



Trabajo Fin de Grado

Título del trabajo:

Combustión de gases de pirólisis mediante *chemical looping combustion* (CLC) con óxido de cobre (II)

English title:

Chemical looping combustion (CLC) of pyrolysis gases with copper oxide (II)

Autor:

Álvaro Palencias Celma

Directores:

Javier Ábrego Garrués

César Gracia Monforte

Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza

Grado de Ingeniería de Tecnologías Industriales - Curso 2022/2023

RESUMEN

Combustión de gases de pirólisis mediante *chemical looping combustion* (CLC) con óxido de cobre (II)

En el escenario mundial actual las energías renovables están cobrando mayor importancia conforme pasan los años y se han integrado perfectamente en la sociedad, teniendo ésta una opinión favorable al respecto. Esta situación se debe, entre otras razones, a la necesidad de reducir el impacto medioambiental causado por las fuentes de combustibles fósiles.

Las fuentes renovables han sido destinadas principalmente a la producción de energía eléctrica, pero en algunas, como es el caso de la biomasa, se pueden obtener también productos de valor añadido, tales como el carbón vegetal (*char* o *biochar* si es empleado como enmienda en suelos agrícolas) o *bio-oil*. La forma de obtener esos productos de valor añadido es mediante pirólisis. En este proceso termoquímico también se produce una fracción gaseosa que es quemada para la obtención de calor, produciéndose así los consecuentes gases de efecto invernadero.

Con el fin de reducir al máximo las emisiones de carbono a la atmósfera, se han desarrollado diversas tecnologías de captura de CO₂, entre las que destaca la tecnología de *chemical looping combustion* (CLC). Este sistema es capaz de oxidar una corriente de gases mediante un óxido metálico y obtener una corriente de salida compuesta por CO₂ y vapor de agua, siendo esta última fácilmente separable. De esta forma se puede obtener una corriente pura de CO₂, lo que implica poderlo capturar y evitar su emisión a la atmósfera.

En esta memoria, en primer lugar, se va a presentar una breve introducción a los conceptos de la pirólisis de biomasa y al sistema de captura de CO₂ (*chemical looping combustion*). Después se expondrá el proceso llevado a cabo para simular las reacciones redox en el interior del reactor CLC. Dicha simulación se realiza con el software *HSC Chemistry v9.0*. Los resultados obtenidos servirán como punto de partida para los experimentos de laboratorio.

Posteriormente, se explica el sistema experimental y lo distintos análisis llevados a cabo en él durante las más de 70 horas de experimentación. Los experimentos buscaban obtener información acerca de las condiciones de operación y composición del lecho para conseguir una completa oxidación del gas de pirólisis, así como una alta pureza de CO₂ en la corriente de gases de salida.

Por último, se mostrarán los resultados obtenidos tanto en la simulación como en el laboratorio, así como una discusión de estos en relación a las hipótesis que se tenían inicialmente.

Se finalizará el trabajo con una serie de conclusiones y se propondrán una serie de propuestas para futuros trabajos.

ÍNDICE

1. Introducción. Contexto y planteamiento del Trabajo.....	1
1.1. Pirólisis	2
1.1.1. Impacto medioambiental	3
1.2 Chemical Looping Combustion (CLC)	4
1.3 Aplicación de la tecnología CLC a la combustión de gas de pirólisis.....	6
2. Procedimiento experimental.....	9
2.1. Simulación CLC	9
2.2 Experimentación en reactor de lecho fijo	11
2.2.1 Materiales	11
2.2.2 Sistema experimental.....	12
2.2.3 Experimentos realizados	13
3. Resultados y discusión	15
3.1 Resultados de la simulación	15
3.2 Resultados de la experimentación en reactor de lecho fijo.....	17
3.2.1 Experimento 1 y 2	17
3.2.2 Experimentos 3-5	20
3.2.3 Experimento 6	22
3.3.3 Experimento 7	23
3.3.4 Experimentos 8-10	24
4. Conclusiones.....	27
5. Futuros trabajos	29
Bibliografía	31
Anexos.....	33
Anexo 1. Tipos de pirólisis.....	33
Anexo 2. Procesos termoquímicos.....	34
Anexo 3. Transportadores de oxígeno	35
Anexo 4. Simulación con HSC.....	36
Anexo 5. Procedimiento experimental	38
Anexo 6. Tablas experimentación	41
Anexo 7. Análisis de los datos del cromatógrafo	44

1. Introducción. Contexto y planteamiento del Trabajo.

La crisis climática derivada de las crecientes emisiones de gases de efecto invernadero y un mal aprovechamiento de los recursos naturales acompañados de una mala gestión de los residuos, supone uno de los mayores retos a los que se enfrenta el planeta.

Se estima que las actividades humanas han causado un calentamiento global de aproximadamente 1°C respecto a los niveles preindustriales, y se espera que a este ritmo se alcancen los 1.5°C entre 2031 y 2052 [1].

Para abordar esta problemática, los gobiernos de los países firmantes del Tratado de París (2015), se comprometieron a limitar el aumento de la temperatura del planeta a 2°C, haciendo esfuerzos para que el aumento no fuera superior a 1,5°C. [2]

Para alcanzar esas metas, es ineludible un cambio en el modelo productivo; una transición hacia una economía circular. Y esto implica el fin de la dependencia de los combustibles fósiles.

Ante tal situación, el crecimiento de las energías renovables es necesario e ineludible, y el desarrollo de las mismas junto a innovadores métodos de captura de CO₂ se perfilan como opciones idóneas para reducir estos daños sobre el planeta.

Una fuente de energía renovable, que representa una excelente opción para esta transición energética es la biomasa de origen vegetal. Pellets de madera, aserrín, leña o cortezas de árboles son algunos ejemplos de ella. En este campo, son especialmente interesantes los residuos lignocelulósicos de operaciones forestales, aprovechamiento maderero o agrícola, puesto que valorizarlos es su mejor alternativa de gestión.

Dada la abundancia de estos residuos, su combustión representa una gran fuente potencial de energía. Una combustión convencional de esos residuos (tecnología enteramente desarrollada a escala industrial y comercial) comprende un sistema teóricamente neutro en emisiones de carbono; sin embargo, genera otros contaminantes atmosféricos tales como partículas, NO_x, SO₂, etc.

Como alternativa a la combustión, existen otros procesos termoquímicos que pueden resultar atractivos. Entre ellos, la pirólisis (descomposición térmica de la biomasa en ausencia de agentes oxidantes como el aire) permite obtener una serie de productos de valor añadido en diferentes estados: el biochar en fase sólida, el bio-oil en forma líquida, y una fracción gaseosa final.

Entre la multitud de procesos que se le pueden aplicar a los distintos productos de la pirólisis de biomasa, se encuentra la combustión de la fracción gaseosa generada, con el fin de aportar el calor necesario para el propio proceso de pirólisis (de carácter endotérmico), para así conseguir la autotermicidad del proceso.

Con objetivo de mejorar el balance de emisiones de CO₂ producidas al quemar ese gas de pirólisis, y evitar la emisión de otras sustancias contaminantes, lo que se propone y es objeto de estudio en este trabajo es la combustión de dichos gases mediante la denominada *chemical*

looping combustion (CLC). Con esta tecnología, consistente en utilizar un ciclo de reducción/oxidación de un óxido metálico que actúa como transportador de oxígeno, se puede obtener una corriente pura de CO₂ y vapor de agua, junto con la energía contenida en ellos. Al posibilitarse la captura de CO₂ se evita la liberación de parte del carbono de la biomasa, lo que resulta en un balance del proceso global negativo en carbono.

En los párrafos posteriores se presentan explicaciones más detalladas acerca de los dos procesos combinados en este trabajo: pirólisis y *chemical looping combustion*. La tecnología CLC ha sido aplicada con éxito a escala pre-comercial para diversos combustibles sólidos, líquidos y gaseosos [3]. Sin embargo, no consta en la bibliografía especializada ningún trabajo en la que se aplique a la combustión del gas de pirólisis. Solamente existe una mención teórica acerca de esta posibilidad en un trabajo de Schmidt y cols. [4].

1.1. Pirólisis

La pirólisis es la descomposición térmica de un material orgánico en ausencia de oxígeno o de cualquier agente oxidante a temperaturas moderadamente altas (350-700°C).

Tras la descomposición térmica del material, se pueden distinguir tres fracciones diferentes como productos finales del proceso de pirólisis. Cada una de ellas aparecerá en mayor o menor medida dependiendo de las condiciones de operación llevadas a cabo en el reactor de pirólisis (Ver Anexo 1. Tipos de pirólisis).

Los tres productos finales de un proceso de pirólisis son los siguientes:

- Una fracción sólida, también denominada biochar, cuyas principales aplicaciones son: enmienda orgánica del suelo, transformación en carbón activo y agente reductor en la industria metalúrgica.
- La fracción líquida o bio-oil, que es fundamentalmente utilizada como combustible (tras un previo procesamiento) y como fuente de otros productos químicos.
- Y, por último, la fracción gaseosa, que se utiliza normalmente como combustible para favorecer el propio proceso de pirólisis (que requiere de un aporte de energía para llevarse a cabo a las mencionadas temperaturas de 350-700 °C). La combustión de estos gases suele ser suficiente para proporcionar la energía necesaria para la pirólisis [5].

En comparación con la combustión, el aprovechamiento de los productos obtenidos en la pirólisis de biomasa no es únicamente energético, lo que la convierte en una tecnología muy versátil. Los distintos procesos termoquímicos de tratamiento de la biomasa se explican en mayor profundidad en el Anexo 2. Procesos termoquímicos

1.1.1. Impacto medioambiental

La propia generación de biomasa en la naturaleza (mediante fotosíntesis) supone una fijación del dióxido de carbono atmosférico. Según el tipo de valorización de la biomasa residual que se plantee, este CO₂ puede ser devuelto a la atmósfera (por ejemplo, tras la combustión de la misma: proceso neutral en carbono) o capturado efectivamente durante una escala de tiempo significativa, suponiendo así un proceso negativo en carbono y por tanto especialmente beneficioso desde el punto de vista de la lucha contra el cambio climático.

En el caso de la pirólisis de biomasa, el aprovechamiento de los productos obtenidos no es únicamente energético, por lo que no todo el dióxido de carbono debe ser liberado de nuevo a la atmósfera tras su valorización. A modo de ejemplo, el uso de la fracción sólida de la biomasa (biochar) como enmienda orgánica para suelos permite mejoras agronómicas, a la vez que supone la captura de carbono en dicho suelo en escalas de tiempo del orden de décadas/siglos. De esta forma, el proceso de pirólisis lograría un balance de emisiones negativo en carbono, NET (*Negative Emissions Technology*).

Con respecto al impacto medioambiental, existen otros problemas potenciales aparte de los gases de efecto invernadero. Procesos como la combustión también pueden generar otras sustancias nocivas como partículas, monóxido de carbono, compuestos de azufre y óxidos de nitrógeno, entre los más destacables [6].

En el proceso de pirólisis, quemando la fracción gaseosa producida y utilizándola como aporte energético, se siguen emitiendo gases de efecto invernadero (aunque menores que en la combustión) y otros contaminantes atmosféricos ya mencionados en el párrafo anterior.

Por este motivo, es objeto de estudio principal en este Trabajo de Fin de Grado el análisis de la combustión de los gases de pirólisis mediante CLC (*chemical looping combustion*). De esta manera, se podría conseguir la energía necesaria para el proceso sin generar emisiones directas de CO₂ durante la pirólisis, como se ha comentado anteriormente.

Además, un proceso CLC podría conseguir reducir considerablemente las emisiones de otras sustancias nocivas a la atmósfera [7].

En la Figura 1 se resumen gráficamente los distintos escenarios explicados en este apartado: combustión convencional, pirólisis y finalmente pirólisis combinada con *chemical looping combustion* de los gases generados.

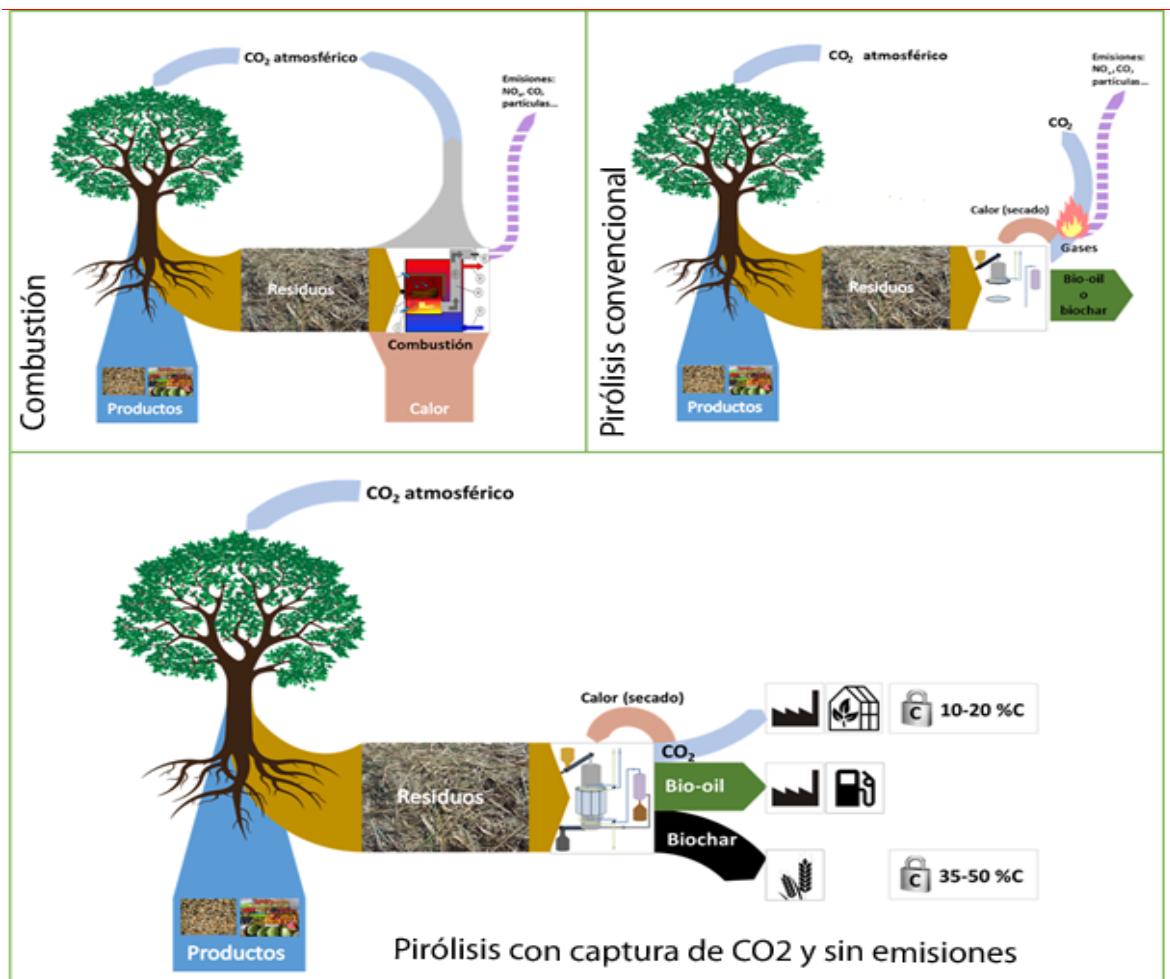


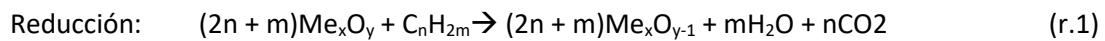
Figura 1. Diagrama de la combustión vs pirólisis convencional vs pirólisis con captura de CO₂ y sin emisiones.
Elaborado por el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT).

1.2 Chemical Looping Combustion (CLC)

El proceso *chemical looping combustion* (CLC, en español: combustión mediante transportadores de oxígeno) consiste en la combustión indirecta de un combustible (esto es, sin contacto directo entre éste y el aire) empleando para ello un sólido que actúa como transportador de oxígeno. Esto se consigue mediante dos ciclos alternos; uno de oxidación y otro de reducción. El combustible puede ser sólido, líquido o gaseoso. En la fase de reducción, el transportador de oxígeno (que es un óxido metálico) transfiere oxígeno al combustible, oxidándolo por completo y generando por tanto los correspondientes gases de combustión (CO₂ y H₂O). A su vez, el transportador de oxígeno se reduce a un óxido metálico con menor estado de oxidación, o al metal correspondiente. En la fase de oxidación, el trasportador en su estado reducido se pone en contacto con una corriente de aire, para reoxidarlo a su estado inicial. A la salida de esta fase se tiene una corriente de N₂, o una mezcla de N₂ y O₂ pobre en este último gas.

La principal ventaja del proceso frente a la combustión convencional es la captura integrada y sin penalización energética de CO₂: la obtención de una corriente pura de este gas (una vez condensada el H₂O que lo acompaña en la fase de reducción), dispuesta para su uso o captura. Otras ventajas son la menor generación de contaminantes debido a las condiciones de proceso (menos oxidantes en la fase de reducción), así como la potencial mayor eficiencia térmica teórica [8].

Considerando un combustible gaseoso tipo (C_nH_{2m}) y un óxido metálico Me_xO_y como transportador, las reacciones que se producen en la fase de reducción y oxidación, respectivamente, son:



El proceso CLC tiene lugar habitualmente en dos reactores que están conectados entre sí; el reactor de reducción y el reactor de oxidación, y que son de tipo lecho fluidizado. En otra variante, también se puede usar un solo lecho fijo de óxido metálico, en el que se alternan secuencialmente las dos fases del proceso. Ambas configuraciones se muestran en la Figura 2.

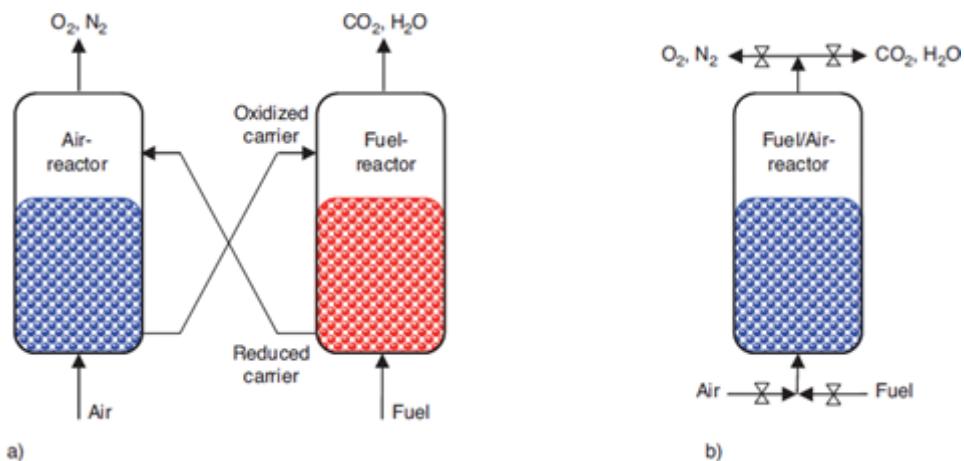


Figura 2. Tipos de reactores CLC [9].

Generalmente, el proceso CLC se enfoca hacia la obtención de energía en ciclos de potencia; para ello, las temperaturas de operación de los ciclos del CLC deben ser lo más altas posible (de forma que en la posterior turbina de gas se extraiga la mayor cantidad posible de energía térmica).

Respecto al transportador de oxígeno, las principales características requeridas son: alta reactividad para una eficiente conversión del combustible en CO₂ y H₂O, capacidad óptima de transporte de oxígeno, alta resistencia mecánica y buenas propiedades termodinámicas. Además de tener en cuenta su impacto medioambiental y el coste económico.

En Anexo 3. Transportadores de oxígeno se proporciona información más amplia sobre las características, propiedades, ventajas e inconvenientes de los diversos transportadores de oxígeno existentes, de acuerdo con la bibliografía disponible.

1.3 Aplicación de la tecnología CLC a la combustión de gas de pirólisis

La combinación de las dos tecnologías en las que se basa este Trabajo constituye el núcleo del proceso que se está desarrollando experimentalmente [10] en el GPT del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), en la Universidad de Zaragoza. Este Trabajo Fin de Grado se enmarca en esta línea de investigación, ya que, como se ha mencionado anteriormente, no existen precedentes respecto a la combinación experimental de las tecnologías de *chemical looping combustion* y pirólisis con el objetivo de llevar a cabo la combustión del gas resultante de esta última; siendo por tanto este Trabajo el primero en reportar resultados experimentales al respecto.

En el contexto de este trabajo, las condiciones experimentales que se aplican habitualmente a los procesos de *chemical looping* (por ejemplo, altas temperaturas y empleo de reactores de lecho fluidizado) no son aplicables, ya que el objetivo principal es proporcionar la energía necesaria para que se produzca pirólisis, al mismo tiempo que se produce la combustión completa del gas de ésta. Dado que la pirólisis se lleva a cabo habitualmente a unas temperaturas de en torno a 500 °C, no se requieren temperaturas excesivamente altas en el proceso de *chemical looping combustion*, ya que el objetivo en este caso es simplemente transferir calor para posibilitar la pirólisis (y no producir trabajo en una turbina).

Teniendo en cuenta la combinación de estas dos tecnologías, se debe elegir en primer lugar un óxido metálico que reúna las condiciones que garanticen un correcto funcionamiento del sistema CLC. El escogido para los análisis de experimentación de este trabajo y por ende, el elegido para su futura implantación en la planta de pirólisis del Grupo de Procesos Termoquímicos en la Universidad de Zaragoza, es el óxido de cobre (II).

Teniendo en cuenta el CuO como transportador, las reacciones en el reactor de reducción (r.3) y en el reactor de oxidación (r.4) son las siguientes:



Este óxido metálico ofrece una alta capacidad de transporte de oxígeno tal y como se puede comprobar en la Figura A3. 1.

Se plantea el sistema de pirólisis con CLC integrado como un sistema autotérmico y que opere a temperaturas cercanas a las necesarias para la pirólisis, por lo que se requiere de un transportador de oxígeno que mantenga un rango de temperaturas no muy superior a 500°C tanto en fase de oxidación como de reducción. El transportador CuO/Cu satisface estas características, tal y como se observa en la Figura 3, ya que presenta un comportamiento

exotérmico tanto en la fase de reducción como en la de oxidación (para dos de los principales gases de pirólisis: CH₄ y CO). Otros transportadores desprenden mucho más calor en la fase de oxidación, mientras tienen un comportamiento endotérmico en la fase de reducción, lo que implica que la diferencia de temperaturas entre ambas es muy acusada; esto impactaría negativamente en una transferencia de calor homogénea a la pirólisis. En el caso del óxido de cobre, éste es capaz de mantener temperaturas en un rango relativamente estrecho, al desprender calor de forma constante en ambas etapas.

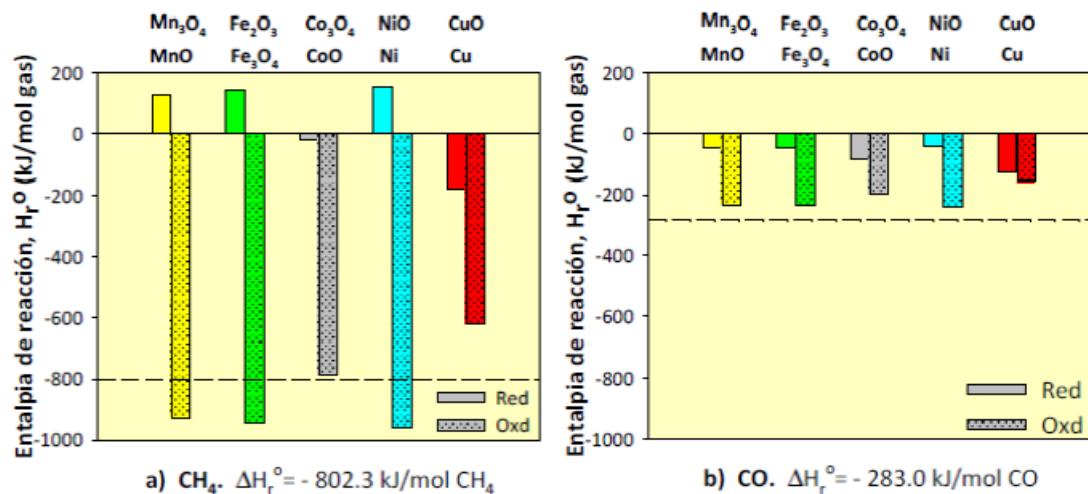


Figura 3. Entalpías de reacción de los óxidos metálicos en el CLC [11].

En el aspecto económico, los transportadores de cobre son una muy buena opción de mercado. Recogiendo los datos de “Mineral Commodity Summaries 2020” [12]; últimos disponibles anteriores al impacto de la pandemia, se observa que, en comparación con otros transportadores de buenas características reactivas como puede ser el níquel, el precio del cobre es muy asequible.

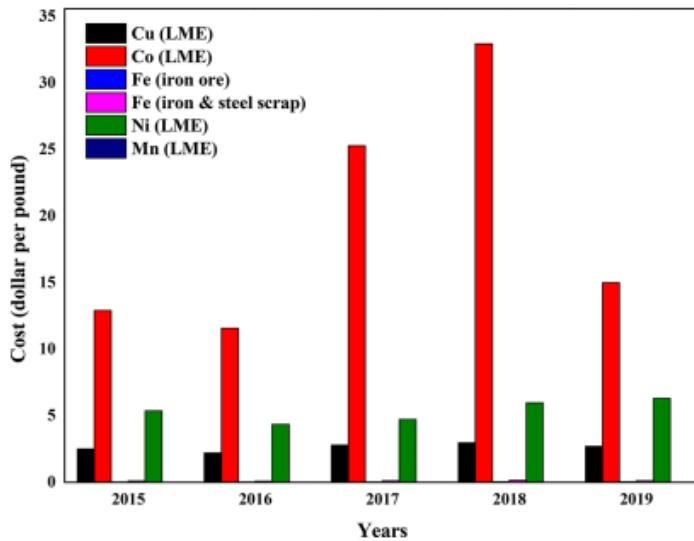


Figura 4. Evolución de los costes de los principales metales empleados en CLC [3].

A nivel medioambiental, no se ha determinado que los transportadores de cobre tengan ningún impacto negativo. En cambio, tanto el níquel como el cobalto sí que son considerados como materiales de alto riesgo tóxico [13].

Por otro lado, un problema que se podría achacar a la utilización de Cu en transportadores es la aglomeración producida durante sucesivos ciclos debido a su bajo punto de fusión (1085 °C). Y por ello, existe una preocupación por conocer la temperatura óptima para operar con estas bases en CLC. Sin embargo, se ha demostrado que estos transportadores pueden cumplir eficientemente su función en un reactor de reducción a temperaturas inferiores a 800 °C [13]. Por lo tanto, en base al contexto de investigación en el que se involucra este Trabajo de Fin de Grado, el bajo punto de fusión del CuO no supondría problemas en este estudio ya que las temperaturas de trabajo se sitúan aproximadamente entre los 600 y 700 °C.

Junto al óxido metálico CuO, se utilizarán por separado, dos soportes inertes elegidos por sus buenas propiedades caloríficas y su alta conductividad térmica: el carburo de silicio (SiC) y la alúmina (Al_2O_3). Ambos soportes, también denominados *heat carriers*, ayudan a calentar el reactor de manera homogénea y evitan la aparición de puntos calientes (*hot spots*), mejorando así las propiedades termodinámicas del lecho y mejorando su reactividad.

Investigaciones anteriores demuestran que la alúmina funciona de manera eficiente como diluyente térmico en procesos de *chemical looping combustion*. El carburo de silicio, por su parte, es un compuesto que, *a priori*, presenta mejores características que la alúmina en cuanto a capacidad calorífica y conductividad térmica, por lo que debería manifestar unos buenos resultados, sin embargo, no hay investigaciones previas que refuerzen esta hipótesis.

2. Procedimiento experimental

El procedimiento llevado a cabo en este Trabajo de fin de Grado se divide en una primera parte de simulación y en una segunda parte experimental. La simulación sentará un caso base y determinará unas condiciones ideales que sirvan de punto de partida en la experimentación.

2.1. Simulación CLC

Para realizar la simulación se ha empleado del software *HSC Chemistry v9.0*, el cual permite calcular equilibrios químicos minimizando la energía libre de Gibbs. De esta forma se simulan las reacciones que tienen lugar dentro del reactor CLC.

Un primer objetivo será determinar la cantidad de CuO y oxígeno estequiométrico necesario para que el sistema CLC sea óptimo. En segundo lugar, se estudiará la evolución temporal del lecho partiendo de los valores anteriormente calculados. De esta forma se obtendrán valores más representativos relacionados con los tiempos de duración de los ciclos o las especies menos reactivas del proceso. Todos los cálculos relacionados con estos dos análisis se describen de forma detallada en el Anexo 4. Simulación con HSC.

Para llevar a cabo esta simulación, en primer lugar, hay que establecer la composición del gas a simular, que debe coincidir con el gas de pirólisis que se utilizará en el laboratorio (ver Tabla 1).

Tabla 1. Composición Gas Patrón.

Especie	Porcentaje volumétrico [%]
C ₂ H ₂	0,734
C ₂ H ₄	0,697
C ₂ H ₆	0,6985
CH ₄	1,00
CO	5,00
CO ₂	20,00
H ₂	30,00
N ₂	41,8705

Es necesario comentar que el nitrógeno presente en el gas de pirólisis va a ser un inerte, por lo que no se considera ninguna reacción asociada. Esto es debido a que no se van a alcanzar temperaturas suficientemente elevadas para que se formen NOx de carácter térmico (temperaturas superiores a los 1200 °C). Por otro lado, tampoco se generará NOx generado a partir de nitrógeno contenido en el combustible, puesto que ninguno de los gases de pirólisis estudiados contiene este elemento.

Por tanto, a la hora de presentar resultados en la corriente de salida de los gases (una vez oxidados éstos por el CuO en su fase de reducción), se proporcionarán valores en base libre de nitrógeno. Asimismo, se considera que el agua producto de esta oxidación es condensada (como de hecho ocurre en el sistema experimental), por lo que, de esta forma, el 100 % de pureza de CO₂ significa que hay una conversión completa de los gases de pirólisis. Se considerará una pureza de CO₂ adecuada en la corriente de salida cuando este valor alcance 99,5 %.

Para llevar a cabo la simulación, se calculan los moles y gramos de entrada que se dispondría en un volumen de 1000 L de dicho gas en condiciones normales (ver Tabla 2). Se toma un volumen de 1000 L como caso base, para facilitar los cálculos en el software. Los resultados obtenidos para el volumen de 1000 L serán extrapolados a los órdenes de magnitud empleadas en el laboratorio. Esto se desarrolla con mayor detalle en el Apartado 2.2 Experimentación en reactor de lecho fijo.

Tabla 2. Masa molar y másica de cada especie del gas tipo de pirólisis para un volumen de 1000 L.

INPUT	[mol]	[g]
C ₂ H ₂	0,30	7,72
C ₂ H ₄	0,28	7,89
C ₂ H ₆	0,28	8,48
CH ₄	0,40	6,48
CO	2,02	56,50
CO ₂	8,07	355
H ₂	12,10	24,40
N ₂	16,90	474
H ₂ O	0	0

Finalmente, y paso previo a ejecutar la simulación, es necesario definir los parámetros de entrada (ver Tabla 3). Estos parámetros son la temperatura de entrada del gas y del aire, temperatura de trabajo en el reactor, la presión y relación másica entre el transportador de oxígeno (CuO) y el *heat carrier* escogido. La cantidad de CuO y aire estequiométrico será lo que haya que determinar.

Tabla 3. Ejemplo de parámetros de entrada en simulación.

Parámetros de entrada		
Cantidad de CuO	1500	[g]
Cantidad de aire	10	[moles]
HC	SiC/Al ₂ O ₃	
Ratio HC/CuO	6	
T° Gases IN	25	[°C]
T° CLC RED	600	[°C]
P CLC RED	1,013	[bar]
T° Aire IN	25	[°C]
T° CLC OXI	600	[°C]
P CLC OXI	1,013	[bar]

Se ha simulado el comportamiento del lecho reaccionante usando dos materiales diferentes como *heat carriers*: carburo de silicio (SiC) y alúmina (Al₂O₃), puesto que ambos son los materiales con los que se llevará a cabo la fase de experimentación en el laboratorio. Como punto de partida, se escoge una relación básica del *heat carrier* respecto al CuO de 1:6, de acuerdo con investigaciones anteriores llevadas a cabo en el GPT (Grupo de Procesos Termoquímicos) de la Universidad de Zaragoza [11].

El gas patrón simula un gas de pirolisis tipo, y debido a que la pirólisis se realiza a presión atmosférica, la presión de trabajo será P = 1,013 bares. La temperatura a la entrada y a la salida del reactor será la temperatura ambiente, T = 25 °C. La temperatura del reactor CLC tanto en etapa de oxidación como de reducción es Tr = 600 °C; temperatura no muy elevada, pero, como se ha comentado, adecuada para proporcionar el calor necesario para la pirólisis.

2.2 Experimentación en reactor de lecho fijo

2.2.1 Materiales

Para la experimentación que se describirá a continuación, se ha empleado una mezcla de gases de pirólisis (suministrada por Nippon Gas, botella de 50 L) con la composición ya especificada anteriormente en la Tabla 1.

Para las fases de oxidación del CuO se ha empleado aire sintético (21 % O₂, 79 % N₂), en botella de 50 L suministrada por Air Liquide, pureza 99,995 %.

Respecto a los óxidos de cobre y *heat carriers* empleados, se han realizado dos tipos de experimentos. El primer bloque se hizo utilizando pellets de CuO puro (Sigma-Aldrich), mezclados físicamente (en diversas proporciones de mezcla) con carburo de Silicio (Cerablaster GmbH & Co.KG). El segundo se realizó con óxido de cobre (13 %) soportado sobre esferas de Al₂O₃ (Sigma-Aldrich Reagents).

2.2.2 Sistema experimental

En la Figura 4 se muestra un esquema del sistema experimental empleado en el laboratorio.

Como se puede apreciar, se tienen tres corrientes gaseosas diferentes de entrada. Las corrientes de N₂ y aire sintético provienen de botellas de gas comerciales de ambos componentes, y el gas patrón se obtiene de una botella que simula la composición de un gas de pirólisis. Cada una de ellas es regulada por un controlador de flujo másico. A través de este equipo, y un calibrado previo, se podrá determinar con exactitud el flujo de entrada de cada corriente.

Los gases entran por la parte superior del reactor, que es un cilindro metálico de R_i = 6,4 mm y altura h=48 cm, en cuyo interior tiene lugar el CLC. Este alberga una placa soporte sobre la que se deposita el lecho de óxido de cobre y *heat carrier*, que se habrá preparado previamente. Además, se dispone de un termopar en el interior del reactor con el que se controla la temperatura de trabajo de este, regulando el calentamiento del horno eléctrico mediante un controlador de temperatura.

A la salida del reactor, los gases pasan por un filtro de algodón y un borboteador, que permiten condensar y retener el agua generada en el reactor (r.3), y también observar el correcto flujo de gases a través del sistema.

Finalmente, los gases pasan por el cromatógrafo (Agilent MicroGC 3000A), equipo en el cual se analizan los gases de salida del experimento para determinar su composición.

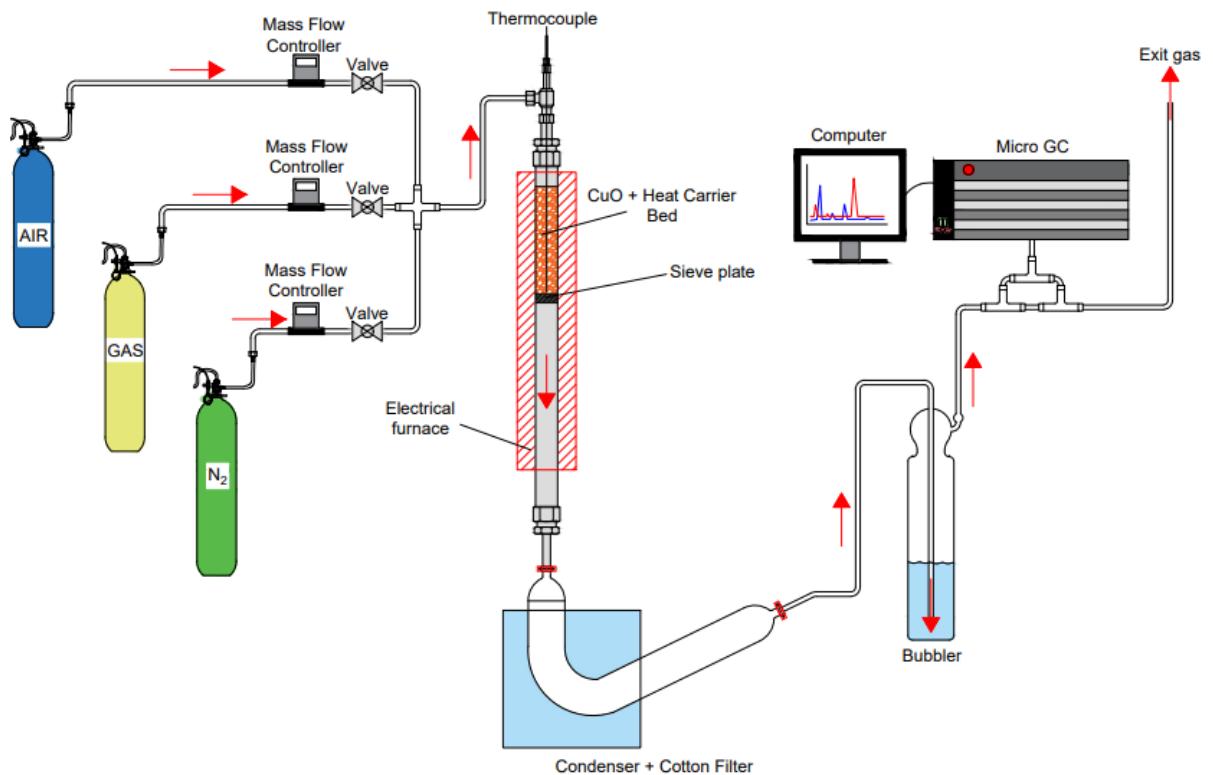


Figura 4. Esquema del sistema experimental de la planta del laboratorio.

En el Anexo 5. Procedimiento experimental, se explica con mayor grado de detalle el procedimiento experimental, detallando las labores realizadas, previamente, durante y después del experimento.

2.2.3 Experimentos realizados

Se han realizado 10 experimentos concluyentes bajo ciertas condiciones de operación que han ido variando de manera secuencial, en función de los resultados obtenidos. Los parámetros variados en los experimentos han sido la relación entre el óxido de cobre y el gas de pirólisis, la temperatura y el flujo de gas de entrada. El volumen total de sólido en el lecho se ha mantenido constante, de forma que se ocupasen un total de 12,87 mL; por tanto, una vez fijada la cantidad de CuO requerido para cada experimento, el resto del lecho se rellena con el *heat carrier* elegido en cada caso. En total se han desarrollado más de 90 horas de experimentación. Las características de cada experimento se pueden observar en la Tabla 4.

En el Anexo 6. Tablas experimentación se puede ver de manera más detallada el proceso de todos ellos.

Tabla 4. Datos experimentos realizados.

Experimento	Heatcarrier	Relación	Masa CuO (gr)	Masa total (gr)	Tr(°C)	Flujo gas (mL/min)	Ciclos redox	Duración ciclos
1	SiC	1/6	3,14	21,98	600	100/50	2	4h 17min
2	SiC	1	12,93	25,86	600	100/50	2	5h 55min
3	SiC	1	12,93	25,86	700	50	1	5h 41min
4	SiC	1	12,93	25,86	700	50	1	2h 1min
5	SiC	6	24,63	28,73	600	100	1	2h 11min
6	SiC	-	-	20,1	600	-	-	30 min
7	Al2O3	*13 %CuO	1,31	10,11	600	100/30	1	1h 33min
8	Al2O3	13 %CuO	1,31	10,11	600	100/50	2	4h 17min
9	Al2O3	13 %CuO	1,31	10,11	600	100/50	2	5h 55min
10	Al2O3	13 %CuO	1,31	10,11	700	50	2	2h 31min

*El lecho de CuO/Al₂O₃utilizado en planta guarda una relación mísica determinada por el fabricante (la alúmina está dopada con un 13 %wt. de CuO).

3. Resultados y discusión

3.1 Resultados de la simulación

En primer lugar, se han realizado simulaciones de equilibrio en el software *HSC Chemistry v9.0* para determinar la cantidad de CuO necesaria para la completa oxidación del gas de pirólisis (para un caso base de V=1000L, T=600 °C). Como puede observarse en la Tabla 5, un aumento de la cantidad relativa de CuO en el entorno de 1.65-1.70 g CuO/L gas produce apreciables aumentos de la conversión de gas de pirólisis (y por tanto posibilita la obtención de una corriente prácticamente pura de CO₂). Estos datos suponen un buen punto de partida para la experimentación real, si bien los resultados pueden alejarse considerablemente de lo supuesto en la simulación (debido a limitaciones cinéticas o de transferencia de masa en el interior del reactor, así como de alejamientos de la situación de equilibrio químico).

Tabla 5. Pureza del CO₂ según la masa de CuO empleada.

mCuO (g)	1650	1660	1670	1680	1690
%pureza CO ₂	98,514	99,435	99,985	99,996	99,998

En base a estos resultados, se ha elegido, para posteriores cálculos de simulación, la cantidad de CuO que garantiza una pureza de salida del 99,5 % de CO₂; esto es, 1,67 g CuO/L gas. Fijada esta cantidad, se ha optado por establecer un flujo constante de gas de pirólisis a la entrada (100 L/min), de forma que pueda estudiarse la evolución temporal del proceso de reducción.

En estas condiciones, se ha estudiado la evolución de la composición del gas de salida del proceso de reducción (especialmente de la concentración de CO₂), y la evolución de la conversión del óxido de cobre. Los resultados se muestran en la Figura 5. Puede observarse cómo la pureza de CO₂ a la salida empieza a disminuir ligeramente tras 9 minutos, lo que corresponde a un porcentaje de reducción del CuO mayor al 95 %. También se puede apreciar la conversión incompleta de los gases de pirólisis tras este punto y que H₂ y CO son los primeros gases que dejan de oxidarse en estas condiciones.

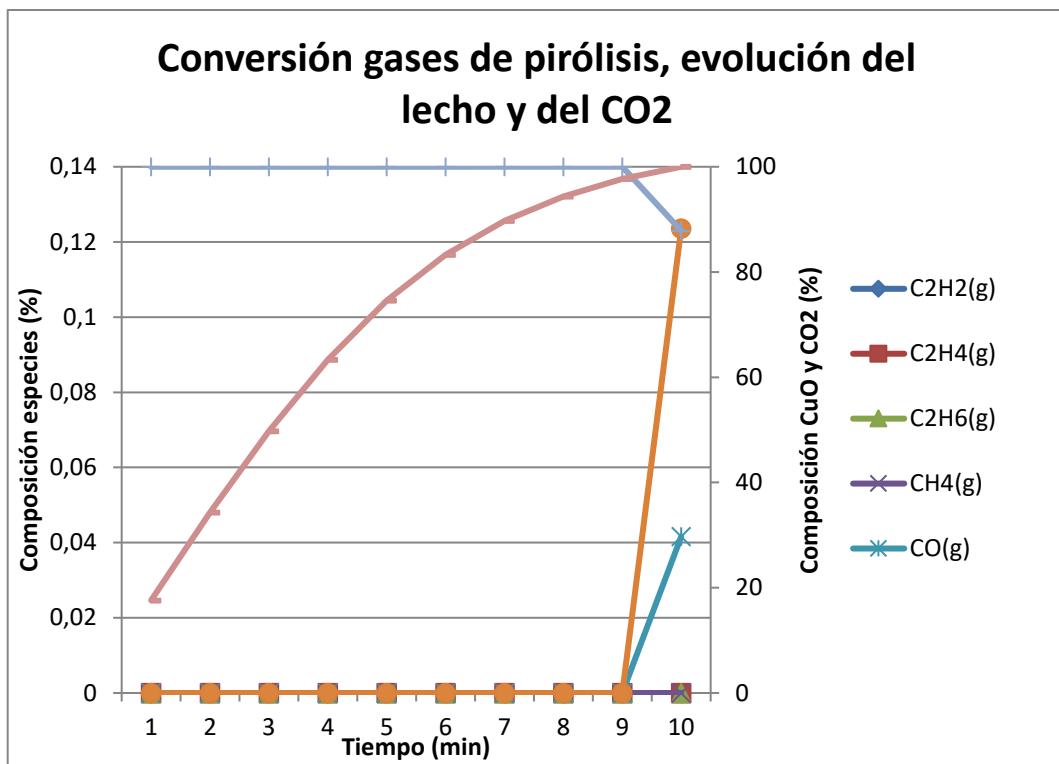


Figura 5. Conversión gases de pirólisis, evolución del lecho y del CO₂.

En la Figura 6 puede observarse la evolución del lecho en la fase de oxidación, que se ha simulado con el fin de estimar una cantidad de aire capaz de oxidar el lecho en un tiempo razonable. No es necesario tener un control exhaustivo sobre la cantidad de aire necesaria para reoxidar el lecho, ya que se tiene capacidad para variar los flujos de aire en márgenes amplios. En el caso base comentado de 1,67 gCuO/L gas, una entrada de 10,5 moles de aire sería suficiente para volver a oxidar el Cu, tal y como se observa a continuación.

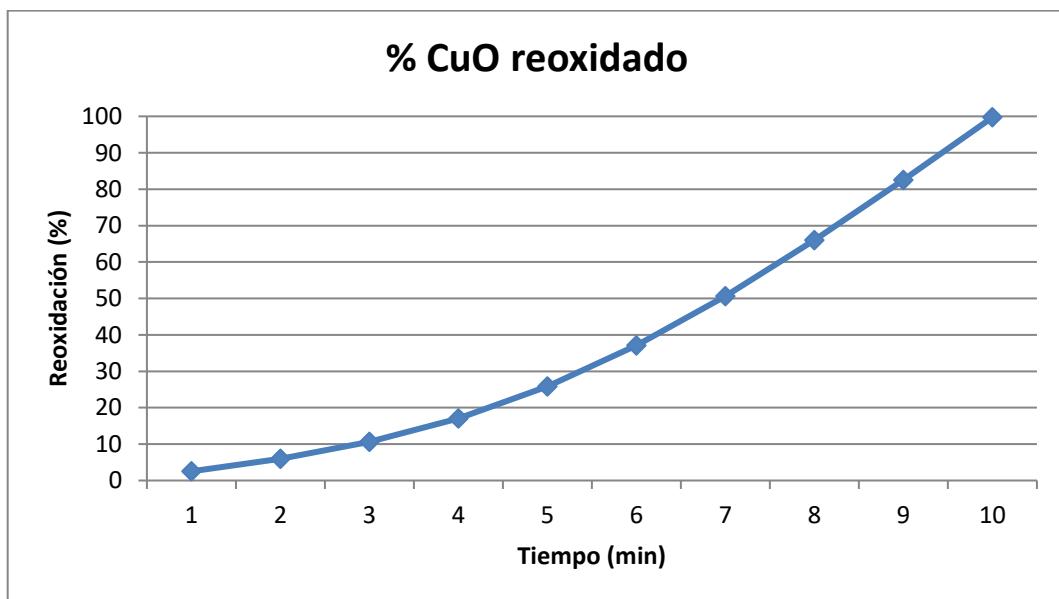


Figura 6. Evolución del %CuO reoxidado.

Finalmente, hay que comentar que no se han realizado cálculos de simulación referentes al comportamiento térmico del lecho; es decir, a las posibles variaciones de temperatura que se producirían como resultado de las reacciones que se llevan a cabo en las fases de reducción y oxidación del CuO. Se ha supuesto simplemente que ambas se producen de forma isoterma, y que el calor generado se utilizaría para proporcionar la energía necesaria para llevar a cabo la pirólisis. Sin embargo, sería de esperar que se observasen variaciones de temperatura en el reactor de lecho fijo, durante la fase de experimentación.

3.2 Resultados de la experimentación en reactor de lecho fijo

A continuación, se presentan los resultados de la experimentación en el reactor de lecho fijo, agrupados en función de las condiciones experimentales aplicadas, y en especial del *heat carrier* empleado en cada caso.

Hay que señalar que, para todos los experimentos, no se han observado variaciones significativas de temperatura en el lecho del reactor en ningún momento. Sería esperable haber detectado alguna variación, puesto que tanto la fase de reducción como la de oxidación son exotérmicas. Esto puede deberse a haber introducido los gases de pirólisis (y el aire en la fase de oxidación) a temperatura ambiente en el reactor, lo que ejerce un efecto de enfriamiento del lecho. Así mismo, puede haber pérdidas de calor en el sistema, y el flujo de N₂ inerte puede ser elevado y evitar igualmente una subida de temperatura debido a los calores de reacción de cada fase.

3.2.1 Experimento 1 y 2

En este primer experimento, la temperatura fue de 600 °C (al igual que en la simulación), y la relación g CuO/L gas se estableció en un valor de 1,67, basándose en el resultado teórico de la simulación y multiplicando dicho valor por un coeficiente de seguridad de 2 en previsión de desviaciones significativas del comportamiento ideal. Bajo este supuesto, se emplearon 3.14 g de CuO en el lecho (resto: SiC), para un caudal de gas de pirólisis de 100 mL/min.

En estas condiciones, se observó rápidamente una baja conversión (oxidación) de los gases de pirólisis (Figura 7). La pureza de CO₂ a la salida era relativamente baja (93 %); esto sugiere que, en estas condiciones experimentales, la desviación respecto a lo previsto en la simulación es muy considerable y es necesaria una mayor cantidad relativa de CuO.

Por tanto, durante el experimento 1, se optó por disminuir el caudal de gas a la mitad (50 mL/min) para verificar si este cambio de condiciones producía conversiones de gas más elevadas. Los resultados se muestran en la Figura 8. Se observa cómo durante la fase de reducción, se sigue obteniendo una corriente gaseosa con porcentajes significativos de casi todos los gases de pirólisis desde el principio del proceso, lo que indica una oxidación

incompleta de los mismos. La pureza en CO₂ de la corriente resultante no supera el 95 %, por lo que la mejora producida se considera insuficiente.

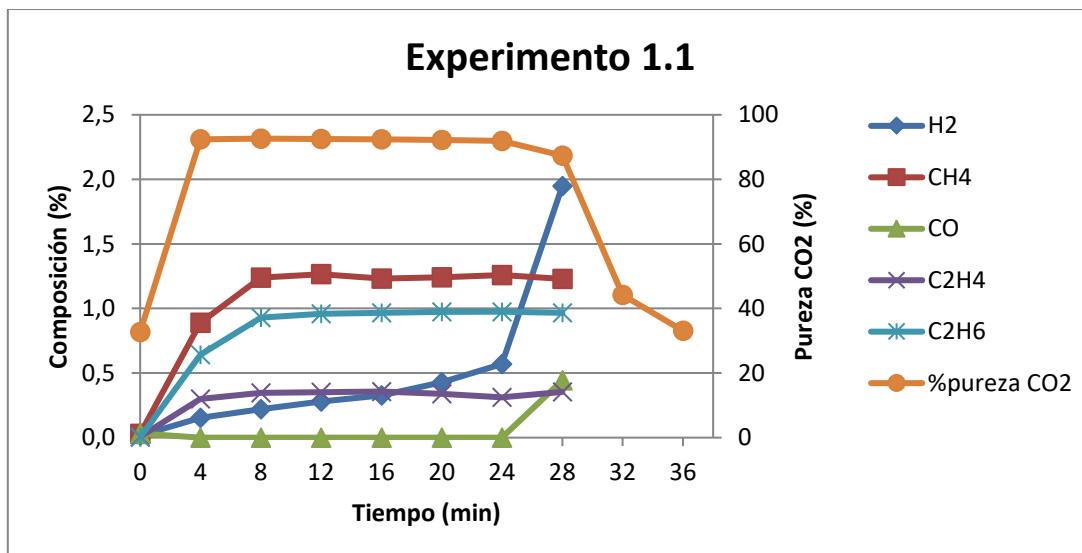


Figura 7. Resultados de la primera reducción del experimento 1.

La obtención de los datos representados en las gráficas viene detallada en mayor profundidad en el Anexo 7. Análisis de los datos del cromatógrafo.

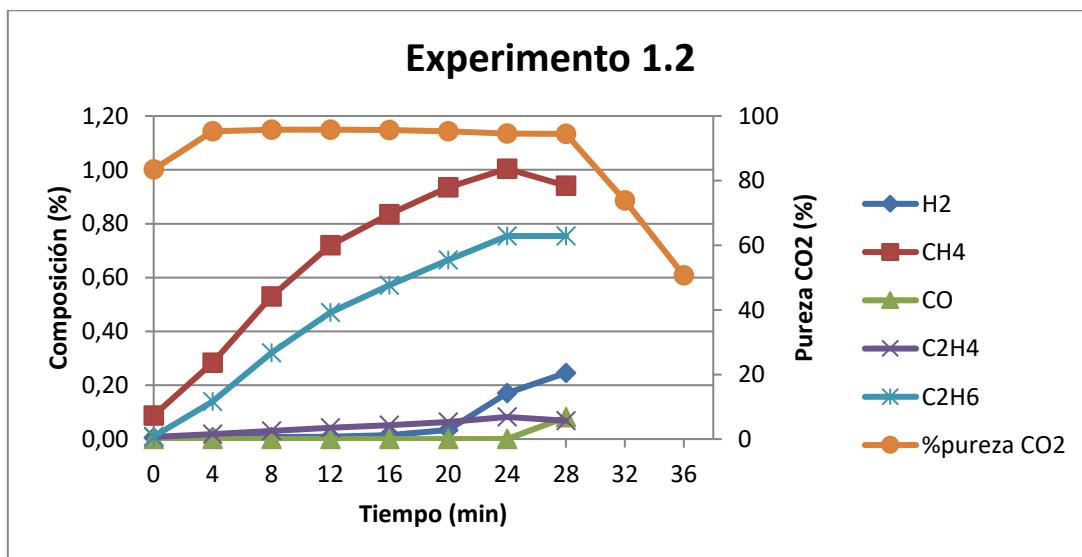


Figura 8. Resultados de la segunda reducción del experimento 1.

El siguiente paso fue, por tanto, tratar de conseguir una fase de reducción más efectiva, que permitiese oxidar todos los gases de pirólisis. Se modificaron de nuevo las condiciones de operación, aumentando considerablemente la masa relativa de CuO (en un factor de 4, disminuyendo por tanto la cantidad de SiC en el lecho), y manteniendo los mismos flujos de gas de pirólisis de 100 y 50 mL/min probados en el experimento anterior.

Bajo estas condiciones, se continuó observando una combustión ineficiente de los gases de pirólisis, tanto en la primera como en la segunda reducción. La evolución de las distintas especies seguía la misma tendencia que en el experimento 1. La pureza de la corriente de salida mejoró ligeramente hasta algo más del 95 % (Figura 9), lejos aún del 99,5 % buscado. La especie menos reactiva con el CuO es el CH₄, es decir, la que aparece en los gases de salida en primer lugar y en mayor proporción. Estos resultados se pueden observar en la Figura 9 y en la Figura 10.

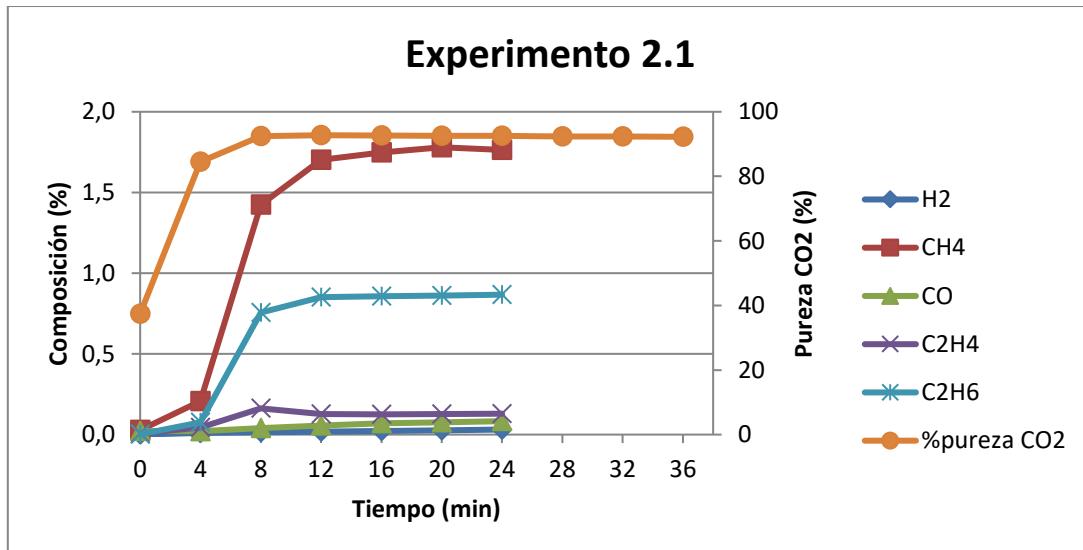


Figura 9. Resultados de la primera reducción del experimento 2.

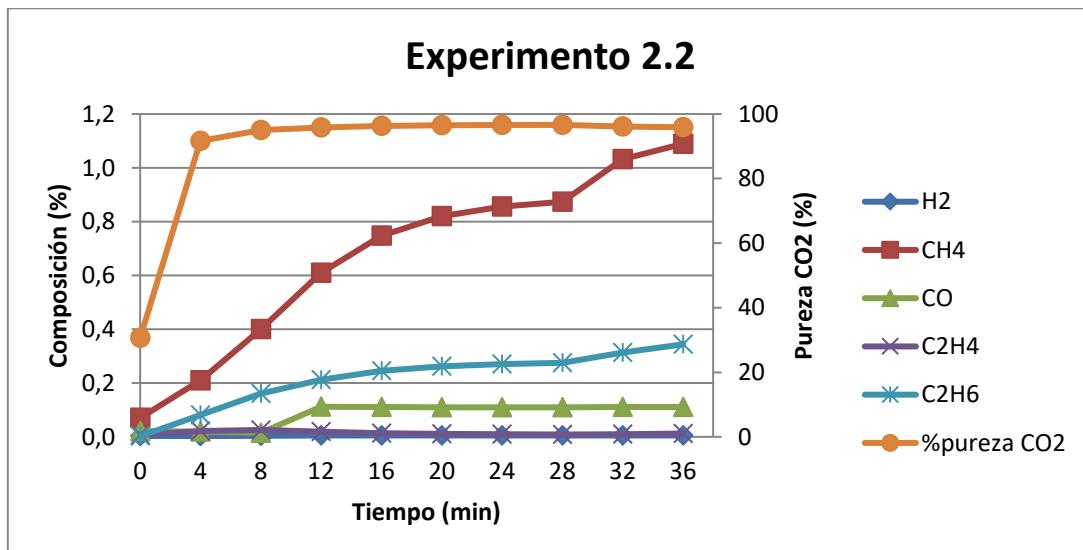


Figura 10. Resultados de la segunda reducción del experimento 2.

3.2.2 Experimentos 3-5

En vista de los resultados, se plantea de nuevo modificar las condiciones experimentales para posibilitar un aumento de la conversión de los gases a CO₂ y H₂O. En este caso se optó por dos posibles soluciones diferentes:

- Verificar si un aumento la temperatura del lecho a 700 °C producía los resultados deseados (experimento 3)
- Adicionalmente a ese aumento de temperatura, verificar si la colocación de una sección del lecho compuesta enteramente por CuO (sin mezclar con SiC) producía mejores resultados (experimento 4).

Las modificaciones propuestas no supusieron ninguna mejora significativa en el proceso de reducción. La baja conversión de los gases de pirólisis seguía presente. Las únicas diferencias respecto a experimentos anteriores fueron ligeras variaciones en las composiciones de salida. En el experimento 4, los hidrocarburos C₂H₄ y en especial el C₂H₆, reaccionaron peor con el CuO (se observa en la Figura 12, donde se puede apreciar una mayor prominencia de sus respectivas curvas).

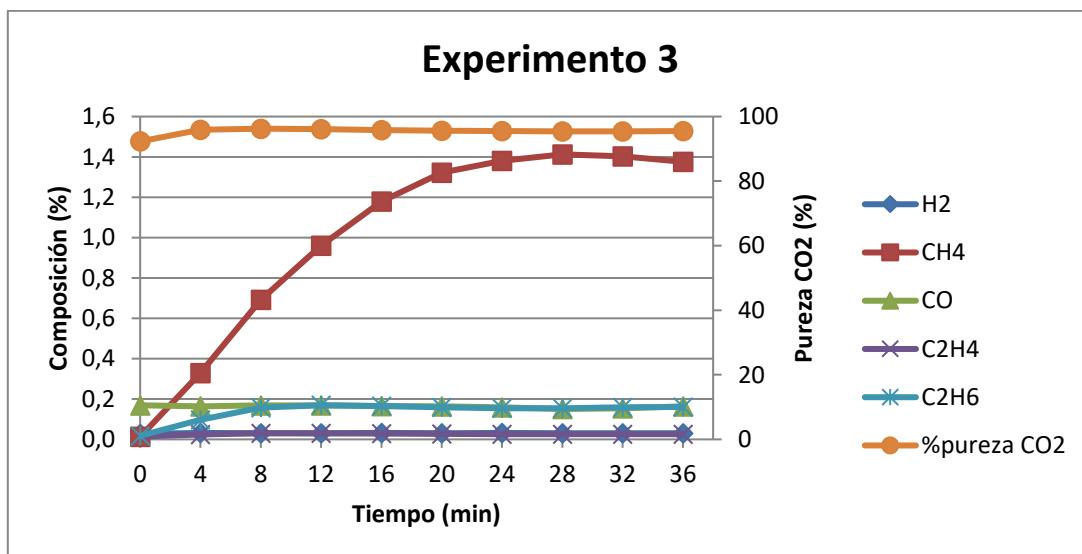


Figura 11. Resultados de la reducción del experimento 3.

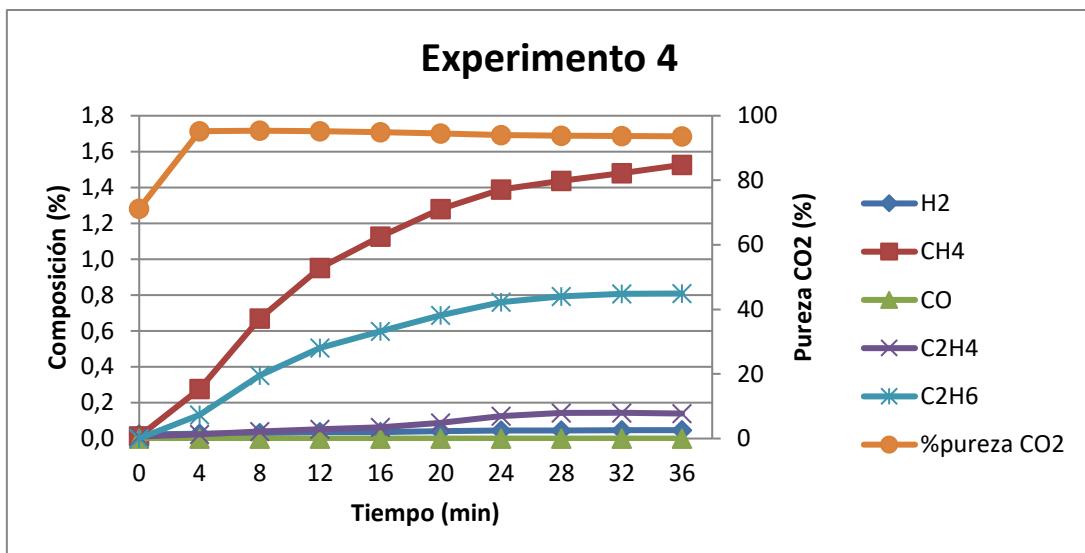


Figura 12. Resultados de la reducción del experimento 4.

El experimento 5 consistió en la posible mejora que ofrecía aumentar la cantidad relativa de CuO, de nuevo a costa de disminuir la cantidad de inerte (*heat carrier*, SiC) en el lecho.

De nuevo, los resultados obtenidos no supusieron una mejora apreciable (Figura 13). La cantidad de CuO utilizada debería ser suficiente para poder oxidar todos los gases de pirólisis. Por ello se plantea que el estado físico del material (cobre en forma de pellet) sea un posible factor determinante en la combustión ineficiente de los gases. Es importante maximizar el área de contacto del óxido con los gases. Esto puede deberse a que el oxígeno del CuO que reacciona es solo el de la superficie, quedando un núcleo de CuO inalterado mientras la capa externa se ha reducido a Cu. Debido a esto, la cantidad de CuO efectivo que participa en la reacción es considerablemente menor a la masa total añadida y, por tanto, sería necesaria una mayor cantidad de CuO para lograr una oxidación más completa de los gases de pirólisis. Para solventar esto, se opta por el uso de alúmina dopada al 13 %wt. con CuO. Este CuO está disperso en la superficie de las esferas de alúmina usadas como soporte, lo que supone que prácticamente toda su masa está disponible para reacciones con los gases. Esto puede solventar el problema observado en los lechos compuestos por una mezcla de SiC y CuO.

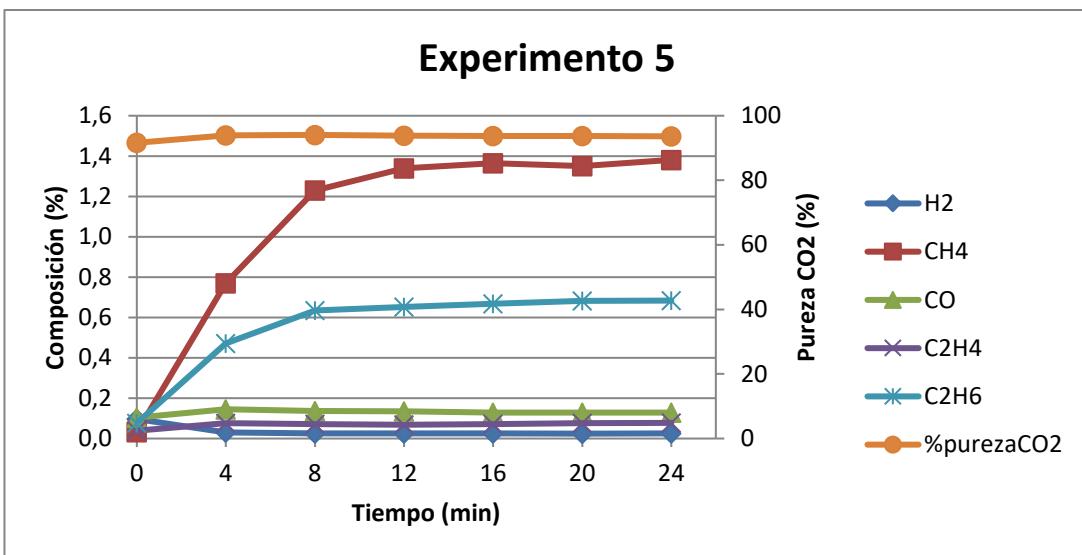


Figura 13. Resultados de la reducción del experimento 5.

3.2.3 Experimento 6

En todos los experimentos realizados utilizando carburo de silicio como material inerte del lecho, se observó la aparición de niveles considerables de CO₂ en el gas de salida en la fase de oxidación. Para explicar este hecho, se planteó la hipótesis de que durante las fases de reducción se pudiera producir una deposición de carbono durante la combustión del gas de pirólisis. Este carbono podría depositarse tanto en las paredes del reactor como en el propio carburo de silicio, y se quemaría durante la siguiente fase de oxidación, liberando CO₂. Para verificarlo, se calentaron tanto el reactor como un lecho de SiC (depositado en su interior), a 800 °C en la mufla (en atmósfera de aire) para eliminar cualquier tipo de carbonilla depositada adherida.

Tras este paso, se realizó una prueba de oxidación a 600 °C usando dicho lecho (Experimento 6). Se observó que se seguía produciendo la liberación de CO₂, por lo que se concluyó que el problema no residía en la deposición de carbono. Las cantidades de este gas liberadas no son muy altas (en torno al 0,5 % en volumen), pero sí significativas.

Possiblemente el SiC empleado desprende CO₂, por contener otros compuestos como impureza, del tipo carbonatos, que se descomponen liberando este gas.

En este caso, y para evitar interferencias con la medida de CO₂ en los experimentos sería preferible no usarlo como soporte inerte, pese a sus buenas características termodinámicas.

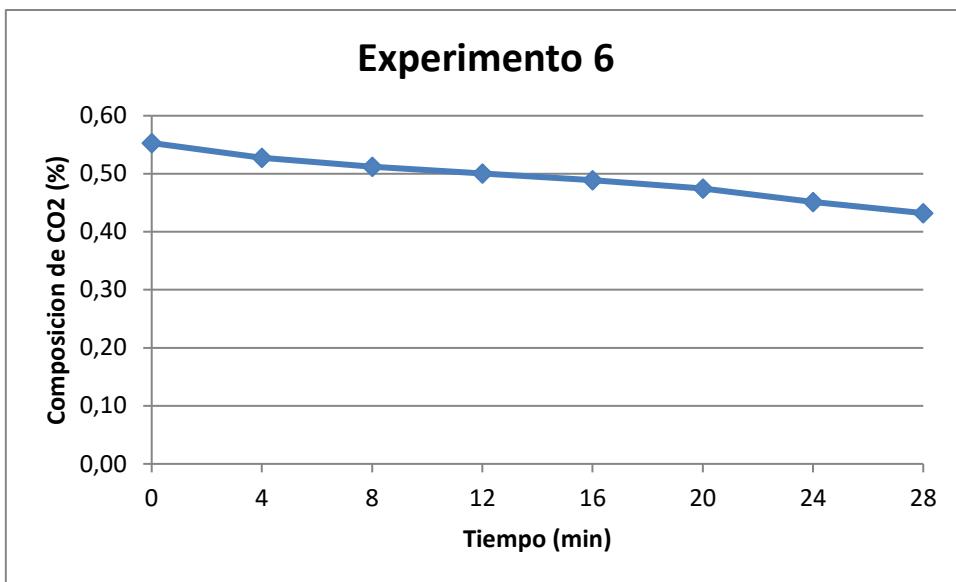


Figura 14 Niveles de CO₂ en oxidación con un lecho compuesto únicamente por SiC.

3.3.3 Experimento 7

Los experimentos realizados con carburo de silicio como material de lecho y óxido de cobre puro no muestran conversión completa a los productos de combustión (CO₂ y H₂O), como se ha descrito en los apartados anteriores. Por este motivo y también, en menor medida por el comentado en el párrafo anterior (liberación de CO₂ durante la oxidación por parte del SiC), se optó por realizar otra serie de experimentos empleando un material comercial de óxido de cobre soportado en alúmina (13 % CuO en peso, Sigma-Aldrich).

Se mantuvieron las mismas condiciones de trabajo: flujos de 100 mL/min en el gas de entrada y una temperatura de 600 °C en el interior del reactor.

Para estas condiciones experimentales iniciales, los resultados fueron prometedores, puesto que se observó una combustión eficiente de los gases durante un corto periodo de tiempo (4 minutos). Durante estos minutos, los gases de salida se oxidaron casi por completo, generando una corriente de salida de CO₂ con una pureza del 99,3 % (cerca de los 99,5 % deseados). Estos resultados se pueden observar en la Figura 15

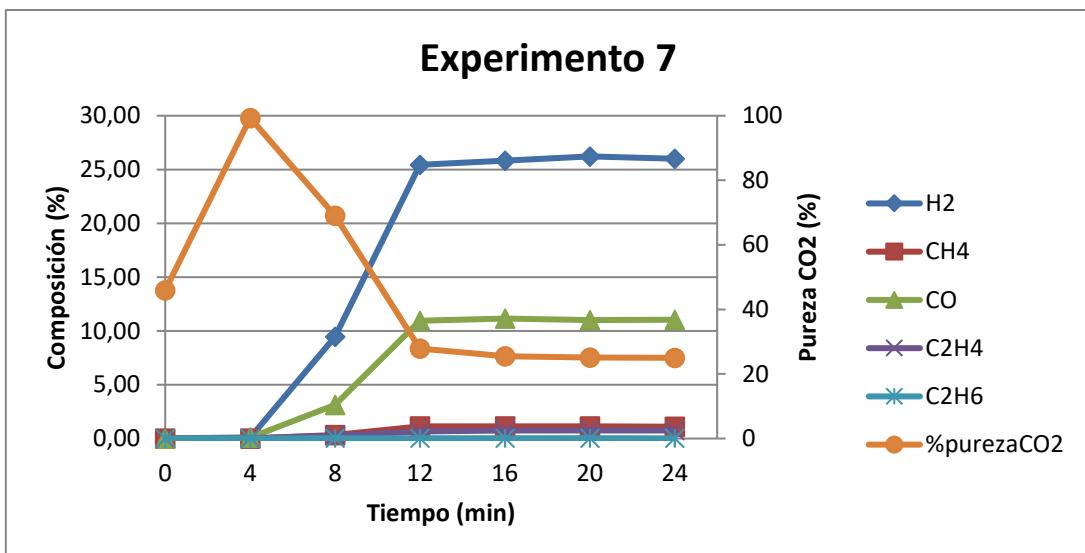


Figura 15. Resultados de la reducción del experimento 7.

3.3.4 Experimentos 8-10

A raíz de los resultados del experimento 7, se propuso modificar ciertas condiciones de operación para prolongar y mejorar la combustión de los gases de pirólisis. El corto espacio de tiempo en el que se produce la combustión completa en el experimento anterior aconseja aumentar el tiempo de residencia de los gases o, lo que es lo mismo, reducir el flujo de los mismos a través del reactor (estrategia adoptada anteriormente con el lecho de CuO y SiC). Por tanto, en primer lugar, se decidió reducir los flujos de entrada de los gases, probando dos valores diferentes: 30 y 50 mL/min (experimentos 8 y 9).

Los resultados de estas modificaciones fueron positivos y en la línea de lo esperado. La combustión de los gases consiguió prolongarse hasta los 16 minutos en el caso de flujos de entrada de 30 mL/min, ya que se mantuvo una pureza en la corriente de salida por encima del 99,5 % en 5 análisis consecutivos (ver Figura 16). Para flujos de 50 mL/min se registró una oxidación casi completa de los gases de pirólisis durante 12 minutos (ver Figura 17), lo que evidencia que los períodos (tiempo de ciclo) de oxidación de los gases de pirólisis disminuyen al reducir el tiempo de residencia. En ambos experimentos llegan a alcanzarse picos de 99,8 % de pureza de CO₂ en el gas de salida. Las especies menos reactivas y que, por tanto, aparecen primero, son el H₂ y el CO. Esta tendencia positiva en los resultados con un nuevo *heat carrier* (Al₂O₃), pueden tener su explicación en la nueva disposición del óxido. Ahora se encuentra finamente disperso sobre esferas de alúmina, por lo que aumenta la superficie de contacto y, por ende, mejora la conversión de los gases, tal y como se había comentado previamente.

Se realizó una segunda reducción en los dos experimentos y se verificaron los resultados obtenidos comentados anteriormente, relativos a la primera reducción.

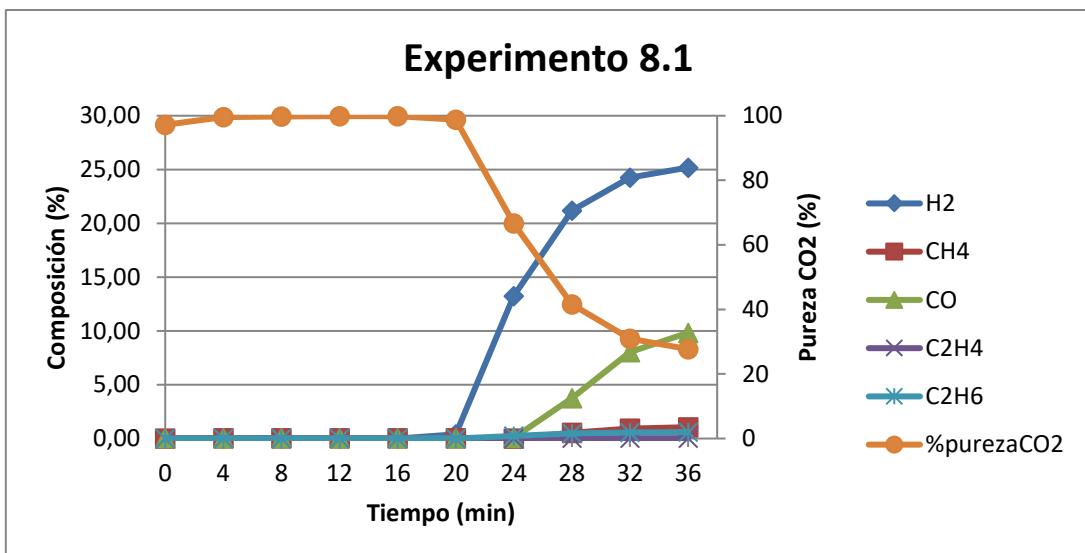


Figura 16. Resultados de la primera reducción del experimento 8.

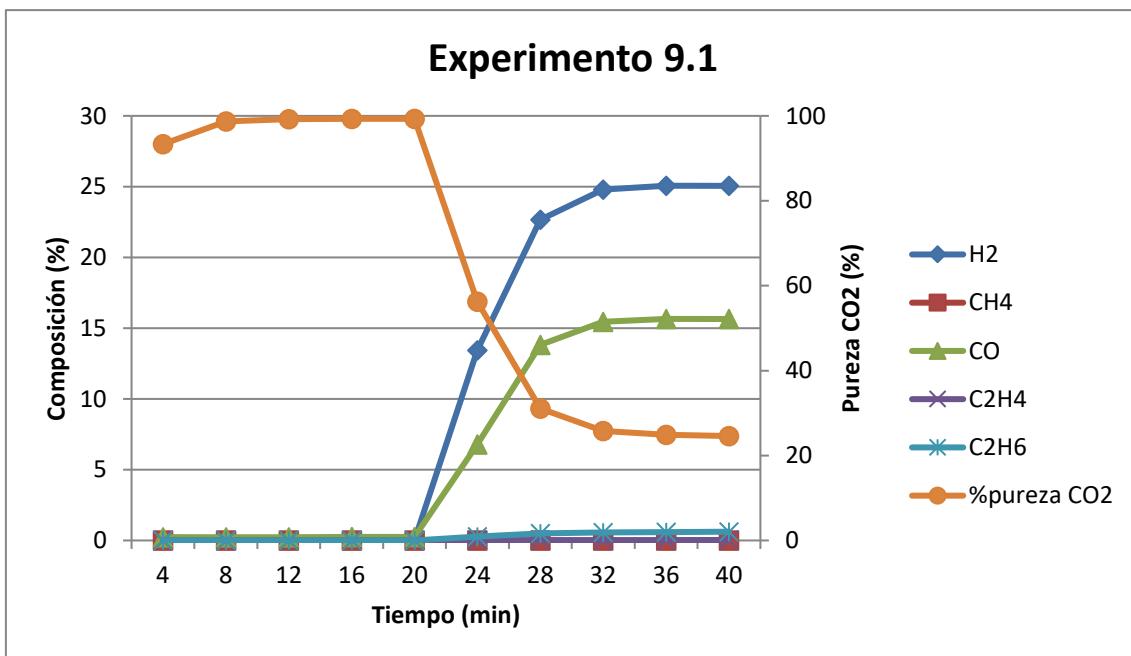


Figura 17. Resultados de la primera reducción del experimento 9.

En un experimento posterior (experimento 10), se decidió también probar la influencia de la temperatura, puesto que todos los experimentos anteriores habían sido realizados a 600 °C. Aun siendo ésta una temperatura adecuada para intercambiar calor suficiente con el reactor de pirólisis en un hipotético proceso combinado, también es conveniente verificar el efecto que tendría un aumento de la temperatura de operación del lecho de *chemical looping*.

combustion. Por ello, se realizó el último de los experimentos (experimento 10) a una temperatura de lecho de 700 °C y manteniendo un flujo de entrada a 50 mL/min.

En estas condiciones no se observó ninguna variación significativa respecto a los dos experimentos anteriores. Se sigue formando una corriente pura de CO₂ y las especies menos reactivas siguen siendo las mismas. El único matiz diferencial es una ligera disminución en el periodo de oxidación eficiente de los gases respecto al experimento 9 (Figura 18). Sin embargo, en la segunda reducción (Figura 19) no se verificó este fenómeno, por lo que no se consideró una variación destacable. Se considera entonces, que el aumento de temperatura realizado no influyó en el resultado.

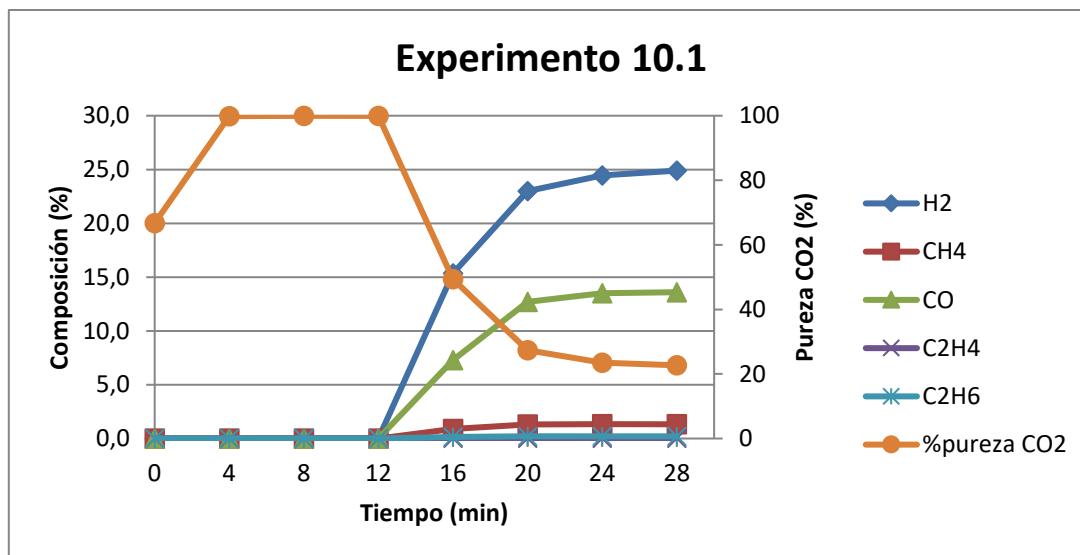


Figura 18. Resultados de la primera reducción del experimento 10.

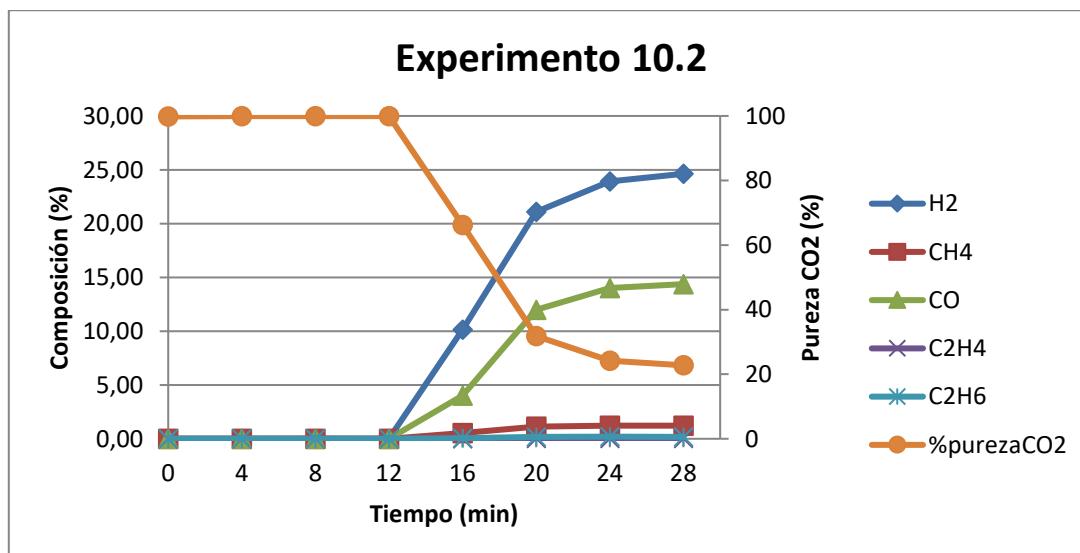


Figura 19. Resultados de la segunda reducción del experimento 10.

4. Conclusiones

A continuación, se exponen las principales conclusiones extraídas de la experimentación realizada en este Trabajo Fin de Grado:

- Los resultados obtenidos a nivel experimental han dependido en gran medida del estado físico en el que se encuentra el óxido metálico empleado. Los experimentos realizados con óxido de cobre puro (en pellets finos) utilizando SiC como relleno de lecho no han dado buenos resultados. En cambio, los experimentos realizados con CuO soportado en alúmina arrojan resultados mucho mejores en cuanto a la conversión de los gases de pirólisis. La diferencia entre el uso de ambos puede estar en la dispersión fina y homogénea del óxido en la superficie de la alúmina, que posibilita un gran aumento de la superficie de contacto entre el CuO y los gases de pirólisis, y por tanto su conversión. En el caso del uso de pellets de CuO, sólo la superficie de los mismos es capaz de reaccionar con los gases, lo que supone que la cantidad efectiva de óxido disponible para reacción es mucho menor. Además, al ser el lecho de un único material, el CuO/Al₂O₃ consigue una distribución espacial más homogénea a lo largo del lecho. En cambio, en el caso del sistema CuO/SiC (con ambos componentes mezclados físicamente), puede existir variabilidad espacial en cuanto a las cantidades de CuO existentes, y esto puede causar una inadecuada conversión de los gases; unido al hecho de presentar una menor superficie de contacto con los gases.
- Los resultados de simulación indicaban el mismo desempeño de Al₂O₃ y SiC en un proceso CLC, dado que no se tuvo en cuenta estos aspectos observados experimentalmente. La simulación simplemente considera estados de equilibrio (minimización de energía libre de Gibbs) y, por tanto, predice la conversión teórica máxima que podría darse en unas condiciones experimentales determinadas. Dado que los *heat carriers* son inertes, no hay diferencias en el uso de uno u otro en la simulación.
- Aunque no se ha incidido en este aspecto en la simulación, las dos etapas en las que interviene el óxido metálico (reducción y oxidación) tienen carácter exotérmico. Sin embargo, experimentalmente no se han detectado cambios apreciables en la temperatura del reactor al llevar a cabo ambas fases. Esto puede deberse a varios factores: las pérdidas térmicas en el reactor, el hecho de introducir los gases de reducción y oxidación a temperatura ambiente al reactor que, unido a los flujos relativamente elevados de gases a través del mismo ejercen un efecto refrigerante. La medida de temperatura en el reactor se ha realizado con un único termopar colocado a una altura intermedia., lo que también ofrece cierta incertidumbre.
- Se ha verificado en los experimentos 7-10 que las especies menos reactivas son el CO y el H₂, tal y como indicaban los resultados de la simulación. Las composiciones de estos gases son las primeras en ser observadas en la salida del proceso y, por lo tanto,

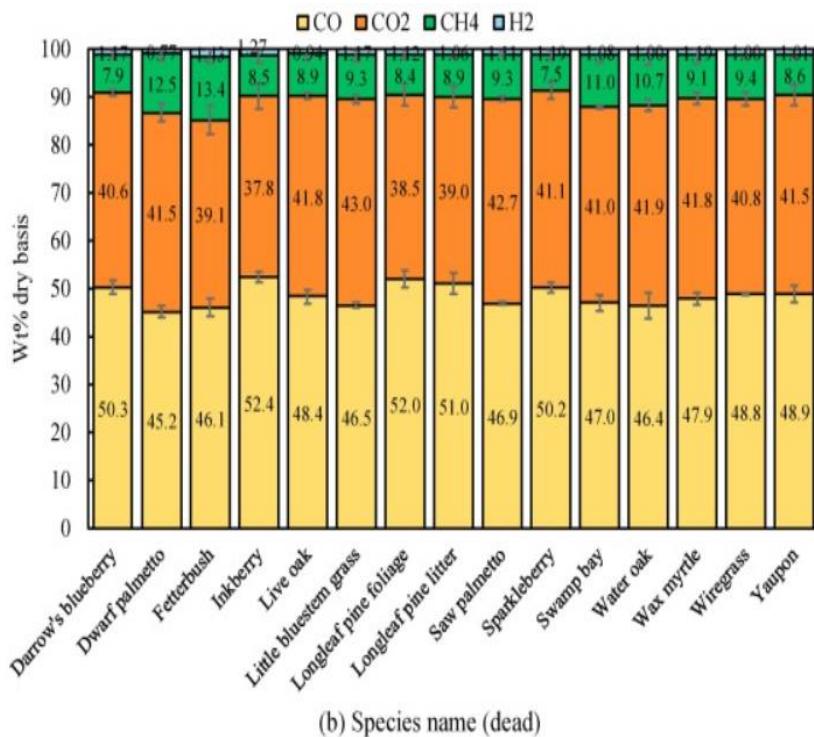
marcan el final de una corriente pura de CO₂, o lo que es lo mismo, el fin del ciclo de reducción.

- Los experimentos 7-10 son los más concluyentes y relevantes del trabajo, y marcan una dirección de investigación óptima para futuros trabajos.

5. Futuros trabajos

Los resultados obtenidos en el proceso experimental y las conclusiones determinadas en este Trabajo de Fin de Grado, abren camino hacia nuevas líneas de investigación; a continuación se presentan varias opciones:

- Continuar el trabajo experimental anterior incidiendo en la utilización de otros materiales como soporte del óxido metálico, de forma que se pueda optimizar el proceso.
- Estudiar en detalle (en la simulación realizada en el software *HSC Chemistry v9.0*) el efecto que tienen las fases de reducción y oxidación en la temperatura del lecho, para poder predecir el calor disponible para poder llevar a cabo la pirólisis de biomasa.
- Estudiar con mayor detalle la temperatura de trabajo del reactor. Experimentar con un mayor rango de temperaturas, así como observar si un precalentamiento del gas de pirólisis sería positivo a la par que eficiente (desde el punto de vista energético) para mejorar la fase de reducción.
- Desarrollar experimentos con un gas que se asemeje más en cuanto a composición a un gas de pirólisis. En este sentido, se desarrolla aquí una breve propuesta a seguir: se ha tomado el promedio de los gases de pirólisis generados a partir de distintos tipos de biomasa (ver Figura 20), según la bibliografía existente. A esta composición, la cual solo tenía en cuenta CO, CO₂, CH₄ y H₂, se le ha añadido también un 1,5 %vol. de C₂H₂, C₂H₄ Y C₂H₆, repartido equitativamente, es decir, un 0,5 %vol. cada uno. Este valor proviene de datos experimentales previos obtenidos por el GPT. Finalmente, también se ha añadido un porcentaje de N₂ ya que la presencia de una pequeña cantidad de este gas inerte resulta útil para realizar los balances de masa de los gases de salida del CLC, con la ayuda de las composiciones experimentales determinadas por el cromatógrafo de gases. Resultando de esta forma para un caudal de gases de pirólisis de 15 L/min, la composición volumétrica mostrada en la Tabla 6.



(b) Species name (dead)

Figura 20. Composición de distintos tipos de biomasa vegetal [14].

Tabla 6. Composición gas de pirólisis realista.

N ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
7,09	13,14	14,35	22,32	41,71	0,46	0,46	0,46

Bibliografía

- [1] Grupo intergubernamental de expertos contra el cambio climático. *Informe especial del IPCC sobre los impactos del calentamiento global de 1,5 °C* (2019).
https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/09/IPCC-Special-Report-1.5-SPM_es.pdf
- [2] Las Partes de la CMCUCC (Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático). *Acuerdo de Paris* (2015), Artículo 2.
https://unfccc.int/files/meetings/paris_nov_2015/application/pdf/paris_agreement_spanish_.pdf
- [3] Muhammad Qasim, Muhammad Ayoub, Nur Adibah Ghazali, Aqsha Aqsha, and Mariam Ameen. Recent Advances and Development of Various Oxygen Carriers for the Chemical Looping Combustion Process: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 60 (2021) , 8621-8641. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01111>
- [4] Hans-Peter Schmidt, Andrés Anca-Couce, Nikolas Hagemann, Constanze Werner, Dieter Gerten, Wolfgang Lucht, Claudia Kammann. *Pyrogenic carbon capture and storage*. (2018).
<https://doi.org/10.1111/gcbb.12553>
- [5] J. Ábreo, M. Atienza-Martínez, F.J. Plou, J. Arauzo. Heat requirement for fixed bed pyrolysis of beech wood chips, *Energy* 178 (2019) 147-157.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.078>
- [6] J.M. Lomas Esteban, C. Urbano Rodríguez, J.M. Merino Torrens, L.M. Camarero Estela. *Valorización de la Biomasa en el País Vasco*. Universidad del País Vasco (2001).
<https://www.eve.eus/CMSPages/GetFile.aspx?guid=9aad5244-4900-4da9-811f-467ce7e64066>
- [7] Magnus Rydén, Anders Lyngfelt, ØyvindLangørgen, YngveLarring, Anders Brink, Sebastian Teir, HallsteinHavåg, Per Karmhagen. Negative CO₂ Emissions with Chemical-Looping Combustion of Biomass – A Nordic Energy Research Flagship Project, *Energy Procedia* 114 (2017) 6074-6082. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1744>
- [8] E. Jerndal, T. Mattisson, A. Lyngfelt. Thermal Analysis of Chemical-Looping Combustion. *Chemical Engineering Research and Design* 84 (2006), 795-806.
<https://doi.org/10.1205/cherd05020>
- [9] Subhodeep Banerjee and Ramesh K. Agarwal. Numerical Simulation of Chemical Looping and Calcium Looping Combustion Processes for Carbon Capture, *Developments in Combustion Technology* (2016). <https://doi.org/10.5772/63520>
- [10] <https://gpt.i3a.es/valorizacion-termoquimica-de-biomasa-mediante-pirolisis-con-captura-de-co2/> (Último acceso a 26/01/2023).
- [11] C. Gracia Monforte. *Modelado y puesta en marcha de una planta de pirólisis con captura de CO₂ integrada*, TFM. Universidad de Zaragoza (2022).

- [12] U.S. Geological Survey . *Mineral Commodity Summaries 2020* (2020).
<https://doi.org/10.3133/mcs2020>
- [13] Juan Adanez, Alberto Abad, Francisco Garcia-Labiano, Pilar Gayan, Luis F. de Diego. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012), 215-282. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001>
- [14] Elham Amini, Mohammad-Saeed Safdari, Jonathan T. De Young, David R. Weise, Thomas H. Fletcher. Characterization of pyrolysis products from slow pyrolysis of live and dead vegetation native to the southern United States. *Fuel* 235 (2019), 1475-1491
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.112>
- [15] A. Urien Pinedo. *Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual*, TFM. Universidad Nacional de Educación a Distancia (2012).
- [16] Apuntes de Procesos Químicos Industriales. Grado de Ingeniería de Tecnologías Industriales. Universidad de Zaragoza (2022).
- [17] <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/653> (último acceso a 22/01/2023).
- [18] Red Iberoamericana de Biomasa y Bioenergía Rural. *Recursos, tecnologías, transferencia y políticas: una mirada desde múltiples perspectivas y dimensiones* (2020).
- [19] J. Adanez, L. F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, and A. Abad. Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy and fuels* 18 (2004) 371-377.

Anexos

Anexo 1. Tipos de pirólisis

Hay dos tipos de pirólisis principales: la pirólisis lenta y la pirólisis rápida. Sin embargo, también se puede hacer una clasificación más precisa distinguiendo, además, la pirólisis convencional y la pirólisis flash o ultrarrápida.

Dependiendo del tipo de pirolisis que se realice, se tendrán diferentes condiciones de operación y por lo tanto, se obtendrán diferentes productos. Los parámetros que más influyen en este proceso son: la composición del material, la velocidad de calentamiento, la temperatura y el tiempo de residencia [15].

La pirólisis lenta alcanza unas temperaturas máximas de aproximadamente 500°C y tiene lugar a velocidades de calentamiento bajas, en torno a los 10^3 W/m². Las partículas sometidas a este proceso son relativamente grandes. Este tipo de pirólisis favorece una mayor aparición de la fracción sólida.

La pirólisis rápida tiene lugar a temperaturas comprendidas entre los 500 y los 650°C y con rangos de calentamiento de aproximadamente 10^5 W/m². Se utilizan partículas muy pequeñas en este proceso(<3mm). Se utiliza sobre todo para la producción de bioaceites ya que los rendimientos en peso de esta fracción son muy superiores a los que se obtienen en la pirólisis lenta o convencional [15]

La pirólisis convencional es un escenario intermedio entre las dos anteriores, pero con un producto más equilibrado, donde la aparición de char, líquido y gas es relativamente similar en salida. La pirólisis flash, en cambio, es un tipo de pirólisis rápida, pero con velocidades de calentamiento muy elevadas.

Tabla A1. 1. Tipos de pirólisis y sus principales características [16].

Tipo	Velocidad de calentamiento	Temperatura (°C)	Tiempo residencia	Producto
Lenta	Lenta $> 10^3$ W/m ²	400 -500	sólido 15 minutos – días	Sólido
Convencional	Media $> 10^4$ W/m ²	500 - 600	sólido 5 – 30 minutos	Similar a char, líquido y gas
Rápida	Rápida $> 10^5$ W/m ²	500 - 550 → líquido $> 650 \rightarrow$ gas	sólido pequeño vapores < 2 seg	Líquido
Flash	Muy rápida $> 10^6$ W/m ²	500 – 550 → líquido $> 650 \rightarrow$ gas	sólido pequeño vapores < 2 seg	Líquido

Anexo 2. Procesos termoquímicos

Cabe señalar, que además de la pirólisis, existen otros procesos termoquímicos de tratamiento de biomasa. Los más importantes son la combustión y la gasificación, y la diferencia fundamental de partida entre todos ellos, reside en la presencia de oxígeno en el proceso y su cantidad relativa (ver Figura A2. 1).

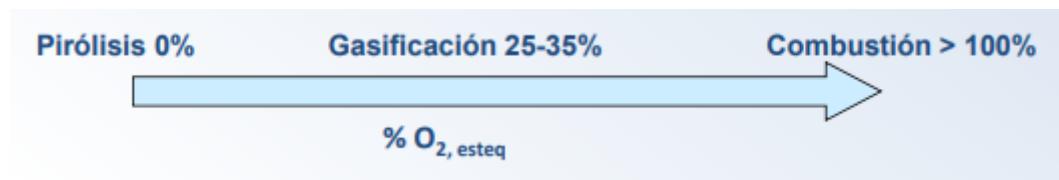


Figura A2. 1. Porcentaje de oxígeno empleado para los distintos procesos termoquímicos de tratamiento de biomasa [16].

También conviene mencionar la licuefacción; que es la conversión de la biomasa en hidrocarburos líquidos y estables mediante presiones elevadas de hidrógeno y a bajas temperaturas [15], y la torrefacción; que es una forma leve de pirólisis a temperaturas relativamente bajas (200-300 °C) [17].

A continuación, se muestra en la Figura A2. 2 un resumen del proceso de los diferentes procesos termoquímicos previamente mencionados, con los diferentes productos finales de cada uno de ellos y con la biomasa como punto de partida.

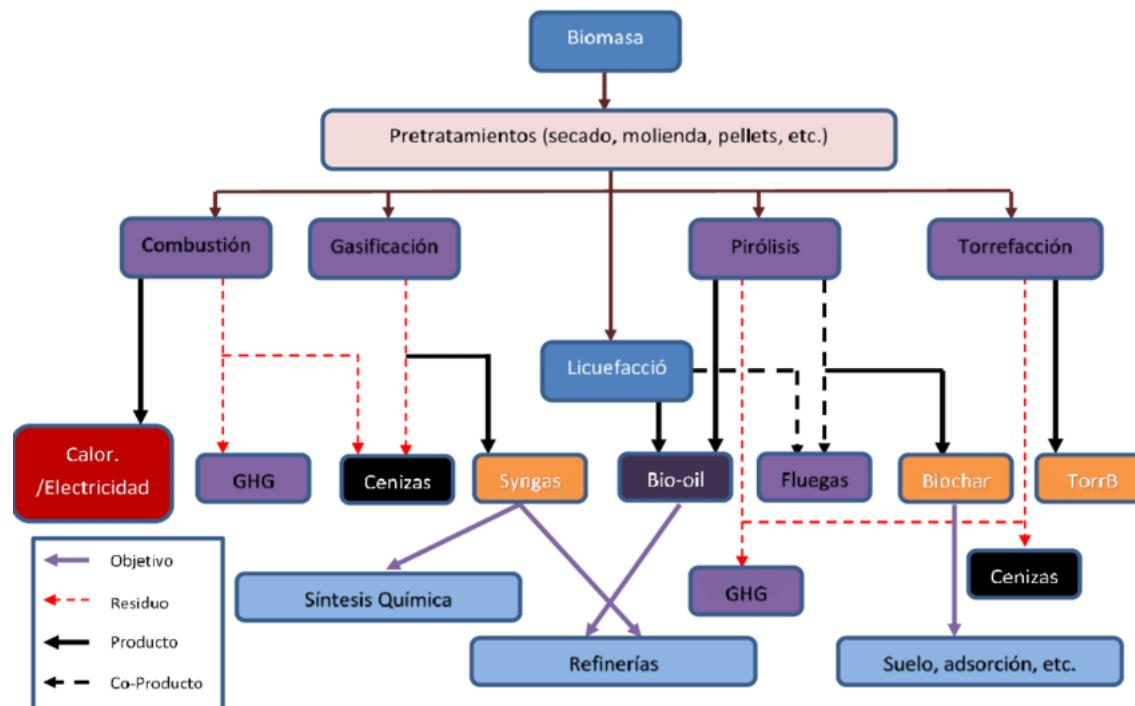


Figura A2. 2. Esquema de los diferentes tratamientos a los que es sometida la biomasa [18].

Anexo 3. Transportadores de oxígeno

Los transportadores de oxígeno funcionan como intermediario químico en la transferencia indirecta de oxígeno del aire al combustible.

Los más estudiados y destacados son los óxidos metálicos derivados de los siguientes metales: Fe, Mn, Cu, Cd, Co y Ni [19].

En el caso de un proceso CLC, la consigna fundamental que tienen estos transportadores es ser capaces de convertir todo el combustible en una corriente pura de CO₂ y H₂O durante ciclos sucesivos. Para conseguir esa reactividad de manera eficiente, deben reunir también otras características como: capacidad óptima de transporte de oxígeno, alta resistencia mecánica y buenas propiedades termodinámicas. Además de tener en cuenta su impacto medioambiental y el coste económico.

La capacidad de transporte de oxígeno, R_O, puede ser calculada usando la fórmula ec.1, donde m_o se refiere a la masa del transportador de oxígeno cuando está totalmente oxidado y m_r es la masa del transportador de oxígeno cuando está totalmente reducido.

$$R_O = (m_o - m_r)/m_o, \quad (\text{ec.1})$$

En la Figura A3. 1 se observan distintos valores teóricos y experimentales de transportadores de oxígeno para diversos óxidos metálicos.

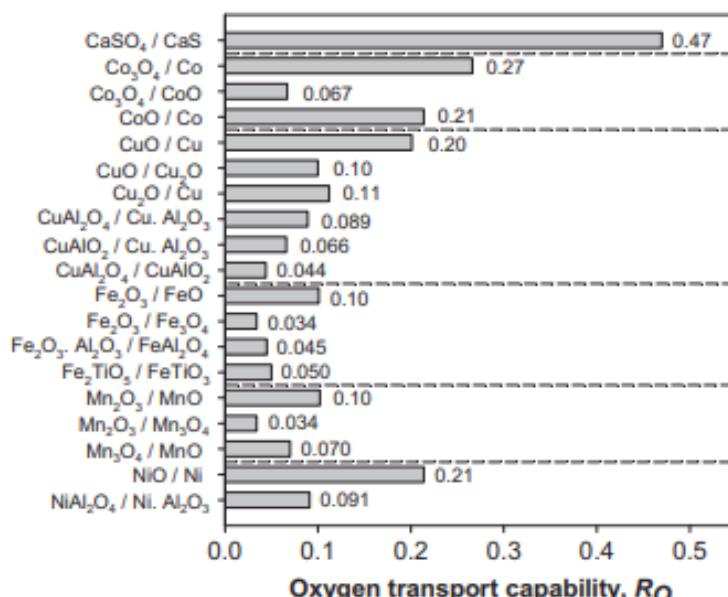


Figura A3. 1. Valores capacidad de transporte de oxígeno para diferentes transportadores [13].

La capacidad de transferencia de oxígeno es propiedad fundamental en el criterio de selección de un transportador de oxígeno adecuado. Su idoneidad no sólo depende del óxido metálico escogido, sino también de su comportamiento frente a diversos problemas que afectan a la reducción en los ciclos sucesivos, tales como: la aglomeración, el desgaste y la deposición de carbono.

Normalmente, los óxidos metálicos puros no suelen cumplir por sí mismos las características anteriores, y las velocidades de reacción disminuyen rápidamente en unos pocos ciclos

Es por ello que son combinados generalmente con un inerte que actúa como soporte poroso proporcionando una mayor superficie para la reacción, como aglutinante para mejorar sus propiedades mecánicas y su resistencia al desgaste y también como conductor iónico mejorando así la permeabilidad iónica en el sólido [19]. Algunos de los inertes más comúnmente utilizados en investigaciones anteriores son: alúmina (Al_2O_3), sepiolita ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), óxidos de silicio (SiO_2), óxidos de titanio (TiO_2), óxidos de zirconio (ZrO_2), óxidos y aluminatos de magnesio (MgO , MgAl_2O_4), aluminato de níquel (NiAl_2O_4), entre otros.

Anexo 4. Simulación con HSC

El programa *HSC Chemistry v9.0* se ha utilizado para realizar unos cálculos previos de la simulación del proceso en una hoja de cálculo de Excel. Además de las propias funciones que ofrece éste, HSC implementa una serie de funciones de entre las cuales se han usado:

- MW(Species): permite calcular los pesos moleculares de los distintos compuestos que intervienen en el proceso.
- StreamEQ(Species;Input;T;P): calcula la composición de especies en equilibrio minimizando la energía libre de Gibbs (ΔG) del sistema, atendiendo a las condiciones de operación (T y P).
- TempU(),PressureU(): Cada una de estas dos funciones devuelve las unidades con las que trabaja HSC de temperatura, presión y energía respectivamente.

Como ya se ha explicado previamente, el reactor CLC opera en ciclos alternativos de reducción y oxidación. En el interior del reactor se tiene un lecho fijo formado por una mezcla de CuO y SiC o bien por CuO soportado en alúmina (Al_2O_3). Los gases de pirólisis son introducidos en el interior del reactor y entran en contacto con el lecho de CuO, dando lugar a la reducción del óxido de cobre a cobre.

Por tanto, uno de los parámetros de diseño a decidir es el ratio másico SiC/CuO para ver con qué cantidad se oxida por completo el gas. Por su parte, para la alúmina no se puede variar dicho ratio, ya que viene dado por el fabricante (CuO soportado en alúmina), siendo un 13 % en peso de CuO. Para resolver los cálculos de equilibrio de las reacciones *redox* del *chemical looping* se emplea la función StreamEQ, que como ya se ha mencionado minimiza la Energía Libre de Gibbs (ΔG) del sistema. Esto es debido a que coexisten Cu, CuO y Cu_2O . Así pues, se plantea con una fórmula matricial la función StreamEQ y se plantean dos fases, una perteneciente a los gases y otra a los sólidos. Para cada fase se incluyen los reactivos y

productos que aparecen durante la reacción. Dichas fases se resuelven a la temperatura y presión indicadas.

En la oxidación se introduce una corriente de aire (se simplifica el aire a 79 %vol. N₂ y 21 %vol. O₂) y se produce la reacción en la que el cobre (Cu) es oxidado a óxido de cobre (CuO). Este cálculo se realiza para ambos *heat carrier* (SiC y Al₂O₃).

En esta primera parte de cálculos se estudian una serie de iteraciones reducción – oxidación con el fin de verificar que se estabiliza tanto la corriente de gases de salida ya oxidados y el CuO y Cu tiende a ser constante. Con esta simulación también se determina el oxígeno estequiométrico presente en el CuO necesario para una oxidación completa de los gases de pirólisis.

En la Figura A4. 1 se puede ver el procedimiento de cálculo para las primeras iteraciones redox con CuO soportado en alúmina. Se parte de una composición de gas conocida (gas patrón de pirólisis) y de un lecho formado por CuO y Al₂O₃. Una vez el CuO se ha reducido a Cu, se da origen a la primera oxidación, donde se tiene una salida de gas la cual es aire empobrecido en oxígeno y nuevamente un lecho con el Cu oxidado a CuO. Este lecho es el que se introduce en la siguiente iteración. Este proceso se repite hasta observar que el lecho de la reducción y oxidación se estabiliza.

CHEMICAL LOOPING REDUCCIÓN						
TEMP	600	[°C]				
PRESIÓN	1,013	[bar]				
INICIO			ITERACIÓN 1			
ESPECIES	INPUT	OUTPUT	ESPECIES	INPUT	OUTPUT	
SGAS	25	600 [°C]	SGAS	25	600 [°C]	3,05E-26 [g/h]
C2H2(g)	2,96E-01	2,59E-31 [mol/h]	C2H2(g)	2,96E-01	6,94E-28 [mol/h]	3,16E-26 [g/h]
C2H4(g)	2,81E-01	8,70E-32 [mol/h]	C2H4(g)	2,81E-01	1,13E-27 [mol/h]	9,23E-29 [g/h]
C2H6(g)	2,82E-01	9,16E-35 [mol/h]	C2H6(g)	2,82E-01	5,75E-30 [mol/h]	4,29E-13 [g/h]
CH4(g)	4,04E-01	4,32E-17 [mol/h]	CH4(g)	4,04E-01	2,38E-14 [mol/h]	3,25E-02 [g/h]
CO(g)	2,02E+00	3,72E-04 [mol/h]	CO(g)	2,02E+00	1,80E-03 [mol/h]	2,20E+02 [g/h]
CO2(g)	8,07E+00	1,22E+01 [mol/h]	CO2(g)	8,07E+00	1,22E+01 [mol/h]	1,02E-01 [g/h]
H2(g)	1,21E+01	1,17E-03 [mol/h]	H2(g)	1,21E+01	5,65E-03 [mol/h]	3,05E+02 [g/h]
N2(g)	1,69E+01	1,69E+01 [mol/h]	N2(g)	1,69E+01	1,69E+01 [mol/h]	6,00E+00 [g/h]
H2O(g)	0,00E+00	1,46E+01 [mol/h]	H2O(g)	0,00E+00	1,46E+01 [mol/h]	2,63E+02 [g/h]
SSÓLIDO	600	600 [°C]	SSÓLIDO	600	600 [°C]	
Al2O3	9,83E+01	9,83E+01 [mol/h]	Al2O3	9,83E+01	9,83E+01 [mol/h]	1,00E+04 [g/h]
CuO	2,10E+01	1,20E-02 [mol/h]	CuO	2,08E+01	2,49E-03 [mol/h]	1,98E-01 [g/h]
Cu2O	0,00E+00	9,60E-02 [mol/h]	Cu2O	8,12E-02	2,01E-02 [mol/h]	2,87E+00 [g/h]
Cu	0,00E+00	2,08E+01 [mol/h]	Cu	1,01E-02	2,10E+01 [mol/h]	1,33E+03 [g/h]
CHEMICAL LOOPING OXIDACIÓN						
TEMP	600	[°C]				
PRESIÓN	1,013	[bar]				
INICIO			ITERACIÓN 1			
ESPECIES	INPUT	OUTPUT	ESPECIES	INPUT	OUTPUT	
SAIRE	25	600 [°C]	SAIRE	25	600 [°C]	2,2200586 [g/h]
O2(g)	1,05E+01	1,02E-01 [mol/h]	O2(g)	1,05E+01	6,94E-02 [mol/h]	1106,5293 [g/h]
N2(g)	3,95E+01	3,95E+01 [mol/h]	N2(g)	3,95E+01	600 [°C]	
SSÓLIDO	500	600 [°C]	SSÓLIDO	500	600 [°C]	
Al2O3	9,83E+01	9,83E+01 [mol/h]	Al2O3	9,83E+01	9,83E+01 [mol/h]	1,00E+04 [g/h]
CuO	1,20E-02	2,08E+01 [mol/h]	CuO	2,49E-03	2,08E+01 [mol/h]	1653,89742 [g/h]
Cu2O	9,60E-02	8,12E-02 [mol/h]	Cu2O	2,01E-02	9,82E-02 [mol/h]	14,0568794 [g/h]
Cu	2,08E+01	1,01E-02 [mol/h]	Cu	2,10E+01	1,22E-02 [mol/h]	0,77806366 [g/h]

Figura A4. 1. Ejemplo de procedimiento de cálculo iterativo entre ciclos redox.

La otra simulación llevada a cabo fue el estudio de la evolución del lecho durante la reducción y la oxidación. El procedimiento de cálculo es el mismo que el explicado previamente, solo que en este caso se va observando con mayor grado de detalle una sola iteración. El proceso de cálculo finaliza cuando en la reducción el lecho de CuO se ha reducido en prácticamente su totalidad a Cu. En el caso de la oxidación el proceso de cálculo finalizará cuando el Cu se haya

reoxidado en su mayoría a CuO. En la Figura A4. 2 se muestra un ejemplo del procedimiento de cálculo para la evolución de un lecho durante la etapa de reducción.

CHEMICAL LOOPING REDUCTION			TEMP = 800 [°C]			PRESIÓN = 1013 [bar]		
ESPECIES	t=1 Min		t=2 Min		t=3 Min			
	INPUT	OUTPUT	ESPECIES	INPUT	OUTPUT	ESPECIES	INPUT	OUTPUT
gAS	25	600 [°C]	gAS	25	600 [°C]	gAS	25	600 [°C]
C2H2(g)	3.00E-02	4.69E-56 [mol/h]	C2H2(g)	3.00E-02	1.04E-53 [mol/h]	C2H2(g)	3.00E-02	7.33E-52 [mol/h]
C2H4(g)	2.85E-02	2.80E-61 [mol/h]	C2H4(g)	2.85E-02	1.83E-58 [mol/h]	C2H4(g)	2.85E-02	3.02E-56 [mol/h]
C2H6(g)	2.88E-02	5.24E-63 [mol/h]	C2H6(g)	2.88E-02	1.07E-60 [mol/h]	C2H6(g)	2.88E-02	3.30E-63 [mol/h]
CH4(g)	4.02E-02	4.97E-59 [mol/h]	CH4(g)	4.02E-02	3.40E-56 [mol/h]	CH4(g)	4.02E-02	1.55E-52 [mol/h]
CO(g)	2.04E-01	6.7E-10 [mol/h]	CO(g)	2.04E-01	1.88E-09 [mol/h]	CO(g)	2.04E-01	4.54E-08 [mol/h]
CO2(g)	8.98E-01	1.24E+00 [mol/h]	CO2(g)	8.98E-01	1.24E+00 [mol/h]	CO2(g)	8.98E-01	1.24E+00 [mol/h]
H2(g)	1.23E+00	2.10E-03 [mol/h]	H2(g)	1.23E+00	6.19E-09 [mol/h]	H2(g)	1.23E+00	1.04E-08 [mol/h]
N2(g)	1.77E+00	1.71E+00 [mol/h]	N2(g)	1.77E+00	1.71E+00 [mol/h]	N2(g)	1.77E+00	1.71E+00 [mol/h]
H2O(g)	0.00E+00	1.48E+00 [mol/h]	H2O(g)	0.00E+00	1.00E+00 [mol/h]	H2O(g)	0.00E+00	1.00E+00 [mol/h]
gSOLIDO	600	600 [°C]	gSOLIDO	600	600 [°C]	gSOLIDO	600	600 [°C]
SiC	2.50E-02	2.50E+02 [mol/h]	SiC	2.50E-02	2.50E+02 [mol/h]	SiC	2.50E-02	1.00E+04 [mol/h]
CuO	2.10E+01	1.73E+01 [mol/h]	CuO	2.10E+01	1.38E+03 [mol/h]	CuO	2.10E+01	1.06E+01 [mol/h]
Cu2O	0.00E+00	1.58E+00 [mol/h]	Cu2O	0.00E+00	2.98E+00 [mol/h]	Cu2O	0.00E+00	4.10E+00 [mol/h]
Cu	0.00E+00	5.35E-01 [mol/h]	Cu	0.00E+00	7.39E+01 [mol/h]	Cu	0.00E+00	4.15E+01 [mol/h]

Figura A4. 2. Ejemplo de procedimiento de cálculo iterativo para la evolución del lecho durante su etapa de reducción.

Anexo 5. Procedimiento experimental

Antes del experimento.

En primer lugar, se separa el reactor de manera aislada del sistema y se deja preparado para introducir el lecho en él.

Para ello, se hará una limpieza preventiva pasando aire a presión por su interior con una pistola.

Se cortará cuidadosamente lana de vidrio de pequeño espesor y se introducirá por la parte superior del reactor para dejarla alojada encima de la placa soporte. Una vez colocada, se comprueba visualmente que opaque el interior del reactor.

De forma paralela, se prepara el lecho que se va a utilizar. Para ello se hace una mezcla homogénea del transportador de oxígeno CuO, con el *heat carrier* pertinente (SiC o Al₂O₃).

Una vez preparado, se introduce el lecho por la parte superior con un embudo y se cierra completamente el reactor uniéndolo con el cabezal superior. Para ello se apretará la tuerca con la llave correspondiente.

Una vez preparado, se procede a conectar el reactor dentro de nuestro sistema. El cabezal superior se une con el sistema de válvulas de entrada de los gases, y el termopar se conecta al controlador del horno. El cabezal inferior se engancha con una pinza a la entrada del filtro que previamente se ha añadido grasa de vacío para garantizar la estanqueidad de la conexión.

Tras tener todo el sistema conectado, se debe: comprobar que las tres válvulas de entrada de gases estén cerradas, comprobar que el resto de las líneas estén bien unidas, y que los tres caudalímetros estén enganchados a su correspondiente canal en el regulador de flujo.

Entonces sí, se procede a abrir las líneas de nitrógeno y aire sintético y comprobar que están reguladas a una presión de trabajo en torno a 1,5 bares.

El siguiente paso será cerciorarse de la hermeticidad del sistema, con el fin de evitar fugas.

El procedimiento para ello será colocar un burbujeímetro a la salida del filtro con algodón y hacer pasar una corriente de N₂ por el sistema. Este procedimiento se lleva a cabo teniendo en cuenta las tablas de calibración realizadas previamente. Una vez verificada la no existencia de fugas en el sistema, se cierra la válvula de N₂ y se retira el burbujeímetro.

Durante el experimento.

En primer lugar, se enciende la campana extractora, y se programa el regulador del horno para calentar el lecho hasta la temperatura deseada, con un salto de rampa de 20 °C.

Mientras se calienta, se hace pasar una corriente de N₂ que purgue el sistema y lo libere de posibles trazas que hayan quedado atrapadas.

Ahora sí, se inicia el análisis en el cromatógrafo y se da por iniciado el experimento.

El proceso experimental consiste en: un primer ciclo de oxidación, una posterior purga, un ciclo de reducción, y otra purga del sistema. Dependiendo de los resultados observados en estos ciclos, todo este proceso se puede repetir de nuevo de manera consecutiva en un mismo experimento.

A continuación, se explica cómo es llevado a cabo todo este proceso.

1º) Oxidación:

Este ciclo se realiza al principio para asegurar que el transportador de oxígeno CuO está totalmente oxidado y preparado para su posterior reducción.

Se debe iniciar cuando se alcance una temperatura de 600 °C en el lecho mediante la apertura de la válvula de aire y cerrando la válvula de N₂.

El final del ciclo viene marcado por la estabilización de los picos de O₂ y N₂ procesados por el cromatógrafo y observados en el ordenador.

2º) Purga.

Esta purga se realiza para eliminar el O₂ que permanece en la línea, de la oxidación anterior. De esta forma, no hay un exceso de oxígeno que pueda adulterar el resultado de la reducción posterior. Se abre la válvula de N₂ y se cierra la de aire. Cuando desaparezca el pico de O₂ del MicroGC termina la purga.

3º) Reducción.

Se abre la botella de gas patrón y se aumenta la presión a 1,2 bares. Se abre la válvula del gas patrón y se cierra la de N₂.

El final de la reducción CLC lo marca la aparición de alguna especie del gas patrón que suponga el final de la combustión eficiente del sistema.

Sin embargo, se espera a que los niveles de CO₂ empiecen a descender, para así ver cómo evolucionan las distintas especies.

4º) Purga

Se cierra la válvula de gas patrón y se abre la de nitrógeno. La purga termina cuando desaparezcan todos los picos de las distintas especies que aparecieron en la reducción anterior, y solo se observe el pico de nitrógeno en la pantalla.

En el caso de que el experimento así lo requiera, se volverán a repetir estos 4 pasos de la misma manera que la explicada anteriormente.

Después del experimento.

Tras terminar la última purga del sistema, se cierra la válvula de N₂, se cierra la botella de gas patrón, se apaga el horno y se desconectan las líneas de nitrógeno y aire sintético.

Cuando el lecho se enfrié a temperatura ambiente, se sustraerá el reactor del sistema, se abrirá con ayuda de una llave el cabezal superior, y se retirará, guardará y etiquetará el lecho utilizado.

Finalmente se hará una pequeña limpieza del reactor con la pistola de aire, eliminando así también, la lana de vidrio del interior.

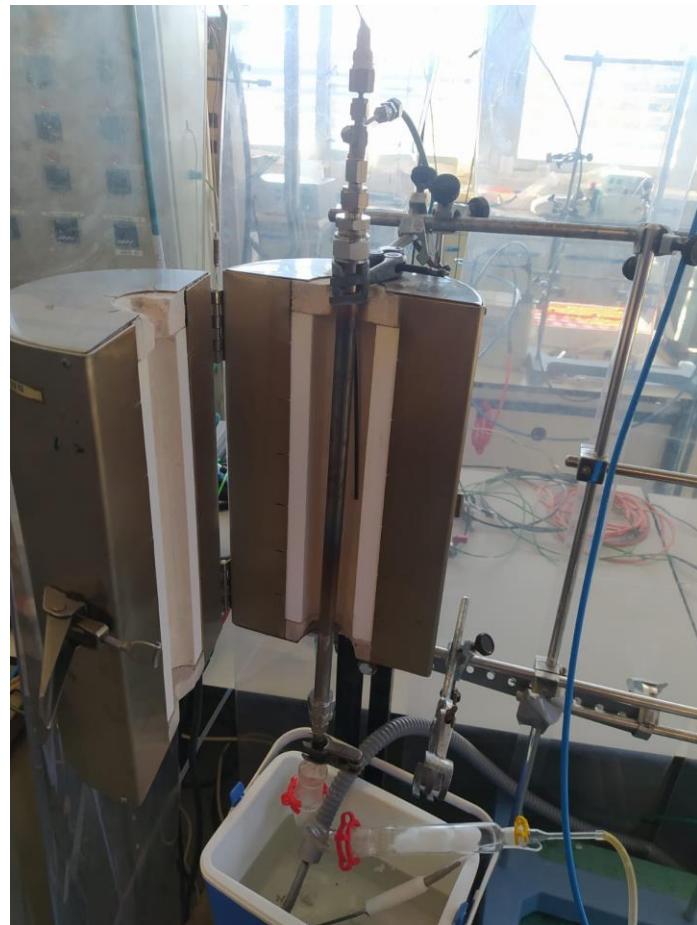


Figura A5. 1. Imagen del reactor empleado para la realización de los experimentos (cortesía GPT).

Anexo 6. Tablas experimentación

Experimento 1 (18/10/2022)

Tabla A6. 1. Datos Experimento 1.

Hora	T°C	Análisis	Ciclo	Flujo (ml/min)
10:45	600	17	Oxidación	100
11:11	600	24	Purga	100
11:19	600	27	Reducción	100
12:02	600	38	Purga	100
12:17	600	42	Oxidación	100
12:55	600	53	Purga	100
13:31	600	60	Reducción	50
14:00	600	70	Purga	100
14:31	600	77	Oxidación	100
15:03	600	85	Purga	100

Experimento 2 (25/10/2022)

Tabla A6. 2. Datos Experimento 2.

Hora	T°C	Análisis	Ciclo	Flujo (ml/min)
9:07	600	7	Oxidación	100
9:20	600	11	Purga	100
9:31	600	13	Reducción	100
10:40	600	31	Purga	100
10:58	600	35	Oxidación	100
11:40	600	46	Purga	100
11:53	600	49	Oxidación	100
12:05	600	53	Purga	100
12:17	600	56	Reducción	50
15:02	600	76	Purga	100

Experimento 3 (31/10/2022)

Tabla A6. 3. Datos Experimento 3.

Hora	T°C	Análisis	Ciclo	Flujo (ml/min)
10:22	700	9	Oxidación	100
12:02	700	31	Purga	150
12:17	700	35	Oxidación	100
12:35	700	39	Purga	150
12:49	700	44	Reducción	50
15:18	700	79	Reducción	100
16:03	700	90	Purga	150

Experimento 4 (11/11/2022)

Tabla A6. 4. Datos Experimento 4.

Hora	T°C	Análisis	Ciclo	Flujo (ml/min)
11:34	600	11	Oxidación	150
12:56	600	33	Purga	150
13:08	600	37	Reducción	50
13:35	600	45	Purga	150

Experimento 5 (15/11/2022)

Tabla A6. 5. Datos Experimento 5.

Hora	T°C	Análisis	Ciclo	Flujo (ml/min)
17:54	600	6	Oxidación	100
18:35	600	17	Purga	150
18:50	600	20	Reducción	100
20:05	600	41	Purga	150

Experimento 6 (16/11/2022)

Este experimento consistió en una única oxidación de un lecho compuesto exclusivamente de SiC con una duración de 30 minutos.

Experimento 7 (29/11/2022)

Tabla A6. 6. Datos Experimento 7.

Hora	T°C	Análisis	Ciclo	Flujo (ml/min)
10:55	600	5	Oxidación	100
11:10	600	9	Purga	150
11:20	600	12	Reducción	100
11:46	600	18	Purga	150
12:28	600	22	Oxidación	100

Experimento 8 (20/12/2022)

Tabla A6. 7. Datos Experimento 8.

Hora	T°C	Análisis	Ciclo	Flujo (ml/min)
12:15	600	5	Oxidación	100
12:28	600	9	Purga	125
12:38	600	11	Reducción	30
13:45	600	27	Purga	125
14:10	600	33	Oxidación	100
14:35	600	39	Purga	125
14:47	600	44	Reducción	30
15:52	600	59	Purga	125

Experimento 9 (17/1/2023)

Tabla A6. 8. Datos Experimento 9.

Hora	T°C	Análisis	Ciclo	Flujo (ml/min)
11:27	600	12	Oxidación	100
11:51	600	19	Purga	100
12:04	600	23	Reducción	50
12:46	600	33	Purga	100
13:01	600	38	Oxidación	100
13:29	600	46	Purga	100
13:39	600	49	Reducción	50
14:36	600	63	Purga	100

Experimento 10 (23/1/2023)

Tabla A6. 9. Datos Experimento 10.

Hora	T°C	Análisis	Ciclo	Flujo (ml/min)
18:11	600	12	Oxidación	100
18:30	600	17	Purga	100
18:46	600	21	Reducción	50
19:18	600	29	Purga	100
19:35	600	33	Oxidación	100
19:58	600	39	Purga	100
20:07	600	42	Reducción	50
20:42	600	50	Purga	100

Anexo 7. Análisis de los datos del cromatógrafo

Los resultados mostrados en Resultados de la experimentación en reactor de lecho fijo, han sido previamente extraídos de los análisis realizados por el cromatógrafo. Estos análisis dan información relativa a los distintos componentes del gas de salida. La detección de los distintos gases es mostrada a través de picos cromatográficos, cuyo parámetro de salida más relevante para conocer las composiciones de salida es el área de cada una de las especies. Por lo tanto, el primer paso es recoger la información de las distintas áreas de las especies que conforman el gas de salida. Se escogerá esta información de los ‘pinchazos’ más relevantes del cromatógrafo, que en los experimentos realizados, corresponde a los de los análisis del ciclo de reducción. En la Tabla A7. 1 se muestra un ejemplo de la extracción de datos realizada en todos los experimentos, en este caso referente al experimento 2.

Tabla A7. 1. Áreas extraídas de los análisis del cromatógrafo.

Especies	An13	An14	An15	An16	An17
H2	333,24	367,26	553,24	693,70	819,98
N2	542363,61	533150,65	372497,55	336262,53	334700,08
CH4	361,21	2687,44	18538,96	22149,81	22732,30
CO	112,23	108,98	208,07	287,45	360,49
CO2	2275,27	126705,70	1887062,88	2276118,25	2298116,27
C2H4	482,63	2871,86	10799,12	8431,65	8364,77
C2H6	134,93	5505,43	54265,11	61040,47	61493,57
C2H2	-	-	-	-	-

Para interpretar esta información, primero hay que establecer una calibración del gas de entrada. Para ello, se conecta directamente la botella del gas de pirólisis con el cromatógrafo y se obtienen las áreas correspondientes a cada una de las especies que la forman. Al conocer la composición del gas de pirólisis (ver Tabla A7. 1) y tener la información relativa a sus áreas, se puede determinar un factor de respuesta, fdr.

fdr= Composición/área

(ec. 2)

Se dispone así de una tabla de las siguientes características:

Tabla A7. 2. Calibración del gas patrón a fecha 25/11/2022.

Especie	Concentración	Área	fdr
H2	30	1121433	2,68E-05
N2	41,87043	237680,981	1,76E-04
CH4	1	13008,644	7,69E-05
CO	5	25752,538	1,94E-04
CO2	20	1294801,74	1,54E-05
C2H4	0,697	46359,157	1,50E-05
C2H6	0,69856	50105,6568	1,39E-05
C2H2	0,73401	41656,4452	1,76E-05

Conociendo los factores de respuesta de cada especie, se pueden conocer de manera sencilla las composiciones de los gases salida multiplicando las áreas obtenidas en la Tabla A7. 1 por su respectivo factor de respuesta. En línea con el ejemplo comentado anteriormente, se obtendría una Tabla de las siguientes características.

Tabla 7. Composición de los gases de salida en los 5 primeros análisis de la reducción del experimento 2

Especies	%gas An13	%gas An14	%gas Am15	%gas An16	%gas An17
H2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N2	95,5	93,9	65,6	59,2	59,0
CH4	0,0	0,2	1,4	1,7	1,7
CO	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
CO2	0,0	2,0	29,1	35,2	35,5
C2H4	0,0	0,0	0,2	0,1	0,1
C2H6	0,0	0,1	0,8	0,9	0,9
C2H2	-	-	-	-	-