventional pine wood gasification, from 17 g/Nm^3 to values of 5.1–8.3 g/Nm^3 , using olivine instead of silica sand as fluidizing material. A further reduction was achieved, up to 2.6–4.2 g/Nm^3 , with the addition of Fe to the olivine during the indirect gasification process. There are many works, performed in discontinuous units, corroborating the catalytic activity of metals used as oxygen carriers [18,31] and analyzing the oxidation state of the metal oxides on tar reforming and decomposition [32]. Data about tar removal in a continuous BCLG unit are reported by our group. Condori et al. [6] observed a reduction in the

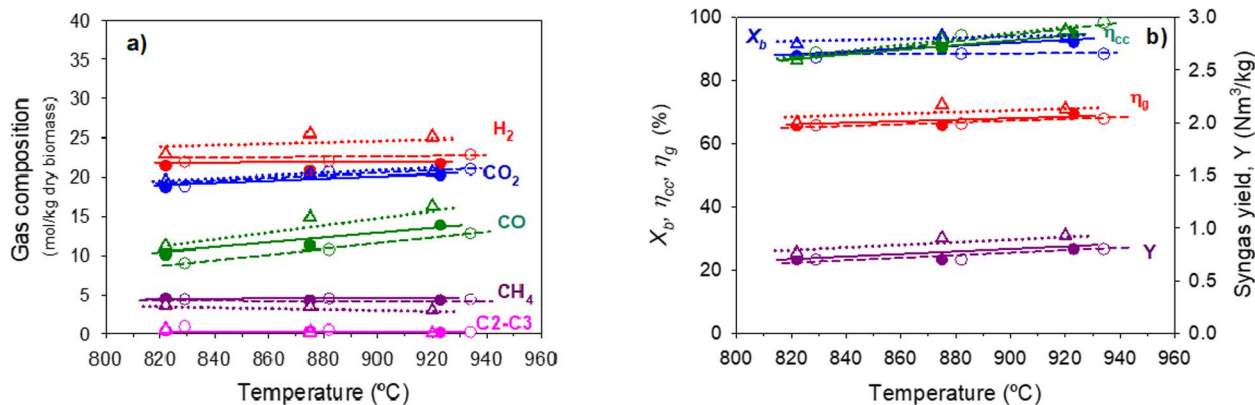


Fig. 6. Effect of FR temperature on gas compositions (a) and on main gasification parameters (b). $\lambda \sim 0.3$, S/B ~ 0.6 . (Fe10Al \bullet — \bullet , Fe20Al \circ — \circ , Fe25Al \triangle — \triangle).

tar concentration until reaching values about 2.0 g/kg dry biomass using ilmenite as an oxygen carrier during pine wood gasification. Higher values, 3–4 g/kg dry biomass, were obtained using LD slag as oxygen carrier [15].

Nevertheless, the effect of active metal oxide content in the oxygen carrier on tar removal has never been analyzed before in a BCLG continuous unit. In this study, tars were collected following the European Tar Protocol [27] for its subsequent quantification by GC–MS. A total of 14 tests, each lasting one hour under steady state conditions, were carried out with the three oxygen carriers (Fe10Al, Fe20Al, and Fe25Al) covering different operating conditions. In each trial, 20 tar compounds were identified and quantified. Fig. 7 shows the complete report of tars collected in all experiments.

Despite the differences shown in the amount of each compound, which strongly depended on the operating conditions, naphthalene was the major compound in all tests. Its values ranged between 1.2 and 3.1 g/kg dry biomass, which represented 60%–90% of the total tars generated in each test. Other compounds such as phenanthrene, anthracene, biphenyl, acenaphthylene or 2-ethenyl naphthalene also appeared in significant quantities. In some tests, a small amount of benzene, a highly toxic compound, was generated although in any case exceeded 0.15 g/kg dry biomass.

The operating condition most affecting the generation of tars was the fuel reactor temperature (see Fig. 8), reducing the total amount of tars in

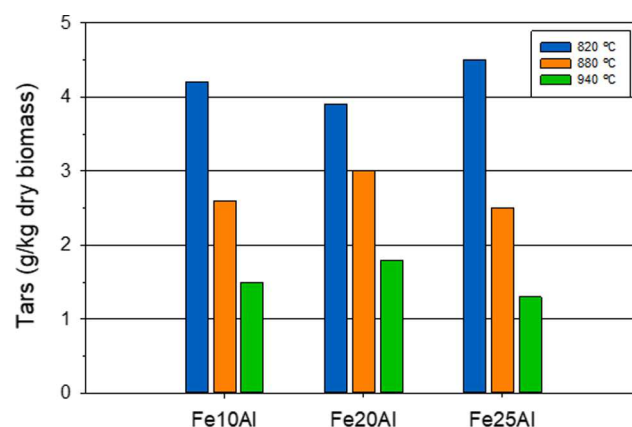


Fig. 8. Effect of FR temperature and Fe content in the oxygen carrier on total tar generation. $\lambda \sim 0.3$, S/B ~ 0.6 , $F_s \sim 12$ kg/h.

gas from ~ 4.0 – 4.5 g/kg dry biomass at 820 °C to ~ 1.2 – 1.8 g/kg dry biomass at 940 °C. Tar compounds were cracked with increasing temperature, leading to the major compounds, such as naphthalene, phenanthrene and anthracene, being reduced by more than 50%. However, it

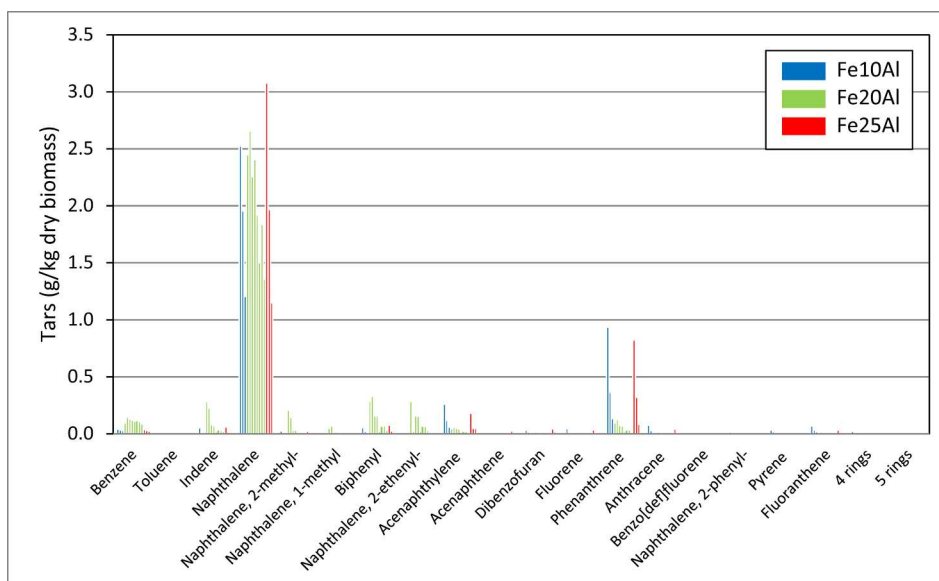


Fig. 7. Tar generation in BCLG using Fe10Al, Fe20Al and Fe25Al oxygen carriers at different operating conditions. T = 820–940 °C, S/B ~ 0.6 , $\lambda = 0.2$ – 0.6 .

was observed that the Fe content in the oxygen carrier did not have a relevant effect on tar removal at any temperature or operating condition.

3.3. Characterization of oxygen carriers.

The behavior of the oxygen carriers is a key factor in the BCLG process as, in addition to the syngas quality produced, it also affects operating costs, especially when synthetic oxygen carriers are used. To reduce operating costs, long-lifetime oxygen carriers are desirable. In fact, the oxygen carrier should maintain its structural and mechanical properties over time to avoid fluidization problems or agglomeration. In addition, it should also keep high reactivity during repeated redox cycles and avoid the loss of oxygen transport capacity.

One of the most useful parameters to determine the lifetime of an oxygen carrier is the measurement of its attrition rate. In this work, the attrition rates of the three oxygen carriers were analyzed during the operation in the continuous unit. Fine particles (<40 μm) elutriated from the FR and collected by the cyclone and those recovered in the filter located downstream of AR were weighed throughout the operating time. As shown in Fig. 9, similar attrition rates, ~ 0.1 wt%/h, were found for the three oxygen carriers during the first 10–15 h of operation. After that, the attrition rate of the Fe10Al oxygen carrier remained constant during the next ~ 35 h of operation, whereas the attrition rates of the Fe20Al and Fe25Al oxygen carriers increased. With the Fe20Al oxygen carrier, the attrition rate increased slightly with operating time, reaching a value of ~ 0.3 wt%/h after 50 h of operation. However, the attrition rate of the Fe25Al oxygen carrier increased almost linearly until ~ 40 h of operation and then it experienced an exponential increase, reaching an attrition rate value of ~ 0.9 wt%/h in 45 h of operation.

The inferred lifetimes were around 900, 350, and 100 h for the Fe10Al, Fe20Al, and Fe25Al oxygen carriers, respectively. Thus, taking into account the experimental conditions used (a solids inventory of 2.5 kg and a solids circulation of 12 kg/h), these lifetimes correspond approximately to 4500, 1750 and 500 redox cycles, respectively. Comparing these values with those found in other BCLG works, it was concluded that the estimated lifetime of the Fe10Al oxygen carrier was higher than those obtained for natural ores as ilmenite (630 h) [6] and was also higher than that obtained using the waste product LD slag (300 h) [15].

Of the three oxygen carriers analyzed in this work, only Fe20Al had been previously tested in CLC using methane as fuel [24]. Comparing the lifetime obtained in the aforementioned study with the lifetime obtained in this work, a remarkable decrease of lifetime is observed, from 1100 h in CLC to 350 h in BCLG. However, it is noteworthy that decreasing the

amount of Fe_2O_3 in the oxygen carrier increases its lifetime, in such a way that the Fe10Al oxygen carrier used in BCLG has a similar lifetime (900 h) to that obtained with Fe20Al in CLC. Therefore, it can be concluded that although a decrease in lifetime occurs in BCLG with respect to CLC, similar lifetimes could be achieved, but it is necessary to reduce the amount of Fe_2O_3 in the oxygen carrier. This is possible because the amount of oxygen that needs to be transported from AR to FR is notably less in CLG than in CLC.

To determine the cause of the different lifetime of the three oxygen carriers, microstructural analyses of fresh and used particles were carried out by SEM. Furthermore, the dispersion of the different components (Fe, Al, O) throughout a cut of the particles was also determined by EDX analysis. Fig. 10 shows SEM photographs of the entire particles, both fresh and used, and additionally the internal view of the particles after being embedded in epoxy resin, polished and cut. The entire fresh particles of the three oxygen carriers exhibited similar structure with irregular rounded shapes and smooth outer surfaces. The cross-sectional view of the fresh particles showed a thin outer layer concentrated on Fe due to the impregnation method used in the preparation. However, strong differences were observed in the particles after BCLG operation depending on the Fe content. Used particles of Fe10Al oxygen carrier showed a structure similar to the fresh material, indicating that these particles were hardly affected by the operating time in the continuous unit, which agrees well with the attrition rate measured using this oxygen carrier. In contrast, the used particles of Fe20Al and Fe25Al oxygen carriers exhibited cracks and material loss in the outer surface, which matches with the highest attrition rates measured using these oxygen carriers. However, the cut particles of these used oxygen carriers showed an internal core without cracks.

EDX line-scans done along the cross-section of fresh and used particles of the three oxygen carriers showed iron migration from the core to the external layer (see S-Fig. 1 in Supplementary information). In fresh samples, most iron appeared uniformly distributed throughout the particle and a small amount concentrated on a thin outer layer. In used samples, the iron also appeared uniformly distributed throughout the particle, but the amount of iron accumulated in the outer layer was greater. It can be seen that the thickness of the outer Fe layer followed the order Fe25Al > Fe20Al > Fe10Al. Therefore, it was deduced that there was a migration of iron from the inner to the outer zone of the particles, which was accumulated in an external layer. This outer layer is detached from the particles due to attrition and thermal stress and decreases the Fe content of the particles and therefore their oxygen transport capacity, as it will be commented later. The higher concentration of Fe in the detached outer layer was confirmed by SEM-EDX (See S-Fig. 2 in Supplementary Information).

Iron loss was corroborated and quantified by ICP-OES analyses. The amount of iron loss after ~ 50 h of operation showed a big difference depending on the Fe content of the oxygen carrier. The Fe loss percentages were 6%, 13%, and 22% for the oxygen carriers Fe10Al, Fe20Al, and Fe25Al, respectively. Fines collected in the cyclone and filters located downstream of the reactors were concentrated in Fe, verifying the loss of this metal outside the pilot plant.

The decrease in iron content during operation implies a loss in the oxygen transport capacity, R_{OC} , which was confirmed by TGA tests. The samples were reduced with a gaseous mixture of 15 vol% CO and 20 vol% CO_2 (N_2 balance) and oxidized using air. Results obtained in TGA agreed with those determined in ICP-OES, since the oxygen transport capacities of Fe20Al and Fe25Al decreased from 2 to 1.74 and from 2.5 to 1.75, respectively. In contrast, Fe10Al hardly lost oxygen transport capacity after ~ 50 h of operation.

In summary, the Fe10Al oxygen carrier maintained its structural properties over time, with a high lifetime, and kept its oxygen transport capacity through cycles, while Fe20Al and Fe25Al suffered higher attrition rates and loss of oxygen transport capacity, being especially significant for the Fe25Al oxygen carrier.

The differences observed among the three oxygen carriers lead to the

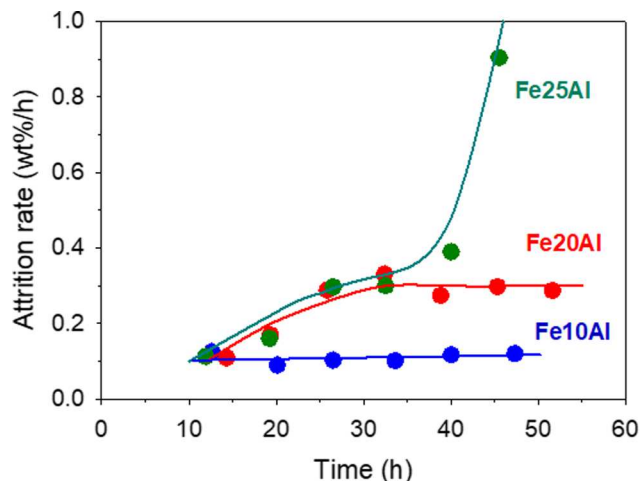


Fig. 9. Attrition rates for the Fe-based oxygen carriers.

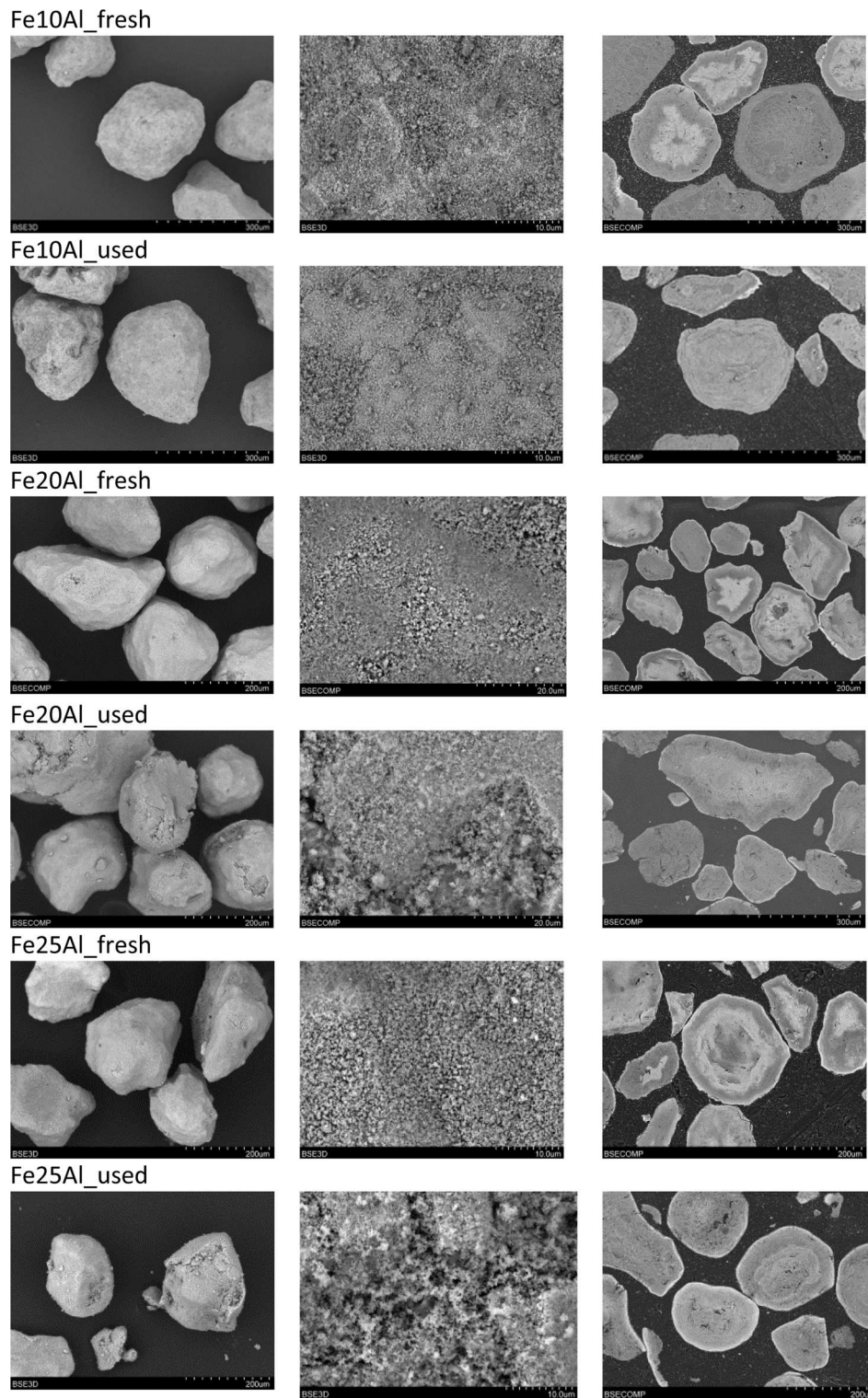


Fig. 10. SEM photographs of the fresh and used oxygen carriers using backscattered electrons.

conclusion that an increase in the amount of iron present in the oxygen carrier has negative consequences on the evolution of its properties throughout the operating time. Increasing the Fe content increased the attrition rate and decreased the lifetime of the particles. This effect seems to be related to the degree of conversion of the oxygen carrier. It has to be considered that the oxygen carriers are highly reduced during operation in CLG. This oxygen carrier reduction was even more pronounced in this work due to the method used for oxygen control. In fact,

XRD analyses showed that the samples extracted from FR were fully reduced at all operating conditions, reaching FeAl_2O_4 (see Fig. 11), which is the maximum-reduced state thermodynamically possible considering the gas composition in the FR. As a result (Fig. 10), samples leaving the AR were partially oxidized (Fe_2O_3 and FeAl_2O_4), and the oxidation conversion depended on the λ value and on the Fe content of the oxygen carrier.

For the same operating conditions (λ , S/B ratio and FR temperature),

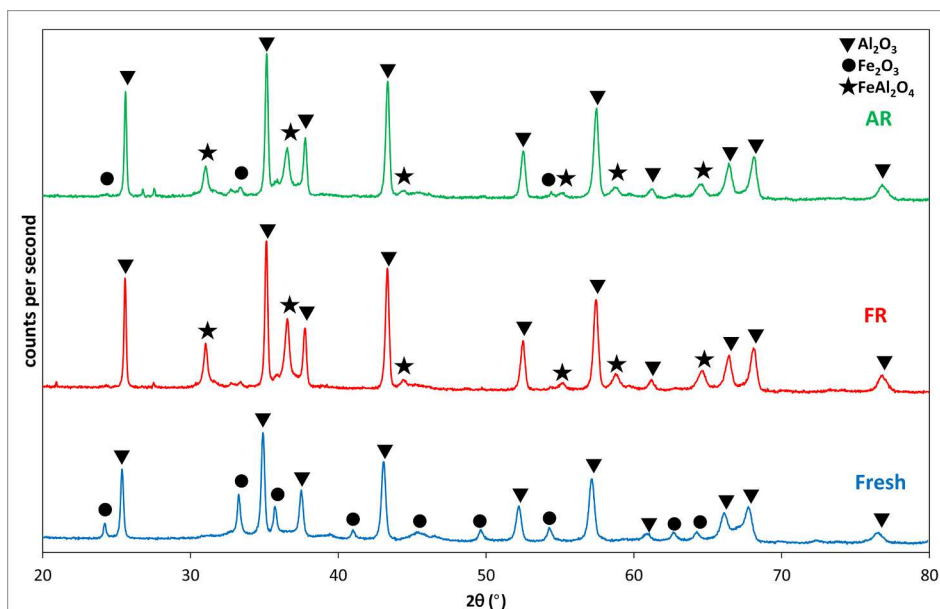


Fig. 11. XRD analyses for Fe20Al fresh sample and used samples extracted from AR and FR.

oxygen carrier conversion was proportional to its Fe content. At higher Fe content, lower oxygen carrier conversion occurs (see Fig. 4), increasing the amount of Fe in reduced state (FeAl_2O_4). This higher Fe concentration in a reduced state seems to be responsible for the increase in Fe migration and particle deterioration.

In any case, it can be concluded that the Fe10Al oxygen carrier has maintained excellent structural properties during the operating time in the pilot plant and it can be considered a suitable solid oxygen carrier for the BCLG process where, in contrast with CLC, high oxygen transport capacities are not necessary because low amounts of oxygen should be transported (operation below stoichiometric point, $\lambda < 1$) from AR to FR.

4. Conclusions.

The effect of the Fe-content (10, 20, and 25 wt% as Fe_2O_3) of three synthetic oxygen carriers supported on alumina on the BCLG process was studied in a 1.5 kW_{th} BCLG continuous unit. The main conclusions found have been the following:

- Similar syngas composition and gasification parameters, such as biomass conversion, syngas yield, cold gas efficiency, etc., were obtained using the three oxygen carriers.
- Tar generation/destruction was not affected by the Fe-content, the increase in the FR temperature being the only parameter which allowed their reduction.
- Iron migration to the outer layer of particles, being detached of them, was promoted with the increase of Fe-content in the oxygen carrier.
- Lifetimes of 900, 350, and 100 h were found for the oxygen carriers with 10 wt%, 20 wt%, and 25 wt% of iron oxide, respectively.
- Among the three oxygen carriers tested, the composed by a 10% of Fe_2O_3 maintained excellent structural properties during the operating time and was shown to be the most suitable for BCLG.

CRedit authorship contribution statement

Iván Samprón: Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Resources, Writing – original draft, Visualization. **Luis F. de Diego:** Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Resources, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Francisco García-Labiano:** Conceptualization,

Methodology, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **María T. Izquierdo:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by ENE2017-89473-R AEI/FEDER, UE. I. Samprón thanks to the Spanish Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICIU) for the PRE-086217 pre-doctoral fellowship.

Appendix A. Supplementary data

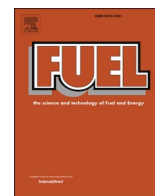
Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122193>.

References

- [1] European Commission. Transport emissions: a European strategy for low-emission mobility. https://ec.europa.eu/clima/policies/transport_en. [Accessed 27 June 2021].
- [2] European Commission. Paris Agreement. https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_en. [Accessed 27 June 2021].
- [3] International Energy Agency, IEA. Tracking Transport 2019. <https://www.iea.org/reports/tracking-transport-2019>; 2019. [Accessed 27 June 2021].
- [4] International Energy Agency, IEA. Technology Roadmap - Delivering Sustainable Bioenergy. https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2017/11/Technology_Roadmap_Delivering_Sustainable_Bioenergy.pdf; 2017 [Accessed 27 June 21].
- [5] Sikarwar VS, Zhao M, Fennell PS, Shah N, Anthony EJ. Progress in biofuel production from gasification. *Prog Energy Combust* 2017;61:189–248.
- [6] Condori O, García-Labiano F, de Diego LF, Izquierdo MT, Abad A, Adánez J. Biomass chemical looping gasification for syngas production using ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kW_{th} unit. *Chem Eng J* 2021;405:126679. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126679>.
- [7] Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Abad A, Adánez J. Biomass Chemical Looping Gasification of pine Wood using a synthetic $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier in a continuous unit. *Bioresour Technol* 2020;316:123908. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123908>.
- [8] Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT. Optimization of synthesis gas production in the biomass chemical looping gasification process operating

- under auto-thermal conditions. *Energy* 2021;226:120317. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120317>.
- [9] Adánez J, Abad A, Mendiara T, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F. Chemical looping combustion of solid fuels. *Prog Energy Combust* 2018;65:6–66.
- [10] Dieringer P, Marx F, Alobaid F, Ströhle J, Epple B. Process control strategies in chemical looping gasification—a novel Process for the production of biofuels allowing for net negative CO₂ emissions. *Appl Sci* 2020;10(12):4271. <https://doi.org/10.3390/app10124271>.
- [11] Ge H, Guo W, Shen L, Song T, Xiao J. Biomass gasification using chemical looping in a 25 kWth reactor with natural hematite as oxygen carrier. *Chem Eng J* 2016; 286:174–83.
- [12] Shen T, Wu J, Shen L, Yan J, Jiang S. Chemical looping gasification of coal in a 5 kWth interconnected fluidized bed with a two-stage fuel reactor. *Energ Fuel* 2018; 32(4):4291–9.
- [13] Hildor F, Leion H, Linderholm CJ, Mattisson T. Steel converter slag as an oxygen carrier for chemical-looping gasification. *Fuel Process Technol* 2020;210:106576. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106576>.
- [14] Hildor F, Mattisson T, Leion H, Linderholm C, Rydén M. Steel converter slag as an oxygen carrier in a 12MWth CFB boiler–Ash interaction and material evolution. *Int J Greenh Gas Con* 2019;88:321–31.
- [15] Condori O, García-Labiano F, de Diego LF, Izquierdo MT, Abad A, Adánez J. Biomass chemical looping gasification for syngas production using LD Slag as oxygen carrier in a 1.5 kWth unit. *Fuel Process Technol* 2021;222:106963. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106963>.
- [16] Adánez-Rubio I, Nilsson A, Izquierdo MT, Mendiara T, Abad A, Adánez J. Cu-Mn oxygen carrier with improved mechanical resistance: analyzing performance under CLC and CLOU environments. *Fuel Process Technol* 2021;217:106819. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106819>.
- [17] Huang Z, Zheng A, Deng Z, Wei G, Zhao K, Chen D, et al. In-situ removal of toluene as a biomass tar model compound using NiFe₂O₄ for application in chemical looping gasification oxygen carrier. *Energy* 2020;190:116360. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116360>.
- [18] Huang Z, He F, Feng Y, Liu R, Zhao K, Zheng A, et al. Characteristics of biomass gasification using chemical looping with iron ore as an oxygen carrier. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(34):14568–75.
- [19] Tian X, Niu P, Ma Y, Zhao H. Chemical-looping gasification of biomass: Part II, Tar yields and distribution. *Biomass Bioenerg* 2018;108:178–89.
- [20] Wei G, He F, Zhao Z, Huang Z, Zhen A, Zhao K, et al. Performance of Fe–Ni bimetallic oxygen carriers for chemical looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected circulating fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:16021–32.
- [21] Huseyin S, Wei G-Q, Li H-B, He F, Huang Z. Chemical-looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected fluidized bed reactor using Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier. *J Fuel Chem Technol* 2014;42(8):922–31.
- [22] Wei G, He F, Huang Z, Zheng A, Zhao K, Li H. Continuous operation of a 10 kWth chemical looping integrated fluidized bed reactor for gasifying biomass using an iron-based oxygen carrier. *Energy Fuel* 2015;29(1):233–41.
- [23] Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Celaya J. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2007;62(1-2):533–49.
- [24] Cabello A, Dueso C, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, de Diego LF, et al. Performance of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier with CH₄ and H₂S in a 500 Wth CLC unit. *Fuel* 2014;121:117–25.
- [25] Cabello A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. Kinetic determination of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for use in gas-fueled Chemical Looping Combustion. *Chem Eng J* 2014;258:265–80.
- [26] Mendiara T, Pérez-Astray A, Izquierdo MT, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, et al. Chemical Looping Combustion of different types of biomass in a 0.5 kWth Unit. *Fuel* 2018;211:868–75.
- [27] Simell P, Ståhlberg P, Kurkela E, Albrecht J, Deutsch S, Sjöström K. Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifiers. *Version 1998, Biomass Bioenerg* 2000;18:19-38.
- [28] Devi L, Ptasinski KJ, Janssen FJJG. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass Bioenerg* 2003;24(2): 125–40.
- [29] Kim K, Kim Y, Yang C, Moon J, Kim B, Lee J, et al. Long-term operation of biomass-to-liquid systems coupled to gasification and Fischer-Tropsch processes for biofuel production. *Bioresour Technol* 2013;127:391–9.
- [30] Virginie M, Adánez J, Courson C, de Diego LF, García-Labiano F, Niznansky D, et al. Effect of Fe–olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed. *App Catal B-Environ* 2012;121-122:214–22.
- [31] Shen Y, Yoshikawa K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review. *Renew Sust Energ Rev* 2013;21:371–92.
- [32] Zeng J, Hu J, Qiu Y, Zhang S, Zeng D, Xiao R. Multi-function of oxygen carrier for in-situ tar removal in chemical looping gasification: Naphtalene as model compound. *Appl Energ* 2019;253:113502.

ARTÍCULO III



Full Length Article

Understanding the structural changes on Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carriers under chemical looping gasification conditions

Iván Samprón, Francisco García-Labiano, María T. Izquierdo, Luis F. de Diego*

Instituto de Carboquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, 4. 50018 Zaragoza, Spain



A B S T R A C T

Chemical Looping Gasification (CLG) has emerged recently as a promising technology for producing non N₂-diluted syngas without the need for an external power supply or the expensive use of pure O₂. Many studies have focused on development of oxygen carriers since they are considered a crucial factor in CLG processes. Fe₂O₃/Al₂O₃ (FeAl) oxygen carriers have been proposed due to previous experience in Chemical Looping Combustion (CLC). However, the aggressive conditions of gasification cause a decrease in the mechanical stability of the particles, which can be a challenge for their use in CLG. In this work, the operating conditions and Fe-content required to maintain the particle integrity of oxygen carrier particles during redox cycles in both CLC and CLG operations were determined. Long-term tests, consisting of 300 redox cycles, were conducted in a TGA to simulate the operation in a continuous unit and the results were compared with attrition data obtained from a 1.5 kW_{th} CLG unit. Three oxygen carriers with varying Fe₂O₃-content (10, 20 and 25 wt%) were used, and three different solid conversions (0–25 %, 75–100 % and 0–100 %) were performed to emulate CLC or CLG atmospheres at three temperatures (850 °C, 900 °C and 950 °C). The evolution of the microstructure of particles was analyzed using a scanning electron microscope (SEM) and it was found that the lower the Fe₂O₃ content in the particles, the greater their stability in redox cycles, an increase in the reaction temperature led to a more rapid degradation of the oxygen carrier particles, and the solid conversion variation and degree of reduction/oxidation during redox cycles strongly influenced the evolution of the mechanical stability of the oxygen carrier particles.

1. Introduction

Gasification technologies have been used for many years to generate syngas that can be used either for power and heat generation or for the production of chemicals [1]. Various gasification processes have been developed, which mainly differ in the way of producing the heat needed for endothermic gasification reactions. Thus, heat can be produced by combustion of part of fuel inside of the gasification reactor using air, but the use of air causes dilution by N₂ of the syngas. The use of pure oxygen avoids dilution with N₂ but implies the high cost of the air separation unit (ASU). In dual fluidized bed (DFB) gasification, the combustion of part of fuel takes place in a separated reactor (combustor) and the generated heat is transported by an inert solid to the gasifier, but CO₂ is emitted in the combustor and high concentrations of tar are generated in the gasifier, which cause corrosion on the reactor walls and on the pipes downstream of the gasifier. Based on DFB, Chemical Looping Gasification (CLG) is a promising technology that allows the production of non N₂-diluted syngas, solves the aforementioned problem of high concentrations of tars and CO₂ emissions, while avoiding the need of ASU. In CLG, fuel gasification and heat generation are divided into two stages carried out in two interconnected fluidized bed reactors. An oxygen carrier is used instead of an inert solid to transport heat and oxygen between

reactors. In addition, this material is also capable of catalyzing tar reforming reactions, reducing the tar concentration and therefore minimizing the corrosion of the reactors and the blockage of the pipes as well as other problems caused in downstream processes.

Although fossil fuels, such as coal or petroleum coke, can be used for the gasification process, one of the additional advantages of this technology is the production of renewable syngas when biomass is used as fuel. Biomass, an abundant natural resource derived from plants and organic waste, is considered carbon neutral since it absorbs the same amount of carbon from the atmosphere during its growth as it releases when is consumed as fuel. Thus, when the use of biomass is combined with CO₂ capture technologies, negative CO₂ emissions can be achieved, which is one of the goals to achieve net zero emissions by 2050 [2].

The main scheme of the CLG process is shown in Fig. 1. The fuel is fed into the fuel reactor (FR) where it is devolatilized, generating mainly a gaseous fraction (CO, CO₂, H₂, CH₄ and H₂O) and a solid fraction (char). The solid fraction is gasified with steam, which is also used for fluidization and is fed from the bottom of the FR. Both the volatile products and the gases coming from char gasification react with the oxygen carrier, reducing it. Once reduced, the oxygen carrier passes to the air reactor (AR) where it is regenerated with air, heating up due to the exothermic nature of the oxidation reaction. Finally, the oxidized

* Corresponding author.

E-mail address: ldediego@icb.csic.es (L.F. de Diego).

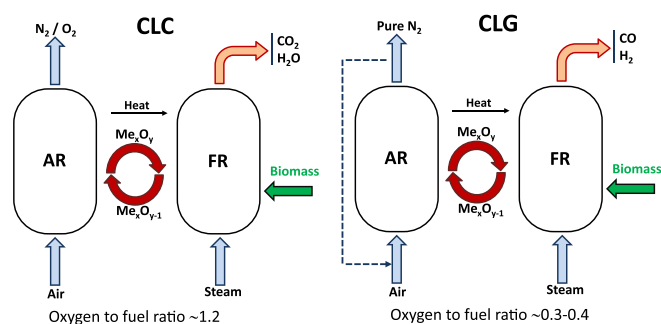


Fig. 1. Scheme of the CLC and CLG processes.

oxygen carrier enters into the FR again transferring the heat necessary for devolatilization and gasification reactions.

Unlike chemical looping combustion (CLC), where oxygen is fed (oxygen-fuel ratio ~ 1.2) and transported in excess to ensure full combustion of the fuel, in CLG, the oxygen transferred from the AR to the FR must be controlled to avoid full oxidation of the volatiles and gasification products. In this sense, low oxygen-fuel ratios ($\sim 0.3\text{--}0.4$) are used, leading the process to high reducing atmospheres. For this reason, several authors have focused their research on the development of resistant oxygen carriers to these highly reducing conditions existing in the CLG process.

Natural ores have been tested in continuous units due to their low cost and abundance. One of the most studied oxygen carriers is hematite, a natural iron ore. This Fe-ore, diluted with silica sand, was used in a 25 kW_{th} unit for gasification of rice husk [3] and coal [4], and some agglomeration was found at high temperatures (900 °C). Hematite has also been tested by our research group on a 1.5 kW_{th} unit installed at Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), giving lifetimes of 300 h [5]. This lifetime was much lower than the more than 2000 h obtained using the same oxygen carrier in CLC [6]. Other minerals, such as ilmenite, have also been investigated by our research group, showing good behavior but reducing their lifetime to almost half of that obtained in combustion [7]. LD slag, a by-product from the steel production, was tested in the same unit and a low lifetime (300 h) was also found [8].

In spite of their higher costs, synthetic oxygen carriers have been prepared to improve the lifetime relative to ores and wastes. According to the principles of reactivity, abundance and environmental harmlessness, Fe-based synthetic oxygen carriers have been widely developed for CLG. There are some works that study the use of pure Fe₂O₃ [9], but its low resistance makes it practically unfeasible for CLG. The addition of Fe₂O₃ to an inert support (commonly Al₂O₃) was raised as a promising way to reduce costs and increase the lifetime of the particles due to the high strength of the support. High resistance to redox cycles without sintering was observed in a 10 kW_{th} continuous unit operating with an oxygen carrier composed of 70 wt% Fe₂O₃ and 30 wt% alumina and prepared by a mechanical mixing method [10]. This oxygen carrier also showed relatively high resistance to attrition after 60 h of operation [11].

Our research group at ICB-CSIC developed a 20 wt% Fe₂O₃ over alumina oxygen carrier (Fe20Al) prepared by the hot wetness impregnation method [12]. The Fe20Al oxygen carrier was satisfactorily tested for the combustion of sour and acid gas combustion [13,14] as well as for the combustion of liquid fuels [15]. Furthermore, the Fe20Al oxygen carrier proved to be a promising solid for CLC of CH₄, as it retained its properties after numerous redox cycles, with a lifetime of 1100 h [16]. Due to the great results obtained in CLC, the analysis of the behavior of this oxygen carrier for CLG was also carried out in a continuous unit [17]. It was found that, similar to what happened with ores and waste, the lifetime of the oxygen carrier decreased from 1100 h working in CLC conditions to 350 h working in CLG conditions. Structural analysis of used oxygen carrier particles revealed that the migration of Fe had

affected them, creating an outer layer that detached after repeated cycles, compromising the integrity of the particles and reducing their oxygen transport capacity. Some authors [18,19] explained that Fe cations are displaced to the surface of the particles after cyclic redox reactions, generating a porous structure inward. It was suggested that the Fe outer layer hindered the diffusion of gases into the interior of the particle. Ma et al. [20] found that increasing the calcination temperature of FeAl oxygen carriers led to a reduction in pore volume and a more compact particle microstructure, which promoted the outward migration of Fe cations in the oxygen carrier. To prevent Fe segregation and the formation of a Fe layer, the authors suggested that particle calcination at lower temperatures (900 °C–1100 °C) should be used in order to maintain porosity and allow gas diffusion inward. Another study found that decreasing the Fe₂O₃ concentration in the oxygen carrier particles from 25 wt% to 10 wt% improved the lifetime of the particles from 100 h to 900 h [21]. Analysis of particles used in a pilot plant for about 50 h showed that the oxygen carrier particles with a Fe₂O₃ content of 10 wt% had hardly any losses of Fe₂O₃, while particles with 20 wt% and 25 wt% of Fe₂O₃ had lost 13 % and 23 % of the initial Fe₂O₃ content, respectively.

As has been commented so far, Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carriers have a notable relevance in chemical looping technologies, but their behavior is very sensitive to the atmosphere in which they operate and to the properties generated during their preparation, being the lifetime and the reactivity conditioned by these parameters. Although lifetimes values and microstructure analysis of the oxygen carriers have been determined in previous works, most of these studies have been focused on the analysis of the effect of operating parameters, such as reactor temperature and oxygen-fuel ratio, on the behavior of the process, mainly in the yields achieved and the composition of the syngas generated in the process. Therefore, to the best of our knowledge, the isolated effect of operating conditions on the solid structure of oxygen carrier particles has not been studied in detail.

The aim of the present study was to analyze the isolated effect of preparation and operating conditions on the solid structure of oxygen carrier particles, as this can provide insights into the fundamental mechanisms that govern the behavior of the oxygen carrier in Chemical Looping systems. By understanding the structural changes that occur in the oxygen carrier particles under different operating conditions, it may be possible to optimize the preparation and operation of oxygen carriers to achieve higher reactivity and longer lifetimes. Furthermore, understanding the effect of operating conditions on the solid structure of oxygen carrier particles can help in the development of more robust and efficient Chemical Looping technologies. This knowledge can be used to improve the design and operation of Chemical Looping systems, with the goal of reducing the environmental impact of syngas o energy production and increasing the sustainability of syngas o energy generation.

2. Experimental

2.1. Oxygen carriers

Three samples of synthetic Fe-based oxygen carriers were prepared by the hot wetness incipient impregnation method. γ -alumina (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH) of 0.1–0.3 mm, with a density of 1.3 g/cm³ and a porosity of 55.4 %, was used as the support. The alumina was preheated at 80 °C in a planetary mixer and successive impregnations (see Table 1) of a hot solution of iron nitrate (3.8 M) from Panreac were added depending on the final iron concentration required. Calcination at 550 °C for 30 min after each impregnation was performed to decompose iron nitrate into Fe₂O₃. A final sintering of 2 h in air atmosphere at 950 °C was carried out to increase the strength of the particles. The materials prepared were Fe10Al (10 wt% of Fe₂O₃), Fe20Al (20 wt% Fe₂O₃), and Fe25Al (25 wt% Fe₂O₃). Table 1 shows the main physical and chemical properties of the prepared oxygen carriers.

Microstructural images of fresh and used oxygen carrier particles

Table 1
Physical and chemical properties of fresh oxygen carriers.

		Fe10Al	Fe20Al	Fe25Al
Fe ₂ O ₃ content*	wt.%	10 ± 0.1	20 ± 0.2	25 ± 0.2
Number of impregnations		1	2	3
Oxygen transport capacity, R _{oc} **		0.010	0.020	0.025
Particle size	µm	100–300	100–300	100–300
Skeletal density	kg/m ³	3744 ± 55	3950 ± 60	4105 ± 61
Crushing strength	N	1.8 ± 0.5	1.5 ± 0.4	1.6 ± 0.5
Porosity	%	50.2 ± 0.4	45.6 ± 0.4	44.4 ± 0.4
XRD phases		Fe ₂ O ₃ , α-Al ₂ O ₃ , θ-Al ₂ O ₃		

* Fe metal content determined by ICP-OES.

** Determined in a thermogravimetric analyzer.

were taken by a Hitachi S-3400 N scanning electron microscope (SEM) coupled to a Roentec XFlash Si (Li) detector for energy-dispersive X-ray (EDX) analysis. Crystalline phases present in each carrier were determined using a Bruker D8 Advance A25 polycrystalline powder X-ray diffractometer (XRD). Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) was used to determine Fe-content in the oxygen carriers by a Xpctroblue-EOP-TI FMT26 (Spectro) spectrophotometer.

2.2. Experimental procedure

Long-term tests were conducted in a CI Electronics thermogravimetric analyzer (TGA) described elsewhere [22]. The tests were performed using samples of ~150 mg of fresh oxygen carrier, which were exposed to alternate reducing and oxidizing atmospheres during 300 redox cycles. A mixture of 15 vol% CO and 25 vol% CO₂ was used as the reducing agent and 3 vol% O₂ as the oxidizing agent (N₂ balance). The total gas flow in all cases was 25 Nl/h. Between each reduction and oxidation period, a purge period with N₂ was introduced for 2 min to avoid gas mixing.

The sample conversion variation (ΔX_s) during the reduction and oxidation periods was limited by controlling the reaction time and was defined by Eqs. (1)–(3).

$$\Delta X_s = X_{oxi} - X_{red} \quad (1)$$

$$X_{oxi} = 1 - \frac{m_{oxi} - m}{m_{oxi} - m_{red}} \quad (2)$$

$$X_{red} = \frac{m_{oxi} - m}{m_{oxi} - m_{red}} \quad (3)$$

where m was the actual mass of sample, m_{oxi} was the mass of the sample fully oxidized (Fe₂O₃·Al₂O₃) and m_{red} the mass of the sample in the reduced form (FeAl₂O₄). The redox pair for Fe-Al solids was Fe₂O₃·Al₂O₃-FeAl₂O₄, since FeAl₂O₄ was the only reduced state permitted by thermodynamics, as reported by Cabello et al. [23]. Further reduction to

metallic Fe was not possible in the presence of steam or CO₂, which is common both in CLC and CLG.

Three ranges of ΔX_s were analyzed, which are schematically shown in Fig. 2. a) $\Delta X_s = 25\%$ starting with the sample fully reduced, that is, from $X_{oxi} = 0\%$ ($X_{red} = 100\%$) to $X_{oxi} = 25\%$, b) $\Delta X_s = 25\%$ finishing with the sample fully oxidized, that is, from $X_{oxi} = 75\%$ to $X_{oxi} = 100\%$, and c) $\Delta X_s = 100\%$, complete cycles from $X_{oxi} = 0\%$ to $X_{oxi} = 100\%$. The ΔX_s in the CLG process depends mainly on the solids circulation rate and Fe₂O₃ content in the oxygen carrier. For the Fe₂O₃ contents used in this work (10 wt% to 25 wt%) and using typical solids circulation rates (5–7 kg/MW.s) to avoid a large variation between temperatures in FR and AR ($\Delta T = 50$ – 80 °C), ΔX_s would be between 10 and 40 %, as stated by a previous work [24]. So, a $\Delta X_s = 25\%$ was considered a realistic value to use with all three oxygen carriers. Moreover, taking into account that in the FR the oxygen carrier is almost completely reduced, the conversion variation in the process must be between 0 and 25 %. On the contrary, in the CLC process, excess oxygen is used and the oxygen carrier leaves the AR almost completely oxidized ($X_{oxi} = 100\%$). A conversion variation of $\Delta X_s = 25\%$ (75–100 %) corresponds to a ϕ (amount of the oxygen available in the FR reactor, which is transported by the oxygen carrier, with respect the stoichiometric oxygen demanded by the fuel fed) value of 4, which is a very typical value for the CLC process. The $\Delta X_s = 100\%$ has been used for comparative purposes.

After the completion of the cycles in TGA, the reactor was cooled under N₂ atmosphere before the sample extraction. Then, the microstructure of some selected particles after reaction was analyzed by SEM-EDX.

3. Results

In this study, the evolution of the microstructure of oxygen carrier particles during redox cycles was analyzed in relation to oxygen carrier conversion, temperature, Fe₂O₃ content, and number of redox cycles. A total of twenty-seven experiments were conducted in TGA, each consisting of 300 redox cycles, covering a range from the most aggressive conditions for the oxygen carrier (high temperature and high reducing atmosphere) to the mildest conditions (low temperature and low reducing atmosphere), which represent typical CLG and CLC conditions.

Fig. 3 illustrates an example of redox cycles performed with the Fe20Al oxygen carrier at a temperature of 950 °C and a sample conversion range from $X_{oxi} = 0\%$ to $X_{oxi} = 100\%$. Under these conditions, significant degradation or weakening of the oxygen carrier particles was observed. However, as can be seen in the figure, despite the decrease in the mechanical resistance of the solid, the mass variation remained constant during all cycles, indicating that the oxygen transport capacity of the oxygen carrier did not vary. Moreover, it was found that the reactivity of the particles remained constant during the 300 cycles, with both the reduction and the oxidation being quickly at the beginning and end of the test. The same effect was observed in all experiments, with the

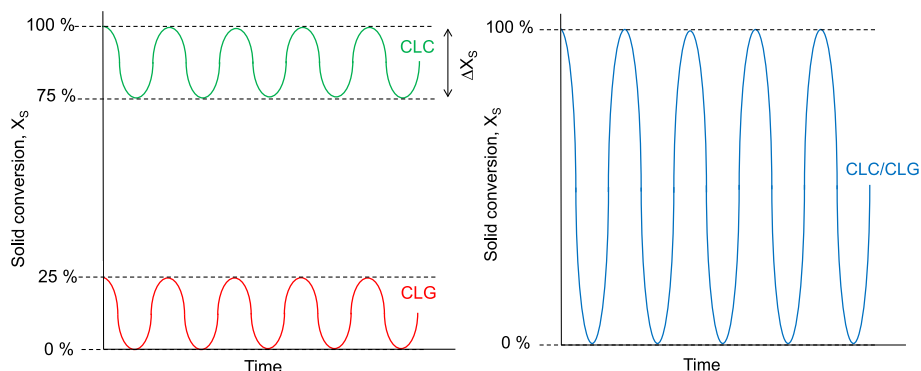


Fig. 2. Oxygen carrier conversion. (a) $\Delta X_s = 25\%$, (b) $\Delta X_s = 100\%$.

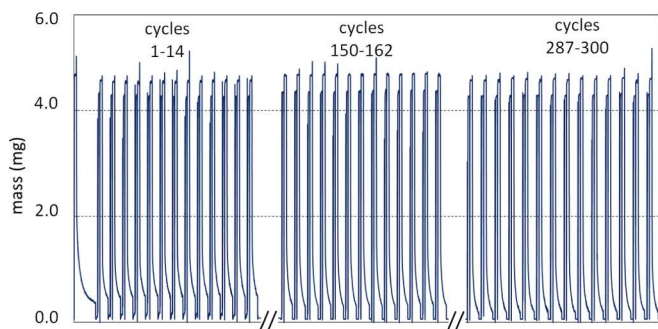


Fig. 3. Redox cycles performed with the Fe₂O₃ oxygen carrier in the TGA. $\Delta X_s = 100\%$, $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$.

different oxygen carriers and under the different experimental conditions, whether or not degradation or weakening of the particles occurred.

3.1. Evaluation of isolated parameters

3.1.1. Effect of oxygen carrier conversion

When the CLC process is performed, excess lattice oxygen is transported from AR to FR to achieve complete combustion of the fuel. In this case, the oxygen carrier should be fully oxidized in the AR, while its reduction in the FR will depend mainly on its oxygen transport capacity and solid circulation rate for a given fuel supply. Consequently, the variation in solid conversion (ΔX_s), as defined by Eqs. (1)–(3), will be limited to a range of $X_{\text{oxi}} = 100\%$ ($X_{\text{red}} = 0\%$) in the AR and X_{oxi} greater than 0% and $X_{\text{red}} < 100\%$ in the FR (see Fig. 2).

Unlike the CLC process, the CLG process is conducted under sub-stoichiometric conditions to prevent complete combustion of the fuel. This implies that the amount of oxygen transported from AR to FR must be carefully controlled to ensure that there is sufficient oxygen transfer to meet the energy balances and achieve autothermal operation. In other words, it is necessary to adjust the oxygen to fuel ratio to maximize syngas yield while operating under autothermal conditions. Various

methods have been used in the literature to control this oxygen to fuel ratio [24]. One of them is based on the variation of the biomass fed for a constant transfer of lattice oxygen [4]. However, this method causes variations in the solids specific inventory in the fuel reactor. Dilution of the oxygen carrier with an inert material has been done in another method, but different attrition rates of the solids could vary the solid mixture with time [3]. Another possibility would be to limit the oxygen transferred by controlling the solids circulation flow rate between reactors, but it could affect to fluidynamic behavior [24]. Finally, recent studies have reported that the limitation of oxygen supply in AR allows maintaining a stable solids circulation rate while maintaining a constant solid inventory and the fluidynamic conditions [24,25], it means without disturbing reactor hydrodynamics. This control method concept has been demonstrated to be suitable for small prototypes [5,7,8,17,21] and large-scale (1 MW_{th}) CLG units [26,27]. In this control method, oxygen limitation causes incomplete oxidation of the oxygen carrier in AR, $X_{\text{oxi}} < 100\%$, while in FR the solid can be reduced to the lowest state allowed by thermodynamics ($X_{\text{oxi}} = 0\%$, $X_{\text{red}} = 100\%$), which is FeAl₂O₄. In any case, the variation of the oxygen carrier conversion will depend on the operating conditions employed in the process and this parameter will affect the structure of the particles, being identified as the main reason for the decrease in the oxygen carrier lifetime when it is used under CLG conditions as opposed to CLC conditions [28]. In this section, the behavior of the oxygen carriers during redox cycles at different atmospheres and three different degrees of conversion (X_{oxi} from 75 % to 100 %, from 0 % to 25 %, and from 0 % to 100 %) was analyzed.

Fig. 4 shows SEM images of the microstructure of the Fe₂O₃ oxygen carrier particles taken after 300 redox cycles at a temperature of 950 °C and three different degrees of conversion. The SEM images revealed that operating with low variations of oxygen carrier conversion in reducing atmospheres ($\Delta X_s = 0\text{--}25\%$), corresponding to typical operating conditions in CLG, promoted the migration of internal Fe to the surface of the particles (see Figure S3 in the Supplementary Material). The same phenomenon was observed when redox cycles were carried out with high oxygen carrier conversion variations, from full reduction to full oxidation ($\Delta X_s = 0\text{--}100\%$). In both samples, a rough and highly porous

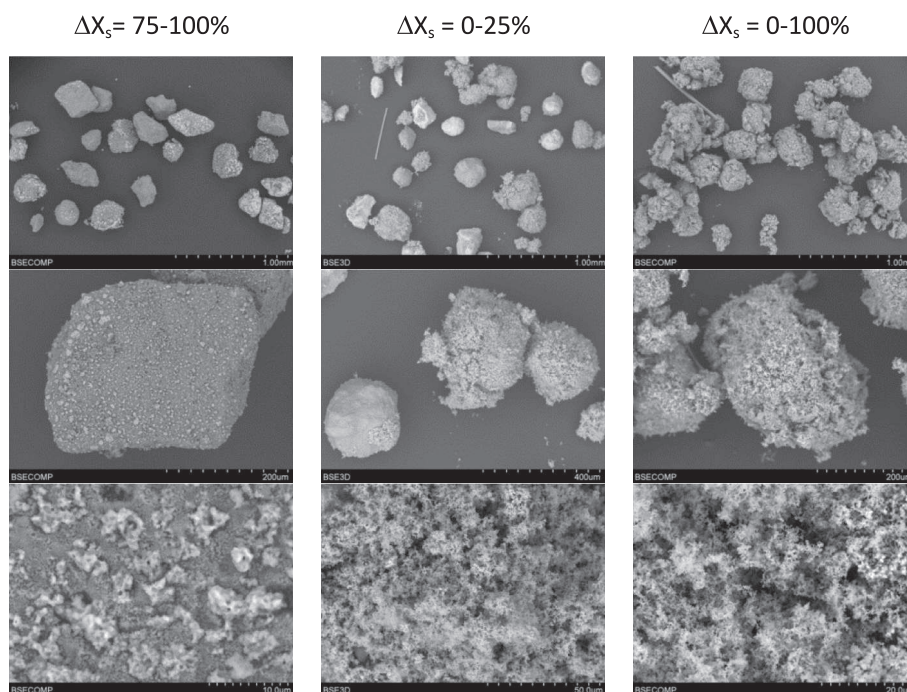


Fig. 4. SEM images of the Fe₂O₃ particles after 300 redox cycles in TGA. $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$. Three different ranges of conversion: $\Delta X_s = 75\text{--}100\%$, $\Delta X_s = 0\text{--}25\%$, and $\Delta X_s = 0\text{--}100\%$.

layer with a filamentous shape and ramifications was observed on the surface of the particles. The SEM images also revealed the presence of agglomerates, which linked the oxygen carrier particles forming new large particles. Beyond the formation of agglomerates, Fe migration resulted in an increase in the volume of the particles, as shown in Figure S1, Series a, in Supplementary Material. In addition, the migration of Fe led to a decrease in the mechanical strength of the solid, making them more susceptible to the attrition process. In contrast, the sample taken from the experiment conducted under more typical conditions of the CLC process ($\Delta X_s = 75\text{--}100\%$) showed a surface with negligible iron deposition. Only a few small iron grains were found on the surface of the particles, likely formed during the impregnation preparation process. The particles showed similar sizes with irregular shapes and no signs of agglomeration. Compared to the samples obtained under more reducing conditions, the surface of these particles was compact, less porous, and had fewer rough structures. Thus, it can be concluded that the migration of Fe, and consequently the degradation of the Fe-based oxygen carrier particles, was significantly reduced under oxidizing conditions. These findings are consistent with previous results obtained from a continuously operating unit, which determined a decrease in the lifetime of the Fe20Al oxygen carrier particles from 1100 h in CLC to 300 h in CLG [21].

3.1.2. Effect of temperature

Typical operating temperatures at CLG ranged from 750 to 940 °C [3,4,10,11]. However, previous CLG studies have reported that operating at FR temperatures above 900 °C can bring several benefits for the gasification process, including an increase in the char gasification rate, a reduction in tars, and higher conversion of hydrocarbons into CO and H₂ [17,21]. On the contrary, high temperature can also have negative impact on the integrity of the oxygen carrier particles. In this study,

Fe20Al oxygen carrier samples were used to analyze the microstructure of the particles after undergoing 300 redox cycles in the conversion range from $\Delta X_s = 0\%$ to 25 % at three different temperatures (850 °C, 900 °C and 950 °C) to cover a wide range of temperatures commonly used in BCLG.

Fig. 5 shows SEM images of the oxygen carrier particles after 300 redox cycles. It can be observed that the particles reacted at 850 °C retained their integrity and showed similar sizes with irregular shapes. Their surface was compact, with low porosity and rugosity, and without signs of agglomeration. A few small iron grains were visible on the particle surface, likely formed during the impregnation preparation process, as previously mentioned. Thus, it can be inferred that low migration of Fe occurred under this operating condition. As the temperature increased first to 900 °C and then to 950 °C, a progressive growth of iron grains was observed on the surface of the particles. This was a consequence of the increased migration of Fe cations from the inward to the external surface of the oxygen carrier. As discussed in the previous section, iron migration promoted Fe accumulation around the particles, creating a highly iron-concentrated outer layer with a rough and spongy structure (see Figure S3 in the Supplementary Material). At both 900 °C and at 950 °C, the appearance of iron agglomerates on the particle surface and the formation of small particles composed mainly of iron due to particle disintegration were observed. Again, the migration of Fe increased the porosity of the particles, with greater porosity at higher temperatures, resulting in a notable increase in particle volume (see Figure S1, Series b, in Supplementary Material). This also promoted a decrease in particle mechanical strength, which could cause the particles to break easily during actual operation in a fluidized bed reactor. In this regard, it is recommended to operate at low temperatures to preserve the integrity of the oxygen carrier particles.

The effect of temperature was also analyzed using the Fe10Al and

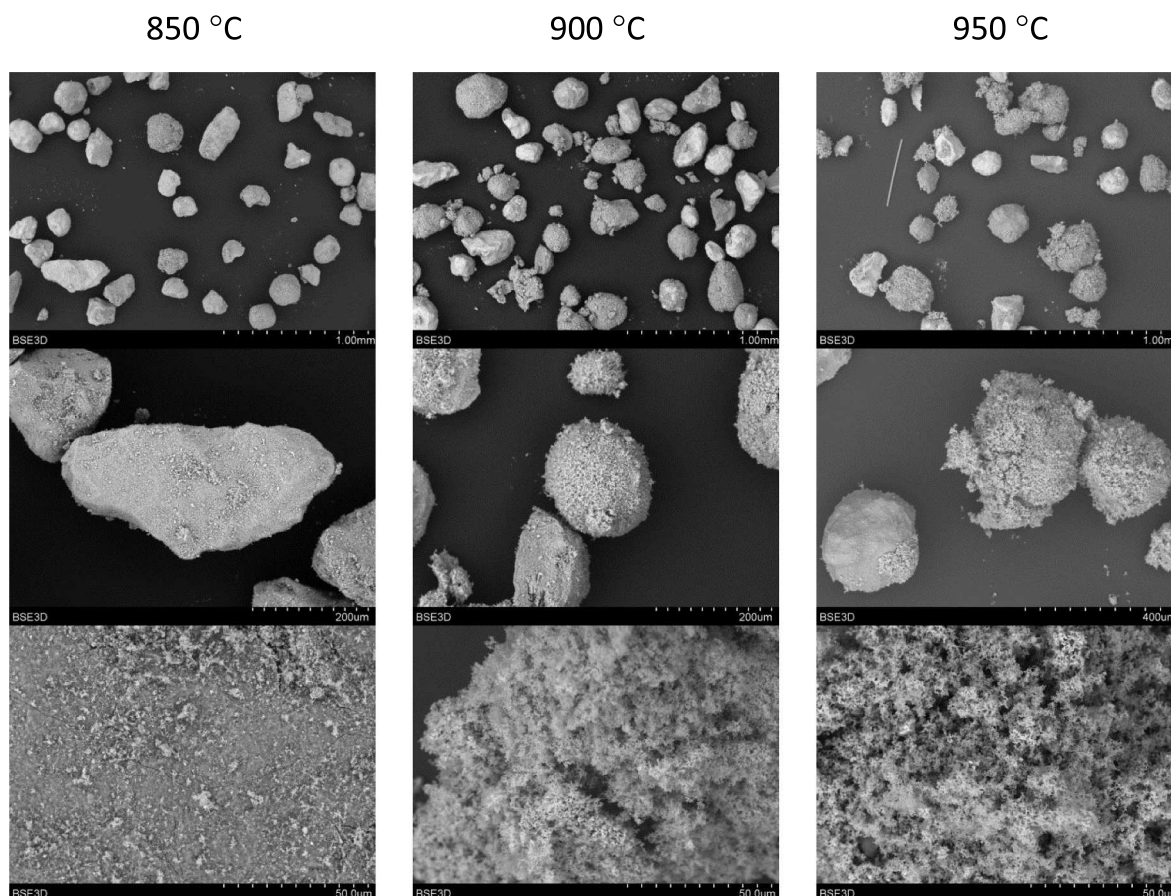


Fig. 5. SEM images of the Fe20Al particles after 300 redox cycles at 850 °C, 900 °C and 950 °C. $\Delta X_s = 0\text{--}25\%$.

Fe25Al oxygen carriers. Similar to Fe20Al, it was observed that iron migration increased with an increase in temperature for both oxygen carriers. However, it was also found that high particle weakening occurred in the Fe25Al oxygen carrier even at the lower temperature of 850 °C. This suggests that the Fe₂O₃ content in the oxygen carrier also had an influence on particle integrity.

3.1.3. Effect of Fe₂O₃ content

In CLG, the use of oxygen carriers with a wide range of oxygen transport capacities is advantageous over CLC, as the amount of oxygen transported from the AR to the FR needs to be controlled to prevent complete combustion of the fuel. This allows for varying the Fe₂O₃ content in the oxygen carrier to improve its mechanical properties. In this study, the microstructure of reacted particles of three FeAl oxygen carriers with Fe₂O₃ contents of 10 wt%, 20 wt%, and 25 wt% was analyzed.

Fig. 6 shows SEM images of the particles of the three oxygen carriers tested in TGA for 300 redox cycles at the temperature of 900 °C and a ΔX_s from 0 % to 25 %. The SEM images show that the Fe20Al and Fe25Al oxygen carriers experienced high iron migration, resulting in the appearance of iron agglomerates on the surface of some of the particles and forming new particles with different shapes and sizes. In contrast, the Fe10Al oxygen carrier exhibited a much more stable structure, with a slightly higher Fe concentration observed on the outer particle. The grain sizes of Fe located in the outer layer of the Fe10Al particles were very small compared to those formed on the Fe20Al and Fe25Al. Moreover, the external surface of the Fe20Al and Fe25Al particles also showed a more porous, spongy, and rough structure than the Fe10Al particles. This suggests that low interactions between metal oxide and the support preserved the oxygen carrier structure. Cabello et al. [28] suggested that the low interaction between the metal and the support

promotes low volumetric changes, avoiding the generation of vacancies that are responsible for the weakening of the particles.

These results show that the stability of Fe-based oxygen carriers in chemical looping processes is affected by the initial Fe₂O₃ content in the oxygen carrier, and those oxygen carriers with lower Fe₂O₃ content tend to be more stable. The implication of this finding is important in the preparation of oxygen carriers, since the use of oxygen carriers with a low amount of active phase reduces their preparation costs. The optimal amount of active phase in the oxygen carrier will depend on the specific requirements of the process it will be used in. A higher amount of active phase (i.e. higher Fe₂O₃ content) will be necessary for the CLC process, where complete combustion of the fuel is desired, compared to the CLG process, where oxygen transport must be controlled to prevent complete combustion of the fuel. Therefore, for the CLG process, an oxygen carrier with a lower amount of active phase, such as the Fe10Al oxygen carrier, would be sufficient to transport the necessary oxygen [24]. However, for the CLC process, an oxygen carrier with a higher Fe₂O₃ content would be necessary.

3.1.4. Effect of number of cycles

In the previous sections, it was shown that the degradation and loss of mechanical strength of Fe-based oxygen carriers are strongly related to the operating parameters and the intrinsic characteristics of the oxygen carrier. The degradation of the particles does not occur immediately, but is a consequence of the thermal and chemical stress experienced by the particles due to redox cycles. Therefore, in order to analyze the evolution of the behavior of oxygen carriers, this section analyzes the evolution of the structure of the particles as a function of the number of redox cycles they undergo. To accomplish this, samples of Fe20Al and Fe25Al oxygen carriers were subjected to 25, 50, 100, and 300 cycles and subsequently analyzed using SEM. The TGA experiments

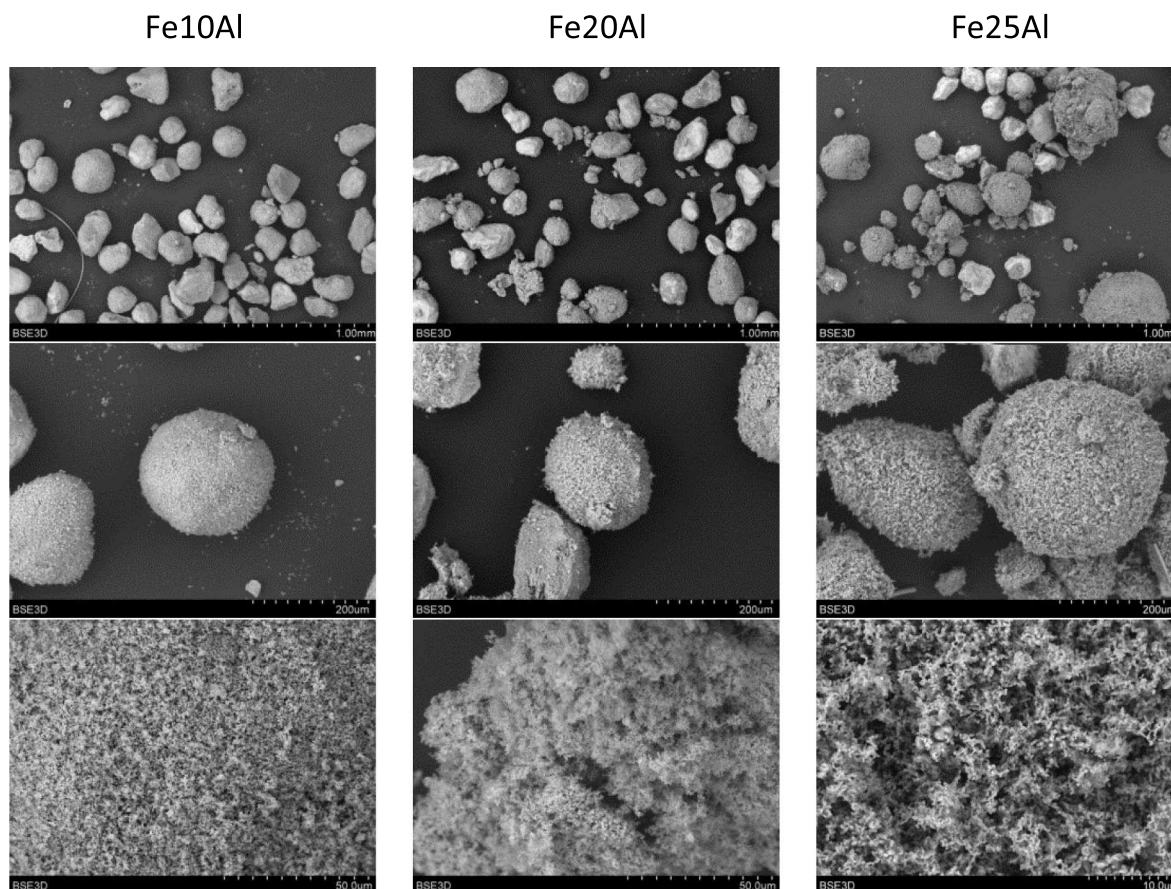


Fig. 6. SEM images of the Fe10Al, Fe20Al and Fe25Al particles after 300 redox cycles at 900 °C. $\Delta X_s = 0-25$ %.

were conducted under highly reducing conditions ($\Delta X_s = 0\text{--}25\%$) at the temperature of $900\text{ }^\circ\text{C}$. It should be noted that a new fresh sample was used for each set of redox cycles.

Fig. 7 and Fig. 8 show SEM images of oxygen carrier particles taken after each set of redox cycles. It can be observed that the migration of Fe and the degradation of the particles were progressive with the number of redox cycles. Fresh particles and those used for only a few redox cycles (50 with Fe20Al and 25 with Fe25Al) showed a compact surface, with low porosity and roughness, and no large Fe grains or agglomerates were observed on the surface. As the number of redox cycles increased, the migration of Fe became evident, and small grains or agglomerates of Fe formed on the surface of the particles (images after 100 cycles for the Fe20Al oxygen carrier and 50 for the Fe25Al oxygen carrier). The size of the Fe grains or agglomerates grew with the number of cycles, forming an external layer concentrated in Fe, which showed high porosity and roughness (See Figure S2 in the Supplementary Material). After 300 redox cycles, it was observed that some particles had broken into pieces, while others had joined together due to agglomeration, generating larger particles.

Finally, it should be noted that the process of Fe migration and particle degradation was faster in the Fe25Al oxygen carrier than in the Fe20Al carrier due to its higher initial Fe_2O_3 content, which is in complete agreement with what was observed in the previous section.

4. Discussion and practical information

Previous studies have demonstrated the potential of Fe-based oxygen carriers supported on Al_2O_3 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) for application in both CLC and CLG processes [12–17,21]. However, most of these studies have focused on analyzing the effects of varying operating conditions, such as temperature, oxygen/fuel ratio, steam/fuel ratio, etc. While important for evaluating process parameters such as combustion efficiency, CO_2 capture, syngas composition and yield, and tar formation, this approach makes it difficult to accurately analyze the effect of each individual operating condition on the physicochemical evolution of the oxygen carrier particles, as the particles are exposed to very different operating conditions throughout the experimental campaign. Nonetheless, the results obtained in this study will be compared to those obtained in a $1.5\text{ kW}_{\text{th}}$ prototype with continuous operation using the same oxygen carriers under CLG conditions, while keeping these considerations in mind

[17,21]. The prototype consisted of two bubbling fluidized bed reactors, air reactor (0.08 m id) and fuel reactor (0.05 m id), interconnected through a loop seal (0.03 m id) which prevented gas mixing between reactors. Pine sawdust, from the locality of Ansó (Spain), was used as fuel. Further description of this unit could be found elsewhere [29].

Table 2 presents a summary of the results obtained in this study regarding the integrity of the particles of the three oxygen carriers after being subjected to 300 redox cycles in a TGA under different operating conditions. From these results, the following important conclusions can be drawn:

- The conversion variation and the degree of reduction/oxidation of the oxygen carrier particles during redox cycles are parameters that strongly affect the evolution of their mechanical stability. In samples with high degrees of oxidation, typical for CLC operating conditions, the mechanical stability of the particles is preserved longer as the solids conversion variation decreases. It can be seen in Table 2 that the mechanical stability of the solids in the range $\Delta X_s = 75\text{--}100\%$ was higher than in the range $\Delta X_s = 0\text{--}100\%$. On the contrary, in samples with high degrees of reduction, typical for CLG operating conditions, the mechanical stability of the particles is preserved for a longer time as the solids conversion variation increases. The mechanical stability of the solids in the range of $\Delta X_s = 100\%$ was higher than in the range of $\Delta X_s = 0\text{--}25\%$. Therefore, it is preferred to operate at ΔX_s close to 100% instead of a low ΔX_s range. This could be achieved by using oxygen carriers with low Fe_2O_3 content because the lower the oxygen transport capacity, the higher the solid conversion variation during the redox cycles.
- The Fe_2O_3 content in the oxygen carrier has little effect on preserving the mechanical stability of the particles when working under CLC conditions (oxidizing atmosphere), but it is a decisive characteristic in the selection of the oxygen carrier when working under CLG conditions (reducing atmosphere). For CLG, it is advisable to use as little Fe_2O_3 as possible in the preparation of the oxygen carrier. This would also help to achieve high solid conversion variations, which have been found to be beneficial in maintaining particle mechanical stability. However, it must be noted that the oxygen carrier must have sufficient oxygen transport capacity, R_{OC} , to transfer the oxygen needed to maintain the system in autothermal operation.

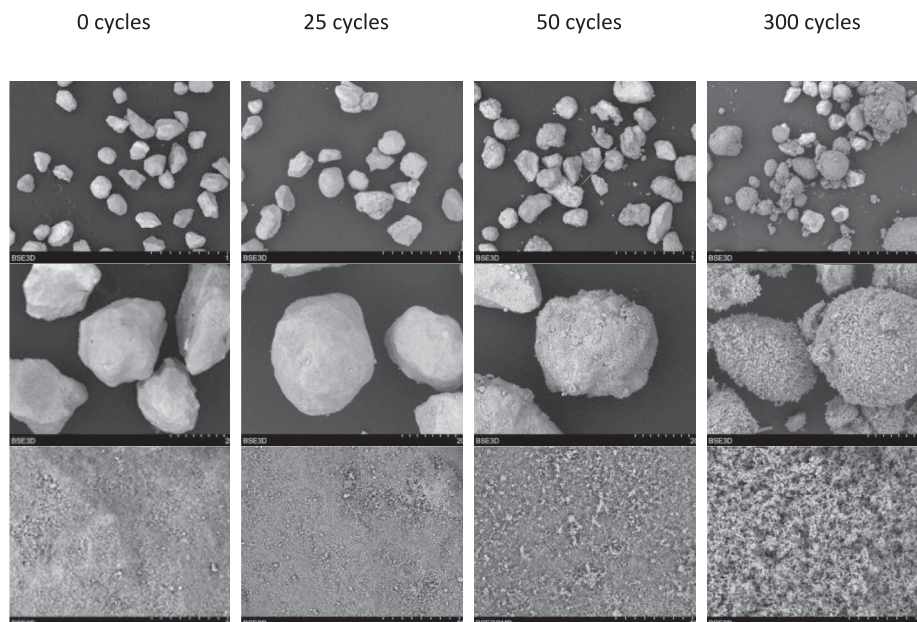


Fig. 7. SEM images of the Fe25Al oxygen carrier particles after a set number of redox cycles. $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$. $\Delta X_s = 0\text{--}25\%$.

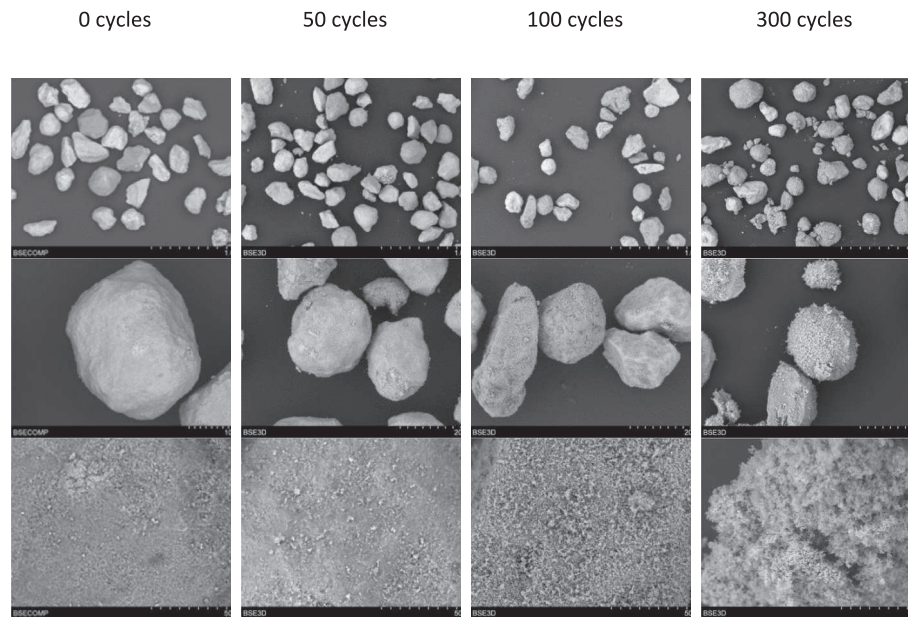


Fig. 8. SEM images of Fe20Al oxygen carrier particles after a set number of redox cycles. $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\Delta X_s = 0\text{--}25\%$.

Table 2

Integrity of the oxygen carrier particles after 300 redox cycles in TGA and oxygen carrier particle lifetime determined in a $1.5\text{ kW}_{\text{th}}$ prototype operating under CLG conditions. (P = Preserved integrity, L = loss of integrity).

		←CLG→				
		←CLC→				
		$\Delta X_{\text{oxi}} (\%)$			1.5 kW _{th} CLG unit	
Solid	T (°C)	0-25	0-100	75-100	Lifetime (h)	Ref
Fe10Al	850	P	P	P	900	[21]
	900	p	P	P		
	950	L	P	P		
Fe20Al	850	P	P	P	350	[17]
	900	L	P	P		
	950	L	L	P		
Fe25Al	850	L	P	P	100	[21]
	900	L	L	P		
	950	L	L	P		

Less reducing atmosphere →

- An increase in the operating temperature results in a higher rate of degradation of the oxygen carrier particles. This negative influence is particularly important in very reducing operating conditions, typical of the CLG process, and is aggravated when working with low degrees of solids conversion variation.

Table 2 also shows the oxygen carrier lifetimes determined based on measured attrition rates in a $1.5\text{ kW}_{\text{th}}$ prototype. For CLG operating conditions, the oxygen carrier lifetime decreased as the Fe_2O_3 content in the particles increased. Lifetimes of 900, 350, and 100 h were found for the oxygen carriers with 10 wt%, 20 wt%, and 25 wt% of iron oxide, respectively. Therefore, it is concluded that the evolution of the mechanical stability of the solid particles determined in the tests carried out in a TGA is directly related to the lifetime inferred through the attrition rate measured in the operation of a CLG prototype. Thus, the Fe25Al oxygen carrier, which had a lifetime of 100 h in a $1.5\text{ kW}_{\text{th}}$ CLG continuous unit, only preserved its mechanical stability when

performing redox cycles in the TGA in the solid conversion range $\Delta X_s = 75\text{--}100\%$ or performing complete conversion cycles but at low temperature ($850\text{ }^{\circ}\text{C}$). In contrast, the Fe10Al oxygen carrier preserved its mechanical stability in most experiments carried out in TGA, except the one conducted at $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a solid conversion variation from $\Delta X_s = 0\text{--}25\%$. This result is related to the 900 h lifetime obtained in the continuous unit, which corresponded to the longest lifetime found among the three oxygen carriers. Therefore, the method used in this work was perfectly capable of anticipating the oxygen carrier lifetime in continuous units by performing redox cycles in TGA.

There is no information available on the effect of operating temperature on the mechanical stability of oxygen carrier particles in prototypes. However, previous tests on CLG prototypes have shown that increasing the temperature improved gasification parameters such as fuel conversion, carbon conversion efficiency, cold gas efficiency, and tar reduction. Therefore, taking into account that in this work it has been found that an increase in the temperature of operation resulted in a

higher rate of degradation of the oxygen carrier particles, the optimal working temperature will be a compromise between the costs of renewing the solid at the end of its useful life and the improvement of the parameters of the CLG process.

5. Conclusions

Long-term tests, consisting of 300 redox cycles, were carried in a TGA to study the effect of solid conversion variation and oxidation state after redox cycles, Fe_2O_3 content, and reacting temperature on the behavior of Fe-based oxygen carrier particles ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$). The microstructure of the oxygen carrier particles generated in these tests was analyzed by SEM to obtain information on the effect of the operating conditions on the mechanical stability of the samples. The following conclusions were drawn:

- The solid conversion variation and degree of reduction/oxidation during redox cycles strongly influenced the evolution of the mechanical stability of the oxygen carrier particles. The mechanical integrity of the particles was preserved for a longer time as the solids conversion variation decreased under typical CLC operating conditions, and as the solids conversion variation increased under typical CLG operating conditions.
- The Fe_2O_3 content in the oxygen carrier had a significant impact on the preservation of the mechanical integrity of the particles when operating under CLG conditions. The lower the Fe_2O_3 content in the particles, the greater their stability in redox cycles.
- An increase in the reaction temperature led to a more rapid degradation of the oxygen carrier particles. This negative influence was aggravated when operating under very reducing operating conditions and with low solids conversion variations.
- The oxygen carrier characterization method used in this study was able to predict the evolution of the mechanical integrity of the oxygen carrier particles observed in CLG prototypes that operate with continuous fuel supply. Thus, this study provides a straightforward method to identify promising $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carriers for use in CLG units, as well as to determine the best operating conditions to preserve the mechanical integrity of the oxygen carrier particles without the need for costly prototype testing.

CRedit authorship contribution statement

Iván Samprón: Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Resources, Writing – original draft, Visualization. **Francisco García-Labiano:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Supervision, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Data curation, Conceptualization. **María T. Izquierdo:** Conceptualization, Methodology, Writing – review & editing. **Luis F. de Diego:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Funding acquisition, Data curation, Conceptualization.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

This work was supported by the CO2SPLIT Project, Grant PID2020-

113131RB-I00, funded by MICIN/AEI/10.13039/501100011033. I. Samprón thanks the Spanish Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICIU) for the PRE2018-086217 predoctoral fellowship.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129326>.

References

- [1] Sikarwar VS, Zhao M, Fennell PS, Shah N, Anthony EJ. Progress in biofuel production from gasification. *Progr Energy Combust* 2017;61:189–248.
- [2] IEA 2021. Net zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector.
- [3] Ge H, Guo W, Shen L, Song T, Xiao J. Biomass gasification using chemical looping in a 25 kWth reactor with natural hematite as oxygen carrier. *Chem Eng J* 2016; 286:174–83.
- [4] Shen T, Wu J, Shen L, Yan J, Jiang S. Chemical looping gasification of coal in a 5 kWth interconnected fluidized bed with a two-stage fuel reactor. *Energy Fuel* 2018; 32(4):4291–9.
- [5] Condori O, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Abad A, Adánez J. Syngas production in a 1.5 kWth biomass chemical looping gasification unit using Fe and Mn ores as the oxygen carrier. *Energy Fuel* 2021;35(21):17182–96.
- [6] Pans MA, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Abad A, Adánez J. Performance of a low-cost iron ore as an oxygen carrier for chemical looping combustion of gaseous fuels. *Chem Eng Res Des* 2015;93:736–46.
- [7] Condori O, García-Labiano F, de Diego LF, Izquierdo MT, Abad A, Adánez J. Biomass chemical looping gasification for syngas production using ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kWth unit. *Chem Eng J* 2021;405:126679.
- [8] Condori O, García-Labiano F, de Diego LF, Izquierdo MT, Abad A, Adánez J. Biomass chemical looping gasification for syngas production using LD Slag as oxygen carrier in a 1.5 kWth unit. *Fuel Pro Tech* 2021;222:106963.
- [9] Huang Z, He F, Feng Y, Liu R, Zhao K, Zheng A, et al. Characteristics of biomass gasification using chemical looping with iron ore as an oxygen carrier. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(34):14568–75.
- [10] Huseyin S, Wei G-Q, Li H-B, He F, Huang Z. Chemical-looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected fluidized bed reactor using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier. *J Fuel Chem Technol* 2014;42(8):922–31.
- [11] Wei G, He F, Huang Z, Zheng A, Zhao K, Li H. Continuous operation of a 10 kWth chemical looping integrated fluidized bed reactor for gasifying biomass using an iron-based oxygen carrier. *Energy Fuel* 2015;29(1):233–41.
- [12] Gayán P, Pans MA, Ortiz M, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, et al. Testing of a highly reactive impregnated $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit. *Fuel Pro Tech* 2012;96:37–47.
- [13] de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Cabello A, Adánez J, et al. Performance of Cu- and Fe-based oxygen carriers in a 500 Wth CLC unit for sour gas combustion with high H_2S content. *Int J Green Gas Control* 2014;28:168–79.
- [14] García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Abad A, Cabello A, Adánez J, et al. Energy exploitation of acid gas with high H_2S content by means of a chemical looping combustion system. *App Energy* 2014;136:242–9.
- [15] Serrano A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Abad A, Adánez J. Chemical looping combustion of liquid fossil fuels in a 1 kWth unit using a Fe based oxygen carrier. *Fuel Pro Tech* 2017;160:47–54.
- [16] Cabello A, Dueso C, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, de Diego LF, et al. Performance of a highly reactive impregnated $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier with CH_4 and H_2S in a 500 Wth CLC unit. *Fuel* 2014;121:117–25.
- [17] Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Abad A, Adánez J. Biomass chemical looping gasification of pine wood using a synthetic $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier in a continuous unit. *Bioresource Technol* 2020;316:123908.
- [18] Qin L, Majumder A, Fan JA. Evolution of nanoscale morphology in single and binary metal oxide microparticles during reduction and oxidation processes. *J Mater Chem* 2014;2(41):17511–20.
- [19] Saito Y, Kosaka F, Kiruchi N, Hatano H, Otomo J. Evaluation of microstructural changes and performance degradation in iron-based oxygen carriers during redox cycling for chemical looping systems with image analysis. *Ind Eng Chem Res* 2018; 57(16):5529–38.
- [20] Ma Z, Liu G, Lu Y, Zhang H. Redox performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier calcined at different temperature in chemical looping process. *Fuel* 2022;310: 122381.
- [21] Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT. Effect of the Fe content on the behavior of synthetic oxygen carriers in a 1.5 kW biomass chemical looping gasification unit. *Fuel* 2022;309:122193.
- [22] Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Palacios JM. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy Fuel* 2004;18(2): 371–7.
- [23] Cabello A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. Kinetic determination of a highly reactive impregnated $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier for use in gas fueled chemical looping combustion. *Chem Eng J* 2014;258:265–80.
- [24] Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT. Optimization of synthesis gas production in the biomass chemical looping gasification process operating under auto-thermal conditions. *Energy* 2021;226:120317.

- [25] Dieringer P, Marx F, Alobaid F, Ströle J, Epple B. Process control strategies in chemical looping gasification-A novel Process for the production of biofuels allowing for net negative CO2 emissions. *Appl Sci* 2020;10:4271.
- [26] Dieringer P, Marx F, Michel B, Ströhle J, Epple B. Design and control concept of a 1 MWth chemical looping gasifier allowing for efficient autothermal syngas production. *Int J Green Gas Control* 2023;127:103929.
- [27] Condori O, Abad A, Izquierdo MT, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Assessment of the chemical looping gasification of wheat straw pellets at the 20 kWth scale. *Fuel* 2023;344:128059.
- [28] Cabello A, Abad A, Mendiara T, Izquierdo MT, de Diego LF. Outstanding performance of a Cu-based oxygen carrier impregnated on alumina in chemical looping combustion. *Chem Eng J* 2023;455:140484.
- [29] Mendiara T, Pérez-Astray A, Izquierdo MT, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, et al. Chemical looping combustion of different types of biomass in a 0.5 kWth unit. *Fuel* 2018;211:868–75.

ARTÍCULO IV

Influence of an Oxygen Carrier on the CH₄ Reforming Reaction Linked to the Biomass Chemical Looping Gasification Process

Iván Samprón, Luis F. de Diego,* Francisco García-Labiano, María T. Izquierdo, and Juan Adánez



Cite This: *Energy Fuels* 2022, 36, 9460–9469



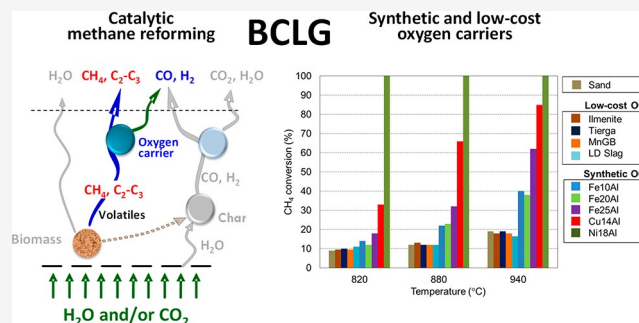
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: A major challenge in biomass chemical looping gasification (BCLG) is the conversion of CH₄ and light hydrocarbons to syngas (CO + H₂) when the goal is the use for bioliquid fuel production. In this work, tests were performed in a batch fluidized bed reactor to determine the catalytic effect on the CH₄ reforming reaction of oxygen carriers used in the BCLG process. Three ores (ilmenite, MnGB, and Tierga), one waste (LD slag), and five synthetic materials (Fe10Al, Fe20Al, Fe25Al, Cu14Al, and Ni18Al) were analyzed. These results were compared to those obtained during ~300 h of continuous biomass gasification operation in a 1.5 kW_{th} BCLG unit. The low-cost materials (ores and waste) did not show any catalytic effect in the CH₄ reforming reaction, and as a consequence, the CH₄ concentration values measured in the syngas produced in the continuous prototype were high. The synthetic oxygen carriers showed a catalytic effect in the CH₄ reforming reaction, increasing this effect with increasing temperature. With the exception of the Ni-based oxygen carrier (used as a reference), the Cu-based oxygen carrier, working at 940 °C, showed the best catalytic properties, in good agreement with the low CH₄ concentration values measured in the syngas generated in the continuous unit. The tests performed in a batch fluidized bed reactor were demonstrated to be very useful in determining the catalytic capacity of oxygen carriers in the CH₄ reforming reaction. This fact is highly relevant when a syngas with a low CH₄ content is desired as a final product.



1. INTRODUCTION

The International Energy Agency (IEA) Outlook of 2021 sets an increase of the biofuel demand of almost 3 times for 2050 in the net zero emission (NZE) scenario.¹ The IEA indicates that the development of biofuels is a key issue for the decarbonization of the transport sector, especially for heavy trucks and aviation. Unfortunately, most of the biofuel demand is currently satisfied by conventional biofuels produced from food crop feedstocks, commonly referred to as first-generation biofuels, and include sugar cane ethanol, starch-based ethanol, fatty acid methyl ester (FAME), pure vegetable oil (SVO), and hydrotreated vegetable oil (HVO) produced from palm, rapeseed, or soybean oil.¹ In contrast, IEA expects that 90% of the biofuel demand in 2050 NZE will be covered with advanced biofuels that do not compete with food for agricultural land and do not negatively affect sustainability.¹

Thus, the production of syngas (CO and H₂) through gasification processes from biomass forestry residues or agro-industrial wastes is an interesting way to produce advanced biofuels and other products. According to Sikarwar et al.,² there are many routes already developed to transform the raw syngas into biofuels [Fischer–Tropsch (F–T) diesel or gasoline] or chemicals (ammonia, alcohols, ethanol, methanol, etc.), which could be directly used or converted into other

chemicals [dimethyl ether (DME), methyl *tert*-butyl ether (MTBE), acetic acid, gasoline, etc.].

The main barrier of gasification processes is the energy source required for the endothermic gasification reactions. In one-step conventional gasification, energy could be supplied using an external energy input or burning part of the fuel. Gasification with air or oxygen has the disadvantages of producing a low-quality syngas by N₂ dilution or the use of a costly air separation unit (ASU), respectively. Dual fluidized bed (DFB) gasification solves these problems using two interconnected fluidized beds. In this technology, heat required for endothermic gasification reactions is generated in a second reactor and transported by an inert solid (commonly silica sand) to the gasification reactor. The main problem of DFB gasification is that heat generation is carried out by the

Special Issue: 2022 Pioneers in Energy Research: Anders Lyngfelt

Received: March 11, 2022

Revised: May 13, 2022

Published: May 27, 2022



combustion of a part of the fuel (usually char), emitting CO₂ to the atmosphere.

In this sense, biomass chemical looping gasification (BCLG) is a novel technology that permits biomass gasification without an external power supply and, ideally, without CO₂ emissions into the atmosphere. In BCLG, a solid oxygen carrier is used to transport oxygen and heat between two interconnected reactors (see Figure 1). In the fuel reactor (FR), the biomass

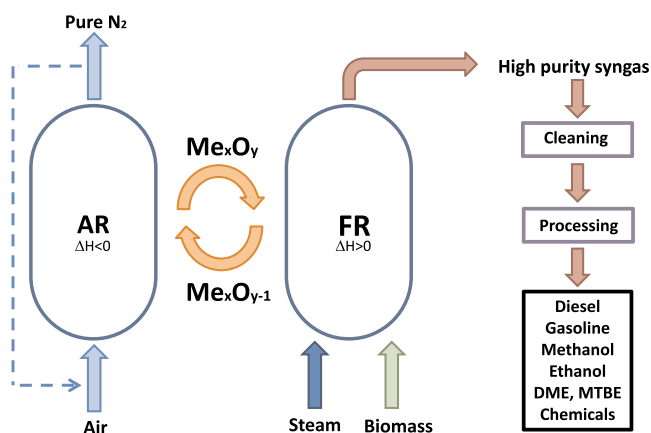


Figure 1. Scheme of the BCLG process.

is gasified and the oxygen carrier is reduced by its contact with the gases generated by devolatilization and gasification of the biomass. In the air reactor (AR), the oxygen carrier is regenerated with air, producing heat, owing to the exothermic nature of the oxygen carrier oxidation reaction. This heat is transported from the AR to the FR by the oxygen carrier, supplying the energy required for gasification reactions. Thus, a N₂-free syngas stream is generated in the FR. Other advantages of BCLG over conventional gasification include lower tar production and reduced costs related to carbon capture because most of CO₂ is generated in the FR. The FR outlet stream is sent to a cleaning step to remove impurities, such as tars, alkali, nitrogen compounds, and particulate matter (char and ash), because they could cause major problems in downstream processes. The syngas cleaning strategies used in this step are strongly related to the final applications of the syngas, and factors such as the nature of the biomass used should be integrated here.³

The selection of the oxygen carrier is one of the most studied topics in chemical looping processes. Although a wide range of oxygen carriers have been previously investigated for chemical looping combustion (CLC),^{4–12} the current challenge is to develop suitable oxygen carriers for BCLG, where lifetime is reduced with respect to CLC.^{13,14} In addition to lifetime, another challenge in BCLG that requires further study is the conversion of CH₄ and light hydrocarbons to syngas to be used in F–T processes.

Several ores and wastes have been tested as oxygen carrier candidates in continuous operating CLG units as a result of their low costs. Lifetimes between 160 and 630 h have been reported.^{13,15,16} In addition, high amounts of CH₄ (5–15 vol %) and light hydrocarbons, such as C₂H₆ and C₃H₈ (0.1–3.7 vol %), appeared in the syngas.^{13,15–18} Despite their higher costs, synthetic materials have also been proposed to improve some properties, such as lifetime.^{14,19–21} Our research group at ICB–CSIC has developed several Fe–Al oxygen carriers with the aim of extending their lifetime.²¹ Lifetime enhancement

from 100 to 900 h was achieved by decreasing the Fe content from 25 to 10 wt % (quantified as Fe₂O₃). However, significant amounts of CH₄ and lesser amounts of C₂–C₃ were observed in the syngas obtained under all experimental conditions and with all oxygen carriers tested.

Although C₁–C₃ compounds have high low heating values (LHVs) and are suitable when the syngas is used directly as a fuel (i.e., for a gas turbine), their conversion into H₂ and CO is desirable for the production of liquid fuels (i.e., via F–T processes). Unfortunately, under typical gasification conditions, commonly used oxygen carriers are more reactive with H₂ or CO than with CH₄;²² therefore, the reduction of the oxygen carrier will probably take place with the oxidation of H₂ and CO rather than CH₄. This means that the best option to decrease the amount of CH₄ in the syngas is to reform it with steam or CO₂ to produce H₂ and CO. A common way to reduce the amount of CH₄ has been to increase the FR temperature.^{14,17,19,21,23,24} It is also well-known that some oxygen carriers have a catalytic effect on the CH₄ reforming reaction. Ge et al.¹⁸ found that CH₄ decreased from ~8 to ~4 vol % with an increasing hematite content from 40 to 60% on the bed material, a mix of hematite and silica sand. Similarly, our research group found a decrease in the CH₄ content from 4.4 to 3.0 mol/kg of dry biomass fed, when the iron content in the oxygen carrier increased from 10 to 25%.²¹ Other authors added nickel to the oxygen carrier,^{23,25} as a result of its high reactivity with CH₄, to increase syngas generation. Nonetheless, the use of nickel is not recommended here as a result of its high cost and toxicity.

In this work, the CH₄ catalytic reforming capacity of different oxygen carriers was determined under typical BCLG conditions in a batch fluidized bed reactor, and the results were used to interpret the CH₄ concentrations measured in a continuously operating BCLG unit in different operating conditions. The ultimate goal is to establish a simple experimental method to facilitate the selection of suitable oxygen carriers for continuously BCLG operating units without the need of conducting costly tests on continuous operating units.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Oxygen Carriers. Nine oxygen carriers have been used in this work: three ores, one waste, and five synthetic materials. Eight of these materials have been previously used as oxygen carriers in a 1.5 kW_{th} continuous unit operating under BCLG conditions. Additionally, a synthetic oxygen carrier based on Ni, previously developed for CLC, has also been included. This oxygen carrier has been considered as a reference material as a result of its well-known catalytic properties with respect to CH₄ reforming.

Low-cost materials included a Norwegian ilmenite from Titania A/S, a Spanish iron ore (Tierga), a Gabon manganese ore (MnGB), and a waste obtained in the steel industry (LD slag), which was supplied by SSAB Merox (Sweden). Synthetic materials were prepared by the incipient wetness impregnation method using alumina as a support and different metal oxides.^{21,26} These oxygen carriers were based on iron with different weight contents in metal oxide (Fe10Al, Fe20Al, and Fe25Al), copper (Cu14Al), and nickel (Ni18Al). Table 1 shows the main physical and chemical properties of oxygen carriers. The particle size of the oxygen carrier particles was determined in a Beckman Coulter LS13320 device. Density was measured in Micromeritics ACCUPYC II equipment. The porosity was determined by mercury porosimetry in a Micromeritics AUTOPORE V. The crushing strength was evaluated in a force gauge SHIMPO FGE-5X device. X-ray diffraction (XRD) analyses were carried out in a Bruker D8 Advance A25 diffractometer. Oxygen transport capacity,

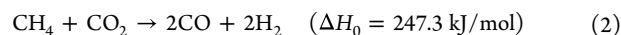
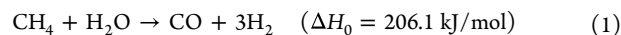
Table 1. Main Physical and Chemical Properties of Fresh Oxygen Carriers

	ores			waste			synthetic		
	ilmenite	Tierga	MnGB	LD slag	Fe10Al	Fe20Al	Fe25Al	Cu14Al	Ni18Al
particle size (μm)	100–300	100–300	100–300	100–300	100–300	100–300	100–300	100–300	100–300
skeletal density (kg/m^3)	4100	4216	3997	2764	3744	3950	4105	3699	2500
crushing strength (N)	2.2	5.8	1.8	3.7	1.8	1.5	1.6	1.5	4.1
porosity (%)	1.2	26.3	35.7	14.1	50.2	45.6	44.4	50.0	42.5
oxygen transport capacity, R_{oc}	0.043	0.077	0.056	0.018	0.01	0.02	0.025	0.029	0.038
main XRD phases	Fe_2TlO_5 , Fe_2O_3 , and TiO_2	Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , and MgO	Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , and SiO_2	CaO , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{Mg}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{CaMn}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$, and Mg_2SiO_4	Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	CuO , CuAl_2O_4 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	NiO , NiAl_2O_4 , and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

R_{oc} was obtained in a thermobalance (TGA CI Electronics) using a mixture of 15 vol % H_2 + 20 vol % H_2O as a reducing agent (N_2 balance) and air for oxidation following the procedure described in ref 27.

2.2. Batch Fluidized Bed Reactor. Tests to determine the catalytic effect of the oxygen carriers on methane conversion were carried out in a batch fluidized bed reactor facility described elsewhere.²⁸ It consisted of a gas feeding system, a Kanthal-manufactured fluidized bed reactor, a two-way system to recover elutriated solids from the fluidized bed, and a gas analysis system. The gas feeding system had several mass flow controllers for specific gases. The fluidized bed reactor had an inner diameter of 0.054 m and 0.5 m height, with a 0.3 m preheat zone just below the distributor and was located inside an electrically heated furnace. The temperature in the fluidized bed was measured using a K-type thermocouple. A total of 300 g of each oxygen carrier was loaded in the fluidized bed reactor and heated under a N_2 atmosphere. After the set temperature was reached, N_2 was replaced by a synthetic gas (285 $\text{L}_\text{N}/\text{h}$) composed of H_2O , CO_2 , CO , and H_2 . When the oxygen carrier was reduced and the steady state was reached, a flow of 15 $\text{L}_\text{N}/\text{h}$ of CH_4 was fed to obtain a syngas composition similar to that obtained during the BCLG operation (35 vol % H_2O , 22 vol % CO_2 , 15 vol % CO , 23 vol % H_2 , and 5 vol % CH_4). The gas composition obtained at the outlet of the batch reactor was continuously monitored in several online gas analyzers. The evolution of the CH_4 concentration over time was determined in a Siemens Ultramat 23 analyzer. Several tests were performed with each of the oxygen carriers to determine the amount of CH_4 converted over total CH_4 fed at three different temperatures (820, 880, and 940 °C). The tests were repeated at least twice for each condition. Additional experiments were carried out at each temperature using sand as bed material to differentiate the catalytic effect of the oxygen carrier from the non-catalytic methane reforming reaction.

Methane reforming includes both the reaction with steam and CO_2 , and the water–gas shift reaction was also considered.



An example of the flue gas composition profile (dry basis) is shown in Figure 2. During the first few minutes, no compounds were detected because N_2 was the only gas introduced. After the introduction of the synthetic gas, the reducing gases (CO and H_2) reacted with the oxygen carrier, generating a CO_2 peak as a result of the oxidized state of the solid at the beginning. When the gas concentrations stabilized and steady state was reached, CH_4 was fed. At that time, the CO_2 concentration decreased as a consequence of the dilution caused by the addition of the 15 $\text{L}_\text{N}/\text{h}$ of CH_4 and the CH_4 dry reforming. In contrast, the dilution effect of CH_4 on CO and H_2 was partially offset by the generation of both gases caused by CH_4 reforming. It has to be kept in mind that each mole of methane produces 4 mol of CO and H_2 by reforming.

After the first test (performed at 820 °C), the flow of CH_4 was stopped and the temperature was increased to the new set point (880 °C). When the temperature was reached and gas concentrations were stabilized, CH_4 was fed again. In this case, lower CH_4 concentrations were detected with respect to the previous test, indicating that the CH_4 conversion was higher at 880 °C than at 820 °C. The same process was repeated at 940 °C, again observing an increase in the CH_4 reforming reaction with increasing temperature.

The CH_4 conversion, X_{CH_4} (%), was calculated as the molar flow of converted methane over the total methane fed (eq 1).

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4,\text{in}} - F_{\text{CH}_4,\text{out}}}{F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100 \quad (4)$$

In addition to the effect on the reforming reaction, the increase in the temperature also had an effect on the gas composition as a result of

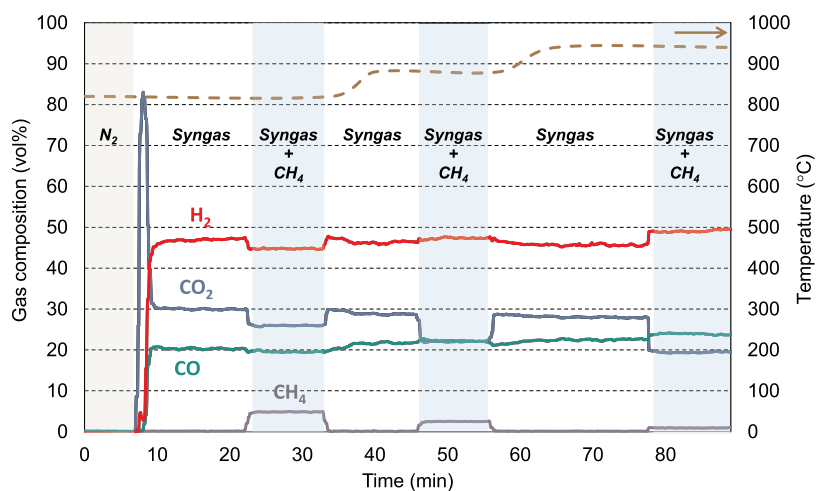


Figure 2. Typical gas composition profile for tests with the oxygen carrier Cu14Al.

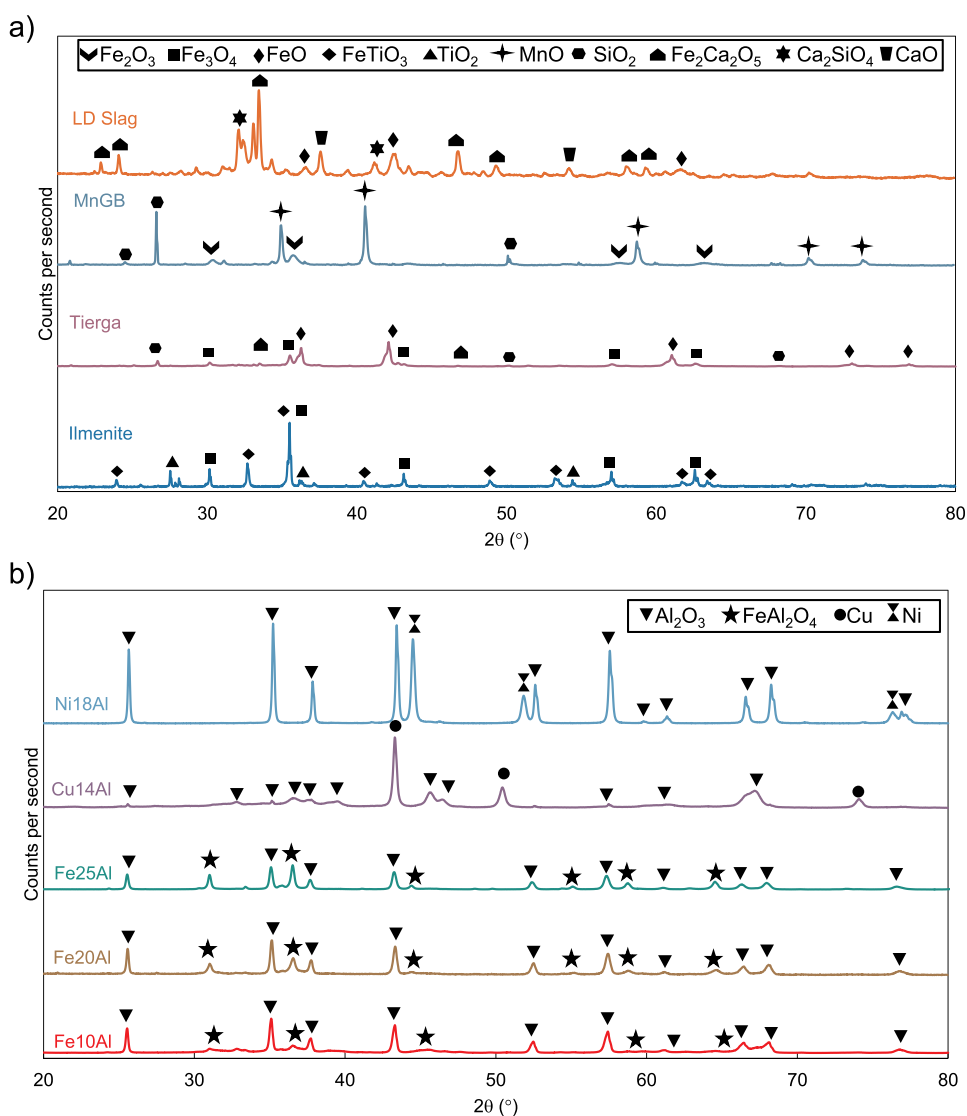


Figure 3. XRD profiles in reduced samples of the (a) low-cost materials and (b) synthetic oxygen carriers used in the batch fluidized bed.

the water–gas shift reaction, shifting the equilibrium toward the production of CO and H₂O and promoting a decrease in the CO₂ and

H₂ concentrations. This effect was clearly seen in the gas compositions obtained when no CH₄ was fed.

3. RESULTS

Tests were performed in the batch fluidized bed reactor to determine the catalytic effect on the CH₄ reforming reaction of oxygen carriers under typical conditions corresponding to BCLG operation. The results were compared to those obtained during continuous operation in a 1.5 kW_{th} BCLG unit located at ICB–CSIC. These data corresponded to ~300 h of biomass gasification, where the effect of the main operation conditions, such as the FR temperature, oxygen/fuel ratio, λ , and steam/biomass ratio, S/B, was analyzed.

3.1. Material Characterization by XRD. The catalytic effect of the oxygen carrier on the CH₄ reforming reaction depends upon not only the metal considered and its distribution over the internal surface of the oxygen carrier but also the oxidation state of the metal existing under BCLG conditions. This was the reason for carrying out the tests in the batch fluidized bed with a gas composition similar to that obtained in a BCLG process working in conditions close to autothermal operation. According to a previous work,²⁹ this was achieved with oxygen/fuel ratios of about 0.3–0.35 for a steam/biomass ratio of 0.6 at different temperatures.

Table 2. Main Reactions Undergone by Fresh Oxygen Carriers until Reaching the Reduced State

oxygen carrier	main reactions
ilmenite	$\text{Fe}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2 + \text{H}_2/\text{CO} \rightarrow 2\text{FeTiO}_3 + \text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2/\text{CO} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$
Tierga	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2/\text{CO} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2/\text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$
MnGB	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2/\text{CO} \rightarrow 3\text{MnO} + \text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$
LD slag	
FeXAl	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2/\text{CO} \rightarrow 2\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$
Cu14Al	$\text{CuO} + \text{H}_2/\text{CO} \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$
Ni18Al	$\text{NiO} + \text{H}_2/\text{CO} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$

Under the mentioned conditions, the oxygen carriers reached different reduced states depending upon thermodynamics, as seen in the XRD profiles shown in Figure 3, which correspond to reduced samples extracted from the reactor at the end of the tests. Table 2 shows the main reactions undergone by fresh oxygen carriers until reaching the reduced state. The reduction of the ilmenite ore led to the oxygen carrier to the reduced states FeTiO₃ and Fe₃O₄. A major presence of Fe₃O₄ and FeO could be found for reduced Tierga, while MnO was the main reduced phase of MnGB. The identification of species by XRD was very complex for LD slag as a result of the high amount of compounds present in the oxygen carrier and the overlapping of peaks. Nonetheless, FeO was observed in the reduced sample.

Fe-based synthetic materials have been widely used as oxygen carriers as a result of their various oxidation states, Fe₂O₃–Fe₃O₄–FeO–Fe. Typically, the redox pair Fe₂O₃/Fe₃O₄ is considered for combustion, because further reduction states prevent complete use of the fuel. For this reason, Fe oxygen carriers are considered to have low oxygen transport capacities ($R_0 = 0.033$). In gasification, the redox pair Fe₃O₄/FeO in addition to Fe₂O₃/Fe₃O₄ is also possible depending upon the operating conditions. However, synthetic Fe–Al oxygen carriers have the advantage of forming iron aluminate, FeAl₂O₄,³⁰ regardless of operating conditions. Under typical

gasification conditions, FeAl₂O₄ is the only stable phase of Fe–Al oxygen carriers, as seen in Figure 3b, and no further reduction to Fe is possible during BCLG operation. In contrast to Fe–Al oxygen carriers, metallic copper, Cu⁰, and metallic

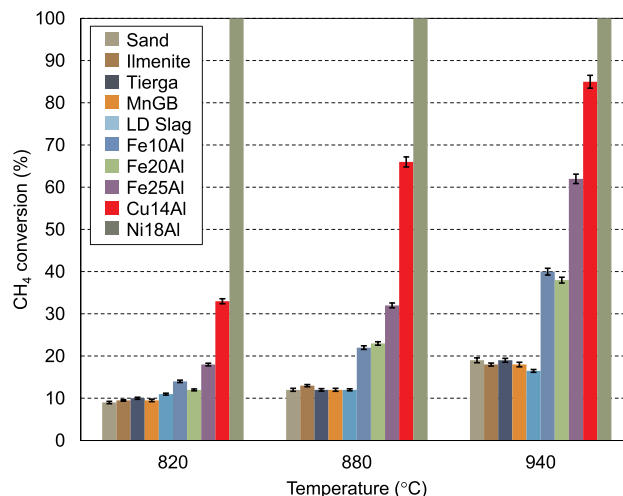


Figure 4. CH₄ conversion in the batch fluidized bed reactor for the different oxygen carriers and temperatures.

nickel, Ni⁰, are the reduced species of Cu14Al and Ni18Al materials under the above-mentioned conditions.

3.2. Study of the Oxygen Carrier Catalytic Effect.

Figure 4 shows the CH₄ conversion obtained with the oxygen carriers at the three different temperatures. It was observed that the increase in the temperature had a positive effect on the CH₄ conversion for all oxygen carriers. This means that the endothermic methane reforming reaction improved when more energy was supplied. Therefore, when the temperature increased, the equilibrium shifted toward the production of CO and H₂.

The use of silica sand as bed material revealed that the non-catalytic methane reforming reaction produced CH₄ conversion values from ~10 to ~18% as the temperature increased from 820 to 940 °C. CH₄ conversions similar to the base case (silica sand) were obtained when the low-cost materials (ilmenite, Tierga, MnGB, and LD slag) were used, indicating that no catalytic effect occurred when using either ores or waste. In contrast, synthetic oxygen carriers exhibited higher CH₄ conversions, especially at the highest temperature. As expected, the Ni-based oxygen carrier, Ni18Al, achieved complete methane conversion at any temperature, owing to the ability of Ni to catalyze hydrocarbon reforming reactions.³¹ From Rietveld refinement of the XRD pattern, 17.1 wt % of the crystal phase corresponds to Ni⁰, and it can be deduced that it is well-dispersed, because the crystal size is 56 nm. The Cu-based oxygen carrier, Cu14Al, showed good catalytic properties, reaching high CH₄ conversion values, especially at 940 °C, at which 85% of CH₄ was converted. A higher temperature could increase the catalytic effect of this oxygen carrier, but temperatures above 940 °C are not suitable as a result of agglomeration issues. This could be explained as a result of the reduction pathway of the oxygen carrier Cu14Al, which is always directly reduced from CuO to Cu⁰, as seen in the XRD profile (Figure 3b), and Cu⁰ was well-dispersed with a crystal size of 40 nm. It is well-known that metallic copper and metallic iron have a catalytic effect in different reactions.^{32–34}

Table 3. Summary of BCLG Tests Performed in the 1.5 kW_{th} Unit, S/B ~ 0.6

	temperature (°C)	λ	gas composition (mol/kg of dry biomass)					reference
			CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ –C ₃	
ilmenite	820	0.3–0.4	16.9–20.0	8.9–9.9	11.7–11.8	5.4–6.6	1.8–1.9	13
	880	0.2–0.3	16.2–22.2	10.2–16.0	13.8–23.0	5.5–6.2	1.1–1.5	
	940	0.2–0.3	16.9–21.7	11.5–16.9	13.1–23.9	5.4–6.0	1.1–1.8	
Tierga	820	0.3–0.5	18.6–25.0	7.5–10.8	8.4–14.8	4.4–5.4	0.9–1.2	15
	880	0.3–0.4	23.2–25.6	8.2–10.2	11.5–14.8	4.9–5.7	0.8–1.0	
	940	0.2–0.5	18.7–28.7	8.3–15	9.0–20.4	4.5–5.3	0.8–1.0	
MnGB	820	0.2–0.4	13.8–22.3	8.2–11.3	11.1–18.9	4.3–4.7	1.2–1.3	15
	880	0.3–0.4	20.0–23.8	9.7–12.2	12.1–17.8	4.4–5.1	0.9–1.0	
	930	0.2–0.4	16.9–23.7	11.4–15.6	10.8–23.0	4.7–5.0	0.6–1.0	
LD slag	820	0.2–0.4	16.7–22.3	9.3–13.0	15.0–23.2	4.3–4.7	1.2–1.4	16
	880	0.2–0.5	16.9–23.8	10.0–16.0	12.9–25.4	4.4–5.1	0.3–1.0	
	930	0.2–0.4	15.4–25.5	11.9–20.3	10.0–26.7	4.7–5.3	0.3–1.1	
Fe10Al	820	0.2	18.7	10.1	21.4	4.5	0.4	21
	880	0.3	20.4	11.3	20.8	4.3	0.4	
	940	0.2–0.4	16.3–24.1	11.6–16.4	16.5–26.8	3.9–4.9	0.1–0.3	
Fe20Al	820	0.3–0.5	18.8–24.1	6.2–9.0	13.7–21.9	4.0–4.5	0.8–0.9	14
	880	0.2–0.4	16.6–24.2	10.4–12	18.5–24.5	4.5–4.9	0.5–0.6	
	940	0.2–0.6	16.3–30.9	7.7–15.6	12.3–26.5	3.9–4.8	0.2–0.4	
Fe25Al	820	0.3	19.5	11.2	22.9	3.6	0.5	21
	880	0.3	20.4	14.9	25.5	3.5	0.2	
	940	0.2–0.4	16.0–22.9	14.7–18.1	20.9–28.5	2.6–3.2	0.1	
Cu14Al	820	0.3	12.6	12.3	27.4	4.0	0.4	article in preparation
	880	0.3	14.1	14.5	27.6	3.2	0.3	
	940	0.3–0.4	17.1–18.0	17.7–19.6	25.9–31.3	1.9–2.3	0	
Ni18Al	820	0.3	28.7	23.1	47.2	0.9	0	this work
	880	0.3	28.5	24.2	46.1	0.8	0	
	940	0.3	28.3	25.9	45.1	0.7	0	

Although it was not thermodynamically possible to achieve metallic iron under the above conditions, the catalytic effect of the Fe25Al oxygen carrier was also important, reaching ~60% of CH₄ conversion at 940 °C. The other Fe-based synthetic materials with a lower Fe content, Fe10Al and Fe20Al, showed a lower catalytic effect (~40% conversion of CH₄ at 940 °C) than Fe25Al in the reforming reaction. The XRD analysis and further quantification of the Fe-based synthetic oxygen carriers, Fe10Al, Fe20Al, and Fe25Al, showed that the only Fe-containing crystal phase was FeAl₂O₄. No metallic iron was detected (by thermodynamic restrictions at BCLG conditions), and lower catalytic activity was expected as a result of this fact. The FeAl₂O₄ crystal phase content was 4.8, 10.6, and 43 wt % for Fe10Al, Fe20Al, and Fe25Al, respectively, with crystal sizes of 5, 15, and 23 nm, respectively. The CH₄ conversion capacity was quite similar for both Fe10Al and Fe20Al oxygen carriers, with lower phase content, and significantly higher for the Fe25Al oxygen carrier, indicating that the possible catalytic effect of the FeAl₂O₄ phase would be more attributable to the phase content than to the dispersion. However, the CH₄ conversion capacity was lower than that of Cu14Al, in which metallic copper was found.

Metallic Fe was never found for ilmenite and LD slag under the conditions mentioned above. Similarly, Tierga iron ore was reduced to Fe₃O₄ and FeO, under typical gasification conditions existing in BCLG processes (see Figure 3a). Further reduction to Fe⁰ would only be possible in the presence of a higher concentration of reducing gases, but these conditions are not possible in the BCLG autothermal operation. The non-formation of metallic Fe and the low activity of the crystal phases in the reduced samples as a result

of the low dispersion as the crystal size being higher than 100 nm seem to be responsible for the fact that low-cost materials have a negligible catalytic effect in the CH₄ reforming reaction.

3.3. CH₄ Concentrations Measured in a 1.5 kW_{th} Unit Operating under BCLG Conditions. The ICB–CSIC research group tested the behavior of the aforementioned oxygen carriers, with the exception of the Ni-based oxygen carrier, during continuous operation in a 1.5 kW_{th} unit under BCLG conditions. The unit consisted of two bubbling interconnected fluidized beds, FR and AR, with the oxygen carrier circulating between them. The solid circulation rate was perfectly controlled by means of a solid valve. Biomass was fed to the FR by means of a double screw-feeder system. The reduced solids from the FR were sent to the AR where they were oxidized and returned to the FR to start a new cycle. A more detailed description of the installation can be found elsewhere.³⁵

Main operating parameters, such as the oxygen/fuel ratio, steam/biomass ratio, and temperature, were studied for each oxygen carrier. With each solid, about 50 h of hot solid circulation and 35 h of biomass gasification were performed. The lattice oxygen provided by the oxygen carrier to produce syngas in the FR was controlled by limiting the air feed in the AR. This method allowed for a smooth operation, keeping the fluid dynamic properties of the system constant under different operating conditions. A more detailed description of operation can be found elsewhere.^{13,14}

The conclusions derived from those tests on the effect of operating conditions on CH₄ conversion were the following: (1) Methane appeared at the FR outlet in all operating conditions and for all oxygen carriers and biomasses used.

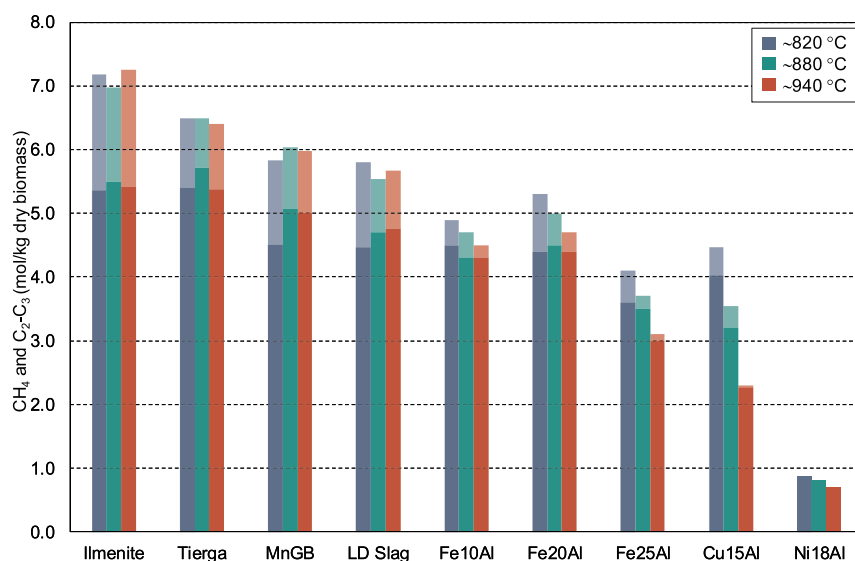


Figure 5. Comparison of CH₄ (dark color) and C₂–C₃ (light color) contents in the syngas obtained in the 1.5 kW_{th} unit for the different oxygen carriers (S/B ~ 0.6, and λ ~ 0.3).

Methane concentration values from 3 to 10 vol % (dry basis) were found. This fact has also been observed by other authors who operated BCLG continuous units, independent the unit and method used to control the oxygen/biomass ratio.^{13–18}

(2) The oxygen/biomass and the steam/biomass ratios slightly affected the CH₄ concentration obtained at the FR outlet for a given oxygen carrier.¹³ (3) The oxygen carrier was the issue that most affected the CH₄ concentration, in addition to the operating temperature. A summary of the experiments carried out in the 1.5 kW_{th} BCLG unit is shown in Table 3.

Although Ni is toxic and should not be used with solid fuels, three tests with the Ni-based oxygen carrier were performed for comparison purposes in the continuous unit. The operating conditions were similar to those previously used with the other oxygen carriers. The main results are included in Table 3.

Figure 5 shows the CH₄ and C₂–C₃ concentrations (in moles per kilogram of dry biomass) obtained for the different oxygen carriers at three temperatures (820, 880, and 930–940 °C), an oxygen/fuel ratio, λ , of ~0.3, and a steam/biomass ratio, S/B, of ~0.6.

At ~820 °C, high amounts of CH₄ were obtained for most of the oxygen carriers. The ilmenite and Tierga iron ore produced the highest CH₄ concentrations, reaching values above 5.0 mol/kg of dry biomass. When the temperature increased, two different behaviors were found. The CH₄ concentration remained constant with the temperature for low-cost oxygen carriers (ilmenite, Tierga, MnGB, and LD slag) and Fe10Al and Fe20Al synthetic oxygen carriers. On the contrary, the CH₄ concentration decreased for the Fe25Al and Cu14Al synthetic oxygen carriers. Excluding the Ni18Al oxygen carrier, the lowest values of the CH₄ concentration were obtained using Cu14Al, which exhibited a decrease in the CH₄ content from 4.0 mol/kg of dry biomass at 820 °C to 2.3 mol/kg of dry biomass at 940 °C.

It is noteworthy that some CH₄ appeared when Ni18Al was used as an oxygen carrier, even at the highest temperature of 940 °C, with values of ~0.8 mol/kg of dry biomass. This result is remarkable considering the good catalytic properties of this material, as confirmed by the tests carried out in the batch fluidized bed, where a complete conversion of CH₄ was

obtained at the three temperatures tested. The presence of CH₄ at the FR outlet would indicate that not only are the catalytic properties of the material used as the oxygen carrier relevant but also the hydrodynamic conditions existing in the reactor. In this case, a poor contact between the oxygen carrier and part of CH₄ generated during biomass devolatilization could occur during the experiments carried out in the continuous unit. Therefore, all of the methane concentrations obtained in a continuous operation unit could be reduced if the design of the FR is adapted to improve the contact between the oxygen carrier and the gases generated during biomass gasification. In fact, there are already innovative proposals developed to improve the solid–gas contact in the FR.³⁶

In the same way as for CH₄, light hydrocarbons were generated in different amounts depending upon the gasification conditions. In fact, the amounts of C₂H₆ and C₃H₈ were clearly related to the CH₄ content, with C₂H₆ and C₃H₈ being converted into other compounds (CO, H₂, CH₄, etc.) when CH₄ was also converted into CO and H₂.

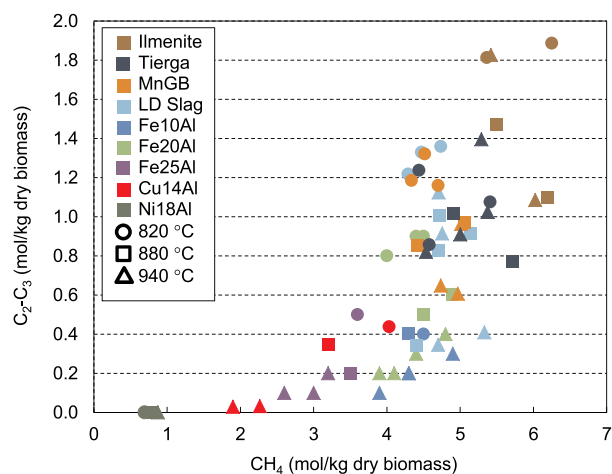


Figure 6. Relationship between the amounts of CH₄ and C₂–C₃ generated during continuous operation in the 1.5 kW_{th} BCLG unit (λ ~ 0.3, S/B ~ 0.6, and T = 820–940 °C).

Figure 6 shows the relationship between the amount of light hydrocarbons and CH₄ produced in the gasification tests performed in the 1.5 kW_{th} unit. As observed, when low values of CH₄ were obtained (0.7–3.5 mol/kg of dry biomass), low contents of C₂–C₃ also appeared [<0.5 mol/kg dry biomass (db)]. In contrast, when CH₄ was hardly reformed (values up to ~ 4.0 mol/kg db), light hydrocarbons appeared in a wide range of quantities (0.6–1.9 mol/kg db), with their reforming being conditioned to the rest of operating parameters, such as the temperature. Thus, when oxygen carriers with a high catalytic effect on CH₄ reforming were used, i.e., Cu14Al, Fe25Al, and Ni18Al, low values of light hydrocarbons were obtained. Meanwhile, with oxygen carriers with little or no effect on CH₄ reforming, as was the case with low-cost materials, the amounts of C₂ and C₃ were greater and their reforming depended more upon the operating conditions.

3.4. Comparison of the Results Obtained in the Batch Reactor and in the 1.5 kW_{th} Unit. Excluding the effect of hydrodynamic conditions affecting the CH₄ conversion during

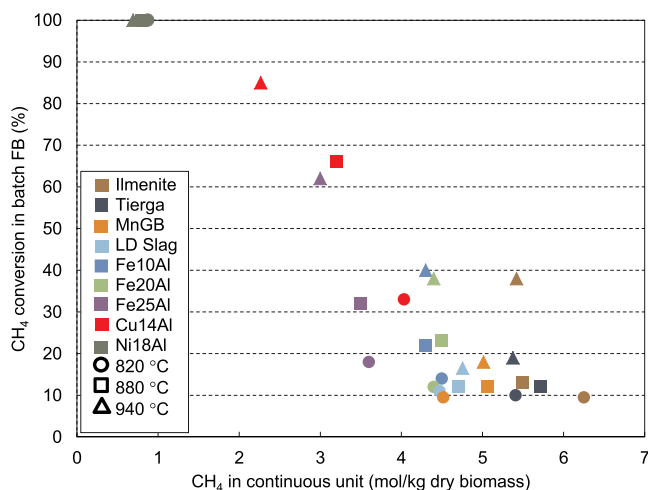


Figure 7. Relationship between CH₄ conversion obtained in batch tests and CH₄ content obtained during operation in the 1.5 kW_{th} continuous unit ($S/B \sim 0.6$, $\lambda \sim 0.3$, and $T = 820$ – 940 °C).

operation in a continuous unit, it seems clear that the catalytic effect of oxygen carriers was the major issue affecting the CH₄ content of the syngas. Figure 7 shows the relationship between the CH₄ conversion obtained in the batch fluidized bed tests with the different oxygen carriers and the CH₄ concentration obtained during operation in the 1.5 kW_{th} BCLG unit.

It was observed that the oxygen carriers exhibiting high catalytic capacity in the batch fluidized bed reactor (Ni18Al, Cu14Al, and Fe25Al) were also the oxygen carriers that presented the lowest concentrations of CH₄ in the continuous unit. Furthermore, an increase in the temperature promoted the catalytic effect of these oxygen carriers, as seen in Figure 7. The remaining oxygen carriers, except for Fe20Al and Fe10Al, which showed some catalytic effect at the highest temperatures tested, were not good catalysts for the CH₄ reforming reaction. These oxygen carriers acted only as inert bed material in both the batch fluidized bed and the continuous unit, and therefore, high concentrations of CH₄ were obtained in the continuous operating unit.

In conclusion, although the results obtained may be slightly affected by the behavior of the reactor as a result of variations in the solid–gas contact, tests in a batch fluidized bed reactor

can be very useful to determine the catalytic capacity of an oxygen carrier in the CH₄ reforming reaction, avoiding the need to perform costly tests on continuously operating units. This is important when syngas with a very low CH₄ content is needed, as is the case of the syngas used for the production of liquid fuels by the F–T process.

4. CONCLUSION

The CH₄ catalytic reforming capacity of different oxygen carriers was tested under typical BCLG conditions in a batch fluidized bed reactor, and the results obtained were used to interpret the CH₄ concentrations measured in a continuous BCLG prototype working under different operating conditions. Three ores (ilmenite, MnGB, and Tierga), a waste (LD slag), and five synthetic materials (Fe10Al, Fe20Al, Fe25Al, Cu15Al, and Ni18Al) were analyzed. The following was found: (1) The low-cost materials (ores and waste) did not show any catalytic effect on the CH₄ reforming reaction, and as a consequence, the CH₄ concentration values measured in the syngas produced in the continuous prototype were high. (2) The synthetic oxygen carriers showed a catalytic effect in the CH₄ reforming reaction, increasing this effect with an increasing temperature. The catalytic effect was low with the Fe10Al and the Fe20Al oxygen carriers and improved with the Fe25Al oxygen carrier. With the exception of the Ni-based oxygen carrier (used as a reference), the Cu-based oxygen carrier, Cu14Al, showed the best catalytic properties, reaching high CH₄ conversion values, especially at 940 °C, where 85% of CH₄ was converted to CO and H₂. With this oxygen carrier, low values of the CH₄ concentration were measured in the syngas generated in the continuous unit, especially when the unit operated at 940 °C. (3) Tests in a batch fluidized bed reactor have been demonstrated to be very useful to determine the catalytic capacity of an oxygen carrier in the CH₄ reforming reaction. Knowledge of this catalytic capacity provides information on great relevance to estimate the amount of CH₄ in the syngas generated during the operation of pilot plants, without the need to carry out expensive experimental tests in these units. This fact is important when syngas with a very low CH₄ content is needed, as is the case with the syngas used for the production of liquid fuels by the F–T process.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Luis F. de Diego – Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica–Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB–CSIC), 50018 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-4106-3441; Email: ldediego@icb.csic.es

Authors

Iván Samprón – Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica–Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB–CSIC), 50018 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-8372-6151

Francisco García-Labiano – Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica–Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB–CSIC), 50018 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-5857-0976

María T. Izquierdo – Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica–Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB–CSIC), 50018 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-2408-2528

Juan Adánez – Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica–Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB–CSIC), 50018 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-6287-098X

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00705>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by ENE2017-89473-R AEI/FEDER, UE, and the CO2SPLIT Project, Grant PID2020-113131RB-I00, funded by MICIN/AEI/10.13039/501100011033. Iván Samprón thanks the Spanish Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICIU) for the PRE-086217 predoctoral fellowship.

REFERENCES

- (1) International Energy Agency (IEA). *World Energy Outlook 2021*; IEA: Paris, France, 2021; <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021> (accessed April 14, 2022).
- (2) Sikarwar, V. S.; Zhao, M.; Fennell, P. S.; Shah, N.; Anthony, E. J. Progress in biofuel production from gasification. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, *61*, 189–248.
- (3) Spath, P. L.; Dayton, D. C. *Preliminary Screening-Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas*; National Renewable Energy Laboratory (NREL): Golden, CO, 2003; Report NREL/TP-510-34929.
- (4) Lyngfelt, A. Chemical Looping Combustion: Status and Development Challenges. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 9077–9093.
- (5) Adánez, J.; Abad, A.; Mendiara, T.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F. Chemical looping combustion of solid fuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2018**, *65*, 6–66.
- (6) Schmitz, M.; Linderholm, C.; Hallberg, P.; Sundqvist, S.; Lyngfelt, A. Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels Using Manganese Ores as Oxygen Carriers. *Energy Fuels* **2016**, *30* (2), 1204–1216.
- (7) Moldenhauer, P.; Serrano, A.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Biermann, M.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. Chemical-Looping Combustion of Kerosene and Gaseous Fuels with a Natural and a Manufactured Mn-Fe-Based Oxygen Carrier. *Energy Fuels* **2018**, *32* (8), 8803–8816.
- (8) Arjmand, M.; Frick, V.; Rydén, M.; Leion, H.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. Screening of Combined Mn-Fe-Si Oxygen Carriers for Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). *Energy Fuels* **2015**, *29* (3), 1868–1880.
- (9) Linderholm, C.; Schmitz, M.; Knutsson, P.; Källén, M.; Lyngfelt, A. Use of low-volatile solid fuels in a 100 kW chemical-looping combustor. *Energy Fuels* **2014**, *28* (9), 5942–5952.
- (10) Rydén, M.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T. Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 2585–2597.
- (11) Lyngfelt, A.; Brink, A.; Langørgen, Ø.; Mattisson, T.; Rydén, M.; Linderholm, C. 11,000 h of chemical-looping combustion operation—Where are we and where do we want to go? *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2019**, *88*, 38–56.
- (12) Adánez, J.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L. F. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38*, 215–282.
- (13) Condori, O.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Izquierdo, M. T.; Abad, A.; Adánez, J. Biomass chemical looping gasification for syngas production using ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kW_{th} unit. *Chem. Eng. J.* **2021**, *405*, 126679.
- (14) Samprón, I.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Izquierdo, M. T.; Abad, A.; Adánez, J. Biomass Chemical Looping Gasification of pine Wood using a synthetic Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier in a continuous unit. *Biores. Technol.* **2020**, *316*, 123908.
- (15) Condori, O.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Izquierdo, M. T.; Abad, A.; Adánez, J. Syngas Production in a 1.5 kW_{th} Biomass Chemical Looping Gasification Unit Using Fe and Mn Ores as the Oxygen Carrier. *Energy Fuels* **2021**, *35*, 17182–17196.
- (16) Condori, O.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Izquierdo, M. T.; Abad, A.; Adánez, J. Biomass chemical looping gasification for syngas production using LD Slag as oxygen carrier in a 1.5 kW_{th} unit. *Fuel Process. Technol.* **2021**, *222*, 106963.
- (17) Shen, T.; Wu, J.; Shen, L.; Yan, J.; Jiang, S. Chemical looping gasification of coal in a 5 kW_{th} interconnected fluidized bed with a two-stage fuel reactor. *Energy Fuels* **2018**, *32* (4), 4291–9.
- (18) Ge, H.; Guo, W.; Shen, L.; Song, T.; Xiao, J. Biomass gasification using chemical looping in a 25 kW_{th} reactor with natural hematite as oxygen carrier. *Chem. Eng. J.* **2016**, *286*, 174–183.
- (19) Huseyin, S.; Wei, G.-Q.; Li, H.-B.; He, F.; Huang, Z. Chemical-looping gasification of biomass in a 10 kW_{th} interconnected fluidized bed reactor using Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier. *J. Fuel Chem. Technol.* **2014**, *42* (8), 922–31.
- (20) Wei, G.; He, F.; Huang, Z.; Zheng, A.; Zhao, K.; Li, H. Continuous operation of a 10 kW_{th} chemical looping integrated fluidized bed reactor for gasifying biomass using an iron-based oxygen carrier. *Energy Fuels* **2015**, *29* (1), 233–41.
- (21) Samprón, I.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Izquierdo, M. T. Effect of the Fe content on the behavior of synthetic oxygen carriers in a 1.5 kW biomass chemical looping gasification unit. *Fuel* **2022**, *309*, 122193.
- (22) Abad, A.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Adánez, J. Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-Based Oxygen Carriers Using Syngas (CO + H₂) for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 1843–1853.
- (23) Wei, G.; He, F.; Zhao, Z.; Huang, Z.; Zheng, A.; Zhao, K.; Li, H. Performance of Fe–Ni bimetallic oxygen carriers for chemical looping gasification of biomass in a 10 kW_{th} interconnected circulating fluidized bed reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 16021–16032.
- (24) Hedayati, A.; Soleimansalim, A. H.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. Thermochemical conversion of biomass volatiles via chemical looping: Comparison of ilmenite and steel converter waste materials as oxygen carriers. *Fuel* **2022**, *313*, 122638.
- (25) Ge, H.; Shen, L.; Feng, F.; Jiang, S. Experiments on biomass gasification using chemical looping with nickel-based oxygen carrier in a 25 kW_{th} reactor. *Appl. Thermal Eng.* **2015**, *85*, 52–60.
- (26) Gayán, P.; Abad, A.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Adánez, J. Assessment of technological solutions for improving chemical looping combustion of solid fuels with CO₂ capture. *Chem. Eng. J.* **2013**, *233*, 56–69.
- (27) Adánez, J.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Abad, A.; Palacios, J. M. Selection of oxygen carriers for chemical looping combustion. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 371–377.
- (28) de Diego, L. F.; Gayán, P.; García-Labiano, F.; Celaya, J.; Abad, A.; Adánez, J. Impregnated CuO/Al₂O₃ Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion: Avoiding Fluidized Bed Agglomeration. *Energy Fuels* **2005**, *19*, 1850–1856.
- (29) Samprón, I.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Izquierdo, M. T. Optimization of synthesis gas production in the biomass chemical looping gasification process operating under auto-thermal conditions. *Energy* **2021**, *226*, 120317.
- (30) Cabello, A.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; Adánez, J. Kinetic determination of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for use in gas-fueled Chemical Looping Combustion. *Chem. Eng. J.* **2014**, *258*, 265–80.
- (31) Jones, G.; Jakobsen, J. G.; Shim, S. S.; Kleis, J.; Andersson, M. P.; Rossmeisl, J.; Abild-Pedersen, F.; Bligaard, T.; Helveg, S.; Hinnemann, B.; Rostrup-Nielsen, J. R.; Chorkendorff, I.; Sehested, J.; Nørskov, J. K. First principles calculations and experimental insight

into methane steam reforming over transition metal catalysts. *J. Catal.* **2008**, *259*, 147–160.

(32) Zhou, Z.; Deng, G.; Li, L.; Liu, X.; Sun, Z.; Duan, L. Chemical looping co-conversion of CH₄ and CO₂ using Fe₂O₃/Al₂O₃ pellets as both oxygen carrier and catalyst in a fluidized bed reactor. *Chem. Eng. J.* **2022**, *428*, 132133.

(33) Purnomo, V.; Yilmaz, D.; Leion, H.; Mattisson, T. Study of defluidization of iron- and manganese-based oxygen carriers under highly reducing conditions in a lab-scale fluidized-bed batch reactor. *Fuel Process. Technol.* **2021**, *219*, 106874.

(34) Keller, M.; Leion, H.; Mattisson, T.; Thunman, H. Investigation of Natural and Synthetic Bed Materials for Their Utilization in Chemical Looping Reforming for Tar Elimination in Biomass-Derived Gasification Gas. *Energy Fuels* **2014**, *28*, 3833–3840.

(35) Mendiara, T.; Pérez-Astray, A.; Izquierdo, M. T.; Abad, A.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Adánez, J. Chemical Looping Combustion of different types of biomass in a 0.5 kW_{th} Unit. *Fuel* **2018**, *211*, 868–75.

(36) Li, X.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T. An experimental study of a volatiles distributor for solid fuels chemical-looping combustion process. *Fuel Process. Technol.* **2021**, *220*, 106898.

Recommended by ACS

Review and Perspectives of Emerging Green Technology for the Sequestration of Carbon Dioxide into Value-Added Products: An Intensifying Development

Tukendra Kumar and Satya Eswari J

FEBRUARY 16, 2023

ENERGY & FUELS

READ 

High-Ash Low-Rank Coal Gasification: Process Modeling and Multiobjective Optimization

Shailesh Pandey, Vimal Kumar, *et al.*

DECEMBER 12, 2022

ACS ENGINEERING AU

READ 

Techno-economic Analysis of Biogas Conversion to Liquid Hydrocarbon Fuels through Production of Lean-Hydrogen Syngas

Tomy Hos and Moti Herskowitz

JUNE 09, 2022

ACS ENGINEERING AU

READ 

Techno-Economic Assessment of Chemical Looping Gasification of Biomass for Fischer–Tropsch Crude Production with Net-Negative CO₂ Emissions: Part 2

Tharun Roshan Kumar, Magnus Rydén, *et al.*

JUNE 29, 2022

ENERGY & FUELS

READ 

Get More Suggestions >

ARTÍCULO V

Catalytic Activity of Oxygen Carriers on the Removal of Tar Byproducts for Biomass Chemical Looping Gasification Application

Iván Samprón, Victor Purnomo, Tobias Mattisson, Henrik Leion, Luis F. de Diego, and Francisco García-Labiano*



Cite This: *Energy Fuels* 2023, 37, 16629–16638



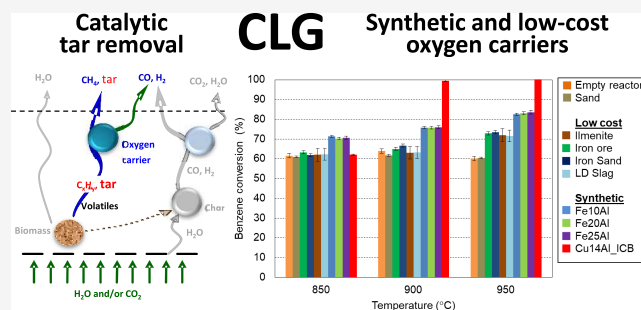
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: One of the main advantages of chemical looping gasification (CLG) in comparison to conventional gasification technologies is its potential to enhance in situ tar removal. This is due to the catalytic properties of the oxygen carrier used in the CLG process, which can facilitate tar oxidation, cracking, and reforming reactions under specific operating conditions. Furthermore, this catalytic effect can be harnessed to convert hydrocarbons (C_1 – C_3), thereby increasing syngas production during the process. In this study, the catalytic activity of eight different oxygen carriers (two ores, two wastes, and four synthetic materials) was examined in a batch fluidized bed reactor. The reactions were mainly conducted at three temperatures (850, 900, and 950 °C), utilizing benzene and ethylene as model compounds. The results revealed that the ores and wastes exhibited a low catalytic effect over benzene and ethylene conversion at low temperatures, although this effect was increased with a rising temperature. Conversely, the synthetic materials demonstrated higher catalytic activity in the benzene and ethylene conversion reactions, which also increased with higher temperatures. It should be noted that the Cu/Al oxygen carrier achieved nearly complete conversion of benzene and ethylene at temperatures exceeding 900 °C. Methane production was observed in most of the experiments, indicating its role as an intermediate in the conversion of tar byproducts. Additionally, the Cu/Al oxygen carrier exhibited a promising catalytic performance in methane conversion. These findings highlight the potential of certain synthetic oxygen carriers, such as the Cu/Al oxygen carrier, to serve as effective catalysts for the removal of tar byproducts and light hydrocarbons during CLG processes.



1. INTRODUCTION

Biomass chemical looping gasification (BCLG) has emerged in recent years as a promising energy conversion technology that enables the production of renewable syngas. BCLG is performed in two interconnected fluidized bed reactors: an air reactor (AR), where oxidation of an oxygen carrier takes place, and a fuel reactor (FR), where fuel conversion occurs. The solid oxygen carrier is used as bed material to transport oxygen between reactors, being oxidized and reduced in the separate reactors.¹ Since the oxygen carrier transfers only oxygen from the air reactor to the fuel reactor, N₂ dilution of syngas, which is typical of conventional gasification processes, and the need for expensive pure gaseous O₂ are avoided. In addition, CO₂ generated in biomass gasification is concentrated in the fuel reactor. This can lead to negative carbon emissions if the CO₂ is separated from the syngas and sent for storage. The syngas generated in the gasification process has many possible uses, ranging from a direct utilization in a gas turbine to further processing steps to obtain valuable products like chemicals or liquid biofuels.²

Chemical looping technologies, especially chemical looping combustion (CLC), have been intensively studied in the past 20 years.³ For this reason, in the literature, a wide range of oxygen carriers were proposed for CLC, and many of them have been tested in continuous operation units.⁴ There are also several studies about oxygen carrier development for the BCLG process, but in this case, only a few of them have been carried out in continuous operation units ranging from 1.5 to 25 kW_{th}.^{5–16} Investigation in continuous operation units is important since the high reducing environment in BCLG may cause agglomeration or defluidization of the oxygen carrier bed, or decreased reactivity of the oxygen carrier itself.^{17,18} Apart from investigations of oxygen carrier performance, recent studies on BCLG have addressed the effort to improve syngas

Received: July 24, 2023

Revised: September 26, 2023

Published: October 11, 2023



yield and gas quality through reforming of the generated hydrocarbons and removal of pollutants.^{19–22} The removal of tars is necessary, as they can cause issues like catalyst deactivation, corrosion, and plugging of pipelines.^{23,24} Moreover, some tar substances are harmful for health and environment.²⁵

There are various definitions of tar in the scientific community. According to Devi et al.,²⁴ tar consists of condensable hydrocarbons from single to 5-aromatic rings, oxygen-containing compounds, and complex polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Meanwhile, Torres et al.²⁶ stated that tars roughly comprise organic compounds produced from thermal decomposition from biomass or organic materials, as well as from partial oxidation of fuels. Since tar may have a complex composition, its structure is determined by multiple factors, such as the properties of fuel used and the operating temperature of the gasifier.^{24,27} The latter determines which tar compounds would be formed, as different compounds have different dew points; see Figure 1.

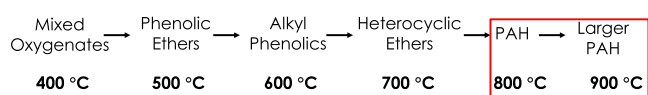


Figure 1. Tar maturation as a function of the dew point. Adapted from Elliot.²⁸

Figure 1 shows that most aromatic tar compounds are formed at temperatures higher than 800 °C, which are the typical temperatures in BCLG. Previous studies reported that naphthalene, anthracene, biphenyl, phenanthrene, acenaphthylene, and benzene are the most common compounds formed in such process.^{6,7,10–12} In general, aromatic tar compounds have high stability and are difficult to break down into lighter products without using catalysts. Beyond widely known high-temperature tar cracking,²⁹ hot catalytic tar removal has been highlighted as a promising strategy since it can be performed in the first steps of gasification.^{30,31} This would be effective as a method to avoid problems in downstream processes, corrosion in the unit, and fouling and plugging of the pipelines.

Previous studies have reported tar byproduct concentrations of ~ 150 g/Nm³ in biomass gasification when it was carried out in updraft fixed or spouted beds and ~ 40 g/Nm³ when it was carried out in fluidized beds using inert bed material.³² Compared to these numbers, the use of catalysts in fluidized beds was demonstrated to reduce the content of tar byproducts by half, with respect to the use of inert materials.^{33,34} Thus, apart from transferring oxygen from air to fuel reactor, which enables tar combustion, oxygen carriers in BCLG can improve tar conversion into lighter products through catalytic cracking.³¹ Although it does occur, the combustion of tar byproducts is less likely during gasification due to the substoichiometric conditions, which provides an oxygen carrier in the fuel reactor that is mostly reduced with little available lattice oxygen.⁶ Therefore, it is necessary to study the catalytic properties of oxygen carriers under reduced conditions for screening purposes prior to their use in BCLG.

Some authors have investigated the catalytic effect of oxygen carriers using tar surrogates, such as ethylene and benzene.^{35,36} These studies found a catalytic effect on benzene conversion using La, Sr, and Fe in ZrO₂-based oxygen carriers, but the mentioned solids have never been used in BCLG continuous operation due to their low mechanical stability under reducing conditions.³⁵ In addition, recent advances in BCLG have shown a wide range of suitable oxygen carriers that were not considered previously for the process. This includes synthetic oxygen carriers, wastes, and ores.

The aim of this work was to investigate in a batch fluidized bed reactor the catalytic activity of eight oxygen carriers on the removal of tar byproducts under typical BCLG conditions. Ethylene and benzene were used as substitute compounds to emulate tar byproducts of different weights. Ethylene was used due to the similarity of its bonds to those present in aromatic tar byproducts.³⁷ Benzene was chosen since it is one of the most difficult hydrocarbons to crack, hence providing the worst-case scenario.³⁵ The results obtained were compared with data available in the literature from the continuous operation of BCLG prototypes.

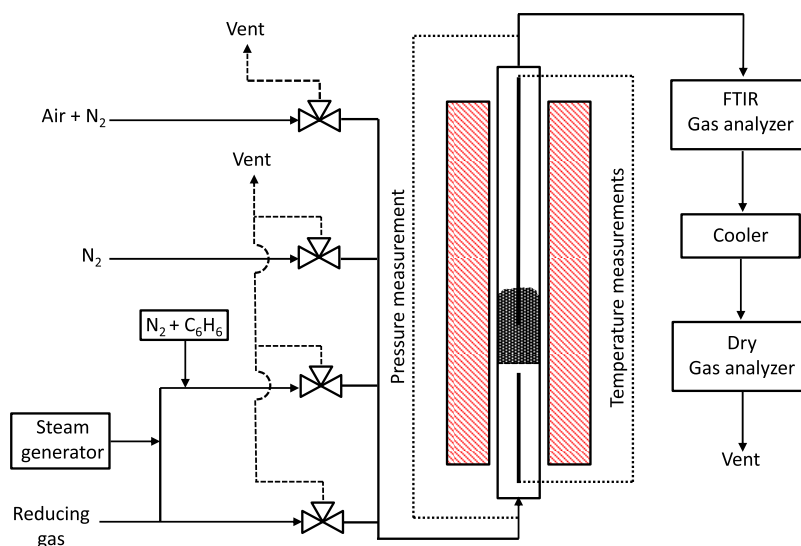


Figure 2. Schematic layout of the batch fluidized bed.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Batch Fluidized Bed Reactor. The experiments were carried out in a quartz glass batch fluidized bed reactor (i.d., 22 mm), which was placed inside an electrically heated furnace. The main scheme of the system is shown in Figure 2. Further information could be found elsewhere.³⁸

The temperature was measured using two K-type thermocouples enclosed in the reactor, and the pressure drop was measured by 20-Hz pressure transducers. Reduction and oxidation reactions taking place in a continuous operation were emulated by feeding 1 NL/min of reducing and oxidizing gases alternatively with an inert stage between them to flush the reactor with nitrogen gas. The reducing gas (free of N₂) comprised 37.2 vol % steam, 26.1 vol % CO, 9.1 vol % CO₂, 14 vol % H₂, 8.5 vol % CH₄, and 3 vol % C₂H₄. The remaining 2.1 vol % corresponded to C₆H₆. Benzene was introduced by saturating a 0.3 NL/min N₂ stream that passed through a vessel containing liquid benzene at a controlled temperature system set at 6 °C. Therefore, the stream fed to the fluidized bed reactor accurately emulates the typical environment taking place in the fuel reactor of a BLCG system in continuous operation. Nitrogen-depleted air (5 vol % O₂) was used as oxidizing gas to avoid a high-temperature rise in the reactor and therefore the agglomeration of the oxygen carrier. The concentrations of steam, ethylene, and benzene were measured by a Thermo-Scientific iS50 FTIR spectrometer. The concentrations of CO, CO₂, H₂, CH₄ (dry basis), and O₂ in the outlet gas were continuously measured by a Rosemount NGA 2000 gas analyzer.

2.2. Oxygen Carriers. Eight oxygen carriers were used: two ores, two waste-based materials, and four synthetic solids. The ores consisted of a hematite from Tierga (Spain) composed of 76.5 wt % of Fe₂O₃ and an ilmenite provided by the company Titania S/A (Norway), which is used for titanium production. These materials have commonly been used in chemical looping processes due to their low cost and abundance.^{6,9,12,16} The waste-based materials were a copper slag provided by Boliden AB, also known as iron sand, which was recently proposed for the CLG process,³⁹ and the steel processing residue LD slag, which has been used previously both in the CLC and CLG processes.^{8,40} Three synthetic oxygen carriers contained 10, 20, and 25 wt % of Fe₂O₃ on alumina (Fe10Al, Fe20Al, and Fe25Al), and the other one was composed of 14 wt % of CuO on alumina (Cu14Al_ICB). Before being used, all the materials were calcined for 2 h in an air atmosphere in a muffle furnace to increase their mechanical strength. Further information about the preparation of these materials could be found elsewhere.^{10,11} The calcination temperature of the materials was 950 °C, except for the Cu14Al_ICB oxygen carrier, which was calcined at 850 °C as in a previous study.⁴¹ The oxygen carriers were characterized by several techniques. A Bruker D8 Advance A25 polycrystalline powder X-ray diffractometer was used to determine the crystalline phases. The metal content of the oxygen carriers was determined by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) using an Xpctroblue-EOP-TI FMT26 (Spectro) spectrophotometer. A Micromeritics AccuPyc II 1340 helium pycnometer was used to measure the skeletal density. Crushing strength was determined by the average of 20 measurements in a Shimpo FGN-5X digital force gauge. The BET surface area was measured using an ASAP2020 instrument from Microactive software. Mercury intrusion measured by a Quantachrome PoreMaster 133 instrument was used to determine the porosity of the particles.

The oxygen carrier transport capacity, R_{OC}, was defined as the maximum mass fraction of the oxygen carrier that can be used for oxygen transfer. This was determined in a CI Electronics TGA, following the procedure described in a previous study.²⁵ A mixture of 15 vol % CO and 20 vol % CO₂ (N₂ balance) was used as a reducing agent and air for oxidation. CO was used instead of H₂ as a reducing agent because previous studies showed that CO was capable of completely reducing Fe₂O₃-Al₂O₃ to FeAl₂O₄.^{42,43} The main properties of the fresh calcined oxygen carriers are shown in Table 1.

2.3. Experimental Procedure. The experimental procedure followed in this work was intended to emulate the typical fluidization behavior and operation conditions taking place in the fuel reactor of a

Table 1. Main Physical and Chemical Properties of the Fresh Oxygen Carriers

	ores		wastes		synthetic			
	ilmenite	iron ore	iron sand	LD slag	Fe10Al	Fe20Al	Fe25Al	Cu14Al_ICB
particle size (μm)	100–300	100–300	100–180	100–300	100–300	100–300	100–300	100–300
skeletal density (kg/m ³)	4100	4216	3410	2764	3744	3950	4105	3699
crushing strength (N)	2.2 ± 0.4	5.8 ± 1.7	1.4 ± 0.6	3.7 ± 1.0	1.8 ± 0.6	1.5 ± 0.6	1.6 ± 0.4	1.5 ± 0.5
porosity (%)	1.2	26.3	17.2	14.1	50.2	45.6	44.4	50.0
BET (m ² /g)	<1	1.4	<1	2.7	60.9	37.7	19.7	79.4
oxygen transport capacity, R _{OC}	0.043	0.077	0.010	0.018	0.010	0.020	0.025	0.029
main XRD phases	Fe ₂ TiO ₅ (54.7 wt %)	Fe ₂ O ₃ (76.5 wt %)	Fe ₂ O ₃ (57.8 wt %)	CaO	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO
	Fe ₂ O ₃ (11.2 wt %)	SiO ₂	Fe ₃ O ₄ (31.3 wt %)	Ca ₃ SiO ₄	α-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	CuAl ₂ O ₄
	TiO ₂ (28.6 wt %)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	θ-Al ₂ O ₃	θ-Al ₂ O ₃	θ-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃
		CaO		Mg ₂ Fe ₂ Si ₂ O ₃				δ-Al ₂ O ₃
	MgO		CaMn ₁₇ SiO ₂₄					
			Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂					
			Mg ₂ SiO ₄					

BCLG continuous unit. Thus, for each experimental test, 15 g of bed material was loaded on the distribution plate of the reactor and subsequently heated under a nitrogen atmosphere up to 850 °C. Each oxygen carrier was exposed to activation steps by performing redox cycles using the same gas composition and flow rates as those used later in the experimental tests. This was done before the BCLG experiments in order to ensure stable fuel conversion. Once stabilized, the oxygen carrier was reduced for 1000 s with the aforementioned gas concentrations, keeping the temperature at 850 °C. After the reducing step, a flow of N₂ was passed for 300 s to remove the remaining gases in the system. Then, the oxygen carrier was oxidized for 1200 s with 5 vol % O₂. After that, the temperature was raised first to 900 °C and later to 950 °C, and the process was repeated again in the same way at 850 °C. For each oxygen carrier, at least two cycles were performed at three different temperatures (850, 900, and 950 °C) with the same batch of bed particles in the reactor. All experiments were repeated twice to ensure repeatability. In the last redox cycle carried out at 950 °C, the test was stopped after the reduction stage and the reactor was cooled in a N₂ atmosphere to determine the reduced crystalline phases of the oxygen carrier. Additional tests, following the same procedure, were carried out with the Cu14Al_ICB oxygen carrier in a wide range of temperatures (750, 800, 850, 860, 870, 880, 890, 900, and 950 °C) to obtain detailed information about the temperature effect on the catalytic activity of this oxygen carrier.

The conversion of hydrocarbons, $X_{\text{C}_x\text{H}_y}$ (%), was calculated as the molar fraction of the hydrocarbon at the outlet of the reactor with respect to the amount fed to the inlet, as expressed in eq 1.

$$X_{\text{C}_x\text{H}_y} (\%) = \frac{x_{\text{C}_x\text{H}_y,\text{in}} \times Q_{\text{in}} - x_{\text{C}_x\text{H}_y,\text{out}} \times Q_{\text{out}}}{x_{\text{C}_x\text{H}_y,\text{in}} \times Q_{\text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

where Q_{in} and Q_{out} are the inlet and the outlet gas flow rates (mol/h) in the reactor, whereas $x_{\text{C}_x\text{H}_y,\text{in}}$ and $x_{\text{C}_x\text{H}_y,\text{out}}$ are the fractions of hydrocarbons analyzed at the inlet and outlet gas streams, respectively. The conversions were calculated in the steady or pseudosteady state (plateaus such as those in Figure 3) and were average conversions during the steady or pseudosteady state.

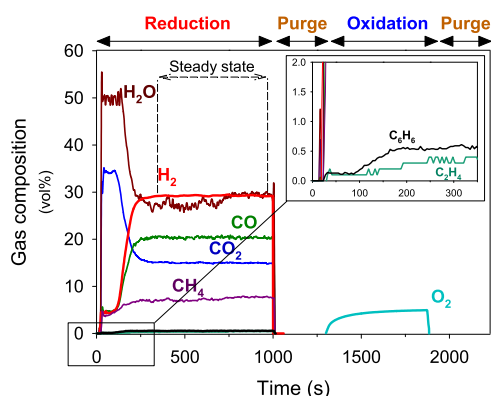


Figure 3. Outlet gas concentration profile in a redox cycle using ilmenite as the oxygen carrier at 850 °C. The steady state is remarked.

3. RESULTS AND DISCUSSION

A typical profile of the gas outlet composition during a complete redox cycle, using ilmenite at a temperature of 850 °C, is shown in Figure 3. Similar profiles were obtained at other temperatures and with other oxygen carriers. During the first seconds of reaction in the reduction stage, a peak of CO₂ and H₂O was observed as a consequence of the high level of lattice oxygen present in the oxygen carrier in its initial state. Smaller amounts of H₂, CO, and CH₄ were also detected due

to the incomplete combustion of these reducing gases. It is noteworthy that the reaction between the oxygen carrier and the gas phase was carried out mainly with CO and H₂, whereas CH₄ was only slightly converted due to its lower reactivity. Likewise, the lattice oxygen converted some of the C₂H₄ and C₆H₆, although both compounds were detected at the outlet of the reactor in the reduction period.

After the initial approximate 50 s of oxygen carrier reduction, the availability of lattice oxygen decreased and caused a decline in the concentrations of CO₂ and H₂O, whereas the other compounds showed the opposite trend. This involved the end of the combustion stage and the maximum possible reduction of the oxygen carrier to its lowest oxidation state allowed by thermodynamic or kinetic limitations. At this point, the gas concentrations stabilized, indicating that a steady or pseudosteady state had been reached. These steady or pseudosteady state conditions allowed for the evaluation of the catalytic effect of the reduced oxygen carrier operating under gasification conditions in the fuel reactor, without taking into account the contribution due to oxidation. It should be noted that oxygen mass balances were carried out in several of the redox cycles, and the difference between the oxygen transferred by the oxygen carrier and that calculated according to the oxygen transport capacity of Table 1 was within the experimental error of ±10%.

3.1. Crystalline Phase Characterization. As mentioned above, the oxygen carriers in BCLG can act as catalysts for several tar removal reactions, making BCLG more advantageous compared with other conventional gasification technologies. In general, it is known that metallic phases (Ni⁰, Cu⁰, and Fe⁰) have a greater catalytic effect than their oxidized phases (metal oxides) and are responsible for the catalysis of several reactions.^{44,45} However, fully reduced metallic phases may not be achieved in BCLG due to thermodynamic or kinetic constraints. For this reason, it is important to determine the stable phases reached by the oxygen carriers under gasification conditions. In this work, the crystalline phases that formed in reduced samples were characterized by XRD, after being removed from the reactor at the end of the test. Figure 4 shows the diffractograms of reduced samples of both synthetic and low-cost materials (ores and wastes) used in the experiments.

As can be seen in Figure 4a, the phases formed in the synthetic Fe/Al oxygen carriers under reducing gasification conditions were free Al₂O₃ and FeAl₂O₄. This is reasonable since the presence of steam and CO₂ prevents further reduction of both metal oxides to metallic compounds, with aluminate being the only Fe-based stable species.^{42,43,46} In contrast, the Cu-based synthetic material, Cu14Al_ICB, was reduced to metallic copper under the same operating conditions. In the temperature range used in this work, this reduction pathway is maintained regardless of the temperature at which the tests are performed.¹¹

Both natural ores (ilmenite and iron ore) and wastes (iron sand and LD slag) were characterized by the presence of several phases of Fe-oxides that involve elements such as Ca and Si (Figure 4b). The main phases formed in the reduced ilmenite were FeTiO₃ and Fe₃O₄, as well as minor amounts of TiO₂. The reduced iron ore was composed of different iron oxides, such as Fe₃O₄, FeO, and other mixed compounds, i.e., Fe₂Ca₂O₅. Minor amounts of SiO₂, typical of ore materials, were also found. In addition to iron oxides, different phases comprising Ca and Si were also found in the waste materials.

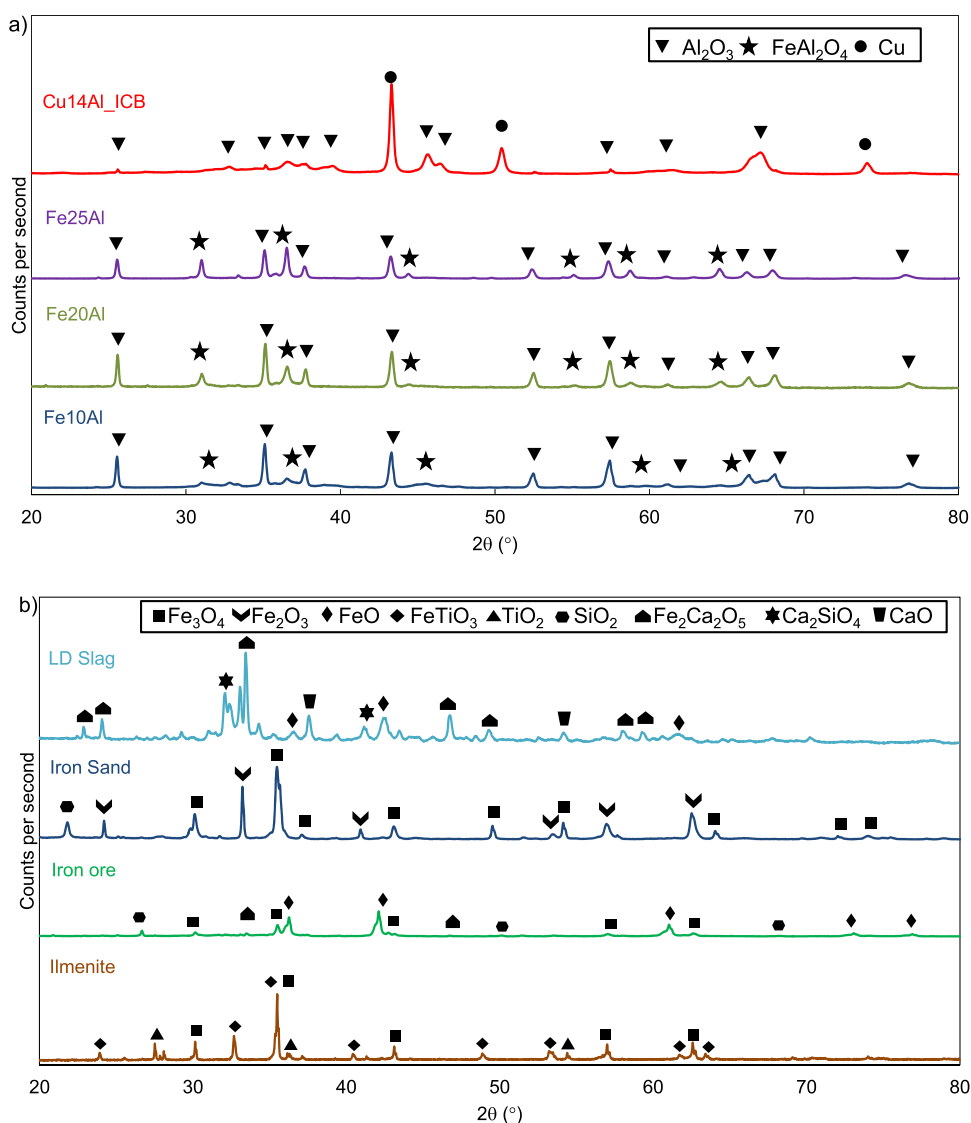


Figure 4. Diffractograms of the reduced samples once the steady state was achieved during the reduction period of (a) synthetic oxygen carriers and (b) ore- and waste-based materials after the 950 °C redox cycles.

The iron sand waste was mainly composed of Fe_2O_3 and Fe_3O_4 , whereas smaller amounts of SiO_2 were also detected. The steel production residue LD slag was reduced to different Fe and Ca oxides (FeO , CaO , and Ca_2SiO_4) and $\text{Fe}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$, as seen in Figure 4b.

3.2. Catalytic Effect of Oxygen Carriers on the Conversion of Hydrocarbons. The catalytic activity of the aforementioned oxygen carriers on the removal of tar byproducts was studied in a batch fluidized bed reactor. In order to evaluate the catalytic effect separately from other conversion routes, additional experiments were done by using (i) no bed material (empty reactor) and (ii) sand as bed material.

3.2.1. Ethylene Conversion. Figure 5 shows the C_2H_4 conversion reached with the reduced materials in a steady or pseudosteady state at three different temperatures. The catalytic activity of oxygen carriers on the hydrocarbon conversion differs depending on temperature and the type of oxygen carrier. At 850 °C, the ethylene conversion, when using ores and wastes as the oxygen carriers, was similar to that obtained in the experiment carried out with a sand bed ($X_{\text{C}_2\text{H}_4}$

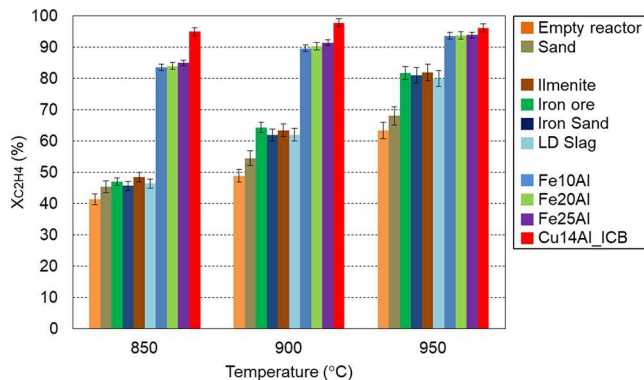


Figure 5. Ethylene conversion at different temperatures and bed materials in a batch fluidized bed reactor.

~ 45%). Even when the reactor was empty, almost half of the ethylene fed was converted at this temperature. This means that at a low temperature (850 °C), these oxygen carriers have a negligible catalytic effect on the removal of C_2H_4 , which was

only decomposed by thermal cracking, as was also revealed in a previous study using CH_4 .²²

On the contrary, the conversion of C_2H_4 was much improved when synthetic oxygen carriers were used. This indicates that the synthetic oxygen carriers have significant catalytic activity on the C_2H_4 conversion reactions (reforming, cracking, etc.) even at relatively low temperatures such as 850 °C.

As the temperature increased, C_2H_4 conversion by both noncatalytic (up to about 65% using sand at 950 °C) and catalytic reactions caused by the oxygen carriers increased. The observed catalytic effect of the low-cost oxygen carriers (ores and wastes) on ethylene conversion was quite similar for all low-cost materials, reaching conversions around 60 and 80% at 900 and 950 °C, respectively. Even so, when the synthetic oxygen carriers were used, the ethylene conversions were significantly higher, reaching values around 95% at 950 °C.

Among the synthetic oxygen carriers, Cu14Al_ICB achieved almost complete conversion of ethylene at the three temperatures. This could be attributed to the presence of metallic copper, Cu^0 (see Figure 4a), which was formed under typical high reduction conditions in BCLG operation.¹¹ As mentioned above, metallic compounds such as Cu^0 or Fe^0 can act as catalysts for hydrocarbon reforming.^{32–34,44} Also, the catalytic activity of Cu14Al_ICB seems to be improved owing to its high porosity and BET specific surface area, which permitted a higher solid–gas contact. Formation of Fe^0 in most oxygen carriers was not possible due to thermodynamic limitations. Then, for Fe/Al oxygen carriers, the catalytic effect could not be attributed to the presence of Fe^0 since steam and CO_2 prevent the reduction to metallic iron (Figure 4a).⁴³ In spite of this, Fe/Al oxygen carriers showed a high ethylene conversion at all three temperatures. This higher conversion may be due in part to the catalytic effect of FeAl_2O_4 or Al_2O_3 but also to the relatively high specific surface area BET. As can be seen in Table 1, synthetic oxygen carriers had a much higher BET specific surface area than ores and wastes, which could improve solid–gas contact. It should be noted that the gas velocity used in the tests (about 20 cm/s) was high enough to avoid the influence on the results of small differences in the minimum fluidization velocities among the different oxygen carriers. The minimum fluidization velocities calculated for the oxygen carriers were: ilmenite (3.0–3.3 cm/s), iron ore (2.3–2.5 cm/s), iron sand (1.9–2.1 cm/s), LD Slag (1.8–1.9 cm/s), Fe10Al (1.4–1.5 cm/s), Fe20Al (1.6–1.7 cm/s), Fe25Al (1.7–1.9 cm/s), and Cu14Al (1.4–1.5 cm/s).

3.2.2. Benzene Conversion. The oxygen carrier used in BCLG can have a double effect on tar compounds as it can either oxidize the tars with the lattice oxygen or act as a catalyst for reforming or cracking reactions.³² As gasification is performed under substoichiometric operating conditions, the limited presence of lattice oxygen can lead to incomplete tar and tar byproducts combustion. However, the catalytic effect of the oxygen carriers could be harnessed for tar removal by reforming or cracking reactions. Therefore, examining the isolated catalytic effect of the oxygen carriers on the removal of tar and tar byproducts is necessary for the proper selection of oxygen carriers for BCLG. In this work, benzene was used as a model compound to determine the catalytic effect of the oxygen carriers on the removal of tar byproducts. Figure 6 shows the conversion of benzene, $X_{\text{C}_6\text{H}_6}$, achieved during operation in the steady or pseudosteady state in the reduction period using different oxygen carriers at three temperatures.

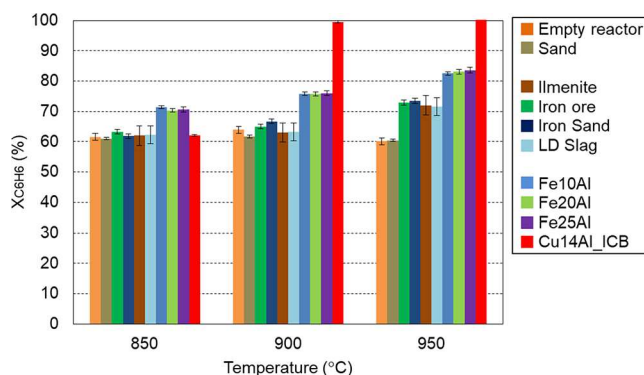


Figure 6. Benzene conversion at different temperatures and bed materials in a batch fluidized bed reactor.

Figure 6 shows that around 60% of the benzene fed was converted in the experiments carried out with the empty reactor or using sand as bed material at the three temperatures. This suggests that more than half of the benzene can be converted to low molecular weight products at temperatures equal to or higher than 850 °C without the need for any catalyst or bed materials. This is in line with the previous study carried out by Zhou et al.,⁴⁴ who reported that thermal cracking of benzene is possible at temperatures higher than 780 °C, despite the low yield. This behavior was different from that observed with the conversion of C_2H_4 , which was an increasing function of temperature.

At 850 °C, similar conversions were found for wastes, ores, Cu14Al_ICB, and the inert material, indicating that the benzene was exclusively converted by noncatalytic reactions, such as thermal cracking. Only the Fe/Al oxygen carriers had a slight catalytic effect on benzene conversion at 850 °C. However, at higher working temperatures, such as 900 and 950 °C, catalytic reactions promoted benzene conversion, which varied among the different oxygen carrier materials. At 900 °C, the use of synthetic oxygen carriers caused an increase in benzene conversion, i.e., around 75% in the case of Fe/Al-based materials. On the other hand, the use of ores or wastes did not improve the benzene conversion compared to that when the reactor was empty and using a bed of sand.

At 950 °C, the use of ores and wastes slightly improved the benzene conversion by around 10% ($X_{\text{C}_6\text{H}_6} \sim 70\%$ with all ore- and waste-based materials) compared to that using sand and with the empty reactor. The use of Fe/Al synthetic oxygen carriers caused the benzene conversion to reach more than 80%, implying a sufficiently high catalytic activity of these materials at this temperature. The behavior of Cu14Al_ICB sets it apart from the other materials, as it promoted a complete benzene conversion at both 900 and 950 °C. This could be attributed to the formation of metallic copper, Cu^0 , as stated in previous studies.³⁴ Also, in Table 1, it can be seen that Cu14Al_ICB presented a BET specific surface area of 79.4 m^2/g that could improve the oxygen carrier catalytic effect by promoting the gas–solid contact. Similarly, this could be a reason for the better benzene conversion for Fe/Al materials with respect to the ores and wastes. As shown in Table 1, the BET specific surface areas were much higher for the synthetic Fe/Al materials (19.7–60.9 m^2/g) compared to ores and wastes (<3 m^2/g). Likewise, the high particle porosity found in synthetic solids could be responsible for better gas diffusion inward.

3.2.3. Methane Conversion. Despite its high energetic potential, CH_4 conversion into CO and H_2 is desired when the purpose of gasification is the production of syngas for further processing or transformation. However, previous studies carried out in BCLG units with continuous operation have reported the unwanted presence of methane in the fuel reactor outlet gas, with concentrations around 5–10 vol %.^{6–16} This is likely due to the low reactivity of most of the oxygen carriers toward methane.^{46,47} Steam reforming of methane is possible, but this reaction is slow, making necessary the use of catalysts.³² In this section, the methane conversions obtained with the different oxygen carriers used in the batch fluidized bed are discussed.

Figure 7 shows the methane conversions achieved with the different solids at the three chosen temperatures in this study.

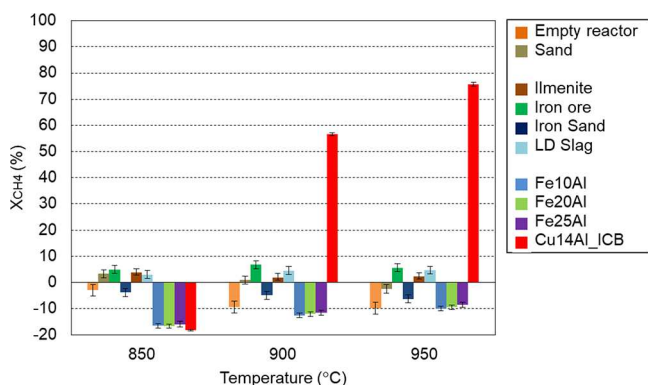


Figure 7. Methane conversion at different temperatures and bed materials in a batch fluidized bed reactor.

It can be seen that very low methane conversions or even methane generation (plotted as negative values) were obtained in most of the experiments. Using ores, wastes, and sand, methane conversion/generation values ranged from -10 to 10% , while using synthetic Fe/Al-based oxygen carriers, up to 17 – 18% of methane generation was achieved. This behavior does not agree with the results of a previous study where a methane conversion of 10 – 20% was achieved using sand as the bed but without feeding C_2H_4 and C_6H_6 .²² Therefore, the results observed indicate that CH_4 was generated in the present work as an intermediate compound in the decomposition of C_2H_4 and C_6H_6 . This was in line with a previous study by Torres et al.,²⁶ which suggested that CH_4 was generated as an intermediate product of thermal cracking or hydrocracking of C_2H_4 and C_6H_6 . This fact explains the different methane conversions achieved when different oxygen carriers were used since methane conversion was an increasing function of ethylene and benzene conversions.

Unlike the other oxygen carrier materials, Cu14Al_ICB showed a clear catalytic effect on methane reforming, reaching conversions of 57 and 76% at 900 and 950 °C, respectively. In fact, during a series of experiments carried out at eight different temperatures between 750 and 950 °C, it was found that the catalytic effect of Cu14Al_ICB in the hydrocarbon reforming reaction increased exponentially from 880 to 890 °C.

Figure 8 shows the screening of ethylene, benzene, and methane conversion using Cu14Al_ICB in the fluidized bed reactor. It can be seen that the increase in temperature from 880 to 890 °C promoted a sharp change in the intensification

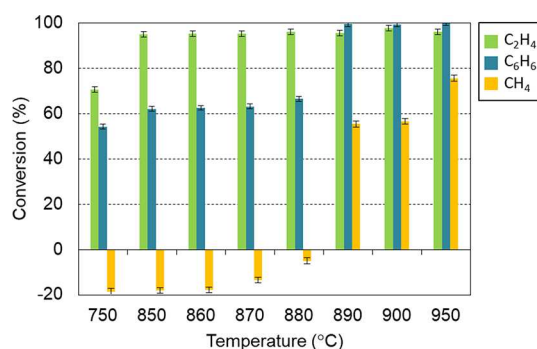


Figure 8. C_2H_4 , C_6H_6 , and CH_4 conversions at different temperatures using the Cu14Al_ICB solid.

of CH_4 and C_6H_6 conversions, whereas C_2H_4 remained almost stable.

3.3. Comparison of Benzene Conversion with Tar Byproduct Emissions in BCLG Prototypes. In order to determine the validity of the method used in this work to evaluate the catalytic effect of oxygen carriers in tar byproduct removal for BCLG application, the benzene conversions obtained in the batch fluidized bed reactor were compared with available tar byproduct concentration data from previous studies on a 1.5 kW_{th} BCLG prototype with continuous biomass feed.^{6–12} Figure 9 shows the relationship between the benzene conversions obtained in this work and the tar byproduct concentrations measured in the 1.5 kW_{th} ICB-CSIC prototype working with the same oxygen carriers and at very similar temperatures. All the experiments in the continuous unit were carried out at an oxygen-to-fuel ratio ~ 0.3 , which means the transfer to the fuel of 0.3 mol/h of O per each mol/h of O needed for complete combustion of the biomass fed.

It can be seen that when high benzene conversions were reached in the batch fluidized bed reactor, low tar byproduct concentrations were measured in the syngas generated in the BCLG prototype working with the continuous feeding of biomass. Hence, this establishes a relationship between the results obtained in the batch fluidized bed reactor and those found in the prototype. Likewise, the temperature largely determined the tar byproduct conversion in both types of reactors. The experiments carried out at high temperature (950 °C) in the batch fluidized bed reactor showed benzene conversions higher than 70 and 80% when using low-cost and synthetic oxygen carriers, respectively. On the other hand, the tar byproduct concentrations in most experiments carried out in the 1.5 kW_{th} BCLG unit at a similar temperature were less than 3.0 g/kg dry biomass and 2.0 g/kg dry biomass when low-cost materials and synthetic oxygen carriers were used, respectively. At temperatures of 850 and 900 °C, benzene conversions in the batch reactor were between ~ 60 and $\sim 75\%$ and tar byproduct concentrations in the 1.5 kW_{th} BCLG unit between 2.5 and 4.5 g/kg. Exceptionally, the use of the Cu14Al_ICB oxygen carrier reached tar byproduct values lower than 2 g/kg at 900 °C. This corroborated the exponential increase of catalytic activity of the Cu-based oxygen carrier when the temperature increased from 850 to 900 °C. Apart from the significant effect the reaction temperature had on both benzene conversions in the batch fluidized bed reactor and tar byproduct concentration in syngas from the 1.5 kW_{th} unit, the nature of the oxygen carriers was also important. The results between the two different reactor

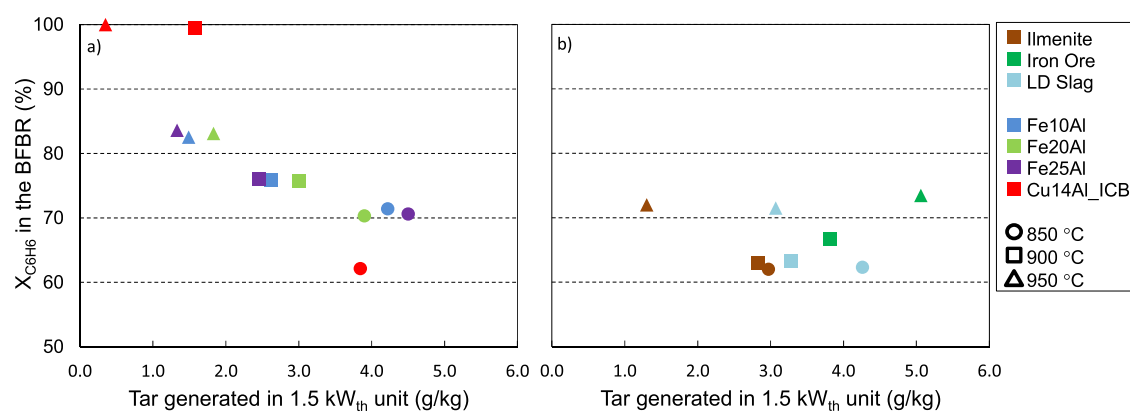


Figure 9. Relationship between benzene conversions in the batch fluidized bed reactor (BFBR) and tar emissions in the 1.5 kW_{th} continuous BCLG unit (oxygen-to-fuel ratio ~ 0.3). (a) Synthetic oxygen carriers and (b) ore- and waste-based materials.

systems are in line, showing that tar byproduct removal is higher when using synthetic oxygen carriers rather than the low-cost ones.

It can be concluded that the method used to analyze the catalytic effect of the oxygen carrier on benzene conversion is useful to infer the behavior of the oxygen carrier for tar byproduct removal in BCLG continuous units. Still, even at the same temperatures, the relationship between the results of the batch reactor and the continuous unit must be interpreted separately for each oxygen carrier since each one presents different catalytic activities. Furthermore, it must be considered that in a continuous operation, the oxygen carrier enters the fuel reactor in a partially oxidized manner, which can result in partial tar or tar byproduct removal due to possible combustion or partial combustion.^{48,49} However, it is expected that due to the low reactivity of the oxygen carriers with tars and hydrocarbons (even with methane as seen above), most of the lattice oxygen will be consumed in the combustion of H₂ and CO and its contribution to the combustion of tars and hydrocarbons will be minimal. Therefore, reforming and cracking reactions should be the main cause of tar and tar byproduct removal when operating in a BCLG continuous unit.

4. CONCLUSIONS

The catalytic effect on the conversion of C₂H₄ and C₆H₆ of different low-cost and synthetic oxygen carriers suitable for the BCLG process was evaluated in a batch fluidized bed reactor at 850, 900, and 950 °C. The results suggest that the ores and wastes used had a low catalytic effect on the conversion of ethylene and benzene. However, the conversion increased with increasing temperature. Depending on the temperature, the ethylene and benzene conversions achieved were 40–80% and 60–70%, respectively, but most of the conversion was attributed to the noncatalytic thermal cracking reactions. In contrast, the Fe/Al-based synthetic oxygen carriers improved the ethylene and benzene conversions up to 82–92% and 75–82%, respectively. The Cu-based synthetic oxygen carrier (Cu14Al_ICB) showed the highest catalytic effect on the conversion of ethylene and benzene, reaching almost complete conversions for both compounds at temperatures of >900 °C. In all cases, the catalytic effect on the conversion of ethylene and benzene increased with temperature.

Methane was generated as an intermediate compound from ethylene and benzene conversion. Cu14Al_ICB was the only

oxygen carrier that showed a significantly high methane conversion, reaching around 55 and 75% at 900 and 950 °C, respectively.

A qualitative relationship between the benzene conversion achieved in the batch fluidized bed reactor and the tar byproduct concentrations measured in the syngas generated in a 1.5 kW_{th} BCLG prototype working in continuous operation was observed. The higher the benzene conversion in the fluidized bed reactor, the lower the tar byproduct concentrations measured in the syngas generated in the prototype.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Francisco García-Labiano – Instituto de Carboquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-5857-0976; Email: glabiano@icb.csic.es

Authors

Iván Samprón – Instituto de Carboquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-8372-6151

Victor Purnomo – Department of Chemistry and Chemical Engineering, Chalmers University of Technology, 412 58 Göteborg, Sweden; orcid.org/0000-0001-6289-9603

Tobias Mattisson – Department of Space, Earth, and Environment, Chalmers University of Technology, 412 58 Göteborg, Sweden; orcid.org/0000-0003-3942-7434

Henrik Leion – Department of Chemistry and Chemical Engineering, Chalmers University of Technology, 412 58 Göteborg, Sweden

Luis F. de Diego – Instituto de Carboquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-4106-3441

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.energyfuels.3c02750>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the CO2SPLIT project, Grant PID2020-113131RB-I00, funded by MICIN/AEI/10.13039/501100011033. I.S. thanks the Spanish Ministerio de Ciencia,

Innovación y Universidades (MICIU) for the PRE2018-086217 predoctoral fellowship.

REFERENCES

- (1) Mendiara, T.; García-Labiano, F.; Abad, A.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; Izquierdo, M. T.; Adánez, J. Negative CO₂ emissions through the use of biofuels in chemical looping technology: A review. *App. Energy* **2018**, *232*, 657–684.
- (2) Sikawar, V. S.; Zhao, M.; Fennell, P. S.; Shah, N.; Anthony, E. J. Progress in biofuel production from gasification. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, *61*, 189–248.
- (3) Lyngfelt, A. Chemical Looping Combustion: Status and Development Challenges. *Energy Fuels* **2020**, *38* (8), 9077–9093.
- (4) Adánez, J.; Abad, A.; Mendiara, T.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F. Chemical looping combustion of solid fuels. *Prog. Energy Combust.* **2018**, *65*, 6–66.
- (5) Lin, Y.; Wang, H.; Wang, Y.; Huo, R.; Huang, Z.; Liu, M.; et al. Review of Biomass Chemical Looping Gasification in China. *Energy Fuels* **2020**, *34* (7), 7847–7862.
- (6) Condori, O.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Izquierdo, M. T.; Abad, A.; Adánez, J. Biomass chemical looping gasification for syngas production using ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kWth unit. *Chem. Eng. J.* **2021**, *405*, No. 126679.
- (7) Samprón, I.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Izquierdo, M. T.; Abad, A.; Adánez, J. Biomass Chemical Looping Gasification of pine Wood using a synthetic Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier in a continuous unit. *Bioresour. Technol.* **2020**, *316*, No. 123908.
- (8) Condori, O.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Izquierdo, M. T.; Abad, A.; Adánez, J. Biomass chemical looping gasification for syngas production using LD Slag as oxygen carrier in a 1.5 kWth unit. *Fuel Process. Technol.* **2021**, *222*, No. 106963.
- (9) Condori, O.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Izquierdo, M. T.; Abad, A.; Adánez, J. Syngas production in a 1.5 kWth biomass chemical looping gasification unit using Fe and Mn ores as the oxygen carrier. *Energy Fuels* **2021**, *35* (21), 17182–17196.
- (10) Samprón, I.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Izquierdo, M. T. Effect of the Fe content on the behavior of synthetic oxygen carriers in a 1.5 kW biomass chemical looping gasification unit. *Fuel* **2022**, *309*, No. 122193.
- (11) Samprón, I.; Cabello, A.; García-Labiano, F.; Izquierdo, M. T.; de Diego, L. F. An innovative Cu-Al oxygen carrier for the biomass chemical looping gasification process. *Chem. Eng. Jour* **2023**, *465*, No. 142919.
- (12) Condori, O.; Abad, A.; Izquierdo, M. T.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Adánez, J. Assessment of the chemical looping gasification of wheat straw pellets at the 20 kWth scale. *Fuel* **2023**, *344*, No. 128059.
- (13) Wei, G.; He, F.; Huang, Z.; Zheng, A.; Zhao, K.; Li, H. Continuous Operation of a 10 kWth Chemical Looping Integrated Fluidized Bed Reactor for Gasifying Biomass Using an Iron-Based Oxygen Carrier. *Energy Fuels* **2015**, *29* (1), 233–241.
- (14) Wei, G.; He, F.; Zhao, Z.; Huang, Z.; Zheng, A.; Zhao, K.; et al. Performance of Fe-Ni bimetallic oxygen carriers for chemical looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected circulating fluidised bed reactor. *Int. J. Hydrog Energy* **2015**, *40*, 16021–16032.
- (15) Huseyin, S.; Wei, G.-Q.; Li, H.-B.; He, F.; Huang, Z. Chemical-looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected fluidized bed reactor using Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier. *J. Fuel Chem. Technol.* **2014**, *42* (8), 922–931.
- (16) Ge, H.; Guo, W.; Shen, L.; Song, T.; Xiao, J. Biomass gasification using chemical looping in a 25 kWth reactor with natural hematite as oxygen carrier. *Chem. Eng. J.* **2016**, *286*, 174–183.
- (17) Purnomo, V.; Yilmaz, D.; Leion, H.; Mattisson, T. Study of defluidization of iron- and manganese-based oxygen carriers under highly reducing conditions in a lab-scale fluidized-bed batch reactor. *Fuel Process. Technol.* **2021**, *219*, No. 106687.
- (18) Purnomo, V.; Mei, D.; Soleimanisalim, A. H.; Mattisson, T.; Leion, H. Effect of the Mass Conversion Degree of an Oxygen Carrier on Char Conversion and Its Implication for Chemical Looping Gasification. *Energy Fuels* **2022**, *36* (17), 9768–9779.
- (19) Hildor, F.; Soleimanisalim, A. H.; Seeman, M.; Mattisson, T.; Leion, H. Tar characteristics generated from a 10 kWth chemical-looping biomass gasifier using steel converter slag as an oxygen carrier. *Fuel* **2023**, *331*, No. 125770.
- (20) Tian, X.; Niu, P.; Ma, Y.; Zhao, H. Chemical-looping gasification of biomass: Part II Tar yields and distribution. *Biomass Bioenergy* **2018**, *108*, 178–189.
- (21) Samprón, I.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Izquierdo, M. T. Optimization of synthesis gas production in the biomass chemical looping gasification process operating under auto-thermal conditions. *Energy* **2021**, *26*, No. 120317.
- (22) Samprón, I.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Izquierdo, M. T.; Adánez, J. Influence of an Oxygen Carrier on the CH₄ Reforming Reaction Linked to the Biomass Chemical Looping Gasification Process. *Energy Fuels* **2022**, *36* (17), 9460–9469.
- (23) Woolcock, P. J.; Brown, R. C. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass Bioenergy* **2013**, *52*, 54–84.
- (24) Devi, L.; Ptasinski, K. J.; Janssen, F. J. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass Bioenergy* **2003**, *24* (2), 125–140.
- (25) Guan, G.; Kaewpanha, M.; Hao, X.; Abudula, A. Catalytic reforming of tar and volatiles from walnut shell pyrolysis over a novel Ni/olivine/La₂O₃ supported on ZrO₂. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016**, *58*, 450–461.
- (26) Torres, W.; Pansare, S. S.; Goodwin, J. G., Jr Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas. *Catal. Rev.* **2007**, *49*, 407–456.
- (27) Kinoshita, C. M.; Wang, Y.; Zhou, J. Tar formation under different gasification conditions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1994**, *29*, 169–181.
- (28) Elliott, D. C. Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils. *ACS Symp. Ser.* **1988**, *376*, 55–65.
- (29) Tregrossi, A.; Ciajolo, A.; Barbella, R. The combustion of benzene in rich premixed flames at atmospheric pressure. *Combust. Flame* **1999**, *117*, 553–561.
- (30) Han, J.; Kim, H. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2008**, *12*, 397–416.
- (31) Narvaez, I.; Corella, J.; Orío, A. Fresh Tar (from a Biomass Gasifier) Elimination over a Commercial Steam-Reforming Catalyst. Kinetics and Effect of Different Variables of Operation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 317–327.
- (32) Cortazar, M.; Santamaria, L.; Lopez, G.; Alvarez, J.; Zhang, L.; Wang, R.; Bi, X.; Olazar, M. A comprehensive review of primary strategies for tar removal in biomass gasification. *Energy Convers. Manage.* **2023**, *276*, No. 116496.
- (33) Virginie, M.; Adánez, J.; Courson, C.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Niznansky, D.; Kiennemann, A.; Gayán, P.; Abad, A. Effect of Fe–olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed. *Appl. Catal., B* **2012**, *121–122*, 214–222.
- (34) Zeng, J.; Hu, J.; Qiu, Y.; Zhang, S.; Zeng, D.; Xiao, R. Multi-function of oxygen carrier for in-situ tar removal in chemical looping gasification: Naphthalene as model compound. *Appl. Energy* **2019**, *253*, No. 113502.
- (35) Keller, M.; Leion, H.; Mattisson, T.; Thunman, H. Investigation of Natural and Synthetic Bed Materials for Their Utilization in Chemical Looping Reforming for Tar Elimination in Biomass-Derived Gasification Gas. *Energy Fuels* **2014**, *28*, 3833–3840.
- (36) Keller, M.; Leion, H.; Mattisson, T. Chemical looping tar reforming using La/Sr/Fe-containing mixed oxides supported on ZrO₂. *Appl. Catal., B* **2016**, *183*, 298–307.
- (37) Bain, R.; Magrini-Bair, K.; Hensley, J.; Jablonski, W.; Smith, K.; Gaston, K.; Yung, M. Pilot scale production of mixed alcohols from wood. *Ind. Eng. Res.* **2014**, *53* (6), 2204–2218.

(38) Leion, H.; Frick, V.; Hildor, F. Experimental Method and Setup for Laboratory Fluidized Bed Reactor Testing. *Energies* **2018**, *11* (10), 2505.

(39) Purnomo, V.; Staničić, I.; Mei, D.; Soleimanisalim, A. H.; Mattisson, T.; Rydén, M.; Leion, H. Performance of iron sand as an oxygen carrier at high reduction degrees and its potential use for chemical looping gasification. *Fuel* **2023**, *339*, No. 127310.

(40) Hildor, F.; Leion, H.; Linderholm, C. J.; Mattisson, T. Steel converter slag as an oxygen carrier for chemical-looping gasification. *Fuel Pro Tech* **2020**, *210*, No. 106576.

(41) de Diego, L. F.; Gayán, P.; García-Labiano, F.; Celaya, J.; Abad, A.; Adánez, J. Impregnated CuO/Al₂O₃ Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion: Avoiding Fluidized Bed Agglomeration. *Energy Fuels* **2005**, *19* (5), 1850–1856.

(42) Abad, A.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Adánez, J. Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-Based Oxygen Carriers Using Syngas (CO + H₂) for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 1843–1853.

(43) Cabello, A.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; Adánez, J. Kinetic determination of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for use in gas-fueled Chemical Looping Combustion. *Chem. Eng. J.* **2014**, *258*, 265–280.

(44) Zhou, Z.; Deng, G.; Li, L.; Liu, X.; Sun, Z.; Duan, L. Chemical looping co-conversion of CH₄ and CO₂ using Fe₂O₃/Al₂O₃ pellets as both oxygen carrier and catalyst in a fluidized bed reactor. *Chem. Eng. J.* **2022**, *428*, No. 132133.

(45) Zhou, H.; Gao, X.; Liu, P.; Zhu, Q.; Wang, J.; Li, X. An experimental and simulated investigation on pyrolysis of blended cyclohexane and benzene under supercritical pressure. *Pet. Chem.* **2017**, *57*, 71–78.

(46) Abad, A.; Adánez, J.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Celaya, J. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 533–549.

(47) Mendiara, T.; Abad, A.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Adánez, J. Reduction and oxidation kinetics of Tierga iron ore for Chemical Looping Combustion with diverse fuels. *Chem. Eng. J.* **2019**, *359*, 37–46.

(48) Dieringer, P.; Marx, F.; Alobaid, F.; Ströle, J.; Epple, B. Process Control Strategies in Chemical Looping Gasification-A novel Process for the Production of Biofuels Allowing for Net Negative CO₂ Emissions. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 4271.

(49) Dieringer, P.; Marx, F.; Michel, B.; Ströhle, J.; Epple, B. Design and control concept of a 1 MWth chemical looping gasifier allowing for efficient autothermal syngas production. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2023**, *127*, No. 103929.

ARTÍCULO VI



An innovative Cu-Al oxygen carrier for the biomass chemical looping gasification process

Iván Samprón, Arturo Cabello, Francisco García-Labiano, María T. Izquierdo, Luis F. de Diego*

Instituto de Carboquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma Castán, 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Biomass
Chemical looping gasification
Cu-based oxygen carrier
Syngas
Tar

ABSTRACT

Biomass chemical looping gasification (BCLG) is a novel technology that enables the production of renewable syngas without the need for an external supply of energy or power while achieving negative carbon emissions. In this work, the behavior of a synthetic Cu-based (14 wt% CuO) oxygen carrier, Cu14Al_ICB, was tested for 45 h in a 1.5 kW_{th} continuous unit using pine sawdust as fuel. The effect of the oxygen-to-fuel ratio (λ) and gasification temperature on syngas composition and gasification parameters, including fuel conversion, carbon capture, cold gas efficiency, and syngas yield, was studied. A decrease in the oxygen-to-fuel ratio increased molar flows of H₂ and CO in the syngas, while an increase in gasification temperature mainly improved char gasification, also enhancing H₂ and CO generation. High amounts of syngas with low CH₄ molar flows (~ 2.3 mol CH₄/kg of dry biomass) were obtained under any conditions due to the catalytic effect of metallic copper on CH₄ reforming reactions. Syngas yield values were achieved approximating those obtained with Ni-based solids. The oxygen carrier also had a very positive effect on tar removal, reaching tar concentration values similar to those obtained by operating under chemical looping combustion conditions. The attrition rate measured with this oxygen carrier was the lowest obtained to date for any oxygen carrier operating under BCLG conditions. In addition, the mechanical properties, reactivity, and oxygen transport capacity of the oxygen carrier were maintained throughout the campaign. Therefore, the Cu14Al_ICB oxygen carrier has proved to be an excellent material for the BCLG process.

1. Introduction

The IPCC report released in 2022 stated that global greenhouse gas (GHG) emissions had reached 59 Gt of CO_{2eq} in 2019 [1]. The transportation sector was responsible for 15% of CO₂ emissions, a percentage that was greatly exceeded in the European Union, where almost a quarter of total GHG emissions are currently produced by this sector [2]. The use of liquid biofuels is a promising way to substitute the fossil fuels used for both aviation and road transportation. In fact, the International Energy Agency (IEA) expects the use of liquid biofuels to triple by 2050 in its Net Zero Emission (NZE) scenario [3]. The gasification of forestry residues and agro-industrial wastes is a possible option to obtain syngas (H₂ and CO) using biomass resources not suitable for the food industry as fuel. Such syngas can then be transformed into liquid biofuels (diesel, gasoline) through Fischer-Tropsch (FT) processes, or into chemicals (ethanol, methanol, ammonia, etc.) [4]. Conventional gasification technologies have already been developed for biomass and coal gasification, and these processes have been improved by the use of fluidized

beds. A simple form of gasification technology is the one-step gasification process, where part of the biomass is combusted using a pure stream of oxygen to produce the heat required for gasification. The main problem with this technology is the cost of the air separation unit (ASU) required to produce pure oxygen. Dual fluidized bed (DFB) gasification does away with the need for an ASU by burning part of the fuel in a separate reactor and transporting the heat produced by this combustion process to the gasifier by means of an inert solid; however, CO₂ is emitted from the combustion reactor. Biomass chemical looping gasification (BCLG) is similar to DFB, but with a solid oxygen carrier used to transport heat and oxygen between reactors instead of an inert solid (see Fig. 1).

In a BCLG unit, the biomass is fed into a fuel reactor (FR), where it is devolatilized and the char gasified by a gasification agent (commonly steam) that is also used as the fluidizing gas, while the oxygen carrier is reduced by its contact with the volatile matter and gasification products. Thus, a non N₂-diluted stream of H₂O, CO, CO₂, H₂, and CH₄ is obtained at the FR outlet. Oxidation of the oxygen carrier occurs inside the air reactor (AR), where it is heated as a result of the exothermic nature of

* Corresponding author.

E-mail address: ldediego@icb.csic.es (L.F. de Diego).

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142919>

Received 16 September 2022; Received in revised form 5 April 2023; Accepted 9 April 2023

Available online 11 April 2023

1385-8947/© 2023 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Nomenclature			
A	attrition rate (wt%/h)	R_{oc}	oxygen transport capacity (-)
F_b	flow of dry biomass fed into the FR (kg/h)	S/B	steam to biomass ratio (-)
$F_{i,AR,out}$	molar flow of component i at the AR outlet (mol/h)	T	temperature (°C)
$F_{C,b}$	molar flow of C fed by biomass (mol/h)	X_b	biomass conversion (%)
$F_{i,FR,out}$	molar flow of component i at the FR outlet (mol/h)	X_c	carbon fraction in biomass (-)
$F_{g,FR,out}$	molar flow of gas leaving the FR (mol/h)	X_s	oxygen carrier conversion (-)
$F_{O_2,AR,react}$	molar flow of O_2 reacted with the oxygen carrier in the AR (mol/h)	Y	syngas yield (Nm^3/kg dry biomass)
$F_{O_2,AR,in}$	molar flow of O_2 fed into the AR (mol/h)	Y_{CO}	CO yield (Nm^3/kg dry biomass)
F_s	oxygen carrier circulation flow (kg/h)	Y_{H_2}	H_2 yield (Nm^3/kg dry biomass)
G_{CO}	flow of CO generated in the FR (Nm^3/h)	ΔH	variation of enthalpy (kJ/mol)
G_{H_2}	flow of H_2 generated in the FR (Nm^3/h)	Δt	variation of time (h)
LHV _b	lower heating value of the dry biomass (kJ/kg)	ΔX_s	variation of oxygen carrier conversion (-)
LHV _g	lower heating value of the gas produced in the FR (kJ/mol)	η_{cc}	carbon capture (%)
m_f	mass of elutriated particles (kg)	η_g	cold gas efficiency (%)
m_t	total mass of solids inventory in the unit (kg)	λ	oxygen-to-biomass ratio (-)
		ϕ	oxygen balance ratio (-)
		Ω_b	oxygen demand for the complete combustion of the biomass (mol O/kg dry biomass)

the oxidation reaction. After oxidation in the AR, the oxygen carrier is fed back into the FR, transporting the heat and oxygen necessary for gasification. Due to oxygen carrier oxidation, a pure stream of nitrogen may be obtained at the AR outlet that could be considered a valuable product for other applications [5]. BCLG also has other advantages over conventional gasification, such as no need for pure oxygen, low tar generation, and negative CO_2 emissions [6]. There is deep accumulated experience in relation to the materials used in these processes owing to studies conducted into chemical looping combustion (CLC), a technology used for carbon capture and storage (CCS) [7–10]. A wide range of oxygen carriers previously used for combustion has also been used for BCLG. Iron ores, such as hematite and ilmenite, have been tested in continuous units ranging in scale between 1.5 kW_{th} and 25 kW_{th} due to their low prices and abundance [11–14]. Similarly, several research groups have studied the use of manganese ores as oxygen carriers for BCLG in units of different scale [12,15,16]. Another low-cost solid that was recently tested is LD slag, waste produced during steel manufacture [14,17–19]. The main problem observed in BCLG processes is that the highly reducing atmosphere existing in the gasifier increased the attrition rate of the oxygen carriers in relation to their performance under combustion conditions. In this regard, particle attrition rate values of

between 0.62 wt%/h and 0.16 wt%/h have been reported in BCLG [11,12], whereas particle attrition rates of 0.05–0.1 wt%/h have been achieved in combustion [20–23]. To improve some of the mechanical properties of low-cost materials, numerous synthetic oxygen carriers have been prepared and tested [24–30]. Our research group at ICB-CSIC managed to decrease the attrition rate of Fe-Al oxygen carriers from 0.9 to 0.11 wt%/h by decreasing the amount of impregnated iron from 25 wt% to 10 wt% [31]. Another reason to use synthetic oxygen carriers is their ability to increase the conversion of CH_4 and light hydrocarbons into CO and H_2 , which is particularly significant if the intention is to obtain syngas for the FT process or to produce chemical products. The main problem for CH_4 conversion is that most oxygen carriers are more reactive with CO and H_2 than with CH_4 , meaning that oxygen carrier reduction usually occurs with syngas instead of methane [32]. Our research group achieved a significant reduction in the CH_4 content of syngas with an oxygen carrier containing 25 wt% Fe over alumina, but with a high attrition rate. Some authors proposed the use of Fe-Ni oxygen carriers to reduce the CH_4 content in syngas due to the high catalytic activity of nickel, but it is a toxic and expensive material to be used in processes involving solid fuels [33–35]. Although Cu-based oxygen carriers are known for their effect on reforming CH_4 , their use was

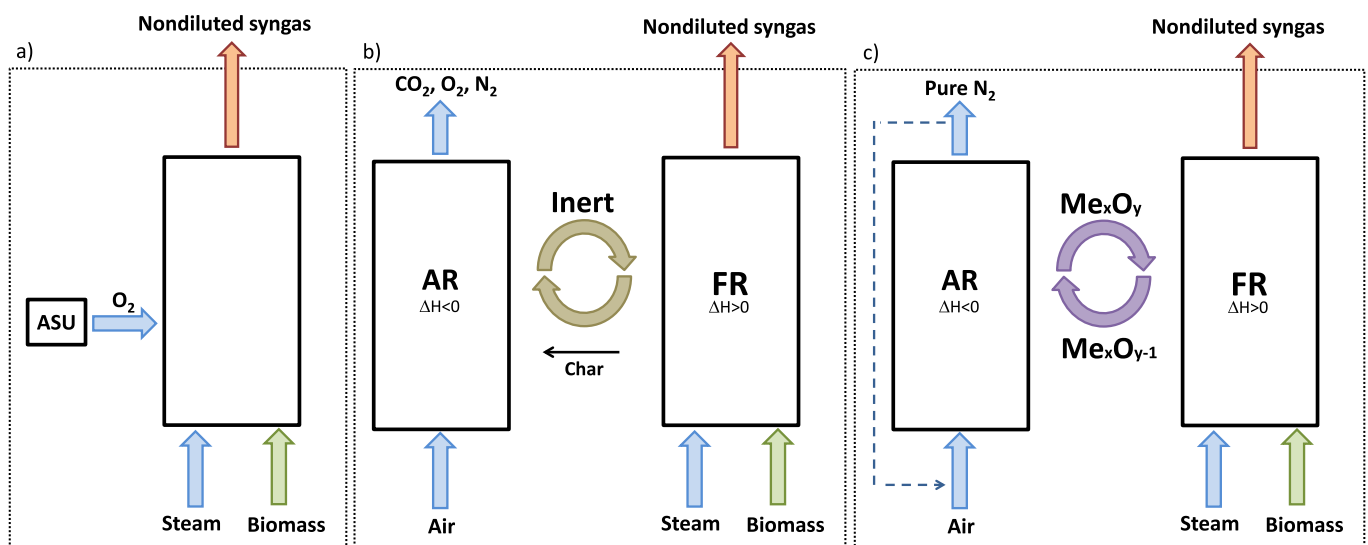


Fig. 1. Schematic diagram of the gasification processes. (a) One-step, (b) DFB, and (c) BCLG.

restricted due to their low melting point and tendency to agglomerate. Our research group at ICB-CSIC proposed the use of an oxygen carrier (Cu14Al_ICB) composed of 14 wt% copper oxide and alumina that was capable of preventing agglomeration when calcined at 850 °C [36]. This material showed good behavior for CH₄ combustion at 800 °C, although some copper losses were found, while high temperatures led to an increase in particle attrition rate [37–39]. Nonetheless, recent studies have demonstrated that this Cu14Al_ICB material is suitable for methane or biogas reforming [40]. In addition, further studies in a thermogravimetric analyzer (TGA) over hundreds of cycles and at different levels of reduction showed that this oxygen carrier could also be promising for gasification [41,42]. Additionally, our research group found that the Cu14Al_ICB material can exhibit excellent behavior in terms of CH₄ conversion, close to that shown by Ni-based oxygen carriers [43].

Therefore, the aim of this work was to study the suitability of the Cu14Al_ICB oxygen carrier for continuous BCLG process operation. The effect of the main operation conditions, such as temperature and oxygen-to-fuel ratio, was tested by analyzing the product gas composition at the fuel and air reactors outlets, gasification parameters, and tar generation. A deep characterization of the oxygen carrier particles was performed after 45 h of continuous operation to determine their physicochemical behavior and attrition rate.

2. Experimental

2.1. Materials

A 5 kg batch of oxygen carrier composed of 14 wt% CuO and Al₂O₃ (Cu14Al_ICB) was prepared by the incipient wetness impregnation method [37]. A 5.4 M solution of copper (II) nitrate from Panreac was slowly added to a commercial-grade 100–300 μm γ-alumina (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH) with a porosity of 55.4% and density of 1.3 g/cm³. The impregnated material was calcined at 550 °C for 30 min to decompose the nitrate, and sintered for 1 h at 850 °C in air to increase its mechanical strength. It was then sieved to obtain the fraction with a particle size of 100–300 μm. The main properties of the oxygen carrier are shown in Table 1.

Cu content and ash composition were determined by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) using a Xpectroblue-EOP-TI FMT26 (Spectro) spectrophotometer. A Bruker D8 Advance A25 polycrystalline powder X-ray diffractometer (XRD) was used to determine the crystalline phases of the oxygen carrier. Skeletal density was measured using a Micromeritics AccuPyc II 1340 helium pycnometer. Crushing strength was determined by the average of 20 measurements in a Shimpo FGN- 5X digital force gauge. BET surface area, mesoporosity, and total volume of pores were calculated (using Microactive software) from N₂ physisorption isotherms, which were obtained in a ASAP2020 instrument from Micromeritics. Mercury intrusion was used to measure porosity by a Quantachrome PoreMaster 133. XPS analysis of the oxygen carrier surface was carried out in an ESCAPlus Omicron spectrometer. Current region sweeps for the

Table 1

Physical and chemical properties of the Cu14Al_ICB oxygen carrier.

	Fresh particles	After BCLG operation
CuO content (wt%)	14	14
Particle size (μm)	100–300	100–300
Skeletal density (kg/m ³)	3699	3804
Crushing strength (N)	2.5	2.3
Porosity (%)	38.4	35.3
BET surface area (m ² /g)	86.2	21.8
Oxygen transport capacity, R _{OC}	2.8	2.8
XRD crystalline phases	CuO, CuAl ₂ O ₄ , γ-Al ₂ O ₃ , δ-Al ₂ O ₃	Cu ₂ O, Cu, α-Al ₂ O ₃

analyzed regions were processed by CASA software for background subtraction and quantification. Microstructural analysis of the particles that was required for their characterization was performed by a Hitachi S-3400 N scanning electron microscope (SEM) coupled to a Roentec XFlash Si (Li) detector for energy-dispersive X-ray (EDX) analysis. The particles were embedded in epoxy resin, polished, and cut to analyze their internal structure and to determine the dispersion of different elements (Cu, Al and O). A CI Electronics TGA was used to determine the oxygen transport capacity of the oxygen carrier (R_{OC}). A mixture of 15 vol% H₂ and 20 vol% H₂O (N₂ balance) was introduced as reducing agent. Oxidation was carried out with air.

Pine sawdust from Ansó (Spain) was used as fuel. The biomass was milled and sieved to obtain the particle size of 0.5–2.0 mm. Proximate and ultimate analyses are shown in Table 2.

2.2. BCLG continuous unit

Gasification tests were carried out in a 1.5 kW_{th} continuous unit whose schematic diagram is presented in Fig. 2. The unit is composed of two bubbling fluidized bed reactors, FR and AR, connected by a loop seal to prevent gas mixing while allowing solids circulation. A stream of 130 NL/h of a gasifying agent, commonly steam, was introduced into the FR (0.05 m id). Biomass was fed into the FR by two consecutive screw feeders. A 2100 NL/h mixture of N₂ and air was fed into the AR (0.08 m id) to oxidize the oxygen carrier while maintaining constant fluidization. A more detailed description of the unit can be found elsewhere [44].

The exhaust gas stream exiting the FR was split into two streams; one was sent to the tar recovery system and online gas analyzers, while the other gas was burned with oxygen in an external reactor for the mass balance. Part of the exhaust gas stream exiting the AR was pumped to a CO₂, CO, and O₂ analyzer, while the remaining gas was sent to the stack. CO₂, CH₄, and CO were analyzed by non-dispersive infrared analyzers (Siemens Ultramat 23); H₂ was measured by a thermal conductivity analyzer (Siemens Calomat 6); and O₂ was measured by paramagnetic analyzers (Siemens Ultramat-Oxymat 6). Additionally, C₁–C₃ hydrocarbons were determined in an offline gas chromatograph (Perkin Elmer CLARUS 580). Tars were recovered in accordance with the European tar protocol [45]. The water content in tars was determined using the Mitsubishi Karl-Fischer titrator KF-31, and the determination and quantification of the tar compounds was carried by a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (Shimadzu GC-2010 Plus + GCMS-QP2020). Three calibration standards were used: Benzene 99.8% purity, Naphthalene 99%+ purity, and EPA 525 PAH MIX-A certified reference material containing 13 analytes with a concentration of 500 μg/mL of each component in dichloromethane. Four dilutions of different concentrations of the standard reference were prepared for calibration.

Table 2

Proximate and ultimate analyses of the pine sawdust.

Proximate analysis (wt%, as received)	
Moisture (EN 14774–3)	5.0
Ash (EN 14775)	0.3
Volatile matter (EN 15148)	79.9
Fixed carbon (by difference)	14.8
Ultimate analysis (wt%, dry basis) ^a	
C	53.7
H	6.1
N	0.1
S ^b	0.0
O (by difference)	39.8
LHV (kJ/kg dry biomass) (EN 14918)	19,309
Ω _b (mol O/kg dry biomass)	95.3

^a Determined in a Thermo Flash 1112 analyzer.

^b Below detection limits.

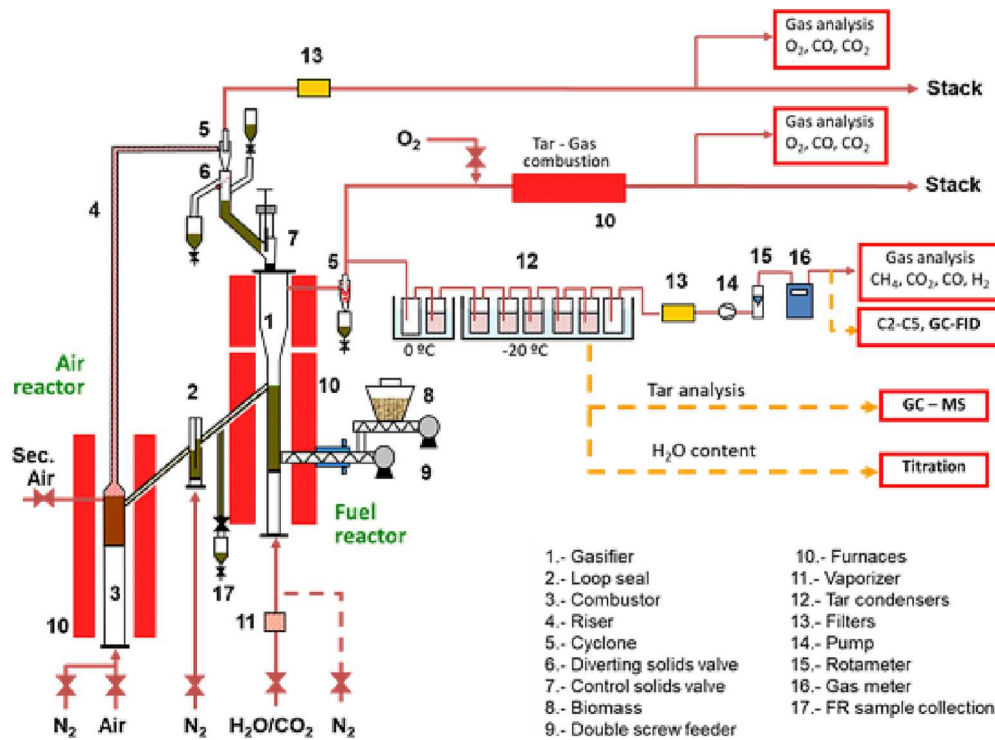


Fig. 2. Schematic diagram of the 1.5 kW_{th} BCLG continuous unit.

2.3. Operation

The BCLG unit was loaded with 1.8 kg of fresh Cu14Al₁CB oxygen carrier, which was circulated for ~ 5 h at 850 °C to remove any fine particles that may have become attached to the oxygen carrier particles during the impregnation process. The solids circulation rate was then stabilized at ~ 12 kg/h, the biomass was fed into the system, and biomass combustion began (see Fig. 3a). To change the conditions from biomass chemical looping combustion (BCLC) to BCLG, the AR inlet stream was replaced by a mixture of air and N₂, for the purpose of operating below the stoichiometric ratio while keeping the gas velocity in the reactor, and therefore the solids circulation rate, constant. Although the usual method to control the O₂ transfer from the AR to the FR reported in the literature is based on varying the solids circulation rate or diluting the oxygen carrier with an inert [13,33], the control method used in this work allowed us to maintain a constant solids inventory and smooth operation, while the transported lattice oxygen was perfectly controlled by the oxygen feed in the AR [46,47]. In addition, this control method allowed the isolated study of different variables, such as oxygen-to-fuel ratio and temperature, while keeping the fluid dynamic properties stable.

The variation in the amount of oxygen fed into the AR implied a change in the FR exit gas composition. As can be seen in Fig. 3a, complete combustion was achieved during the operation under CLC conditions, with the fuel fully converted to CO₂ and H₂O. At that time, the oxygen balance ratio (ϕ), defined by equation (1) as the relation between the oxygen reacted in the AR and the oxygen in the FR exit gas stream (oxygen in CO₂, CO and H₂O), was $\phi = 1$, meaning that the oxygen reacting in the AR with the oxygen carrier was equal to the oxygen present in the exit gases at the FR outlet. At minute 35, the air flow fed into the AR was replaced by an air/N₂ mixture, which led to a rapid decrease in ϕ since the oxygen reacted in the AR was much lower than the oxygen present in the FR exit gas stream. This occurred because the lattice oxygen present in the oxygen carrier was being consumed by the reaction with the biomass. Beyond this point, the oxygen balance in the whole system tended to equilibrate in such a way that the oxygen that

reacted with the oxygen carrier in the AR was fully used up in the FR for the production of syngas, and the ϕ parameter value approached unity. It can be observed in Fig. 3a that since the oxygen supplied in the AR was less than that required for complete combustion, the FR exit gas stream mainly comprised H₂, CO, CH₄, CO₂, and H₂O. The steady state in the system was reached when the value of the ϕ parameter was equal to 1. Table 3 shows the main possible reactions that can occur in both the FR and AR.

$$\phi = \frac{1/2F_{O_2,AR,react}}{[2F_{CO_2} + F_{CO} + F_{H_2O}]_{FR,out}} \quad (1)$$

2.4. Data evaluation

The effect of the operating conditions mentioned above was evaluated by means of several parameters:

-Oxygen-to-fuel ratio, λ : the ratio between the amount of oxygen fed into the AR and the stoichiometric oxygen required for the complete combustion of biomass to CO₂ and H₂O.

$$\lambda = \frac{2F_{O_2,AR,in}}{F_b\Omega_b} \quad (2)$$

- Biomass conversion, X_b : the amount of carbon contained in the biomass that is converted into gas, both in the FR and AR.

$$X_b = \frac{F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}}{F_{C,b}} = \frac{[F_{CO_2} + F_{CO} + F_{CH_4} + xF_{C_2H_2}]_{FR,out} + [F_{CO_2}]_{AR,out}}{\frac{1000}{12}F_b x_c} \cdot 100 \quad (3)$$

- Carbon capture, η_{cc} : the fraction of carbon converted to gas in the FR in relation to the total carbon converted in the system.

$$\eta_{cc} = \frac{F_{C,FR,out}}{F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}} \cdot 100 \quad (4)$$

- Syngas yield, Y : the amount of H₂ and CO generated in the FR in

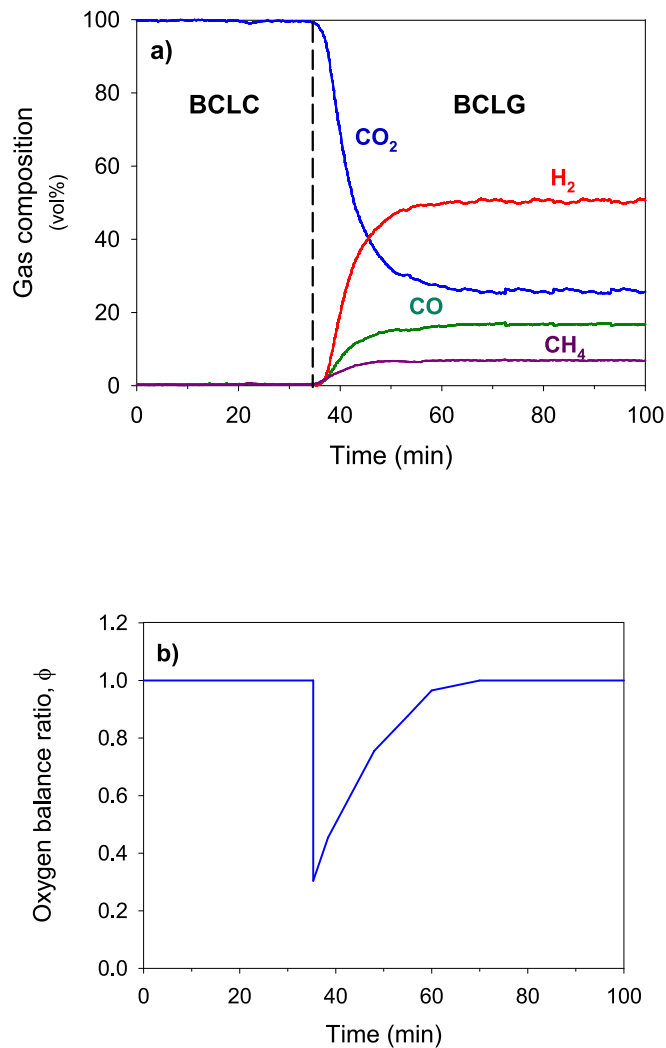


Fig. 3. Change of operation from BCLC to BCLG. (a) FR gas composition and (b) oxygen balance ratio.

Table 3
Main reactions in the system.

FR	
Biomass \rightarrow char + tar (C _n H _m) + gases (H ₂ O, CO ₂ , H ₂ , CO, CH ₄ , C _x H _y)	R1
C + H ₂ O \rightarrow CO + H ₂	R2
C + CO ₂ \rightarrow 2 CO	R3
CO + H ₂ O \leftrightarrow CO ₂ + H ₂	R4
CH ₄ /C _x H _y /C _n H _m + H ₂ O $\xrightarrow{Cu^0}$ CO ₂ /CO + H ₂	R5
CuO + CO/H ₂ /CH ₄ /C _x H _y /C _n H _m \rightarrow Cu ₂ O + CO ₂ /H ₂ O	R6
CuO \rightarrow Cu ₂ O + 1/2 O ₂	R7
2 CuO + Al ₂ O ₃ \rightarrow 2 CuAlO ₂ + 1/2 O ₂	R8
CuO + CO/H ₂ /CH ₄ /C _x H _y /C _n H _m \rightarrow Cu + CO ₂ + H ₂	R9
2 CuAl ₂ O ₄ \rightarrow 2 CuAlO ₂ + Al ₂ O ₃ + 1/2 O ₂	R10
CuAl ₂ O ₄ + CO/H ₂ /CH ₄ /C _x H _y /C _n H _m \rightarrow CuAlO ₂ + Al ₂ O ₃ + CO ₂ /H ₂ O	R11
CuAl ₂ O ₄ + CO/H ₂ /CH ₄ /C _x H _y /C _n H _m \rightarrow Cu + Al ₂ O ₃ + CO ₂ /H ₂ O	R12
Cu ₂ O + CO/H ₂ /CH ₄ /C _x H _y /C _n H _m \rightarrow Cu + CO ₂ + H ₂ O	R13
AR	
2 Cu + 1/2 O ₂ \rightarrow Cu ₂ O	R14
C + O ₂ \rightarrow CO ₂	R15
Cu ₂ O + 1/2 O ₂ \rightarrow 2 CuO	R16
Cu + 1/2 O ₂ \rightarrow CuO	R17

relation to the biomass fed into the system:

$$Y = Y_{H_2} + Y_{CO} = \frac{G_{H_2}}{F_b} + \frac{G_{CO}}{F_b} \quad (5)$$

- Cold gas efficiency, η_g : the fraction of chemical energy contained in the gases exiting the FR in relation to the total energy contained in the biomass:

$$\eta_g = \frac{F_{g,FR,out} \cdot LHV_g}{F_b \cdot LHV_b} \cdot 100 \quad (6)$$

3. Results

In this work, about 45 h of oxygen carrier circulation at hot operating conditions were achieved in the 1.5 kW_{th} unit, of which ~ 30 h corresponded to biomass gasification using pine sawdust as fuel. The main operating parameters, such as the oxygen-to-fuel ratio (λ) and temperature, were varied to determine the optimal operating conditions. It is worthy of note that the method used to control the oxygen reacted inside the reactors allowed this study to be carried out under the same fluid dynamic conditions. A summary of the experiments carried out and the main results obtained is shown in Table 4. The data correspond to the mean value obtained in each experimental condition over 5 h of continuous operation in steady state conditions. One hour of operation was also carried out before each experiment in order to achieve the steady state. Oxygen carrier samples were regularly taken from the AR and FR for further characterization, and tar samples were recovered and quantified.

3.1. Evaluation of operating conditions

3.1.1. Effect of the oxygen-to-fuel ratio

The amount of lattice oxygen reacting with the fuel is one of the parameters that most affects the gasification process. Obviously, when the oxygen transported to the FR increases, less syngas is produced due to the increase in the combustion of volatiles and other gasification products (H₂ and CO), which also reduces the energy contained in the FR exit gas. In spite of this, the minimum amount of oxygen required to achieve the autothermal state. In this respect, Samprón et al. [48] reported that the necessary oxygen-to-fuel ratio for autothermal operation should be around 0.3–0.35, although it mainly depended on the CH₄ content of the syngas.

In this work, the oxygen-to-fuel ratio was varied between 0.2 and 0.43, while the temperature and the steam-to-biomass ratio, S/B, were kept constant at ~ 930 °C and 0.6, respectively. The gas composition obtained in the FR and the main gasification parameters are shown in Fig. 4.

When the oxygen-to-fuel ratio increased, the amount of H₂ and CO was reduced due to the higher combustion of these gases. The amount of CH₄ decreased very slightly owing to the effect of λ , indicating that a small amount of methane was burned by the lattice oxygen of the oxygen carrier due to the lower reactivity of the oxygen carrier with CH₄ than with H₂ and CO under the given conditions. Evidently, the cold gas efficiency, η_g , decreased from 85.9% to 68.9% when λ increased from 0.2 to 0.43, an effect seen in all oxygen carriers tested by our research group [11,12,17,31,46]. However, the amount of syngas (H₂ and CO) generated in this case was much higher than that obtained using other oxygen carriers. Considering a typical value of oxygen-to-fuel ratio of ~0.3, the syngas yield, Y, obtained with the Cu14Al₁ICB material was 1.14 Nm³/kg dry biomass (Fig. 4b). This yield was much higher than the values found in previous studies using other oxygen carriers under similar operating conditions, which were in the range of 0.4–0.9 Nm³/kg dry biomass [11,12,17,31]. These differences are closely related to the catalytic effect of the oxygen carrier on the methane reforming reaction, which permits the conversion of CH₄ into H₂ and CO. In this way, CH₄

Table 4
Summary of BCLG experiments with the Cu14Al ICB oxygen carrier.

Test	Range (h)	T_{FR} (°C)	S/B (kg/kg)	λ (-)	Gas composition (dry and N ₂ free, mol/kg dry biomass)						X_b (%)	η_{cc} (%)	η_g (%)	Y (Nm ³ /kg)
					CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂	C ₃				
1	8–14	820 ± 6	0.64	0.31	12.6 ± 0.4	12.3 ± 0.3	27.4 ± 0.5	4.0 ± 0.3	0.44 ± 0.15	0	91.3 ± 2.5	73.0 ± 0.1	75.0 ± 3.0	0.89 ± 0.01
					14.1 ± 0.7	14.5 ± 0.9	27.6 ± 1.0	3.2 ± 0.2	0.35 ± 0.02	0	90.5 ± 3.4	80.2 ± 0.7	74.3 ± 2.9	0.94 ± 0.04
2	16–21	880 ± 6	0.67	0.31	14.9 ± 0.6	23.3 ± 0.7	35.1 ± 0.6	2.4 ± 0.6	0.03 ± 0.01	0	93.2 ± 1.8	93.5 ± 0.5	85.9 ± 1.7	1.22 ± 0.02
					17.1 ± 0.3	19.6 ± 0.5	31.3 ± 1.2	2.3 ± 0.5	0.03 ± 0.01	0	93.9 ± 4.0	93.1 ± 0.2	80.5 ± 2.1	1.14 ± 0.03
3	27–32	930 ± 6	0.66	0.20	18.0 ± 0.5	17.7 ± 0.8	25.9 ± 0.3	1.9 ± 0.1	0.03 ± 0.01	0	94.6 ± 2.9	89.0 ± 0.3	68.9 ± 1.9	0.98 ± 0.02
					18.0 ± 0.5	17.7 ± 0.8	25.9 ± 0.3	1.9 ± 0.1	0.03 ± 0.01	0	94.6 ± 2.9	89.0 ± 0.3	68.9 ± 1.9	0.98 ± 0.02

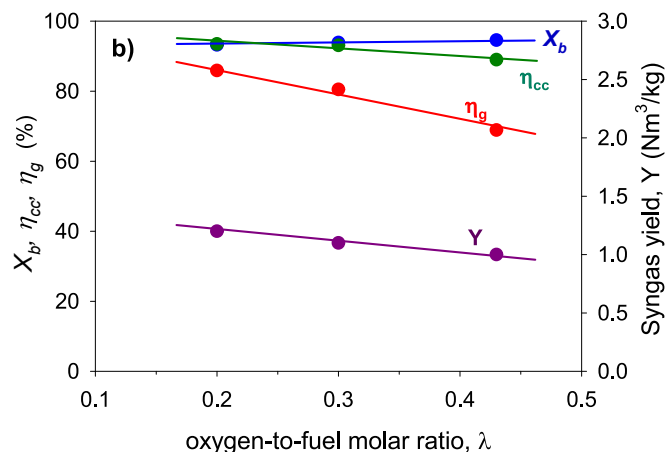
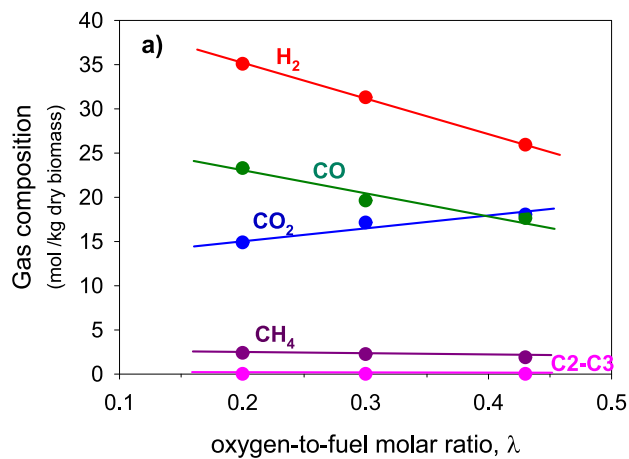


Fig. 4. Effect of oxygen-to-fuel ratio, λ , on gas composition (a) and the main gasification parameters (b). $T \sim 930$ °C, $S/B \sim 0.6$, $F_s \sim 12$ kg/h. Tests 3, 4, and 5.

contents of about 2 mol/kg were obtained for the Cu14Al_ICB oxygen carrier, a value much lower than those obtained using other oxygen carriers (i.e., ilmenite, Fe-ore, MnGB, LD Slag, Fe10Al, and Fe20Al) under the same operating conditions, where values of between 4 and 6 mol/kg dry biomass were usual [11,12,17,31]. To better know how far these results are from the maximum possible value, Fig. 5 shows the maximum theoretical syngas yield as a function of the oxygen-to-fuel

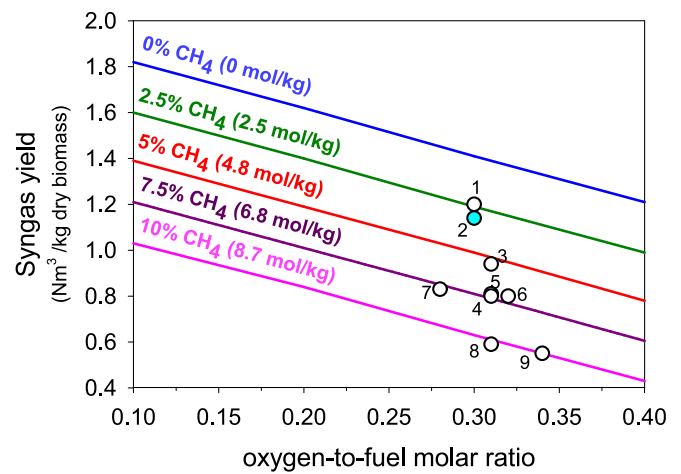


Fig. 5. Effect of CH₄ molar flow on the maximum theoretical syngas yield. Experimental values for several oxygen carriers are included. 1: Ni18Al, 2: Cu14Al, 3: Fe25Al, 4: Fe20Al, 5: MnGB, 6: Fe10Al, 7: LD Slag, 8: Tierga, 9: Ilmenite.

ratio for different CH₄ contents in syngas. This figure also includes the experimental data obtained for other oxygen carriers in the same BCLG unit under conditions close to those corresponding to autothermal operation conditions ($\lambda \sim 0.3$).

Although λ has an important effect on syngas yield, since the oxygen transferred between reactors determines the oxidation of gasification products, the amount of CH₄ present in the FR exit gas also determines the syngas yield. In this regard, if the oxygen carrier has a high catalytic capacity to convert CH₄ into CO and H₂, the syngas yield increases, as shown in the Fig. 5. According to composition of the biomass used in this study, there is a theoretical maximum syngas yield for each value of λ . Thus, for a typical oxygen-to-fuel ratio of 0.3, the maximum syngas yield that could be produced is 1.4 Nm³/kg dry biomass when all the CH₄ is converted. If we compare the experimental results, it can be observed that the syngas yield obtained with the Cu14Al_ICB material is the highest among all the oxygen carriers ($Y = 1.14$ Nm³/kg dry biomass), with the exception of Ni18Al. However, it is well known that Ni-based materials should not be used in this type of technology with solid fuels as a consequence of their high cost and toxicity. It must be considered that the production of a high yield of syngas instead of CH₄ is highly positive in the BCLG process if the goal is to produce syngas as a raw material for the subsequent production of chemicals or biofuels via FT. As will be shown below, the reason for the high methane conversions was the presence of Cu⁰, which catalyzed the methane reforming reaction (R5). It is well known that some metallic compounds, such as Fe⁰ or Cu⁰, have the ability to catalyze the methane reforming reaction [40,49]. The reduction up to the metallic species of most of the metal

oxides in oxygen carriers is limited by thermodynamics under BCLG conditions [31]; however, the reduction pathway of Cu_{14Al} ICB leads to a direct reduction of Cu₂O/CuO/CuAl₂O₄ to Cu⁰ (R9, R12, R13) as demonstrated in a previous study carried out by our research group [43].

With regard to the effect of the oxygen-to-fuel ratio on the other gasification parameters, biomass conversion, X_b , was kept always high (~94 %). Carbon capture, η_{CC} , decreased from 93.5% to 89.0% when λ increased from 0.2 to 0.43, meaning that more char was burned in the AR (R15) when more oxygen was fed into this reactor. Finally, cold gas efficiency decreased from 85.9% to 68.9% when λ increased from 0.2 to 0.43.

3.1.2. Effect of temperature

Another important operating parameter in BCLG is gasification temperature. The experiments in this study were carried out at three FR temperatures (820 °C, 880 °C, and 930 °C), while the AR temperature was kept around 40 °C higher than the FR. The oxygen-to-fuel and steam-to-biomass ratios were kept at ~0.3 and ~0.6, respectively. Fig. 6 shows syngas composition and the main operational parameters obtained in the tests carried out at the different gasification temperatures.

The increase in gasification temperature from 820 °C to 930 °C greatly enhanced syngas generation, raising H₂ and CO values from 27.4 to 31.0 mol/kg dry biomass and from 12.3 to 19.3 mol/kg dry biomass, respectively. The amount of C₁–C₃ was reduced as the temperature increased, unlike in previous studies carried out by our research group with other oxygen carriers where it was observed that C₁–C₃ were hardly

affected by temperature [12,17,46]. However, it agrees with the results obtained in a previous work where there was a demonstrated rise in the catalytic effect of Cu⁰ on the CH₄ reforming reaction when temperature increased [43]. In fact, to the best of our knowledge, the lowest CH₄ molar flow values obtained in the FR exit gas while operating under BCLG conditions were found in this study (~2.3 mol/kg dry biomass at 930 °C). It is also remarkable that negligible amounts of C₂–C₃ were detected at 930 °C. As a result of high CH₄ conversion, high syngas yield values were obtained. Another factor affecting the increase in syngas yield was enhancement of the char gasification reaction (R2, R3) due to temperature. This produced an increase in the carbon capture, η_{CC} , from 73.0% to 93.1% (see Fig. 6b). As a result of the increase in the char gasification reaction rate and CH₄ conversion, syngas yield increased from 0.89 Nm³/kg dry biomass at 820 °C to 1.14 Nm³/kg dry biomass at 930 °C. Furthermore, biomass conversion was very high at all three temperatures (~90 to ~95%), and cold gas efficiency increased slightly from 75.0% to 80.5% because syngas generation was partially offset by the decrease in CH₄.

Therefore, it can be concluded that high temperature operation in the FR (>900 °C) implies benefits for the BCLG process, such as higher syngas yields and increases in the carbon capture, η_{CC} , and cold gas efficiency, η_g .

3.2. Tar concentration in syngas

Tars are large molecular compounds produced by the pyrolysis of biomass (R1). These compounds are responsible for reactor corrosion and the deactivation of catalysts used in syngas processing [50]. Hence, initial tar removal prevents problems in downstream processing steps. It is well known that the presence of oxygen carriers has a significant effect on tar removal, which is one of the advantages of BCLG over conventional gasification. Virgine et al. [51] demonstrated a decrease in tars during biomass gasification from 17 g/Nm³ to 5.1–8.3 g/Nm³ when olivine was used instead of sand as the fluidized bed material, and a further reduction to 2.6–4.2 g/Nm³ when iron was added to the bed material. The oxygen carriers in BCLG play a multifunctional role in tar removal since they act both as catalysts and as lattice oxygen providers [52,53]. Their effect on tar removal is directly related to the degree of oxygen carrier conversion [52]. Thus, reduced phases of metal oxides could act as catalysts for reforming and cracking reactions (R5), while oxidized phases could react directly with the tar, burning it (see Reaction R6). However, it should be considered that although completely reduced metal compounds could also have a strong catalytic effect on tar, it is difficult to reach such states of reduction in BCLG due to thermodynamic limitations. Thus, the most common strategy for tar removal is to operate at high temperatures that promote tar cracking [12,46].

In this work, the tars produced at the three FR operating temperatures (820 °C, 880 °C, and 930 °C) were recovered following the European Tar Protocol [45]. Twenty compounds were identified and quantified in a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer. The total amount of tars ranged from 3.85 g/kg dry biomass at 820 °C to 0.35 g/kg dry biomass at 930 °C. These values correspond to 3.02 and 0.22 g/Nm³ of gas on a dry basis and without N₂, respectively. Therefore, gasification temperature was revealed to be an important operating parameter that affected tar removal, particularly with the Cu_{14Al} ICB oxygen carrier.

The distribution of tar compounds is shown in Fig. 7. Naphthalene was always the major compound at any temperature, accounting for almost half of the total tar generated, followed by phenanthrene and benzene. Other compounds, such as acenaphthylene, acenaphthene, and fluorene, were also found, but in smaller quantities. As far as we know, the tar content obtained at 930 °C using the Cu_{14Al} ICB material is the lowest value obtained in BCLG continuous operation. Until this time, values of 1.3–1.8 g/kg dry biomass were usual under similar working conditions using synthetic Fe/Al-based oxygen carriers [31]. Other cases of low tar generation in BCLG were achieved using

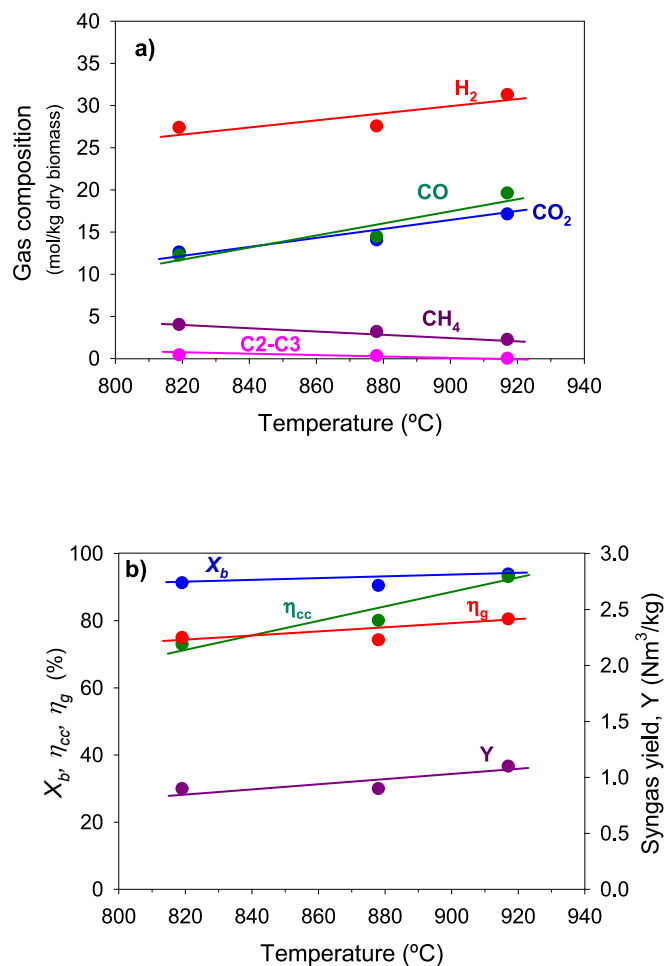


Fig. 6. Effect of temperature on gas composition (a) and the main gasification parameters (b). $\lambda \sim 0.3$, S/B ~ 0.6 , $F_s \sim 12$ kg/h. Tests 1, 2 and 4.

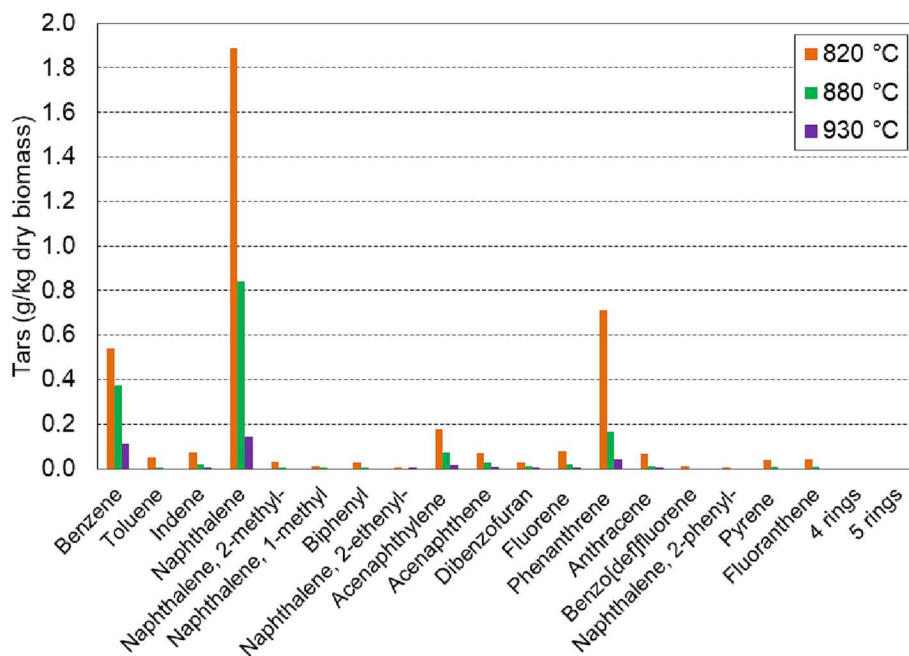


Fig. 7. Tar generation in BCLG using the Cu14Al_ICB oxygen carrier at three temperatures (820 °C, 880 °C, and 930 °C). $\lambda \sim 0.3$, S/B ~ 0.6 . Tests 1, 2 and 4.

Norwegian ilmenite at 940 °C (~ 2.6 g/kg dry biomass) [11]. Values of ~ 1.5 g/kg dry biomass and ~ 5 g/kg dry biomass were seen using LD slag waste and an Fe-ore, respectively [12,17]. Finally, large amounts of tar were formed when a manganese ore from Gabon was used (13 g/kg dry biomass). In this regard, from the continuous operation data currently available in the literature, Cu14Al_ICB seems to be the oxygen carrier that enabled the highest level of tar removal. In fact, the results obtained in this work are closer to the tar values obtained under CLC operation [54–56].

3.3. Oxygen carrier characterization

In addition to the thermal stress caused by high operating temperatures, the oxygen carrier in the BCLG process also suffers from chemical stress caused by redox cycles under a highly reducing atmosphere. As a consequence of this atmosphere, the vulnerability of the oxygen carriers studied to date increased in BCLG, in comparison with CLC. As a result, the solid particles used in gasification weaken when subjected to the collisions with reactor walls and with each other, releasing fine particles. Small particles not only cause bed defluidization problems, but they also undergo elutriation and exit the unit. The solids inventory in the system is therefore reduced and must be replenished.

In this work, the Cu14Al_ICB oxygen carrier showed good fluidization behavior throughout the entire operation campaign. The smooth fluidization of the oxygen carrier allowed a constant circulation rate of $F_s \sim 12$ kg/h to be maintained at all times with no sign of agglomeration.

Attrition rate (A), described in equation (7) as the percentage of fine particles released from the oxygen carrier per hour, has been one of the main parameters used to determine oxygen carrier stability [57].

$$A \text{ (wt\%/h)} = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (7)$$

where m_f is the mass of elutriated particles with a particle size lower than $40 \mu\text{m}$ for a particular period of time, Δt , and m_i is the total mass of solids inventory in the unit.

In this work, attrition was measured by collecting fine particles ($< 40 \mu\text{m}$) in downstream cyclones and filters as function of operating time. Fig. 8 shows that during the first 10 h of operation, attrition rate was high as a result of the detachment of fines produced during the oxygen

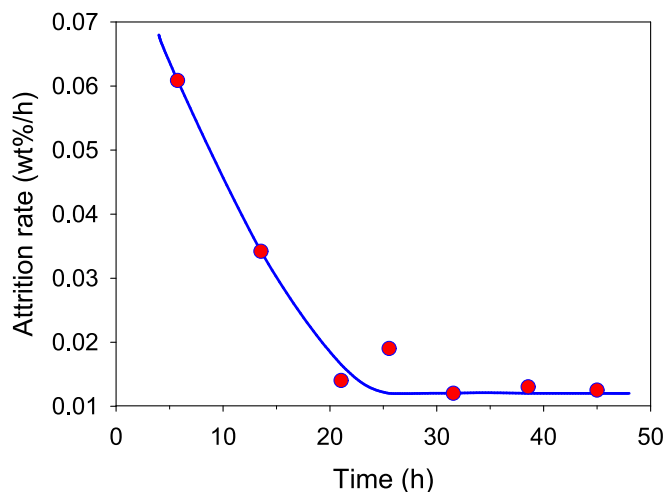


Fig. 8. Attrition rate of the Cu14Al_ICB oxygen carrier.

carrier preparation process and the rounding of the particles. In the following hours, the attrition rate decreased and remained stable for the rest of the operating time, 30 h, with a value of ~ 0.012 wt%/h. This value was much lower than that obtained using the same oxygen carrier for the combustion of CH_4 in two different prototypes of 1 and 10 kW_{th} [38,39,59,61]. This is remarkable as most studies on gasification to date report an increase in oxygen carrier attrition rate compared to combustion.

Table 5 compares the combustion and gasification attrition rates of different oxygen carriers. Although such data are limited, it can be seen that particle attrition rate is usually reduced by at least half for most solids when performing CLC, compared to BCLG operation. All the low-cost materials (Ilmenite, Tiera Fe-ore, and MnGB Mn-ore) showed a strong increase in the particle attrition rate with respect to CLC. For the FeAl synthetic oxygen carriers under gasification conditions, an increase in the particle attrition rate was also found (from 0.09 wt%/h to 0.3 wt%/h), although it could be improved by decreasing the Fe content [31]. On the contrary, Cu14Al_ICB oxygen carrier showed low attrition rates

Table 5
Comparison of attrition rates (wt%/h) in CLC and BCLG for different oxygen carriers.

	CLC					BCLG				
	Fuel	Operation (h)	T _{FR} (C)	attrition rate (wt%/h)	Ref.	Fuel	Operation (h)	T _{FR} (C)	attrition rate (wt%/h)	Ref.
Ilmenite	CH ₄ /CO/H ₂	56	900	0.076	[20]	Pine wood	75	820–940	0.16	[11]
Tierga	Syngas/CH ₄ /PSA	50	830–880	0.05	[21]	Pine wood	45	820–940	0.33	[12]
MnGB	Coal	50	875–930	0.1	[23]	Pine wood	54	820–930	0.62	[12]
LD Slag	Syngas/CH ₄	–	800–950	0.9–0.6	[19]	Pine wood	60	820–930	0.30	[17]
						Olive stone				
						Almond shell				
Fe10Al	–	–	–	–	–	Pine wood	50	820–940	0.9	[31]
Fe20Al	CH ₄ /H ₂ S	–	900	0.091	[58]	Pine wood	52	820–940	0.3	[46]
Fe25Al	–	–	–	–	–	Pine wood	50	820–940	0.11	[31]
Cu14Al_Commercial	CH ₄	125	800–900	0.020	[59]	–	–	–	–	–
	CH ₄	160	900	0.014	[60]					
Cu14Al_ICB	CH ₄	200	800	0.04	[37,38,59]	Pine wood	45	820–930	0.013 ±	This work
	CH ₄	60	800	0.09	[39]				0.001	
	CH ₄	40	900	>0.25	[39]					
	CH ₄	40	800–880	0.02	[61]					

for both BCLG (0.013 wt%/h) and CLC (0.09 wt%/h – 0.02 wt%/h), but higher for CLC. It should be pointed out that the attrition rates obtained with the Cu14Al_ICB in CLC were mostly achieved at temperatures of about 800 °C, whereas BCLG was performed under higher temperatures. This indicates that Cu14Al_ICB working under BCLG conditions is also resistant to a higher thermal stress. In fact, the particle attrition rate of this material is the lowest found for any oxygen carrier used in BCLG. Comparing the results of this study with other works on BCLG, this value was seen to be much lower than those obtained under similar conditions using manganese (0.62 wt%/h) and iron ores (0.33 wt%/h), ilmenite (0.16 wt%/h), LD Slag waste (0.33 wt%/h), and even synthetic FeAl oxygen carriers (0.9 wt%/h to 0.11 wt%/h).

The high resistance to attrition and fragmentation of this material under CLG conditions could be explained by the understanding of the different possible interactions between copper and alumina, and the conversion variation of the oxygen carrier. Two main reasons were identified as responsible for the high resistance: (1) On the one hand, BET surface area and BJH mesoporosity decreased with operation time due to particle sintering (see [Supplementary Material, Fig. S1](#), and

[Table S1](#)), which led to a reduction in total pore volume. However, the mechanical resistance of the material was maintained due to the decrease in low chemical stress taking place when the operation occurred at low variations of oxygen carrier conversion ΔX_s [41–42]. This limited the effect of the redox cycles and preserved the integrity of the oxygen carrier. (2) On the other hand, it has to be considered that the high level of interaction between the support and copper compounds in the formation of aluminates could promote chemical stress in the oxygen carrier. Aluminate formation causes volumetric changes in the particles, weakening the oxygen carrier. In addition, previous studies showed that specific conditions lead to the formation of CuAlO₂ (R8, R10, R11), a compound that is characterized by deactivating oxygen carriers owing to the difficulty with which it is reoxidized [42]. However, according to Cabello et al. [41], the preferred pathway for the formation of this compound was through oxygen uncoupling from CuAl₂O₄ (R10). In BCLG the oxygen carrier was highly reduced and CuAl₂O₄ was not formed because the oxygen fed into the AR was limited (~3 vol% of O₂), which also hindered the formation of CuAlO₂ at the oxidation stage.

[Fig. 9](#) shows the XRD profiles of fresh and used samples extracted

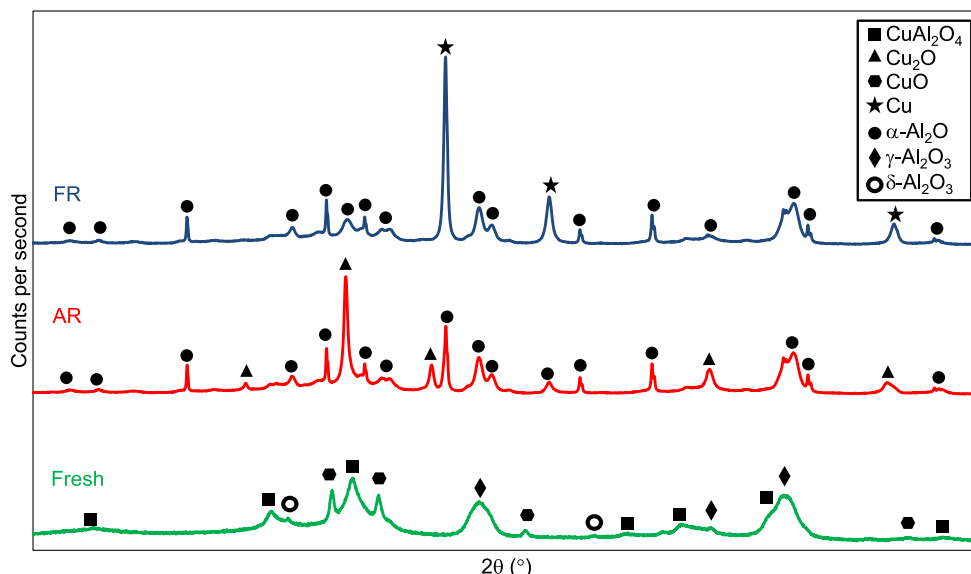


Fig. 9. XRD profiles of FR, AR, and fresh samples of the Cu14Al_ICB. S/B ~ 0.6, T ~ 930 °C, λ ~ 0.3.

from the FR and AR in test 4. The fresh oxygen carrier had CuAl_2O_4 and CuO as oxidized phases. The reduction in the FR of both CuAl_2O_4 and CuO to metallic copper, Cu^0 , was due to the highly reducing atmosphere. In contrast, the oxidation of Cu^0 in the AR was limited to Cu_2O (cuprite), which was the only oxidized compound found in used samples due to the limited oxygen explained previously. CuO , CuAl_2O_4 , and CuAlO_2 were not detected at any time in the oxidized samples, indicating that $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^0$ was the redox pair acting as the oxygen carrier at steady state conditions. Therefore, under these conditions, the Cu14Al-1_ICB reduction pathway occurs without the interference of alumina or the formation of copper aluminate, which corroborates the reaction pathways previously proposed by our research group [42]. Consequently, crushing strength was kept almost constant during the experimental campaign (2.5 N for fresh samples and 2.3 N after 45 h of

circulation). Fig. 10 also shows that the microstructure of the particles remained unaltered throughout the 45 h of continuous operation. As can be seen in this figure, the external structure of fresh oxygen carrier particles shows an irregular shape, with very fine copper particles adhering to its surface due to the impregnation process. The oxygen carrier particles became rounded over the duration of the cycles, while the fine copper particles became detached from the surface at the beginning of the campaign, causing the high attrition rate observed during the first hours of operation. No cracks or gaps were seen in the external layer, which showed good integrity during the entire operation campaign.

Copper sintering, a phenomenon that typically affects this oxygen carrier under CLC conditions at high temperatures, was not observed in the internal view of cut particles, agreeing with the previously

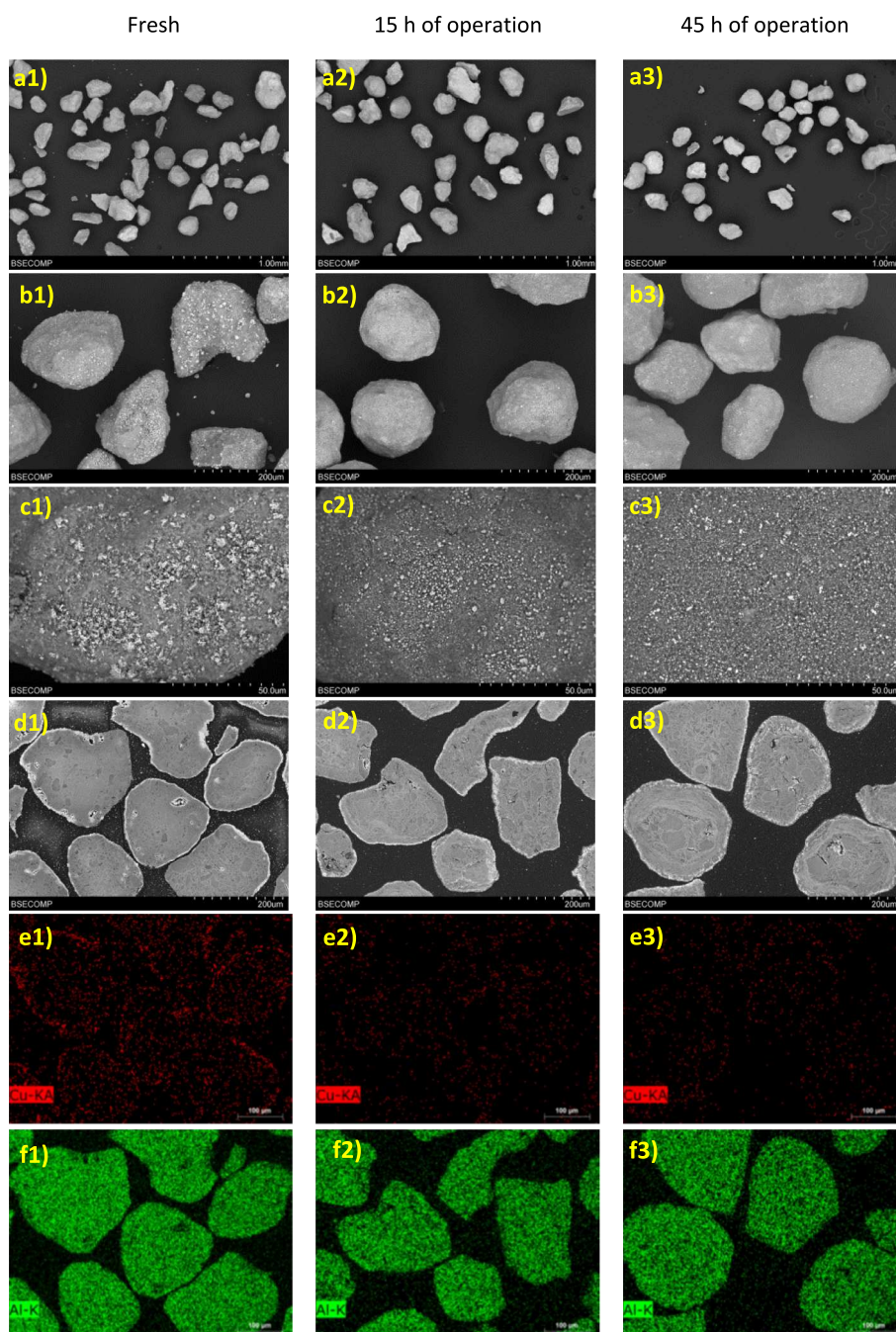


Fig. 10. SEM-EDX photographs of the fresh and used samples of the Cu14Al-1_ICB. (a–c) whole, (d) cut, and (e–f) EDX mapping of cut particles.

mentioned behavior of Cu speciation since CuAl_2O_4 formation was avoided. The evolution of the Cu^0 crystalline size over the operation time was obtained by XRD analyses (see [Supplementary Material, Fig. S2](#)). This Cu^0 crystalline size was found to have remained practically constant during the operation, which indicated that no sintering had occurred at any temperature under these reducing conditions. Although a bright layer was observed in the external part of cross section images, EDX determined that the copper was evenly distributed and that its higher concentration over the external layer was not significant, as shown in [Fig. 10](#). This agrees with the results obtained by Cabello et al. [41], who stated that operating with low ΔX_s values under a highly reducing atmosphere limited the degree of copper migration as well as the chemical stress to which the particles were subjected and, consequently, copper loss was also minimal at these conditions.

To test the reduction reactivity and oxygen transport capacity of the oxygen carrier after operation, the oxygen carrier conversion, X_s , of the used particles was determined in a TGA by oxidizing the samples with air and then reducing them with a mixture of 15 vol% H_2 and 20 vol% H_2O (N_2 balance) at 950 °C. As can be seen in [Fig. 11](#), the reduction reaction rate of the oxygen carrier particles was very fast, and not affected by the decrease in BET specific surface area and mesoporosity, and an oxygen carrier conversion above 90 % was achieved in ~ 10 s for the four samples. The great reactivities observed for all samples are probably related to the uniform distribution of copper in the particles shown by SEM images. In addition, the oxygen carrier transport capacity, R_{OC} , was maintained throughout the campaign, indicating the absence of inert compounds such as CuAlO_2 and no copper losses. This was corroborated by ICP-OES analysis, which showed that 11 wt% of elemental Cu (14 wt% expressed as CuO) remained in the oxygen carrier throughout the entire operation campaign. Additionally, XPS analyses of the extracted samples were performed to detect the presence of ash elements that could interact with the oxygen carrier particles. The XPS spectrum ([Fig. S3, Supplementary Material](#)) showed that very low amounts of Ca and K were accumulated after 45 h of operation. Detailed concentrations of elements present in the oxygen carrier samples taken at the end of the campaign can be found in [Table S2, Supplementary Material](#). These results are in good agreement with the ICP-OES analysis of the biomass, since the pine sawdust had a low ash content that mainly comprised Ca (0.16 wt%) and K (0.06 wt%), with the remaining elements below detection limits. Consequently, the reactivity of the oxygen carrier was unaffected, as can be seen in [Fig. 11](#). Similarly, sulfur compounds were not detected due to the low S concentration in the biomass.

The characterization of the Cu14Al_ICB oxygen carrier and the promising behavior it has shown at bench scale demonstrate that this material can be considered to be one of the most suitable oxygen carriers for use in BCLG processes to generate syngas for the subsequent production of bioliquid fuels or chemicals.

4. Conclusions

A 14 wt% CuO over alumina oxygen carrier prepared by the incipient wetness impregnation method was tested in a 1.5 kW_{th} BCLG unit. Operational conditions, such as oxygen-to-fuel ratio and gasification temperature, were varied to analyze the behavior of the oxygen carrier on syngas composition and gasification process parameters. It was found that a decrease in the oxygen-to-fuel ratio increased syngas yield (H_2 and CO), whereas an increase in gasification temperature improved char gasification, also enhancing syngas generation. Additionally, high H_2 and CO molar flows were obtained due to the catalytic effect of Cu^0 over CH_4 and light hydrocarbon reforming reactions. In fact, the amount of syngas, $\text{H}_2 + \text{CO}$, obtained using the Cu14Al_ICB oxygen carrier was close to the maximum that could theoretically be obtained.

The oxygen carrier had a high catalytic effect on tar removal, reaching tar concentration values in the syngas similar to those obtained by operating under CLC conditions.

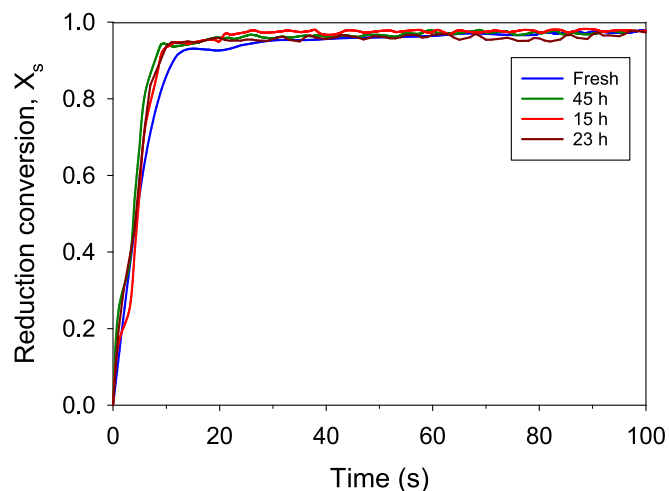


Fig. 11. Reduction reactivity of oxygen carrier particles used for different operation times in the BCLG unit. Reducing gas: 15 vol% H_2 , 20 vol% H_2O . T = 950 °C.

Neither copper losses nor agglomeration were observed during operation. The oxygen carrier particles were very resistant to attrition and fragmentation, with an attrition rate of 0.013 wt%/h, which is the lowest value obtained to date for an oxygen carrier working under BCLG conditions.

The Cu14Al_ICB oxygen carrier has proven to be an excellent material for the BCLG process given that it generates high amounts of syngas with very low molar flows of CH_4 , light hydrocarbons, and tar compounds.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This work was supported by ENE2017-89473-R AEI/FEDER, UE, and the CO2SPLIT Project, Grant PID2020-113131RB-I00, funded by MICIN/AEI/10.13039/501100011033. I. Samprón thanks the Spanish Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICIU) for the PRE-086217 predoctoral fellowship. A. Cabello is grateful for Grant IJC2019-038908-I funded by MICIN/AEI/10.13039/501100011033.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142919>.

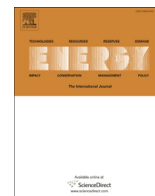
References

- [1] IPCC, 2022: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [P.R. Shukla, J. Skea, R. Slade, A. Al Khourdajie, R. van Diemen, D. McCollum, M. Pathak, S. Some, P. Vyas, R. Fradera, M. Belkacemi, A. Hasija, G. Lisboa, S. Luz, J. Malley, (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA. doi: 10.1017/9781009157926.001.
- [2] European Commission. Transport emissions: a European strategy for low-emission mobility. https://ec.europa.eu/clima/policies/transport_en. [Accessed 28 July 2022].

- [3] International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook 2021; IEA: Paris, France, 2021; <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021> [accessed July 26, 2022].
- [4] V.S. Sikarwar, M. Zhao, P.S. Fennell, N. Shah, E.J. Anthony. Progress in biofuel production from gasification, *Prog. Energy Combust. Sci.* 61 (2017) 189–248. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2017.04.001>.
- [5] E. García-Díez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, Autothermal chemical looping reforming process of different fossil liquid fuels, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 13633–13640, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.109>.
- [6] U. Mohamed, Y. Zhao, Q. Yi, L. Shi, G. Wei, W. Nimmo, Evaluation of life cycle energy, economy and CO₂ emissions for biomass chemical looping gasification to power generation, *Renewable Energy* 176 (2021) 366–387, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.067>.
- [7] J. Adánez, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, L.F. de Diego, Progress in chemical looping combustion and reforming technologies, *Prog. Energy Combust. Sci.* 38 (2012) 215–282, <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2011.09.001>.
- [8] J. Adánez, A. Abad, T. Mendiara, P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, Chemical looping combustion of solid fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.* 65 (2018) 6–66, <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2017.07.005>.
- [9] A. Lyngfelt, A. Brink, Ø. Langørgen, T. Mattisson, M. Rydén, C. Linderholm, 11,000 h of chemical-looping combustion operation—Where are we and where do we want to go? *Int. J. Greenh. Gas Control* 88 (2019) 38–56, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.05.023>.
- [10] A. Lyngfelt, Chemical looping combustion: status and development challenges, *Energy Fuels* 34 (2020) 9077–9093, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01454>.
- [11] O. Condori, F. García-Labiano, L.F. de Diego, M.T. Izquierdo, A. Abad, J. Adánez, Biomass chemical looping gasification for syngas production using ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kWth unit, *Chem. Eng. J.* 405 (2021), 126679, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126679>.
- [12] O. Condori, L.F. de Diego, F. García-Labiano, M.T. Izquierdo, A. Abad, J. Adánez, Syngas production in a 1.5 kWth biomass chemical looping gasification unit using Fe and Mn ores as the oxygen carrier, *Energy Fuels* 35 (21) (2021) 17182–17196, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878>.
- [13] H. Ge, W. Guo, L. Shen, T. Song, J. Xiao, Biomass gasification using chemical looping in a 25 kWth reactor with natural hematite as oxygen carrier, *Chem. Eng. J.* 286 (2016) 174–183, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.092>.
- [14] A. Hedayati, A.H. Soleimanisilim, T. Mattisson, A. Lyngfelt, Thermochemical conversion of biomass volatiles via chemical looping: comparison of ilmenite and steel converter waste materials as oxygen carriers, *Fuel* 313 (2022), 122638, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122638>.
- [15] A. Hedayati, A.H. Soleimanisilim, C. Linderholm, T. Mattisson, A. Lyngfelt, Experimental evaluation of manganese ores for chemical looping conversion of synthetic biomass volatiles in a 300 W reactor system, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2) (2021), 105112, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105112>.
- [16] D. Mei, A.H. Soleimanisilim, C. Linderholm, A. Lyngfelt, T. Mattisson, Reactivity and lifetime assessment of an oxygen releasable manganese ore with biomass fuels in a 10 kWth pilot rig for chemical looping combustion, *Fuel Process. Technol.* 215 (2021), 106743, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106743>.
- [17] O. Condori, F. García-Labiano, L.F. de Diego, M.T. Izquierdo, A. Abad, J. Adánez, Biomass chemical looping gasification for syngas production using LD Slag as oxygen carrier in a 1.5 kWth unit, *Fuel Process. Technol.* 222 (2021), 106963, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106963>.
- [18] F. Hildor, H. Leion, C. Linderholm, T. Mattisson. Steel converter slag as an oxygen carrier for chemical-looping gasification, *Fuel Process. Technol.* 210 (2020) 106576, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106576>.
- [19] P. Moldenhauer, C. Linderholm, M. Rydén, A. Lyngfelt, Avoiding CO₂ capture effort and cost for negative CO₂ emissions using industrial waste in chemical-looping combustion/gasification of biomass, *Mitigat. Adapt. Strategies Global Change* 25 (2020) 1–24, <https://doi.org/10.1007/s11027-019-9843-2>.
- [20] A. Cuadrat, A. Abad, J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, Behavior of ilmenite as oxygen carrier in chemical-looping combustion, *Fuel Process. Technol.* 94 (2012) 101–112, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.10.020>.
- [21] M.A. Pans, P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, A. Abad, J. Adánez. Performance of a low-cost iron ore as an oxygen carrier for Chemical Looping Combustion of gaseous fuels, *Chem. Eng. Res. Des.* 93 (2015) 736–746, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.07.001>.
- [22] I. Gogolev, A.H. Soleimanisilim, C. Linderholm, A. Lyngfelt, Commissioning, performance benchmarking, and investigation of alkali emissions in a 10 kWth solid fuel chemical looping combustion pilot, *Fuel* 287 (2021), 119530, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119530>.
- [23] T. Mendiara, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, J. Adánez, On the use of a highly reactive iron ore in Chemical Looping Combustion of different coals, *Fuel* 126 (2014) 239–249, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.061>.
- [24] G. Wei, F. He, Z. Huang, A. Zheng, K. Zhao, H. Li, Continuous operation of a 10 kWth chemical looping integrated fluidized bed reactor for gasifying biomass using an iron-based oxygen carrier, *Energy Fuels* 29 (2015) 233–241, <https://doi.org/10.1021/ef5021457>.
- [25] B. Yan, Z. Liu, J. Wang, Y. Ge, J. Tao, Z. Cheng, G. Chen, Mn-doped Ca₂Fe₂O₅ oxygen carrier for chemical looping gasification of biogas residue: Effect of oxygen uncoupling, *Chem. Eng. J.* 446 (2022), 137086, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137086>.
- [26] J. Yan, R. Sun, L. Shen, H. Bai, S. Jiang, Y. Xiao, T. Song, Hydrogen-rich syngas production with tar elimination via biomass chemical looping gasification (BCLG) using BaFe₂O₄/Al₂O₃ as oxygen carrier, *Chem. Eng. J.* 287 (2020), 124107, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124107>.
- [27] S. Huseyin, G.-Q. Wei, H.-B. Li, F. He, Z. Huang, Chemical-looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected fluidized bed reactor using Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier, *J. Fuel Chem. Technol.* 42 (8) (2014) 922–931, [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(14\)60039-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(14)60039-6).
- [28] Q. Hu, Y. Shen, J.W. Chew, T. Ge, C.H. Wang, Chemical looping gasification of biomass with Fe₂O₃/CaO as the oxygen carrier for hydrogen-enriched syngas production, *Chem. Eng. J.* 379 (2020), 122346, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122346>.
- [29] R. Zacharias, S. Visentin, V. Bock, V. Hacker, High-pressure production with inherent sequestration of a pure carbon dioxide stream via fixed bed chemical looping, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (16) (2019) 7943–7957, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.257>.
- [30] Z. Wang, Z. Gong, Y. Turap, Y. Wang, Z. Zhang, W. Wang, Renewable hydrogen production from biogas using iron-based chemical looping technology, *Chem. Eng. J.* 429 (2022), 132192, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132192>.
- [31] I. Samprón, L.F. de Diego, F. García-Labiano, M.T. Izquierdo, Effect of the Fe content on the behavior of synthetic oxygen carriers in a 1.5 kW biomass chemical looping gasification unit, *Fuel* 309 (2022), 122193, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122193>.
- [32] A. Abad, J. Adánez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Celaya, Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 533–549, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.09.019>.
- [33] G. Wei, F. He, Z. Zhao, Z. Huang, A. Zheng, K. Zhao, H. Li, Performance of Fe–Ni bimetallic oxygen carriers for chemical looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected circulating fluidized bed reactor, *Int. J. Hydrog. Energy* 40 (2015) 16021–16032, [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(14\)60039-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(14)60039-6).
- [34] G. Tang, J. Gu, G. Wei, H. Yuan, Y. Chen, Reaction Performance and Mechanism of a NiO/Ca₂Fe₂O₅ Oxygen Carrier in Chemical Looping Gasification of Cellulose, *Chem. Eng. J.* 14 (2022), 137516, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137516>.
- [35] H. Ge, L. Shen, F. Feng, S. Jiang, Experiments on biomass gasification using chemical looping with nickel-based oxygen carrier in a 25 kWth reactor, *Appl. Thermal Eng.* 85 (2015) 52–60, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.03.082>.
- [36] L.F. de Diego, P. Gayán, F. García-Labiano, J. Celaya, A. Abad, J. Adánez, Impregnated CuO/Al₂O₃ Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion: Avoiding Fluidized Bed Agglomeration, *Energy Fuels* 19 (2005) 1850–1856.
- [37] J. Adánez, P. Gayán, J. Celaya, L.F. de Diego, F. García-Labiano, A. Abad, Chemical looping combustion in a 10 kWth prototype using a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier: effect of operating conditions on methane combustion, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 6075–6080, <https://doi.org/10.1021/ie060364l>.
- [38] L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, J. Celaya, J.M. Palacios, J. Adánez, Operation of a 10 kWth chemical-looping combustor during 200 h with a CuO–Al₂O₃ oxygen carrier, *Fuel* 86 (2007) 1036–1045, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.10.004>.
- [39] C.R. Forero, P. Gayán, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, J. Adánez, High temperature behaviour of a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion, *Int. J. Greenh. Gas Control* 5 (2011) 659–667, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.03.005>.
- [40] A. Cabello, T. Mendiara, A. Abad, M.T. Izquierdo, F. García-Labiano, Production of hydrogen by chemical looping reforming of methane and biogas using a reactive and durable Cu-based oxygen carrier, *Fuel* 322 (2022), 124250, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124250>.
- [41] A. Cabello, A. Abad, M.T. Izquierdo, P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, Qualification of operating conditions to extend oxygen carrier utilization in the scaling up of chemical looping processes, *Chem. Eng. J.* 430 (2022), 132602, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132602>.
- [42] M.T. Izquierdo, F. García-Labiano, A. Abad, A. Cabello, P. Gayán, L.F. de Diego, J. Adánez, On the optimization of physical and chemical stability of a Cu/Al₂O₃ impregnated oxygen carrier for chemical looping combustion, *Fuel Process. Technol.* 215 (2021), 106740, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106740>.
- [43] I. Samprón, L.F. de Diego, F. García-Labiano, M.T. Izquierdo, J. Adánez, Influence of an oxygen carrier on the CH₄ reforming reaction linked to the biomass chemical looping gasification process, *Energy Fuels* 36 (17) (2022) 9460–9469, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00705>.
- [44] T. Mendiara, A. Pérez-Astray, M.T. Izquierdo, A. Abad, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, J. Adánez, Chemical looping combustion of different types of biomass in a 0.5 kWth unit, *Fuel* 211 (2018) 868–875, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.113>.
- [45] P. Simell, P. Ståhlberg, E. Kurkela, J. Albrecht, S. Deutsch, K. Sjöström. Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from largescale biomass gasifiers. Version 1998. *Biomass Bioenerg* 18 (2000) 19–38. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00064-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00064-1).
- [46] I. Samprón, L.F. de Diego, F. García-Labiano, M.T. Izquierdo, A. Abad, J. Adánez, Biomass Chemical Looping Gasification of pine Wood using a synthetic Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier in a continuous unit, *Bioresour. Technol.* 316 (2020) 123908.
- [47] P. Dieringer, F. Marx, A. Falah, J. Ströhle, B. Epple. Process Control Strategies in Chemical Looping Gasification – A novel process for the production of biofuels allowing for net negative CO₂ emissions, *Appl. Sci.* 10 (2020) 4271. <https://doi.org/10.3390/app10124271>.
- [48] I. Samprón, L.F. de Diego, F. García-Labiano, M.T. Izquierdo, Optimization of synthesis gas production in the biomass chemical looping gasification process

- operating under auto-thermal conditions, *Energy* 226 (2021), 120317, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120317>.
- [49] Z. Zhou, G. Deng, L. Li, X. Liu, Z. Sun, L. Duan, Chemical looping co-conversion of CH₄ and CO₂ using Fe₂O₃/Al₂O₃ pellets as both oxygen carrier and catalyst in a fluidized bed reactor, *Chem. Eng. J.* 428 (2022), 132133, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132133>.
- [50] L. Devi, K.J. Ptasiński, F.J.J.G. Janssen, A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, *Biomass Bioenerg.* 24 (2) (2003) 125–140, [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00102-2).
- [51] M. Virginie, J. Adánez, C. Courson, L.F. de Diego, F. García-Labiano, D. Niznansky, A. Kiennemann, P. Gayán, A. Abad, Effect of Fe-olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed, *App. Catal. B-Environ.* 121–122 (2012) 214–222, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.005>.
- [52] J. Zeng, J. Hu, Y. Qiu, S. Zhang, D. Zeng, R. Xiao, Multi-function of oxygen carrier for in-situ tar removal in chemical looping gasification: Naphthalene as a model compound, *Appl. Energy* 253 (2019), 113502, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113502>.
- [53] H.J. Park, S.H. Park, J.M. Shon, J. Park, J.K. Jeon, S.S. Kim, Y.K. Park. Steam reforming of biomass gasification tar using benzene as a model compound over various Ni supported metal oxide catalysts, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) S101-S103. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.036>.
- [54] T. Mendiara, A. Abad, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, J. Adánez, Biomass combustion in a CLC system using an iron ore as an oxygen carrier, *Int. J. Greenh. Gas Control* 19 (2013) 322–330.
- [55] A. Pérez-Astray, T. Mendiara, L.F. de Diego, F. García-Labiano, M.T. Izquierdo, J. Adánez, Behavior of a manganese-iron mixed oxide doped with titanium in reducing the oxygen demand for CLC of biomass, *Fuel* 292 (2021), 120381, [10.1016/j.fuel.2021.120381](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120381).
- [56] A. Pérez-Astray, T. Mendiara, L.F. de Diego, A. Abad, F. García-Labiano, M. T. Izquierdo, J. Adánez, Improving the oxygen demand in biomass CLC using manganese ores, *Fuel* 274 (2020) 117803.
- [57] F. Liu, C. Song, D. Zhu, C. Li, L. Ai, C. Xin, X. Zeng, L. Zeng, N. Huang, L. Yang, Attrition and attrition-resistance of oxygen carrier in chemical looping process – A comprehensive review, *Fuel* 333 (2023), 126304, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126304>.
- [58] A. Cabello, C. Dueso, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, L.F. de Diego, J. Adánez, Performance of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier with CH₄ and H₂S in a 500 Wth CLC unit, *Fuel* 121 (2014) 117–125, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.027>.
- [59] A. Cabello, P. Gayán, A. Abad, L.F. de Diego, F. García-Labiano, M.T. Izquierdo, A. Scullard, G. Williams, J. Adánez, Long-lasting Cu-based oxygen carrier material for industrial scale in Chemical Looping Combustion, *Int. J. Greenh. Gas Control* 52 (2016) 120–129, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.06.023>.
- [60] A. Lambert, A. Tilland, W. Pelletant, S. Bertholin, F. Moreau, I. Clemençon, M. Yazdanpanah, Performance and degradation mechanisms of CLC particles produced by industrial methods, *Fuel* 216 (2018) 71–82, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.115>.
- [61] C.R. Forero, P. Gayán, L.F. de Diego, A. Abad, F. García-Labiano, J. Adánez, Syngas combustion in a 500 Wth Chemical-Looping Combustion system using an impregnated Cu based oxygen carrier, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 1471–1479.688 <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.07.001>.

ARTÍCULO VII



Optimization of synthesis gas production in the biomass chemical looping gasification process operating under auto-thermal conditions



Iván Samprón, Luis F. de Diego^{*}, Francisco García-Labiano, María T. Izquierdo

Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018, Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 January 2021

Received in revised form

4 March 2021

Accepted 5 March 2021

Available online 18 March 2021

Keywords:

Chemical looping gasification

Heat balance

Biomass

Oxygen carriers

Modelling

ABSTRACT

Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) is a promising route to obtain N₂ free high purity syngas. In this work, heat and mass balances were solved to determine the auto-thermal operation conditions that maximize the syngas yield in a BCLG system. A Fe-based oxygen carrier and pine wood as fuel were considered for the simulation. Two methods to control the transference of oxygen between the air reactor (AR) and fuel reactor (FR) were analysed. Syngas yield was higher controlling the oxygen fed to the AR by the air flow (OCM-1) than controlling the oxygen supplied to the FR by the oxygen carrier circulation flow (OCM-2).

The influence of different operating parameters, such as oxygen carrier transport capacity, preheating of gases fed to the system, steam/biomass ratio, fuel reactor temperature, was also analysed. It is noteworthy that working with OCM-2 it is necessary to optimize the amount of active phase in synthetic oxygen carriers or to dilute the natural oxygen carriers (ores, wastes) with an inert material to maintain realistic temperature difference values between reactors. Therefore, it is recommended to operate with the OCM-1 as it has the advantages of a more flexible operation and the possibility of obtaining pure N₂.

© 2021 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

The Paris Agreement set for the end of the century a maximum increase in global temperature of the planet of 2 °C regarding preindustrial levels, and makes efforts to limit it under 1.5 °C [1]. Carbon dioxide emissions from transport sector were responsible for nearly a quarter of total greenhouse gases emitted in 2019 in the European Union, following the power sector as the major contributor to Climate Change [2]. Greenhouse gas reduction actions in this sector focus mainly on replacing fossil fuels by low-carbon energy sources. The use of biofuels, both for terrestrial and aviation, is an interesting way to decarbonize transport sector, and it is expected to reach 30% biofuel consumption by transport by 2060 [3]. In this sense, Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) is a promising route to obtain N₂ free high purity syngas (mainly CO and H₂), which could be transformed into liquid fuels through a Fischer-Tropsch process [4].

In BCLG a solid oxygen carrier is used to transport heat and oxygen between two interconnected reactors, Fuel Reactor (FR) and

Air Reactor (AR). Biomass is gasified in the fuel reactor through endothermic reactions and the oxygen carrier is reduced by partial combustion of the syngas produced. The reduced oxygen carrier goes to the air reactor where it is regenerated by oxidizing it with air, and heat is generated due to the exothermic character of oxidation reactions. Thus, the energy needed for endothermic reactions in fuel reactor is supplied by the hot oxygen carrier coming from the air reactor, avoiding the need of an external power input. Therefore, heat balance is a key issue in the BCLG process, determining the conditions to operate without external power sources. Moreover, heat generation and syngas quality are directly related to the oxygen transferred from the air reactor to the fuel reactor. This makes necessary to solve the mass and energy balances simultaneously to establish the operating conditions that maximize the syngas production while maintaining the auto-thermal state of the BCLG system.

To control the oxygen transferred between the reactors, two strategies have been the most used in BCLG research in continuous units, referred to in this paper as Oxygen Control Method 1 (OCM-1) [5,6] and Oxygen Control Method 2 (OCM-2) [7–10].

OCM-1. The oxygen-to-biomass ratio, λ , was controlled by limiting the oxygen fed to the air reactor by the air flow ($F_{O_2,AR,in}$), i.e. controlling the global air-to-fuel ratio in the whole system (see

^{*} Corresponding author.

E-mail address: ldediego@icb.csic.es (L.F. de Diego).

Nomenclature			
C_{pi}	specific heat of component i (kJ/kmol K)	R_{OC}	oxygen transport capacity of the oxygen carrier (-)
$F_{Al_2O_3}$	molar flow of Al_2O_3 (kmol/s)	S_{AR}	air reactor section (m^2)
F_b	flow of dry biomass fed into the system (kg/s)	T	temperature ($^{\circ}C$)
$F_{Fe_2O_3}$	molar flow of Fe_2O_3 (kmol/s)	T_{FR}	fuel reactor temperature ($^{\circ}C$)
$F_{Fe_3O_4}$	molar flow of Fe_3O_4 (kmol/s)	u_{AR}	superficial gas velocity in the air reactor (m/s)
F_{FeO}	molar flow of FeO (kmol/s)	X_{AR}	oxygen carrier conversion at the outlet of the air reactor (-)
$F_{g,FR,out}$	molar flow of gas leaving the fuel reactor (kmol/s)		
$F_{O_2,AR,in}$	molar flow of O_2 fed into the air reactor (kmol/s)	$X_{Fe_2O_3}$	Fe_2O_3 content in the oxygen carrier when it is completely oxidized (kg/kg)
$F_{O_2,AR,out}$	molar flow of O_2 leaving the air reactor (kmol/s)	X_{FR}	oxygen carrier conversion at the outlet of the fuel reactor (-)
F_S	oxygen carrier circulation flow (kg/s)	X_i	fraction of component i in the biomass (kg/kg)
G_s	specific solids circulation rate (kg/m^2s)	X_s	oxygen carrier conversion (-)
h_i	enthalpy of component i (kJ/kmol)	Y	syngas yield (Nm^3/kg dry biomass)
h_{oi}	standard enthalpy of component i (kJ/kmol)	Y_{CO}	CO yield (Nm^3/kg dry biomass)
LHV _b	low heating value of the biomass (kJ/kg)	Y_{H_2}	H_2 yield (Nm^3/kg dry biomass)
LHV _g	low heating value of the produced gas (kJ/kmol)	ΔH_{AR}	variation of enthalpy in the air reactor (kJ)
$M_{Al_2O_3}$	molecular weight of Al_2O_3 (kg/kmol)	ΔH_{BCLG}	variation of enthalpy in the global system (kJ)
$M_{Fe_2O_3}$	molecular weight of Fe_2O_3 (kg/kmol)	ΔH_{FR}	variation of enthalpy in the fuel reactor (kJ)
n_i	number of moles of component i (kmol)	ΔX_S	variation of oxygen carrier conversion (-)
Q_{Air}	flow of air (Nm^3/s)	Ω_b	oxygen demand for the complete combustion of the biomass (kmol O/kg dry biomass)
Q_{CO}	flow of CO (Nm^3/s)	η_g	cold gas efficiency (%)
$Q_{g,AR}$	flow of gas in the air reactor (Nm^3/s)	λ	oxygen-to-biomass ratio (-)
Q_{H_2}	flow of H_2 (Nm^3/s)		
Q_{N_2}	flow of N_2 (Nm^3/s)		

Fig. 1a). In this case, all the oxygen fed to the air reactor is transferred to the fuel reactor as lattice oxygen in the oxygen carrier and the solids circulation flow must be high enough to maintain the

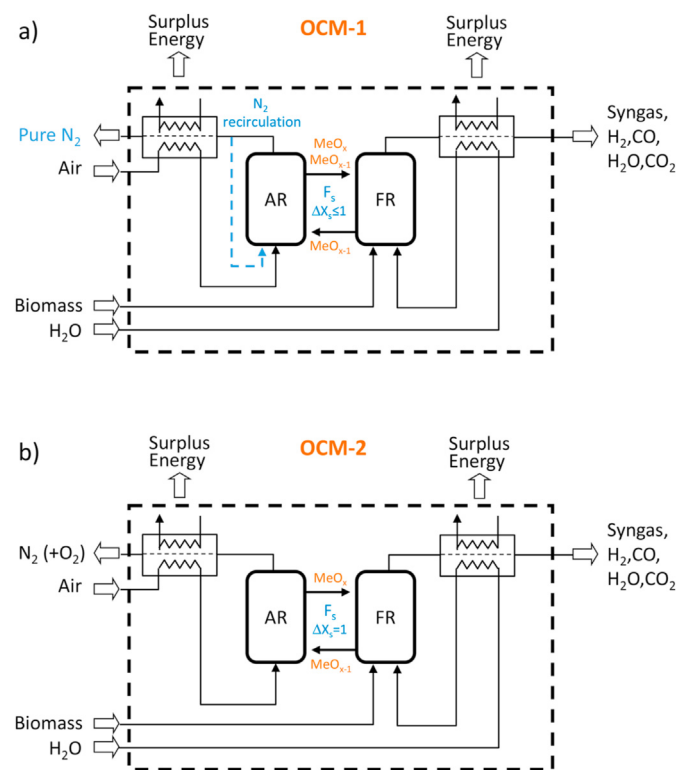


Fig. 1. Diagrams of the Biomass Chemical Looping Gasification process. a) Oxygen control by controlling the oxygen fed into the AR (OCM-1), b) Oxygen control by controlling the solid circulation flow (OCM-2).

variation of the oxygen carrier conversion lower than 1 ($\Delta X_S \leq 1$, $F_{O_2,AR,out} = 0$). The main advantages of this method are that the oxygen transferred from the air reactor to the fuel reactor does not depend on the solid circulation flow, allowing high flows of oxygen carrier circulation, and the possibility of obtaining pure nitrogen in the outlet stream of the air reactor. The main drawback is that a part of the obtained nitrogen needs to be recirculated into the air reactor to regulate and control the gas velocity in this reactor.

OCM-2. The oxygen-to-biomass ratio, λ , was controlled by limiting the oxygen supplied to the fuel reactor by the oxygen carrier circulation flow (F_S), i.e. the amount of oxygen transferred to the fuel reactor only depended on the oxygen carrier circulation flow for a given oxygen carrier. Therefore, the oxygen carrier circulation flow was fixed for a given oxygen-to-biomass ratio (see Fig. 1b). In this case, the global air-to-biomass ratio fed to the air reactor is higher than the oxygen-to-biomass ratio transferred to the fuel reactor. Therefore, excess of oxygen is found in the outlet stream of the air reactor.

The main objective of this work was to analyse the influence of the method used to control the oxygen transferred between the reactors on the heat balance of the BCLG system, to determine the auto-thermal operating conditions that maximize the synthesis gas production and, therefore, the cold gas efficiency. In addition, the influence of different parameters, such as oxygen carrier circulation flow, active phase content in the oxygen carrier, preheating of gases fed to the system, CH_4 formation, fuel reactor temperature, and steam/biomass ratio (S/B), was also analysed.

2. Theoretical calculation of the BCLG process

The main objective of the BCLG process is to maximize the syngas yield (Y), and as a result the cold gas efficiency (η_g). The syngas yield shows the amount of H_2+CO produced per unit of biomass fed into the system (Nm^3/kg), and the cold gas efficiency represents the fraction of chemical energy contained in the syngas over the total energy contained in the biomass.

$$Y = Y_{H_2} + Y_{CO} = \frac{Q_{H_2}}{F_b} + \frac{Q_{CO}}{F_b} \quad (1)$$

$$\eta_g = \frac{F_{g,FR,out} \cdot LHV_g}{F_b \cdot LHV_b} \cdot 100 \quad (2)$$

The main operating parameters affecting the BCLG process are the fuel reactor temperature, T_{FR} , the steam-to-biomass ratio, S/B, and the oxygen-to-fuel ratio, λ [5–7, 11,12]. This latter ratio is defined as the amount of oxygen reacted in the air reactor with respect to the stoichiometric oxygen required for complete combustion of biomass (equation (3)), being Ω_b the oxygen demand for the complete combustion of the biomass, which is calculated considering its elemental composition:

$$\lambda = \frac{2(F_{O_2,AR,in} - F_{O_2,AR,out})}{F_b \cdot \Omega_b} \quad (3)$$

$$\Omega_b = \left(x_C \frac{32}{12} + x_H \frac{16}{2} + x_S \frac{32}{32} - x_O \right) \frac{1000}{16} \quad (4)$$

A value of λ equal to 1 corresponds to the theoretical stoichiometric oxygen needed to obtain complete combustion of the biomass to CO_2 and H_2O . Therefore, λ values lower than 1 must be used for the BCLG process.

To determine the auto-thermal operating conditions that maximize syngas yield in the BCLG system, mass and heat balances were done. Fig. 1 shows the general schemes of the two systems considered in this work, which were mainly composed of air and fuel reactors and heat exchangers for preheating the gases fed to the process.

In OCM-1, a constant solid circulation flow between the fuel and air reactors was considered. It was assumed that the oxygen carrier was completely reduced at the exit of the fuel reactor [5,6] and part of the pure N_2 generated in the air reactor was recirculated ($\Delta X_S \leq 1$, $F_{O_2,AR,out} = 0$). In OCM-2, a variable solid circulation flow was used and excess of oxygen was obtained at the air reactor outlet stream. It was assumed that the oxygen carrier was completely oxidized at the exit of the air reactor and completely reduced at the exit of the fuel reactor ($\Delta X_S = 1$, $F_{O_2,AR,out} > 0$).

For the study, a typical biomass, pine wood, with the composition shown in Table 1, and a Fe-based oxygen carrier (Fe_2O_3/Al_2O_3) were selected because they have been the most used in BCLG tests [5–9,12–21].

With these materials, the main reactions occurring in the fuel and air reactors are shown in Table 2. It has been assumed that the reaction paths follow the $Fe_2O_3-Fe_3O_4-FeO$ scheme, with FeO being the most reducing compound that is thermodynamically possible under BCLG conditions.

Table 1
Pine wood biomass composition.

Proximate analysis (wt%, as received)	
Moisture	5.0
Ashes	0.3
Volatile matter	79.9
Fixed carbon	14.8
Ultimate analysis (wt%, dry basis)	
C	53.7
H	6.1
N	0.1
S	0.0
O (by difference)	39.8
Low Heating Value, LHV (kJ/kg dry biomass)	19,309
Ω_b (mol O/kg dry biomass)	95.3

2.1. Mass and heat balances in the BCLG system

The mass balance in the BCLG system, based on the oxygen-to-biomass ratio (λ), was calculated as

$$\frac{F_s \cdot x_{Fe_2O_3} \cdot \Delta X_S}{M_{Fe_2O_3}} = \frac{F_b \cdot \Omega_b \cdot \lambda}{2} \quad (5)$$

where the variation of the oxygen-carrier conversion between the fuel and air reactors, ΔX_S , was defined as:

$$\Delta X_S = X_{AR} - X_{FR} \quad (6)$$

being X_{AR} and X_{FR} the oxygen-carrier conversion at the outlet of the air and fuel reactors, respectively.

The molar flows of the different compounds, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and FeO , were obtained as a function of ΔX_S ($X_S = 1$, the oxygen carrier is completely oxidized as Fe_2O_3 ; $X_S = 0$, the oxygen carrier is completely reduced as FeO) by the following equations:

For $X_S \leq 2/3$

$$F_{Fe_2O_3} = 0 \quad (7)$$

$$F_{Fe_3O_4} = \frac{F_s \cdot x_{Fe_2O_3}}{M_{Fe_2O_3}} \cdot \Delta X_S \quad (8)$$

$$F_{FeO} = \frac{F_s \cdot x_{Fe_2O_3}}{M_{Fe_2O_3}} \cdot (2 - 3\Delta X_S) \quad (9)$$

For $X_S \geq 2/3$

$$F_{Fe_2O_3} = \frac{F_s \cdot x_{Fe_2O_3}}{M_{Fe_2O_3}} \cdot (3\Delta X_S - 2) \quad (10)$$

$$F_{Fe_3O_4} = \frac{2 F_s \cdot x_{Fe_2O_3}}{M_{Fe_2O_3}} \cdot (1 - \Delta X_S) \quad (11)$$

$$F_{FeO} = 0 \quad (12)$$

Furthermore, the molar flow of the inert of the oxygen carrier was calculated by the equation:

$$F_{Al_2O_3} = \frac{F_s \cdot (1 - x_{Fe_2O_3})}{M_{Al_2O_3}} \quad (13)$$

It was assumed that the molar flows of gaseous products (CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4) at the exit of the fuel reactor generated by the reactions shown in Table 2 were in thermodynamic equilibrium. This equilibrium composition was determined using the HSC Chemistry 6.1 software, which used the method of minimization of the Gibbs free energy in the system.

Table 2
Main reactions in the BCLG process for a biomass and a Fe-based oxygen carrier.

Reactions	ΔH_{298K} (kJ/mol)	
Fuel reactor		
biomass \rightarrow char (C) + tar + gases (H ₂ O, CO ₂ , H ₂ , CO, CH ₄)	>0	R1
C + H ₂ O _(v) \rightarrow CO + H ₂	131.3	R2
C + CO ₂ \rightarrow 2 CO	172.4	R3
12 Fe ₂ O ₃ + CH ₄ \rightarrow 8 Fe ₃ O ₄ + 2H ₂ O _(v) + CO ₂	141.6	R4
4 Fe ₃ O ₄ + CH ₄ \rightarrow 12 FeO + 2H ₂ O _(v) + CO ₂	406.7	R5
3 Fe ₂ O ₃ + H ₂ \rightarrow 2 Fe ₃ O ₄ + H ₂ O _(v)	-5.8	R6
Fe ₃ O ₄ + H ₂ \rightarrow 3 FeO + H ₂ O _(v)	60.4	R7
3 Fe ₂ O ₃ + CO \rightarrow 2 Fe ₃ O ₄ + CO ₂	-47.0	R8
Fe ₃ O ₄ + CO \rightarrow 3 FeO + CO ₂	19.3	R9
3 Fe ₂ O ₃ + CH ₄ \rightarrow 2 Fe ₃ O ₄ + CO + 2H ₂	200.3	R10
Fe ₃ O ₄ + CH ₄ \rightarrow 3 FeO + CO + 2H ₂	266.6	R11
CH ₄ + H ₂ O _(v) \rightarrow CO + 3H ₂	206.2	R12
CH ₄ + CO ₂ \rightarrow 2 CO + 2H ₂	247.3	R13
CO + H ₂ O _(v) \leftrightarrow CO ₂ + H ₂	-41.1	R14
Air reactor		
6 FeO + O ₂ (air) \rightarrow 2 Fe ₃ O ₄ (+N ₂)	-604.5	R15
4 Fe ₃ O ₄ + O ₂ (air) \rightarrow 6 Fe ₂ O ₃ (+N ₂)	-472.0	R16

The heat balance for the BCLG system was solved simultaneously to the mass balance to determine auto-thermal operation conditions considering the two above-mentioned methods for controlling the oxygen-to-biomass ratio, OCM-1 and OCM-2.

The following assumptions were made in both cases:

- Biomass fed to the fuel reactor equivalent to 1 MW_{th}.
- The BCLG system was at a steady state.
- The biomass was completely converted inside the fuel reactor. No char passed from the fuel reactor to the air reactor.
- Heat losses were not considered.
- The temperature in the fuel reactor was kept constant at 900 °C.
- The gases fed to the air and fuel reactors were preheated up to 450 °C. These gases were preheated with the sensible heat of the gas outlet streams of both reactors.
- The gas outlet streams of both reactors were cooled to 100 °C. Latent-heat of water condensation and sensible heat contained in gases cooled to below 100 °C were considered as non-recoverable heat.
- The fresh oxygen carrier contained 20 wt% of Fe₂O₃ supported on alumina. R_{oc} = 2.0, assuming the global Fe₂O₃/FeO redox pair.
- The inert support transfers sensible heat between reactors without participating in the reactions.

With these assumptions the heat balance over the BCLG process was solved taking into account the enthalpy associated with all gases and solids inside the system.

$$\Delta H_{BCLG} = \Delta H_{FR} + \Delta H_{AR} \quad (14)$$

ΔH_{FR} and ΔH_{AR} being the variation of enthalpy associated with the gases and solids in the fuel and air reactors, respectively, and ΔH_{BCLG} the variation of enthalpy in the global system, which were calculated as:

$$\Delta H_{FR} = \sum n_i \cdot h_i \quad (15)$$

$$\Delta H_{AR} = \sum n_i \cdot h_i \quad (16)$$

$$h_i = h_{0i} + \int_{298}^{T+273} C_{pi}(T) dT \quad (17)$$

The thermochemical data of the different compounds were adopted from Barin [22].

Depending on the operation conditions, an excess of heat could be generated in the BCLG system, here referred as "surplus energy". This heat excess cannot be directly used in the process but could be used for energy production or steam/energy demands in a side process.

3. Results and discussion

Regardless of the method used to transfer oxygen from the air reactor to the fuel reactor (OCM-1 or OCM-2), the composition of the gas product at the outlet of the fuel reactor is clearly affected by the amount of oxygen transported between reactors. As an example, Fig. 2 shows the gas product composition in the thermodynamic equilibrium at the fuel reactor outlet as a function of the oxygen-to-biomass ratio, λ , at a fuel reactor temperature of 900 °C and a S/B ratio of 0.6. It is also shown the syngas yield and cold gas efficiency corresponding to that gas composition. As can be seen, when there is no oxygen transport from air reactor to the fuel reactor ($\lambda = 0$), H₂ and CO account for approximately 50 vol% and 36 vol% of the total gas, respectively. An increase in λ promotes the oxidation of CO and H₂ to CO₂ and H₂O, achieving the highest concentrations of CO₂ and H₂O (complete combustion) for λ values ≥ 1 .

In this sense, the best performance values (gas composition, syngas yield and cold gas efficiency) would be obtained when no oxygen is introduced into the BCLG system. In this case, cold gas efficiencies higher than 100% could be obtained, but an external heat supply would be required. However, to operate under auto-thermal conditions it is necessary to generate heat in the system, which must be supplied by oxidation of a part of the syngas generated. Therefore, λ values greater than zero are necessary to make the process self-sufficient, which will reduce the syngas yield and the cold gas efficiency.

3.1. Effect of the oxygen control method

The method for controlling the oxygen used in syngas production has relevant consequences on the BCLG process. Fig. 3 shows the heat balance in the BCLG system, defined by ΔH_{BCLG} (equation (14)), as a function of λ for OCM-1 and operating with different oxygen carrier circulation flows, F_s , between 1.4 and 15 kg/s. When $\Delta H_{BCLG} > 0$, the heat generated in the air reactor is not enough to

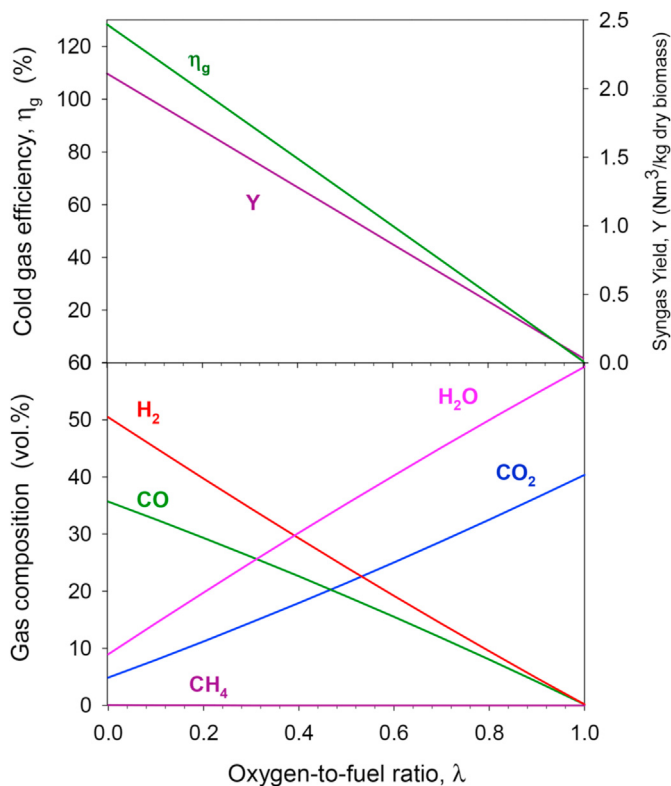


Fig. 2. Gas equilibrium composition, syngas yield and cold gas efficiency as a function of oxygen-to-fuel ratio. $T_{FR} = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $S/B = 0.6$.

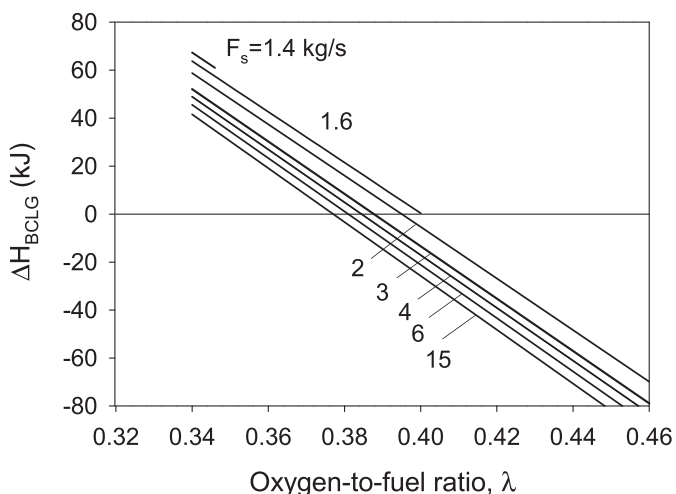


Fig. 3. Heat balance in the BCLG system as a function of λ ratio and different oxygen carrier circulation flows, F_s . OCM-1. Base: 1 MW_{th} .

fulfil the heat balance in the system and, therefore, it would be necessary an external heat supply to operate the system. When $\Delta H_{BCLG} < 0$, excess of heat is generated in the system and, therefore, it would be necessary to extract heat to keep constant the fuel reactor temperature. Finally, $\Delta H_{BCLG} = 0$ indicates that the heat generated in the air reactor is the necessary to fulfil the heat balance in the system, i.e. the system is operating under auto-thermal conditions.

As shown in the Figure, the BCLG system is always endothermic, i.e. $\Delta H_{BCLG} > 0$, for λ values lower than 0.375, within the range of F_s

values here considered. For a given solids circulation flow, the energy requirement decreases as the oxygen transferred, λ , increases until reaching auto-thermal operating conditions ($\Delta H_{BCLG} = 0$). An additional increase in λ values involves excess of energy in the BCLG system ($\Delta H_{BCLG} < 0$). It can also be seen that the λ value necessary to achieve auto-thermal operating conditions decreases with the increase in the oxygen carrier circulation flow, and the minimum F_s value needed to transfer the oxygen under the simulated conditions is 1.6 kg/s, which corresponds to the maximum variation of the oxygen carrier conversion ($\Delta X_s = 1$) and a λ value of 0.4.

Fig. 4 shows the effect of oxygen carrier circulation flow on λ value, temperature variation between air and fuel reactors (ΔT), and variation of the oxygen carrier conversion (ΔX_s) operating the system under auto-thermal conditions. When the oxygen carrier circulation flow is increased, the values of ΔX_s and ΔT decrease exponentially. Since a lower ΔT between the reactors produces a lesser heat lost in the off-gases of the air reactor the λ value needed to achieve the auto-thermal conditions decreases and as a consequence an increase in the syngas yield is obtained (see Fig. 2). Therefore, it can be concluded that the oxygen carrier circulation flow between reactors should be as large as possible to maximize the syngas yield. However, it must be taken into account that, for a given fuel reactor design, the larger solids circulation flow, the lower residence time of solids in this reactor, which could decrease the amount of the char gasified and the syngas generated. In addition, the non-gasified char would pass into the air reactor, generating CO_2 emissions to the atmosphere and reducing the CO_2 capture efficiency in the BCLG process.

Working under OCM-2, the oxygen transferred from the air reactor to the fuel reactor depends on the oxygen carrier circulation flow. The control of this solid circulation flow is performed by varying the gas fluidization velocity through the change of air inlet

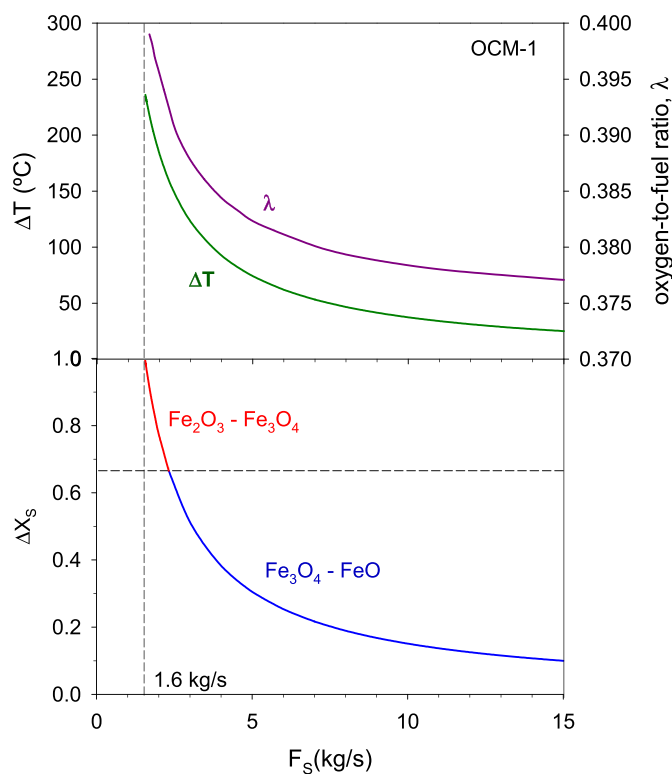


Fig. 4. Effect of oxygen carrier circulation flow on λ , temperature variation between air and fuel reactors (ΔT), and variation of the oxygen-carrier conversion (ΔX_s) operating the system under auto-thermal conditions. OCM-1.

flow in the air reactor. The higher air flow, the greater circulation of solids in the system is produced. Therefore, to increase the oxygen used for syngas production, the air inlet flow in the air reactor should be increased, leading to an excess of air/oxygen feeding in this reactor and increasing the unconverted oxygen in the exhaust gases of the air reactor. As a result of the increase of the gas flow exiting the air reactor, heat loss also increases.

Fig. 5 shows the effect of oxygen carrier circulation flow on λ and the temperature variation between air and fuel reactors (ΔT) operating the system under auto-thermal conditions with OCM-2. As it can be seen, an increase in the oxygen carrier circulation flow produces an increase in the λ value and a decrease in the ΔT between air and fuel reactors. The lowest λ value, 0.4, and consequently the highest syngas yield, is obtained for the lowest oxygen-carrier circulation flow, $F_s = 1.6$ kg/s (0% excess of oxygen). This operating condition is the same as that used working with OCM-1 and $\Delta X_s = 1$, which was the worst condition for that method.

Fig. 6 shows the difference of temperature between the air and fuel reactors as a function of λ operating at auto-thermal conditions with OCM-1 and OCM-2. For OCM-1, the temperature difference between both reactors and the λ value needed to reach auto-thermal operating conditions decrease, and as a result the syngas yield increases (see Fig. 2), when the oxygen-carrier circulation flow increases. In contrast, for OCM-2, when the oxygen carrier circulation flow increases the temperature difference between both reactors decreases and the λ value needed to reach auto-thermal operating conditions increases, decreasing syngas yield.

A comparison of both methods clearly shows that the highest syngas yield values are obtained by limiting the oxygen fed to the air reactor by the air flow, OCM-1. In addition, working with this method, the BCLG operation could be performed on a wide range of temperature differences between both reactors through small variations of λ values. In contrast, the OCM-2 requires a higher increase in oxygen-to-fuel ratio to achieve a lower temperature difference between reactors. That is to say, the operation with OCM-1 allows better adaptability of operating parameters than OCM-2, avoiding important changes in the gas composition. Therefore, it can be concluded that to maximize syngas yield is preferred to operate with OCM-1.

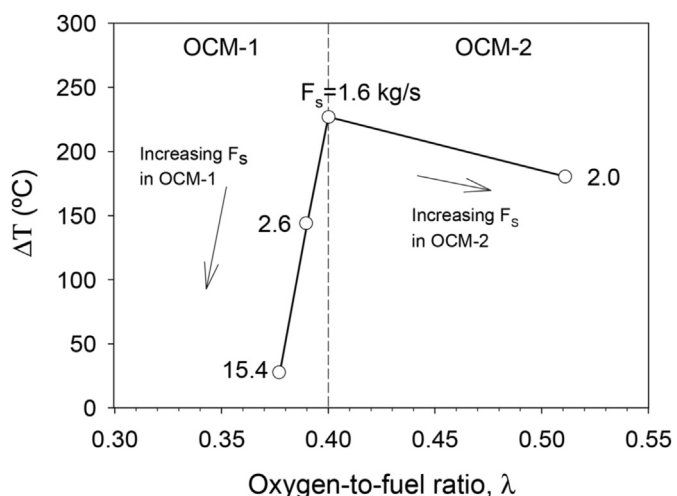


Fig. 6. Difference in temperature between the air and fuel reactors as a function of λ operating at auto-thermal conditions with OCM-1 and OCM-2.

3.2. Effect of Fe_2O_3 content in the oxygen carrier

The oxygen transport capacity of an oxygen carrier, R_{oc} , depends on the amount of active phase present in its composition; the higher active phase content, the greater oxygen transport capacity. In the simulation shown above, an oxygen carrier with 20 wt% of Fe_2O_3 as active phase has been considered.

In this section, a simulation of the BCLG process has been performed using oxygen carriers with different Fe_2O_3 contents ranging from 10 wt% to 40 wt%, which corresponds to R_{oc} values from 1.0 to 4.0. The results, considering the two methods for controlling the oxygen used in the process for syngas production, are summarized in Fig. 7.

As can be seen, with the OCM-1 it is possible to operate at auto-thermal conditions with the same λ and oxygen carrier circulation flow independently on the Fe_2O_3 content in the oxygen carrier. In this case, the increase in the Fe_2O_3 content is compensated with a

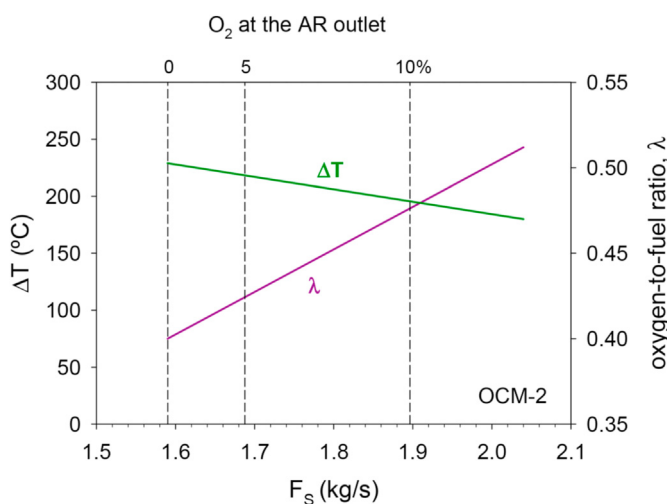


Fig. 5. Effect of oxygen carrier circulation flow on λ and temperature variation between the air and fuel reactors (ΔT) operating under auto-thermal conditions with OCM-2.

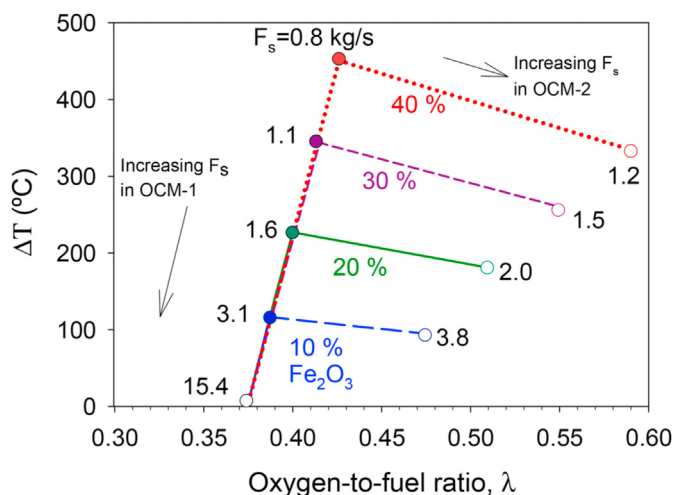


Fig. 7. Effect of the Fe_2O_3 content in the oxygen carrier on the BCLG process operating at auto-thermal conditions.

decrease in ΔX_s (see eq. (5)). The same temperature difference between the two reactors is achieved operating with an oxygen-carrier with high Fe_2O_3 content and low ΔX_s or operating with an oxygen carrier with low Fe_2O_3 content and high ΔX_s . Therefore, to reduce the production costs of the oxygen carrier, it is desirable to operate with low Fe_2O_3 content, and this content will be limited by the maximum variation of the oxygen carrier conversion, $\Delta X_s = 1$, which corresponds to the points marked in the figure with a circle.

In contrast, operating with OCM-2, if the Fe_2O_3 content increases, to keep constant the oxygen transferred from the fuel reactor to the air reactor (the same λ value), the oxygen carrier circulation flow must decrease and, as a result, the ΔT between the reactors will increase. Depending on the active phase content, this ΔT between the reactors could be too high and could cause operational problems. So, to operate under realistic ΔT values between reactors, this ΔT should be regulated by optimizing the amount of active phase when operating with synthetic oxygen carrier. However, this is not possible when using Fe-based ores or wastes and the solution is the use of materials with low R_{oc} or the dilution of the oxygen carrier with an inert material [11,12]. For example, ilmenite is one of the most used minerals in chemical looping processes and has an oxygen transport capacity of approximately 4 [23]. Its behaviour in the BCLG process would be similar to the simulated in Fig. 7 with the oxygen carrier containing 40 wt% of Fe_2O_3 . Therefore, ilmenite would have to be diluted with an inert material to operate under realistic conditions in OCM-2. In this case, to get a temperature difference of $\sim 150^\circ\text{C}$ between reactors it would be necessary to operate with an ilmenite:inert mixture of 1:2. On the contrary, this material can be used without problems operating with OCM-1 [6].

3.3. Effect of preheating temperature of gases fed to air and fuel-reactors

In the previous simulations, it was assumed that the air fed to the air reactor and the steam fed to the fuel reactor were preheated to 450°C with the sensible heat of the gas outlet streams from both reactors (see Fig. 1). However, it was observed that under auto-thermal conditions an excess of energy, denoted as surplus energy, was generated in the global system. This surplus energy could be used for the production of steam or energy, if necessary, in a secondary process or also to preheat the air and steam that are fed to the reactors to a temperature above 450°C .

Fig. 8 shows the effect of the preheating temperature of gases fed to the air and fuel reactors on the λ values needed to reach auto-thermal operating conditions, on the syngas yield and on the

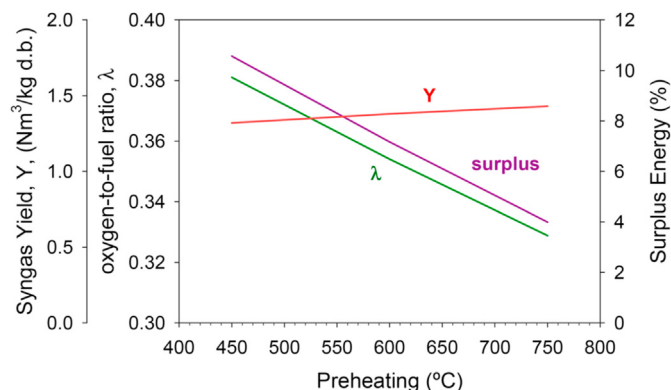


Fig. 8. Effect of the gas/steam preheating temperature on the efficiency parameters of the BCLG process working at auto-thermal operating conditions. OCM-1, $F_s = 6$ kg/s.

surplus energy, working with OCM-1. The surplus energy was defined as a percentage of the total energy introduced in the system with the biomass (1 MW_{th}). It can be observed that an increase in the preheating temperatures from 450°C to 750°C produced a decrease in the λ values, from 0.38 to 0.33, and in the surplus energy, from 10.6% to 4.0%, and an increase in the syngas yield and cold gas efficiency, from 1.32 to $1.43 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ dry biomass and from 79.6% to 86.3%, respectively.

3.4. Influence of the presence of CH_4 in the gases of the fuel reactor

Up to now, it has been assumed that the gaseous products at the exit of the fuel reactor were in thermodynamic equilibrium. Under these conditions, the CH_4 concentration in the gaseous product was close to zero. However, experimental BCLG studies carried out in continuous prototypes have shown the presence of significant amounts of CH_4 , up to 10 vol%, in the gas outlet stream of the fuel reactor, mainly coming from biomass devolatilization [5–8,12]. Therefore, an additional simulation was performed to determine the effect of incomplete conversion of hydrocarbons to syngas on heat balance, assuming different CH_4 concentrations (0, 5, 7.5 and 10 vol%) at the outlet stream of the fuel reactor and being the rest of the gases in thermodynamic equilibrium.

Fig. 9 shows the operation conditions needed (F_s , λ and ΔT) to achieve the auto-thermal state assuming different CH_4 concentrations in the syngas, and considering the two methods for controlling the oxygen.

As shown in the Figure, lower λ values are needed to achieve the auto-thermal state when unconverted CH_4 appears at the fuel reactor outlet. Thus, for OCM-1, λ values range from 0.27 to 0.287 when 10 vol% of CH_4 is present in the fuel reactor gas outlet stream, and from 0.375 to 0.4 when CH_4 concentration is ~ 0 vol%. A similar tendency in λ values is observed for OCM-2 when the concentration of CH_4 increases. However, the amount of CH_4 assumed in the heat balance hardly affects the temperature difference between the reactors in both methods, OCM-1 and OCM-2.

The influence of the presence of CH_4 in the fuel reactor gas outlet stream on the thermal balance and, therefore, on the λ values is explained by the steam methane reforming (SMR) reaction, R12. This reaction is endothermic and consumes energy, 206.2 kJ/mol CH_4 . Thus, when this reaction occurs more energy is consumed in the system and more energy has to be generated with exothermic reactions, R15–R16, and, as a result, higher λ values are needed.

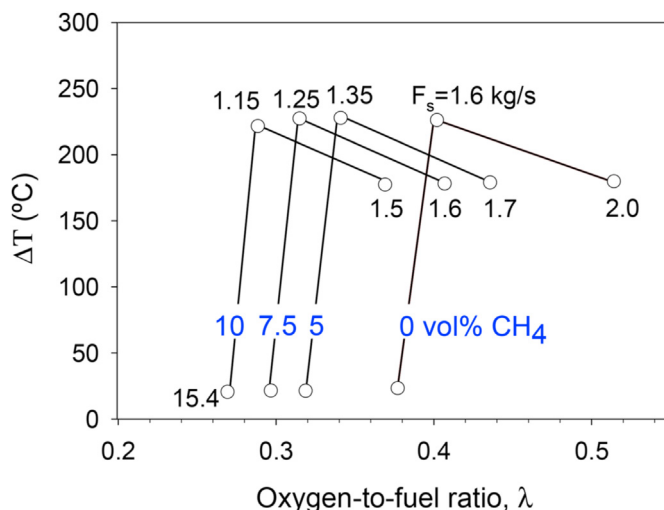


Fig. 9. Effect of the CH_4 content in the syngas on the auto-thermal BCLG process.

However, note that the conversion of CH₄ through the SMR reaction, R12, increases the syngas yield that is the target of the BCLG process, so the concentration of CH₄ at the outlet of the fuel reactor should be minimized.

3.5. Effect of fuel reactor temperature and steam-to-biomass ratio

Besides the oxygen-to-fuel ratio, the other operating parameters affecting the BCLG process are the temperature of the fuel reactor and the steam-to-biomass ratio, S/B. An increase in the fuel reactor temperature and/or in the steam-to-biomass ratio generally increases the gasification reaction rate, producing an increase in biomass conversion and, therefore, in the syngas yield [5–7,9,12]. In this section, it has been simulated the behaviour of the BCLG process, assuming that the complete biomass conversion is achieved regardless of fuel reactor temperature and steam-to-biomass ratio. The simulation has only been done with OCM-1 because it has been found that it is the best method to control the oxygen transference between reactors.

Figs. 10 and 11 show the effect of fuel reactor temperature and steam-to-biomass ratio on the λ values needed to achieve auto-thermal operation for different solids circulation flows, F_s. The surplus energy generated in the BCLG system is also included in the Figures. It is observed in Fig. 10 how an increase in the fuel reactor temperature of 100 °C, from 850 to 950 °C, implies, for any F_s, an increase in the surplus energy and in the λ value and, as a result, a decrease in the cold gas efficiency of about 4.5% points. This is because by increasing the fuel reactor temperature, the gases leaving the fuel reactor contain more sensible heat, which is extracted from the system.

Similarly, as can be seen in Fig. 11, an increase in steam to biomass ratio from 0.6 to 1.5 resulted in an increase in λ values, but in this case the surplus energy decreased because more energy was consumed to evaporate the water fed to the fuel reactor. The cold gas efficiency decreased by about 4.5% points for that range of operating conditions.

Based on these results, it can be concluded that the syngas yield could be increased by lowering the fuel reactor temperature and the steam to biomass ratio. However, the reduction in these parameters can decrease char, volatile and tar conversions. Therefore, the minimum values for these parameters will be set by the operating conditions necessary to achieve high biomass conversion.

As a summary, it can be said that for the typical operating conditions of the BCLG process (T_{FR} = 850–950 °C, S/B = 0.5–1.0,

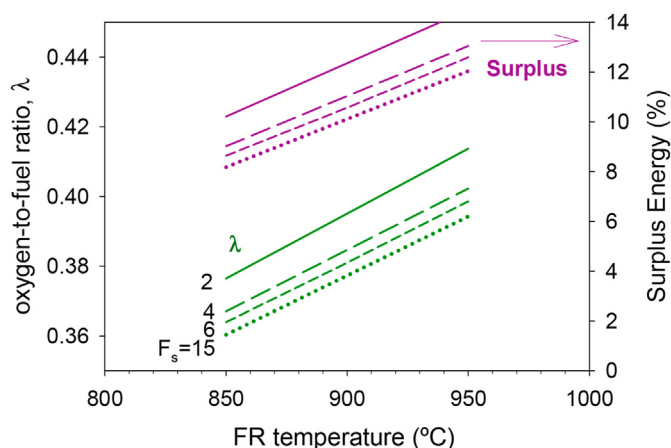


Fig. 10. Effect of the fuel reactor temperature on the λ values needed to achieve auto-thermal operation and on the surplus energy for different F_s. OCM-1.

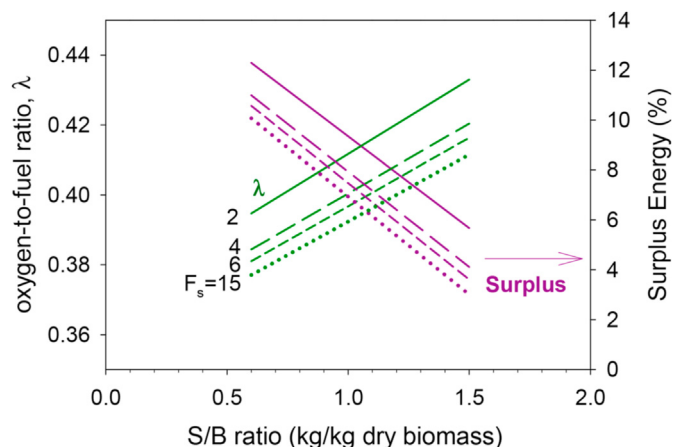


Fig. 11. Effect of the S/B ratio on the λ values needed to achieve auto-thermal operation and on the surplus energy for different F_s. OCM-1.

and preheating of gases = 450–650 °C) and assuming complete CH₄ conversion, λ values between 0.33 and 0.38 would be required, which means that cold gas efficiencies between 79.8 and 86.2 could be achieved.

3.6. Nitrogen recirculation ratio in OCM-1

It has been concluded that the syngas yield was always higher operating with OCM-1 than operating with OCM-2 and that working with OCM-1 the syngas yield increased with an increase in the oxygen carrier circulation flow between reactors. The main drawback of OCM-1 is that a part of the obtained nitrogen in the air reactor needs to be recirculated to control the gas velocity in this reactor and, therefore, the solids recirculation flow in the system.

In this section, it has been estimated the amount of nitrogen that needs to be recirculated to the air reactor as a function of the oxygen carrier circulation flow, F_s.

The air reactor section, S_{AR}, and the total gas flow fed to the air reactor, Q_{g,AR}, can be calculated by the following equations:

$$S_{AR} = F_s / G_s \quad (18)$$

$$Q_{g,AR} = S_{AR} \cdot u_{AR} \quad (19)$$

And the nitrogen recirculation ratio, R_{N2}, as:

$$R_{N2} = \frac{Q_{N2}}{Q_{g,AR}} \cdot 100 = \frac{Q_{N2}}{Q_{N2} + Q_{Air}} \cdot 100 \quad (20)$$

Assuming a superficial gas velocity, u_{AR}, of 5 m/s, Fig. 12 shows the nitrogen recirculation ratios as a function of the oxygen carrier circulation flow for several specific solids circulation rates, G_s, between 20 and 80 kg/m²s, which are typical values for circulating fluidized beds [24,25]. As can be seen, R_{N2} increases exponentially as F_s increases and this ratio is higher for lower G_s values.

Lyngfelt et al. [25] reported G_s values in the order of 50 kg/m²s for the combustion of natural gas using an iron oxide as oxygen carrier in a CLC plant under atmospheric conditions. Considering this G_s as a suitable value in a BCLG process, a range of R_{N2} between 75% and 96.6% were found for F_s values from 2 to 15 kg/s.

4. Conclusions

In this work, heat and mass balances in a BCLG system were solved to determine the auto-thermal operation conditions that

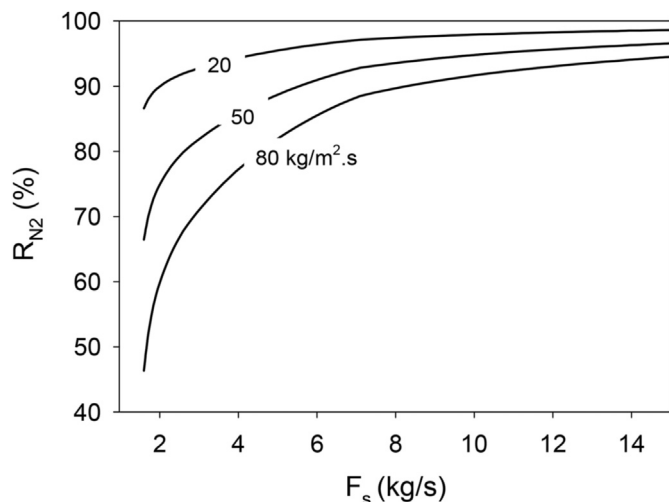


Fig. 12. Nitrogen recirculation ratio in the air reactor for different specific solids circulation rates as a function of the oxygen carrier circulation flow. OCM-1.

maximize the syngas yield, and therefore the cold gas efficiency. For the simulation, pine wood as fuel and Fe-based oxygen carrier (Fe_2O_3/Al_2O_3) were used.

Two methods for controlling the oxygen used for syngas production have been compared. It was found that the syngas yield was always higher controlling the oxygen fed to the air reactor by the air flow (OCM-1) than controlling the oxygen supplied to the fuel reactor by the oxygen carrier circulation flow (OCM-2) and this syngas yield increased with an increase in the oxygen carrier circulation flow between reactors working with OCM-1.

The Fe_2O_3 content in the oxygen carrier had little influence on the syngas yield of the BCLG process working with OCM-1, however, it had a strong influence working with OCM-2. With the latter method, it is necessary to optimize of the amount of active phase in synthetic oxygen carriers or the dilution of natural oxygen carriers (ores, wastes, etc) with an inert material to avoid a large temperature difference between the fuel and air reactors.

The presence of CH_4 in the gas outlet stream of the fuel reactor, coming mainly from biomass devolatilization, decreased the λ values needed to reach auto-thermal operation conditions because less heat is used to reform this gas. However, the conversion of CH_4 increased the syngas yield that is the target of the BCLG process.

A decrease in the temperature of the fuel reactor and in the steam-to-biomass ratio produced an increase in the syngas yield and, therefore, in the cold gas efficiency. Similarly, an increase on the preheating temperature of the inlet streams to the fuel and air reactors significantly increased the syngas yield and cold gas efficiency.

To operate under typical auto-thermal operating conditions in the BCLG process, working with a Fe-based oxygen carrier and pine wood as fuel, λ values between 0.33 and 0.38 are required and cold gas efficiencies between 79.8 and 86.2 could be achieved.

Author contribution

I. Samprón: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Visualization. L. F. de Diego: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation,

Resources, Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. F. García-Labiano: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. M.T. Izquierdo: Conceptualization, Writing – original draft, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work was supported by ENE2017-89473-R AEI/FEDER, UE. I. Samprón thanks the Spanish Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICIU) for the pre-doctoral fellowship (Ref: PRE-086217).

References

- [1] European Commission. Paris agreement. https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_en. [Accessed 21 December 2020].
- [2] European Commission. Transport emissions: a European strategy for low-emission mobility. https://ec.europa.eu/clima/policies/transport_en. [Accessed 21 December 2020].
- [3] IEA. Technology roadmap - delivering sustainable bioenergy. 2017.
- [4] Dry ME. The fischer-tropsch process: 1950–2000. *Catal Today* 2002;71: 227–41.
- [5] Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Abad A, Adánez J. Biomass Chemical Looping Gasification of pine wood using a synthetic Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier in a continuous unit. *Bioresour Technol* 2020;316: 123908.
- [6] Condoni O, García-Labiano F, de Diego LF, Izquierdo MT, Abad A, Adánez J. Biomass chemical looping gasification for syngas production using ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kWth unit. *Chem Eng J* 2021;405:126679.
- [7] Wei G, He F, Huang Z, Zhen A, Zhao K, Li H. Continuous operation of a 10 kWth chemical looping integrated fluidized bed reactor for gasifying biomass using an iron-based oxygen carrier. *Energy Fuel* 2015;29:233–41.
- [8] Wei G, He F, Zhao Z, Huang Z, Zhen A, Zhao K, Li H. Performance of Fe-Ni bimetallic oxygen carriers for chemical looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected circulating fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:16021–32.
- [9] Huseyin S, Wei G, Li H, He F, Huang Z. Chemical-looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected fluidized bed reactor using Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier. *J Fuel Chem Technol* 2014;42:922–31.
- [10] Shen T, Wu J, Shen L, Yan J, Jiang S. Chemical looping gasification of coal in a 5 kWth interconnected fluidized bed with a two-stage fuel reactor. *Energy Fuel* 2018;32:4291–9.
- [11] Ge H, Shen L, Feng F, Jiang S. Experiments on biomass gasification using chemical looping with nickel-based oxygen carrier in a 25 kWth reactor. *Appl Therm Eng* 2015;85:52–60.
- [12] Ge H, Guo W, Shen L, Song T, Xiao J. Biomass gasification using chemical looping in a 25 kWth reactor with natural hematite as oxygen carrier. *Chem Eng J* 2016;286:174–83.
- [13] Huang Z, He F, Feng Y, Zhao K, Zheng A, Chang S, Li H. Synthesis gas production through biomass direct chemical looping conversion with natural hematite as an oxygen carrier. *Bioresour Technol* 2013;140:138–45.
- [14] Huang Z, He F, Zhu H, Chen D, Zhao K, Wei G, et al. Thermodynamic analysis and thermogravimetric investigation on chemical looping gasification of biomass char under different atmospheres with Fe_2O_3 oxygen carrier. *Appl Energy* 2015;157:546–53.
- [15] Huang Z, Deng Z, Chen D, He F, Liu S, Zhao K, Wei G, Zheng A, Zhao Z, Li H. Thermodynamic analysis and kinetic investigations on biomass char chemical looping gasification using Fe-Ni bimetallic oxygen carrier. *Energy* 2017;141: 1836–44.
- [16] Zeng J, Xiao R, Yuan J. High-quality syngas production from biomass driven by chemical looping on a PY-GA coupled reactor. *Energy* 2021;214:118846.
- [17] Hu Z, Ma X, Jiang E. The effect of microwave pretreatment on chemical looping gasification of microalgae for syngas production. *Energy Convers Manag* 2017;143:513–21.

- [18] Hu J, Li C, Guo Q, Dang J, Zhang Q, Lee D-J, Yang Y. Syngas production by chemical-looping gasification of wheat straw with Fe-based oxygen carrier. *Bioresour Technol* 2018;263:273–9.
- [19] Hu J, Li C, Lee D-J, Guo Q, Zhao S, Zhang Q, Li D. Syngas production from biomass using Fe-based oxygen carrier: Optimization. *Bioresour Technol* 2019;280:183–7.
- [20] Hu J, Li C, Zhang Q, Guo Q, Zhao S, Wang W, Lee D-J, Yang Y. Using chemical looping gasification with $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier to produce syngas (H_2+CO) from rice straw. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:3382–6.
- [21] Mohamed U, Zhao Y, Huang Y, Cui Y, Shi L, Li C, et al. Sustainability evaluation of biomass direct gasification using chemical looping technology for power generation with and w/o CO_2 capture. *Energy* 2020;205:117904.
- [22] Barin I. Thermochemical data of pure substances. Weinheim: Wiley-VCH; 2004.
- [23] Adánez J, Abad A, Mendiara T, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F. Chemical looping combustion of solid fuels. *Prog Energ Combust* 2018;65: 6–66.
- [24] Smolders K, Baeyens J. Gas fluidised beds operating at high velocities: a critical review of occurring regimes. *Powder Technol* 2001;119:269–91.
- [25] Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO_2 separation. Application of chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2001;56:3101–13. 2001.