TESIS DE LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

2025

192

Oscar Enrique Condori Bocanegra

Producción de gas de síntesis mediante el proceso Biomass Chemical Looping Gasification utilizando transportadores de oxígeno de bajo coste

Director/es

Adanez Elorza, Juan María Ramón

Abad Secades, Alberto

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

ISSN 2254-7606

Prensas de la Universidad Universidad Zaragoza

Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Universidad Zaragoza
1542

Tesis Doctoral

PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS MEDIANTE EL PROCESO BIOMASS CHEMICAL LOOPING GASIFICATION UTILIZANDO TRANSPORTADORES DE OXÍGENO DE BAJO COSTE

Autor

Oscar Enrique Condori Bocanegra

Director/es

Adanez Elorza, Juan María Ramón
Abad Secades, Alberto

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

2025

Repositorio de la Universidad de Zaragoza – Zaguan http://zaguan.unizar.es

Universidad Zaragoza
1542

Tesis Doctoral

Producción de gas de síntesis mediante el proceso Biomass Chemical Looping Gasification utilizando transportadores de oxígeno de bajo coste

Autor

Oscar Enrique Condori Bocanegra

Director/es

Adánez Elorza, Juan
Abad Secades, Alberto

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente
Escuela de Doctorado
2024

Repositorio de la Universidad de Zaragoza – Zaguan http://zaguan.unizar.es

Producción de gas de síntesis mediante el proceso Biomass Chemical Looping Gasification utilizando transportadores de oxígeno de bajo coste

Oscar Enrique Condori Bocanegra, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)

Resumen

Entre las diferentes tecnologías emergentes propuestas para la gasificación de biomasa, el proceso *Biomass Chemical Looping Gasification* (BCLG) representa un método innovador que permite la generación de gas de síntesis de alta calidad con bajo contenido de alquitrán y en condiciones autotérmicas. Su principal ventaja con respecto a la gasificación convencional es que no requiere el uso de O_2 puro (costoso) para obtener un gas de síntesis sin diluir en nitrógeno, además de que previene las emisiones de CO_2 a la atmósfera. El proceso BCLG utiliza dos reactores de lecho fluidizado interconectados: un reactor de reducción (RR) y un reactor oxidación (RO). Se basa en un mecanismo que emplea un transportador sólido de oxígeno (óxidos metálicos, Me_xO_y) que circula entre ambos reactores y se encarga de transportar oxígeno y calor desde el RO hasta el RR, evitando el contacto directo entre el aire y la biomasa.

La biomasa se alimenta al RR donde se descompone en gases volátiles, alquitranes y char. El char se gasifica con el agente gasificante (vapor o CO_2), que también actúa como gas fluidizante para el RR. A continuación, ocurre la oxidación parcial de los diferentes gases producidos mediante reacciones gas-sólido con el transportador de oxígeno que se reduce en paralelo. Luego, el transportador de oxígeno reducido circula hasta el RO donde se reoxida con aire para iniciar un nuevo ciclo. La oxidación del transportador de oxígeno es altamente exotérmica lo que incrementa su temperatura permitiendo que a su regreso al RR proporcione el calor necesario para la conversión de la biomasa (proceso endotérmico). Por otro lado, el proceso BCLG ayuda a confinar el carbono de la biomasa en los gases de salida del RR, facilitando la separación del CO_2 generado durante el proceso. Inlcuso, si se combina con el concepto de bioenergía con captura y almacenamiento de carbono (BECCS), el proceso BCLG tiene el potencial de alcanzar emisiones negativas de carbono.

Durante esta tesis se ha estudiado el proceso BCLG enfocado en la producción de gas de síntesis de alta calidad bajo condiciones autotérmicas, que posteriormente se utilizará para la producción de biocombustibles de segunda generación (combustible para aviación) mediante el proceso de síntesis Fischer-Tropsch (F-T) en el marco del proyecto europeo CLARA. En este caso, la etapa de separación del CO_2 podría integrarse durante la limpieza del gas de síntesis previo a la síntesis de los biocombustibles. De esta manera, el proceso BCLG se sitúa como una de las principales alternativas para la descarbonización del sector del transporte.

En primer lugar, se evaluaron las características físico-químicas de diversos materiales de bajo coste, como minerales y residuos industriales basados en óxidos de hierro y manganeso, para su posible uso como transportadores de oxígeno en el proceso BCLG. Todos los materiales estudiados mostraron suficiente capacidad de transporte de oxígeno para llevar a cabo la gasificación de biomasa. También se analizó su reactividad frente a los principales gases reductores del proceso, como el H_2 (presente

en el gas de síntesis) y el CH_4 (representativo de los volátiles de la biomasa), mediante análisis termogravimétrico. Los materiales mostraron una mayor reactividad con el H_2, destacando especialmente los minerales de manganeso sobre los de hierro. Sin embargo, en cuanto a la reactividad frente al CH_4, los materiales basados en Fe obtuvieron mejores resultados, lo que se traduce en una mayor capacidad para convertir la materia volátil, favoreciendo la maximización de la producción de gas de síntesis en el proceso BCLG. Además, se evaluó la resistencia a la atrición de los diferentes materiales, una propiedad clave para su uso en BCLG, dado que este proceso opera utilizando dos reactores de lecho fluidizado interconectados. Esta resistencia se midió utilizando el índice AJI y la resistencia a la rotura de las partículas. Los minerales de Mn-Gabón y Elwaleed B presentaron altos valores de atrición, con índices AJI del 16.8 % y 8.8 %, respectivamente, mientras que la ilmenita y el residuo industrial LD-slag mostraron mejores resultados, con valores de 2.4 % y 4.6 %, respectivamente.

Teniendo en cuenta la reactividad de los materiales y su resistencia a la atrición, se seleccionaron la ilmenita, el mineral de Fe de Tierga, el LD-slag y el Mn de Sibelco como los más adecuados para su uso en una planta piloto de 1.5 kW_t en operación continua. No obstante, debido a problemas de suministro con el último, se consideró el mineral de Mn de Gabón en su lugar.

A continuación, se inició la experimentación en una planta piloto de 1.5 kW_t en continuo, donde se estudió el desempeño de los cuatro transportadores de oxígeno seleccionados utilizando astilla de pino como combustible. Se analizó el efecto de diversas condiciones de operación como la temperatura, el ratio oxígeno/biomasa (λ) y el ratio vapor/biomasa (S/B) sobre la eficiencia del proceso BCLG marcada por parámetros como la conversión de biomasa (X_b), la eficiencia de conversión de carbono (η_{cc}), el rendimiento a gas de síntesis (Y_{sg}) y la eficiencia de gas frío (η_g). Los resultados mostraron que temperaturas más altas mejoraban la conversión de biomasa y la eficiencia de conversión de carbono, mientras que el aumento de λ disminuyó la calidad del gas de síntesis al aumentar la concentración de CO_2 y reducir la de CO y H_2. Se observó que un mayor ratio S/B aumentó la concentración de H_2 y CO_2 y disminuyó la del CO. Además, mejoró la X_b y η_{cc}, aunque con una mínima variación en el rendimiento del gas de síntesis. Adicionalmente, se probaron otros dos tipos de biomasa (cáscara de almendra y hueso de oliva), con rendimientos similares en X_b y minimas diferencias en la composición del gas de síntesis. Además, se estudió el uso de CO_2 como agente gasificante, que redujo la generación de alquitrán aunque produjo un gas de síntesis de menor calidad que utilizando vapor, demandando un mayor esfuerzo en la posterior separación del CO_2 existente en el gas producto. El análisis de los resultados obtenidos mostró que la ilmenita y el LD-slag destacaron por su mayor rendimiento a gas de síntesis y menor producción de alquitrán, con la ilmenita mostrando la mayor resistencia a la atrición y vida útil, mientras que el mineral de Mn-Gabón tuvo los peores resultados en ambos aspectos. Así, la ilmenita y el LD-slag fueron los más prometedores para futuras pruebas a mayor escala.

En este punto de la tesis se dio inicio a la campaña experimental en una planta piloto BCLG de 20 kW_t utilizando ilmenita como transportador de oxígeno. Este material fue seleccionado por su buen desempeño en los ensayos previos a menor escala y a su mayor facilidad para su disponibilidad para los ensayos en el laboratorio en ese instante.

Los resultados obtenidos mostraron la importancia de tres variables operativas clave para el proceso: la temperatura, el tiempo medio de residencia de los sólidos ($t_{mr,RR}$) y la relación oxígeno/biomasa (λ). Estas variables tuvieron un papel crucial en la eficiencia del proceso y en el rendimiento a gas de síntesis.

La temperatura y el $t_{mr,RR}$ tuvieron un efecto directo sobre la conversión del char ($X_{char,RR}$), que a su vez afectaba de forma directa a diversos parámetros de eficiencia del proceso, como la Y_{sg} y el η_{cc}. Temperaturas de gasificación más elevadas (> 900 ºC) y $t_{mr,RR}$ más prolongados favorecieron una mayor $X_{char,RR}$, que al mismo tiempo incrementó la X_b, la η_{cc} y mejoró la eficiencia general del sistema. Por otro lado, se encontró que un aumento de la tranferencia de oxígeno en el RR (λ_{RR}) favoreció la combustión del gas de síntesis, aumentando la producción de CO_2 y en consecuencia reduciendo las concentraciones de CO y H_2. Sin embargo, es importante alcanzar un valor óptimo para lograr un proceso autotérmico con la mayor calidad del gas de síntesis. Por otra parte, el aumento de λ_{RR} no afectó a la producción de hidrocarburos ligeros (CH_4 y C2-C3) debido a la baja reactividad de la ilmenita con este tipo de compuestos.

El destino de los compuestos de carbono presentes en la biomasa también se vio afectado por las condiciones de operación. Condiciones con baja $X_{char,RR}$ (temperatura y $t_{mr,RR}$ bajos) produjeron acumulación del char en el RR, que se vio arrastrado junto con el transportador de oxígeno hasta el RO donde se quemó en contacto con el aire y generó emisiones de CO_2 a la atmósfera. Esto evidenció que el Separador de Carbono (SC) no fue capaz de separar el char pelletizado de la ilmenita debido al mayor tamaño de las partículas de char. Sin embargo, el uso de vapor en este dispositivo mejoró significativamente la $X_{char,RR}$ ya que actuaba como un gasificador secundario. También se observó la importancia del diseño del RO y de los sifones para optimizar y mejorar la operación y el manejo de la planta.

Durante la experimentación en la planta de 20 kW_t, también se estudió el comportamiento de la ilmenita con diferentes tipos de biomasa. Se observó una mayor reactividad en los pellets de paja de trigo comparados con el residuo de bosque de pino, lo que resultó en una mayor $X_{char,RR}$. No obstante, las diferencias en la producción de gas de síntesis entre ambos tipos de biomasa fueron pequeñas, y la generación de hidrocarburos ligeros se mantuvo constante, independientemente del tipo de biomasa. Otro factor estudiado fue el efecto del pretratamiento de la biomasa mediante torrefacción, donde se disminuye la humedad y el contenido de volátiles en el combustible. En este caso, la temperatura tuvo mayor influencia sobre el proceso y se lograron mejores rendimientos a mayor temperatura. Además, se estudió el efecto del tamaño de la biomasa mediante el uso de pellets de residuo de bosque de pino molidos. Esto mejoró significativamente la $X_{char,RR}$, debido a una mayor velocidad de gasificación del char causada por una menor resistencia a la difusión interna. También aumentó la producción de hidrocarburos ligeros respecto a los pellets enteros, posiblemente por un incremento en la velocidad de desvolatilización, lo que pudo dificultar el contacto entre los volátiles y las partículas de transportador de oxígeno.

Por otro lado, se evaluó la generación de alquitranes durante la experimentación en la planta de 20 kW_t, teniendo en cuenta el tipo de biomasa, el tamaño de particula del

combustible y su pretratamiento mediante torrefacción. La cantidad y composición de los alquitranes generados dependieron principalmente del tipo de biomasa y su pretratamiento, consiguiendo valores totales siempre por debajo de los obtenidos en procesos de gasificación convencional. La paja de trigo sin torrefactar generó benceno como compuesto mayoritario, con la presencia de naftaleno y tolueno en menor medida, alcanzando un contenido total de alquitrán de hasta 3.5 g/kg de biomasa seca, mientras que la torrefacción mejoró la calidad del gas de síntesis reduciendo el contenido de alquitrán hasta 2 g/kg b.s. El residuo de bosque de pino generó principalmente naftaleno y una menor cantidad de benceno y acenaftileno, con un contenido total de hasta 4.5 g/kg b.s. En este caso, el tamaño de particula de la biomasa apenas tuvo influencia sobre la generación de alquitrán.

Se analizó el impacto del régimen de fluidización del RR comparando los resultados obtenidos en las dos plantas piloto (1.5 y 50 kW_t) con ilmenita como transportador de oxígeno y madera/residuo de pino como combustible. A menor escala (régimen burbujeante), el tiempo de residencia en el RR, $t_{mr,RR}$, es mayor que en la planta de 20 kW_t (régimen turbulento). lo que facilitó obtener mayores valores de $X_{char,RR}$. El diseño del RO también influyó en la eficiencia del proceso, sugiriendo la necesidad de su optimización en futuros diseños para minimizar la cantidad de oxígeno que reacciona con parte del char que pudiese alcanzar dicho reactor. A pesar de estas variaciones, ambas plantas mostraron rendimientos a gas de síntesis similares, aunque la planta de 20 kW_t logró una mejor conversión de hidrocarburos ligeros (CH_4 y C2-C3), probablemente debido a un mayor tiempo de residencia del gas en el RR y mejor interacción entre el gas y los sólidos gracias al régimen turbulento.

Por último, se analizó la integridad física de la ilmenita y la posible interacción con las cenizas presentes en la paja de trigo. Tras 40 horas de operación continua en condiciones BCLG, la ilmenita no mostró signos de aglomeración ni problemas de fluidización. Esto confirmó la efectividad de los aditivos presentes en los pellets de paja para prevenir la aglomeración. Sin embargo, un análisis más exhaustivo mostró que el Ca, K y Si (presentes en las cenizas) se concentraban en la superficie externa de las partículas de ilmenita llegando incluso al interior de la grietas. Las partículas de ilmenita presentaron un ligero desgaste consecuencia de la migración del Fe hacia el exterior de las partículas donde se formaba una capa que posteriormente se desprendía. Esto se reflejó en una pérdida de la capacidad de transporte de oxígeno, aunque la reactividad no se vió afectada. En términos generales la ilmenita mostró un buen desempeño y una buena resistencia a la atrición.

Palabras clave: gasificación, Chemical-Looping, biomasa, transportador de oxígeno, gas de síntesis, biocombustibles.

Prof. Juan Adánez Elorza, Profesor de Investigación del CSIC y

Dr. Alberto Abad Secades, Investigador Científico del CSIC,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria, titulada: "Producción de gas de síntesis mediante el proceso Biomass Chemical Looping Gasification utilizando transportadores de oxígeno de bajo coste" ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) por D. Oscar Enrique Condori Bocanegra, autorizando su presentación como compendio de publicaciones.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza a 4 de diciembre de 2024.

Fdo.: Prof. Juan Adánez Elorza Fdo.: Dr. Alberto Abad Secades

Apéndice de publicaciones que constituyen el compendio:

I. 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. *Publicada JCR(FI) 2021: 16.744; Categoría (Chemical Engineering): 4/143 - Q1*

II. Condori O, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, 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(21):17182–17196. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878. *Publicada JCR(FI) 2021: 4.654; Categoría (Chemical Engineering): 45/143 – Q2*

III. 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 kW_{th} unit. Fuel Process Technol 2021;222:106963. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106963. *Publicada JCR(FI) 2021: 8.129; Categoría (Chemical Engineering): 17/143 - Q1*

IV. 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 kW_{th} scale. Fuel 2023;344:128059. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128059. *Publicada JCR(FI) 2023: 6.7; Categoría (Chemical Engineering): 23/170 - Q1*

V. Condori O, Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Izquierdo MT, Adánez J. Parametric evaluation of clean syngas production from pine forest residue by chemical looping gasification at the 20 kW_{th} scale. J of Cleaner Prod 2024;436:140434. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140434. *Publicada JCR(FI) 2023: 9.8; Categoría (Environmental Engineering): 9/81 - Q1*

VI. Condori O, Abad A, de Diego LF, Funcia I, Pérez-Vega R, Adánez J, García-Labiano F. Effect of biomass torrefaction on the syngas quality produced by Chemical Looping Gasification at 20 kW_{th} scale. Energy & Fuels 2024; 38:11779−11792. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01096. *Publicada JCR(FI) 2021: 5.2; Categoría (Chemical Engineering): 35/170 - Q1*

Agradecimientos

Esta tesis se desarrolló entre los años 2019 y 2024 en el Instituto de Carboquímica (ICB) de Zaragoza, perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). El trabajo fue realizado gracias a la financiación del Programa de Investigación e Innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea, en virtud del acuerdo de subvención nº 817841 (Chemical Looping Gasification for Sustainable Production of Biofuels – CLARA). La investigación también contó con el apoyo financiero parcial de la Agencia Estatal de Investigación del Ministerio español de Ciencia e Innovación, mediante las subvenciones de los proyectos ENE2017-89473R AEI/FEDER, UE y PID2019-106441RB-I00.

Quisiera agradecer al Grupo de Combustión y Gasificación del ICB-CSIC por brindarme la oportunidad de formar parte de su equipo y por permitirme aprender durante estos años junto a un excelente grupo de investigadores. En particular, deseo expresar mi agradecimiento a mis directores de tesis, el Prof. Juan Adánez y el Dr. Alberto Abad, por aceptarme, ofrecerme sus consejos, guiarme y brindarme su invaluable conocimiento, así como por su paciencia y apoyo. También me gustaría agradecer profundamente la colaboración y el apoyo de Paco, Luis, Mayte y Teresa durante las largas horas de experimentación en planta y el tratamiento de resultados. Agradezco igualmente a Melanie por su excelente trabajo y colaboración en el laboratorio y en las TGAs, así como por su apoyo inestimable. No puedo olvidar al resto de los compañeros del grupo: Arturo, Marga, Iñaki, Amir, Yldeney, Gislane, Daofeng, Fran, Domingo, Antón, Olegario y mis compañeros de despacho Iván, Jorge, Cris y el recién llegado Javi, con quienes el día a día se hacía más llevadero.

Por otro lado, quiero agradecer a todos los compañeros del ICB con los que compartí momentos de café y noches por Zaragoza (Nico, Carlos, Esther, David, Rubén, Laura, Antonio, Miguel Ángel, Patri, Claudia, Yusbeli, Gabri, Sergio, Fer, Adolfo, Sara y los demás), quienes hicieron que la experiencia de vivir lejos de casa fuera mucho más llevadera. En especial, quiero agradecer a María, por acompañarme y ser mi apoyo durante la recta final de esta etapa de mi vida. También agradezco el apoyo de mis amigos Jesús, Carla, Álvaro, Jessica, Ester, Mari, Arnold, Diego, William y Cristhelle, con quienes compartí escapadas a Bilbao y veranos llenos de aventuras. Tampoco puedo olvidarme de los equipos de futbol donde pude seguir disfrutando de una de mis mayores pasiones: el Sala Arrabal/Intersala, FC La Muralla y el Fleta CD.

Finalmente, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi familia por su apoyo incondicional. Este trabajo no habría sido posible sin la guía y consejos de mi padre, Enrique, ni sin el inagotable aliento, amor y presencia de mi madre, Esperanza, a quienes debo todo. También agradezco el cariño y apoyo de mis hermanos Francisca, Faviola y Marco, mi sobrino Ángel, mi cuñado Jesús, mi tía Santusa y Lorena. Gracias por mantener la unidad en los momentos más difíciles, a pesar de la distancia. Por último, quiero recordar con gran cariño a mi abuela Evangelina y al pequeño Jerry, quienes dejaron un gran vacío en nuestra familia.

ÍNDICE

1. Introducción 3
   1.1. Efecto ambiental antropogénico en el uso de combustibles 3
   1.2. Calentamiento global: efectos del cambio global y retos 12
   1.3. Acuerdos internacionales para la lucha contra el cambio climático 14
   1.4. Soluciones aplicadas para la reducción de emisiones de GEI 17
   1.5. Emisiones de GEI en el sector del transporte 20
   1.6. Uso de biocombustibles 24
   1.7. Procesos de gasificación 31
      1.7.1. Tecnologías de gasificación 34
   1.8. Procesos Chemical Looping 44
   1.9. Biomass Chemical Looping Gasification 52
      1.9.1. Métodos de control del oxígeno transferido del aire al combustible 55
      1.9.2. Potencial de emisiones negativas de CO_2 57
      1.9.3. Transportadores de oxígeno 59
      1.9.4. Estado del arte 63
2. Objetivos y plan de trabajo 75
   2.1. Objetivos 75
   2.2. Plan de trabajo 76
   2.3. Publicaciones científicas y contribuciones 77
3. Experimental 83
   3.1. Materiales y caracterización 83
   3.2. Transportadores de oxígeno 84
   3.3. Biomasas 87
   3.4. Análisis termogravimétrico (TGA) 90
   3.5. Unidad BCLG en continuo de 1.5 kW_t para combustibles sólidos 93
      3.5.1. Manejo de la planta piloto de 1.5 kW_t 98
      3.5.2. Parámetros de operación y evaluación de datos 100
   3.6. Unidad BCLG en continuo a escala de 20 kW_t 102
      3.6.1. Manejo de la planta piloto de BCLG a escala de 20 kW_t 107
      3.6.2. Parámetros de operación y evaluación de los resultados 108

4. Resultados 113
4.1. Evaluación y selección de transportadores de oxígeno 113
4.1.1. Estudios de reactividad 113
4.1.2. Estudio de la resistencia a la atrición 120
4.1.3. Selección de transportadores para la experimentación en continuo a escala 1.5 kW_t 122
4.2. Operación en continuo en planta de 1.5 kW_t 123
4.2.1. Efecto de la temperatura de gasificación 124
4.2.2. Efecto de la relación oxígeno/biomasa, λ 127
4.2.3. Efecto de la relación vapor/biomasa, S/B 130
4.2.4. Influencia del agente gasificante 132
4.2.5. Valoración del ratio H_2/CO y del equilibrio WGS 135
4.2.6. Influencia del tipo de biomasa 137
4.2.7. Generación de alquitranes con los diferentes transportadores de oxígeno 138
4.2.8. Características de los transportadores de oxígeno durante su uso en la planta 1.5 kW_t BCLG en continuo 141
4.2.9. Comparación de los transportadores de oxígeno 146
4.3. Operación en continuo en planta BCLG a escala de 20 kW_t 150
4.3.1. Efecto de la temperatura y el tiempo medio de residencia de sólidos en el RR 152
4.3.2. Efecto de la relación oxígeno/biomasa 154
4.3.3. Influencia del tipo de biomasa en el proceso BCLG 158
4.3.4. Influencia del tamaño de particula de la biomasa 160
4.3.5. Influencia y desempeño del separador de carbono (SC) 161
4.3.6. Influencia de la torrefacción de la biomasa 165
4.3.7. Presencia de alquitranes 166
4.3.8. Influencia de la escala y del régimen de fluidización en el RR 167
4.3.9. Análisis de la ilmenita e interacción con las cenizas 169
5. Potencial de la tecnología BCLG 175
6. Conclusiones 179
7. Acrónimos, símbolos y nomenclatura 187
8. Bibliografía 195
Apéndice de publicaciones 219

1. Introducción

1. Introducción

1.1. Efecto ambiental antropogénico en el uso de combustibles

La energía solar ha sido fundamental para el desarrollo de la vida en la Tierra, ya que algunos organismos autótrofos la utilizan en la fotosíntesis para generar compuestos orgánicos a partir de inorgánicos. De esta manera, se puede considerar que la energía solar es transformada y acumulada dentro de la biomasa, la cual podrá ser susceptible de su utilización para la producción de energía. Además, a lo largo de millones de años, la materia orgánica acumulada formó depósitos que, bajo condiciones específicas de presión, temperatura y ausencia de oxígeno, se transformaron en combustibles fósiles como el petróleo y el carbón. En adelante será importante diferenciar entre los compuestos orgánicos provenientes de biomasa generada de forma contemporánea a nuestro desarrollo como sociedad o los que proceden de biomasa generada hace millones de años, los denominados combustibles fósiles, que tomarán mucha importancia en la etapa industrial.

Durante el periodo preindustrial, desde las primeras comunidades agrícolas hasta la Revolución Industrial, el crecimiento de la sociedad tuvo una gran relación con el consumo de energía. En sus inicios, las sociedades utilizaban principalmente fuentes de energía orgánica (biomasa) como la madera y el carbón vegetal para sus necesidades básicas. A medida que las comunidades crecían y evolucionaban, fueron surgiendo distintas formas de sustituir la fuerza humana para sus actividades, como la tracción animal. Esto impulsó la agricultura y el transporte, pero también aumentó la demanda de forraje y espacios para el ganado. Así, el crecimiento demográfico y la expansión de los asentamientos humanos generaron una intensificación en la demanda de biomasa no sólo para su combustión, con consecuencias ambientales como la deforestación y la pérdida de hábitats naturales. Los molinos de agua y de viento también se convirtieron en fuentes de energía importantes para la realización de diversas tareas de producción, aunque dependían de las condiciones naturales. Ya durante este periodo preindustrial, la relación entre el crecimiento de la sociedad y el consumo de energía evidenció la interconexión intrínseca entre la capacidad de una sociedad para movilizar y utilizar fuentes de energía y su desarrollo económico. La eficiencia en el manejo de estas fuentes limitadas de energía afectaba directamente a la capacidad de las civilizaciones para expandirse, comerciar y prosperar.

Durante la era industrial, desde finales del siglo XVIII hasta el siglo XX, la humanidad experimentó una transformación radical impulsada por el uso intensivo de energía, principalmente del carbón y luego del petróleo. El vapor, generado por la quema de carbón, propulsó máquinas y locomotoras, transformando la producción y el transporte. Esto permitió un crecimiento económico sin precedentes, que a su vez promovió la urbanización y el aumento poblacional. La expansión industrial y urbana fue posible gracias a la estrecha relación entre el crecimiento social y el consumo de energía durante esta época. El uso intensivo de carbón y petróleo también llevó a la industrialización de sectores como la metalurgia, la química y la producción de electricidad. La generación de electricidad, habilitada por la quema de combustibles fósiles, trajo consigo avances en la iluminación, la comunicación y la maquinaria

eléctrica, impulsando aún más el desarrollo industrial. Sin embargo, este desarrollo no estuvo exento de consecuencias ambientales significativas. La quema masiva de carbón y petróleo contribuyó a la contaminación del aire y el agua, la degradación del suelo, la pérdida de biodiversidad y al cambio climático. La explotación intensiva de recursos naturales también generó impactos negativos en los ecosistemas y la biodiversidad [Moranta y col., 2021].

A medida que avanzaba el siglo XX, se produjo una diversificación en las fuentes de energía, con la introducción de la energía nuclear, hidroeléctrica y, más recientemente, otros tipos de energías renovables. Estos cambios buscaban diversificar el suministro de energía y hacer menos dependientes a los países de la importación de combustibles fósiles. Además, también satisfacían las emergentes preocupaciones ambientales asociadas con el uso indiscriminado de combustibles fósiles y avanzar hacia una matriz energética más sostenible. Sin embargo, con el rápido aumento de la población, el incremento de la actividad industrial, la facilidad de suministrar la creciente demanda de energía con combustibles fósiles y la falta de conciencia acerca de su impacto ambiental, se han vuelto cada vez más graves y evidentes los efectos negativos de nuestras acciones en el entorno natural, con consecuencias a largo plazo para la salud de nuestro planeta y de las generaciones futuras [Wiedenhofer y col., 2021].

El impacto antropogénico en el medio ambiente abarca diversas áreas, incluidas las emisiones de SOx y NOx, material particulado, compuestos orgánicos volátiles y metales pesados, que generan preocupación por sus efectos negativos en la calidad del aire y la salud humana. Para solventar los distintos problemas, se han adoptado normativas como la Directiva de Emisiones Industriales de la Unión Europea que imponen límites estrictos para promover tecnologías más limpias [Directiva 2010/75/UE]. Además, las regulaciones abordan estándares para vehículos, la contaminación del aire y el agua, así como la sobreexplotación de los recursos naturales, con el objetivo de mitigar los impactos ambientales y proteger la biodiversidad. Sin embargo, aún queda por acometer las medidas relacionadas con el calentamiento global.

En la actualidad, uno de los principales efectos adversos de la actividad humana sobre el medio ambiente es su poder para alterar el efecto invernadero del planeta. El efecto invernadero es un fenómeno natural y vital para mantener la temperatura de la Tierra en un rango adecuado para la vida tal como la conocemos. Funciona de la siguiente manera, como se muestra en la Figura 1.1: cuando la radiación solar llega a la Tierra, parte de esta es absorbida por la superficie terrestre y la atmósfera, mientras que otra parte es reflejada de vuelta al espacio. La energía absorbida calienta la superficie de la Tierra, que luego emite radiación térmica en el espectro infrarrojo. Sin embargo, algunos gases como el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4), el óxido nitroso (N_2O) y el vapor de agua, tienen la capacidad de absorber y emitir parte de esta radiación infrarroja de vuelta a la superficie terrestre, por lo que se les denominarán gases de efecto invernadero (GEI). Esto actúa como una especie de manta, atrapando el calor y elevando la temperatura promedio del planeta, un proceso conocido como efecto invernadero.

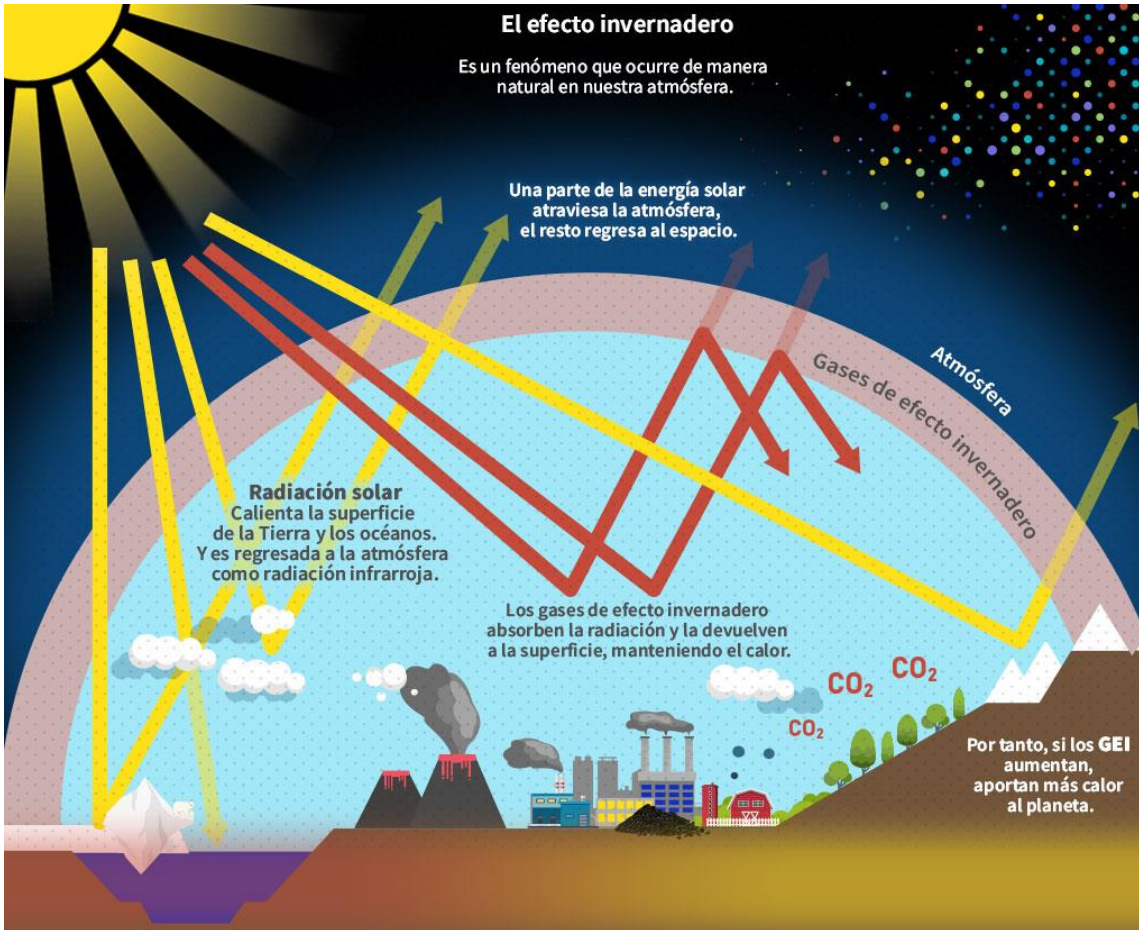


Figura 1.1. Esquema descriptivo del efecto invernadero [DGDC, 2024].

Cuando se habla de GEI, se debe tener en cuenta que cada tipo de gas posee diferente potencial de calentamiento global (PCG), que es una medida de su capacidad para atrapar el calor en la atmósfera en comparación con el CO_2, que se usa como referencia con un PCG de 1. Este gas tiene un potencial de impacto moderado pero persistente en el calentamiento global debido a su relativamente alta concentración en la atmósfera y su larga vida en la misma. El CH_4 tiene un potencial de impacto mucho mayor que el CO_2 a corto plazo, llegando a un PCG 84 veces mayor a los 20 años, pero se descompone más rápidamente en la atmósfera. El N_2O tiene un potencial de impacto considerablemente mayor que el CO_2 y persiste en la atmósfera durante mucho tiempo, llegando aproximadamente a un PCG 298 veces mayor a 100 años. Además, se encuentran los compuestos hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y el hexafluoruro de azufre (SF6) que cuentan con un potencial de impacto muy elevado, incluso miles de veces mayor al del CO_2, pero que se hallan en concentraciones atmosféricas muy pequeñas.

Entre los efectos que producen los GEI, se diferenciarán los existentes de forma natural y los procedentes de fuentes antropogénicas. En condiciones naturales, el efecto invernadero es fundamental para mantener la temperatura de la Tierra dentro de límites habitables. Generalmente, una de las características esenciales del clima es su variabilidad, mostrando numerosos cambios de diferentes magnitudes a lo largo de la historia, como se muestra en la Figura 1.2. Existen diversos factores que provocan

dichas variaciones, ya sean causas naturales externas como la actividad solar o los ciclos de Milankovitch (cambios en los movimientos de la Tierra) o causas naturales internas como las erupciones volcánicas o la propia acción humana.

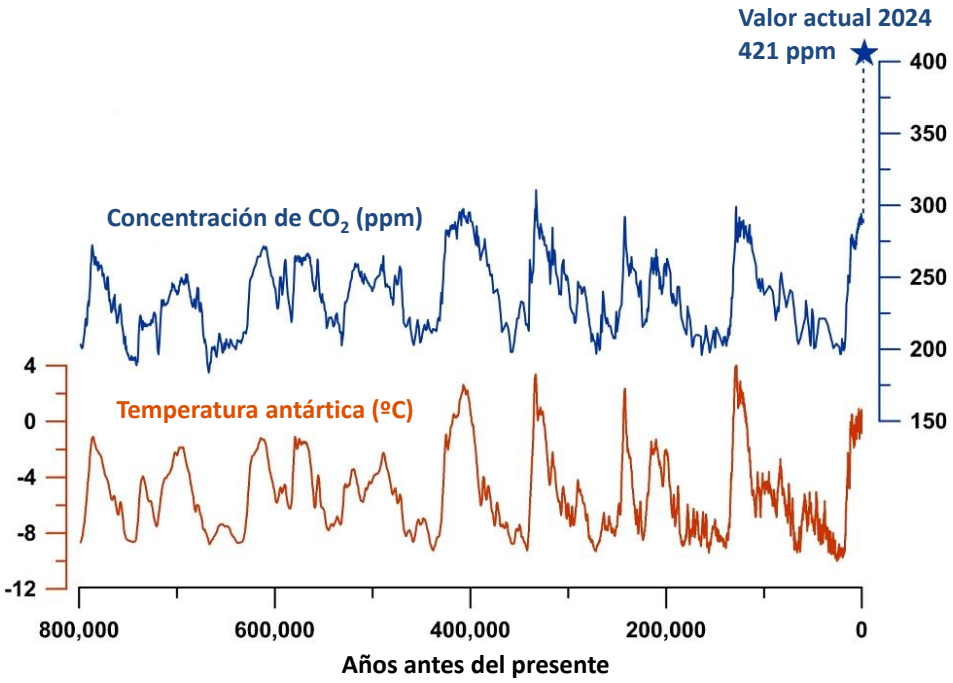


Figura 1.2. Variaciones de temperatura y concentración de CO_2 de los núcleos de hielo antárticos según periodos de origen natural [Lüthi y col., 2008].

Sin embargo, la actividad humana ha aumentado la concentración de estos GEI en la atmósfera, principalmente a través de la quema de combustibles fósiles, la deforestación y la agricultura intensiva. De ello se puede concluir que las emisiones de GEI desde 1970 generadas por el gran desarrollo humano han elevado las concentraciones atmosféricas de CO_2, CH_4 y N_2O a niveles sin precedentes. Como se muestra en la Figura 1.3, las concentraciones atmosféricas de GEI han ido en aumento desde el año 1850 a pesar de la absorción constante por sumideros terrestres y oceánicos de las emisiones de CO_2 [IPCC, 2023]. Asimismo, los datos registrados por el NOAA durante el año 2024 muestran una concentración global media de 421 ppm de CO_2, 1922 ppb de CH_4 y 338 ppb de N_2O, manteniéndose la tendencia al alza [NOAA, 2024].

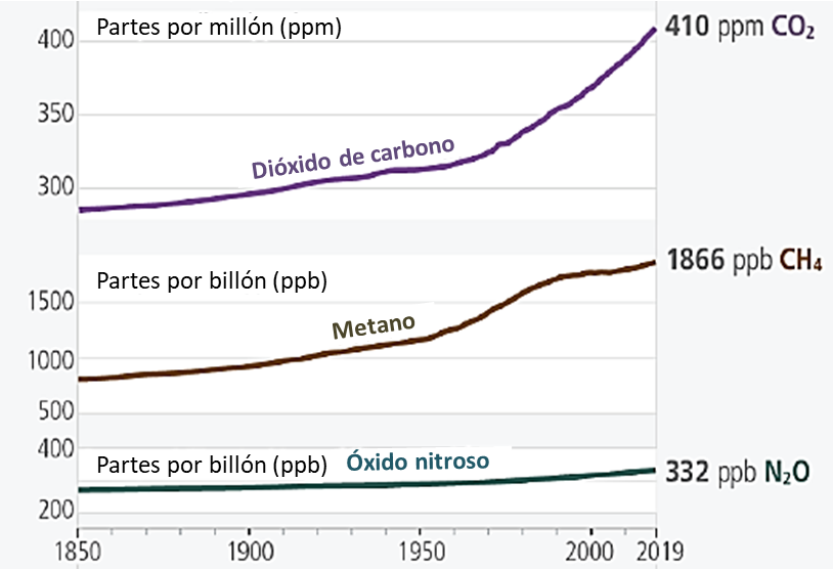


Figura 1.3. Valores anuales de concentración de los principales GEI [IPCC, 2023].

Este aumento excesivo ha intensificado el efecto invernadero, conduciendo al calentamiento global y al cambio climático, con consecuencias como el aumento de las temperaturas globales, el derretimiento de los casquetes polares, el aumento del nivel del mar y la alteración de los patrones climáticos. La Figura 1.4, muestra cómo ha evolucionado la temperatura superficial del planeta a lo largo de los años destacando su gran incremento desde los años 1970. En este sentido, el concepto de cambio climático ha ido cobrando más fuerza, creando mayor conciencia dentro de la sociedad.

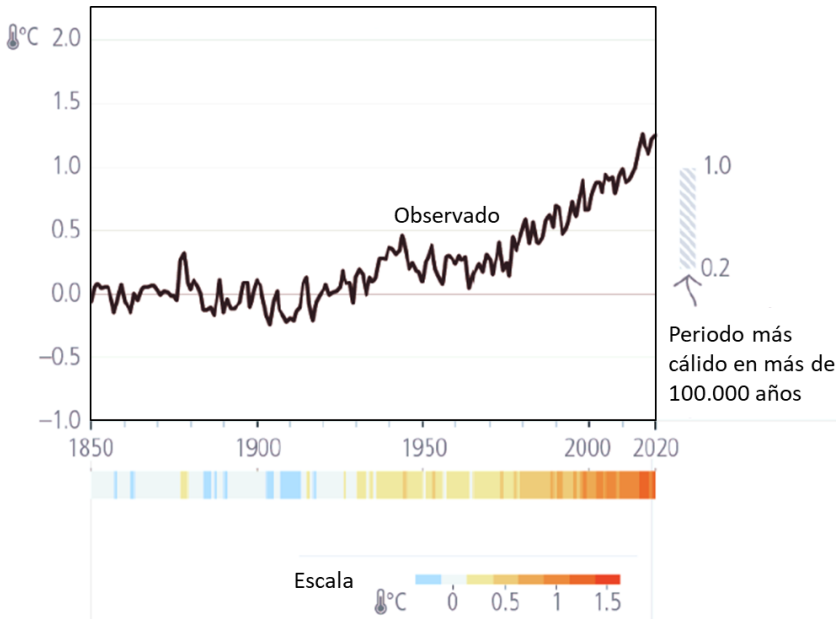


Figura 1.4. Cambios en la temperatura superficial global [IPCC, 2023].

Como se observa en la Figura 1.2, las variaciones en la concentración de CO_2 y de temperatura de la Tierra ha sido norma general en el pasado. Sin embargo, actualmente el cambio es extremadamente brusco y repentino, lo cual puede afectar a la adaptabilidad de las especies ante este cambio. Entre 2011 y 2020, la temperatura superficial global aumentó aproximadamente 1.1 °C, siendo más marcado en tierra que en el océano. Este calentamiento se atribuye principalmente a los efectos adversos de la emisión de GEI, principalmente el CO_2 y el metano, generados por las actividades humanas. En la Figura 1.4, se puede observar que durante el período de años 2000-2020 la temperatura fue 0.99 °C más cálida que durante el periodo 1850-1900, y el calentamiento desde 1970 fue el más rápido registrado en los últimos 2000 años.

En este sentido, es importante identificar la procedencia del exceso de estas emisiones para poder diferenciar los distintos sectores que están teniendo mayor influencia sobre su aumento. Como se ve en la Figura 1.5, en 2020, las emisiones antropogénicas netas globales de GEI alcanzaron valores próximos a 55 Gt CO_2-eq, marcando un aumento de alrededor del 6 % respecto al año 2010 y del 45 % respecto al año 1990. El incremento más significativo en las emisiones brutas provino del CO_2 derivado de combustibles fósiles e industria, seguido por el CH_4, N_2O y gases fluorados (HFC, PFC, SF6) [IPCC, 2023]. En 2023, las emisiones globales de GEI consistieron en un 73.7 % CO_2, principalmente resultante de la quema de combustibles fósiles, el CH_4 contribuyó con el 18.9 % del total, mientras que la parte restante de las emisiones estuvo compuesta por 4.7 % de N_2O y un 2.7 % de gases fluorados (HFC, PFC, SF6) [Crippa y col., 2024].

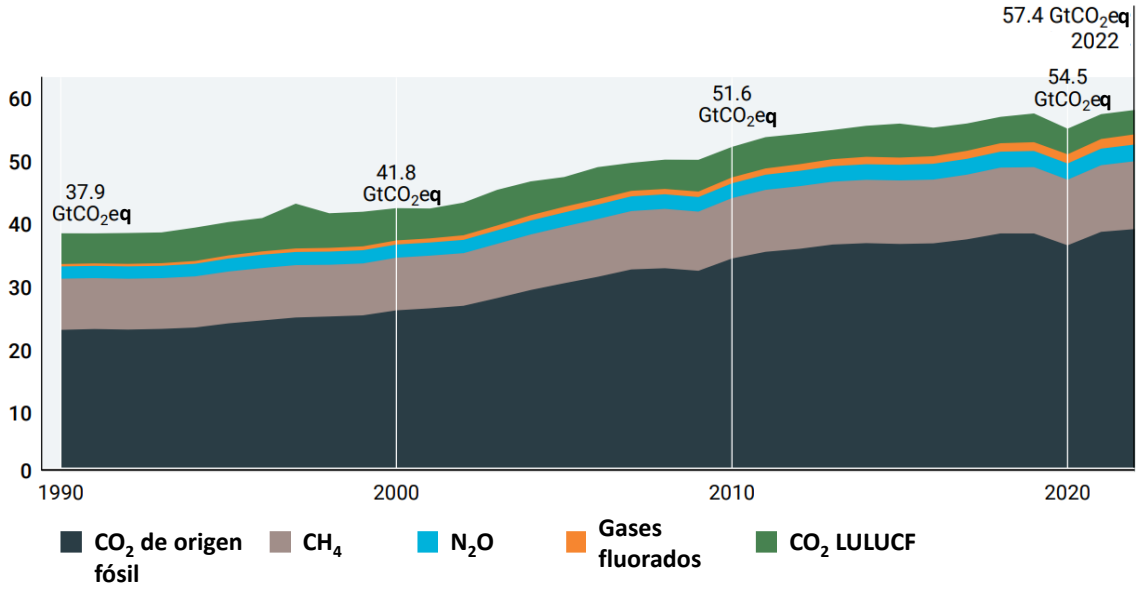


Figura 1.5. Emisiones antropogénicas netas de GEI durante el periodo 1990-2022 (Gt CO_2-eq/año) [UNEP, 2023].

Teniendo en cuenta que el CO_2 es el principal contribuyente a las emisiones de GEI, es interesante ver de dónde proviene. Sin embargo, a la hora de valorar las tendencias

observadas en los últimos años se debe tener en cuenta el impacto que ha tenido la pandemia COVID-19. En el año 2020 se destacan reducciones significativas en sectores como el transporte, la industria energética y la construcción debido a las restricciones y la disminución en la demanda. Estas reducciones reforzaban tendencias previas de la disminución en las emisiones de la industria energética entre 2015 y 2019. Sin embargo, tras la recuperación de la actividad industrial y la movilidad se observó una recuperación de las emisiones en 2021.

En la Figura 1.6 se observa cómo las emisiones netas globales de GEI han experimentado un aumento generalizado en todos los sectores desde el año 2010. Aunque el crecimiento anual promedio de las emisiones de GEI entre 2010 y 2019 se desaceleró en comparación con la década anterior en los sectores de energía (del 2.3 % al 1.0 %) e industria (del 3.4 % al 1.4 %), para el sector del transporte se tiene un crecimiento anual de alrededor del 2 %. Además, se observa que en el año 2023 las emisiones totales globales de GEI alcanzaron valores próximos a 53 Gt CO_2-eq, de los cuales el sector energético representó aproximadamente el 28.8 %, la combustión industrial un 21.2 %, la construcción un 7.3 %, el transporte un 15.9 %, la agricultura un 12.3 %, la gestión de residuos un 3.8 % y el resto de procesos y sectores un 10.7 % [Crippa y col., 2024].

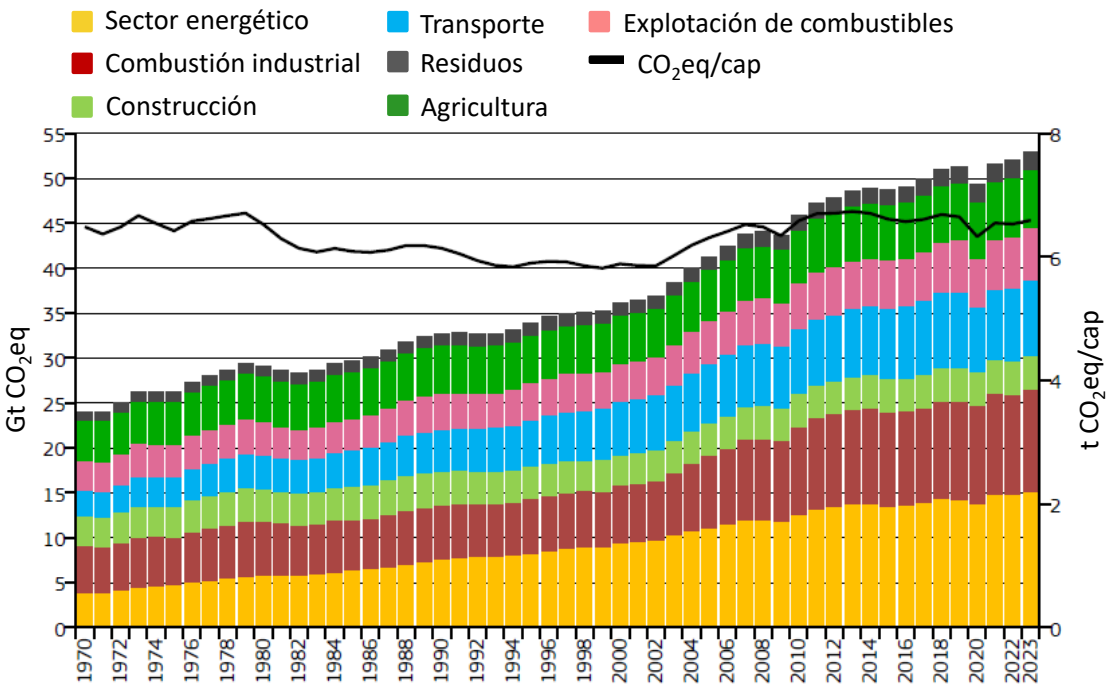


Figura 1.6. Emisiones globales de GEI en Gt CO_2/año por sector (eje izquierdo) y per cápita (eje derecho) durante los años 1970-2023 [Crippa y col., 2024].

Las contribuciones regionales a las emisiones globales de GEI varían considerablemente entre regiones, tanto en magnitud total como en la influencia del sector de Usos de la

tierra. Los bosques y grandes masas verdes actúan como sumideros de CO_2. Sin embargo, los cambios de usos de la tierra y selvicultura (AFOLU) hacen que mayoritariamente haya una emisión adicional de CO_2 a la atmósfera. La Figura 1.7 muestra las tendencias observadas en las emisiones de CO_2 asociadas a las regiones mundiales con mayor desarrollo económico, destacando principalmente a China y su elevado crecimiento desde el año 2002. Según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) [IPCC, 2023], las emisiones antropogénicas netas per cápita registradas en el año 2019 fluctuaron entre 2.6 y 19 t CO_2-eq dependiendo de la región referida, reflejando disparidades notables correlacionadas con diferentes niveles de desarrollo e ingresos. Los países menos desarrollados y los Pequeños Estados Insulares en Desarrollo, que en ocasiones carecen de servicios de energía modernos, exhibieron emisiones per cápita considerablemente inferiores al promedio mundial de 4.6 t CO_2-eq (excluyendo el CO_2-AFOLU).

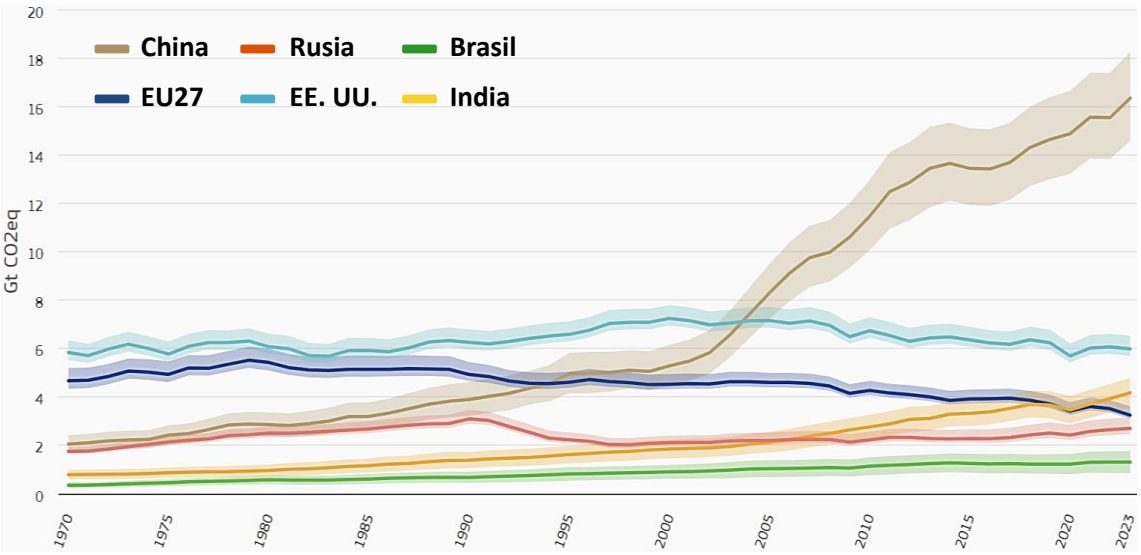


Figura 1.7. Emisiones fósiles regionales de CO_2 de las principales economías emisoras mundiales. [Crippa y col., 2024].

En la Figura 1.7 también se observa de forma clara el efecto de la pandemia COVID-19 sobre las diferentes sociedades desde el año 2019. Por ejemplo, la región europea y los EE. UU experimentaron un descenso en sus emisiones mientras que China continuó con la tendencia creciente, aunque menos acelerada. Esta diferencia se relaciona con la estructura económica, la demanda interna y la producción de energía de cada región. China, con una economía industrializada, siguió operando industrias para satisfacer la demanda tanto interna, que mantuvo niveles significativos a pesar de las restricciones, como externa, lo que generó emisiones continuas. Además, China depende en gran medida de los combustibles fósiles para la generación de energía, lo que resultó en una continua emisión de CO_2 durante la pandemia. En contraste, Europa y Estados Unidos, con economías más orientadas hacia los servicios y una mayor inversión en energías renovables, experimentaron una disminución más pronunciada de las emisiones debido

a su capacidad para trabajar de forma remota y a sus políticas avanzadas de reducción de emisiones.

De esta manera, el cambio climático atribuible a la actividad humana surge de más de un siglo de emisiones netas de GEI relacionadas con el uso de energía, cambios en el uso del suelo, estilos de vida y patrones de consumo y producción [de Richter y col., 2016]. El crecimiento global de los sectores más relevantes (industria, energía, transporte, agricultura y construcción) generó un aumento considerable de las emisiones de CO_2 a pesar de que en la mayoría de estos sectores se lograron mejoras de eficiencia.

Si nos centramos en la situación de España, se observa que el sector con mayor relevancia sobre las emisiones de CO_2 es el relacionado con el uso y tranformación de la energía. Este sector engloba subsectores tan variados como la industria energética, la combustión en industrias manufactureras y de la construcción, el transporte y otros sectores (sector comercial e institucional, residencial y agrícola, selvicultura y pesca); ver Figura 1.8. El Informe de Inventario de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero correspondiente al año 2022 en España muestra un aumento en las emisiones brutas de CO_2 equivalente en un 2 % respecto al año anterior, alcanzando 294.2 Mt CO_2-eq en su mayor parte CO_2 (79.8 % de las emisiones de CO_2 equivalentes), con una menor aportación de las emisiones de CH_4 (14.4 %) y N_2O (4 %). A diferencia de la tendencia mundial respecto a las emisiones de CO_2, en España el transporte es el subsector con mayor peso, representando el 30.7 %, seguido por los procesos industriales y la construcción con un 20.5 % (que incluye emisiones de combustión y de proceso) y la industria energética con un 18.1 %. El sector de Usos de la Tierra, Cambios de Uso de la Tierra y Selvicultura (LULUCF) es el único con un efecto sumidero, principalmente debido al sector forestal, con una estimación de -47.4 $MtCO_2$-eq para 2022, lo que equivale al 16.1 % del total de emisiones brutas del Inventario en 2022 [MITECO, 2024].

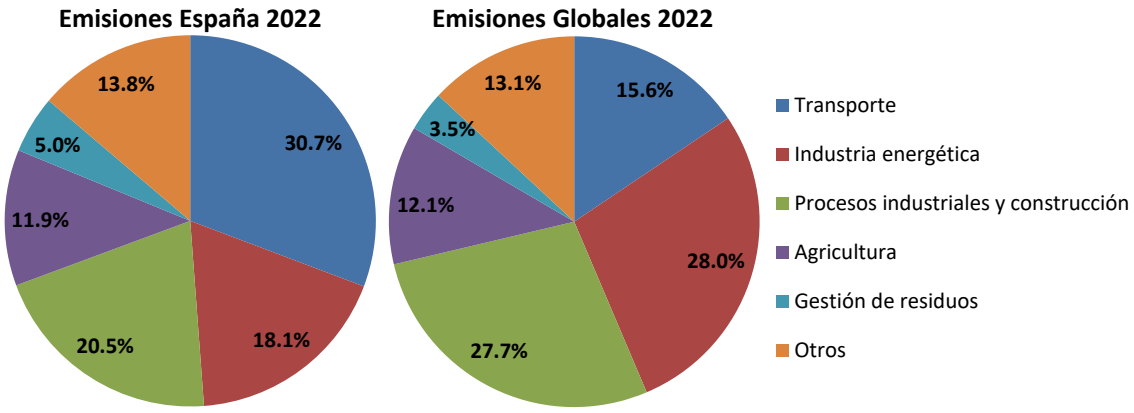


Figura 1.8. Distribución de emisiones totales en España y globales en 2022 disgregada por sectores [MITECO, 2024; Crippa y col., 2024].

1.2. Calentamiento global: efectos del cambio global y retos

Uno de los principales resultados destacados en el informe del IPCC es el aumento de la concentración de GEI en la atmósfera como consecuencia de la industrialización masiva y la dependencia de los combustibles fósiles, y su contribución sobre el calentamiento global y el cambio climático. Sus principales consecuencias se reflejan en el aumento de la frecuencia e intensidad de los fenómenos climáticos extremos como sequías, inundaciones, tormentas y olas de calor, que a su vez pueden tener un impacto devastador en los ecosistemas naturales, la agricultura, la infraestructura y la salud humana. Los ecosistemas terrestres y marinos se han visto afectados, con la pérdida de hábitats y especies y la interrupción de los ciclos naturales. La deforestación, la expansión de la agricultura intensiva y la urbanización descontrolada han llevado a la pérdida de vastas áreas de bosques, humedales y otros ecosistemas clave. Esto ha disminuido la capacidad de los bosques para actuar como sumideros de dióxido de carbono y regular el clima, así como para proporcionar servicios ecológicos esenciales, como la protección natural contra inundaciones.

En definitiva, el sistema climático ha experimentado cambios sin precedentes durante los últimos años, apuntando a las emisiones de GEI como el principal impulsor del calentamiento troposférico y oceánico. La acción humana también se vincula muy probablemente al retroceso de glaciares, la disminución del área de hielo marino en el Ártico, la reducción de la cubierta de nieve en el hemisferio norte y el derretimiento superficial de la capa de hielo de Groenlandia, cuya suma tiene como consecuencia un incipiente aumento del nivel del mar; ver Figura 1.9. La acidificación del océano superficial en todo el mundo es otro de los signos que apuntan a las elevadas emisiones de CO_2 causadas por la actividad humana. Asimismo, el IPCC ha proporcionado evidencia científica de que el cambio climático es real y está ocurriendo como resultado directo de las actividades antropogénicas [IPCC, 2023].

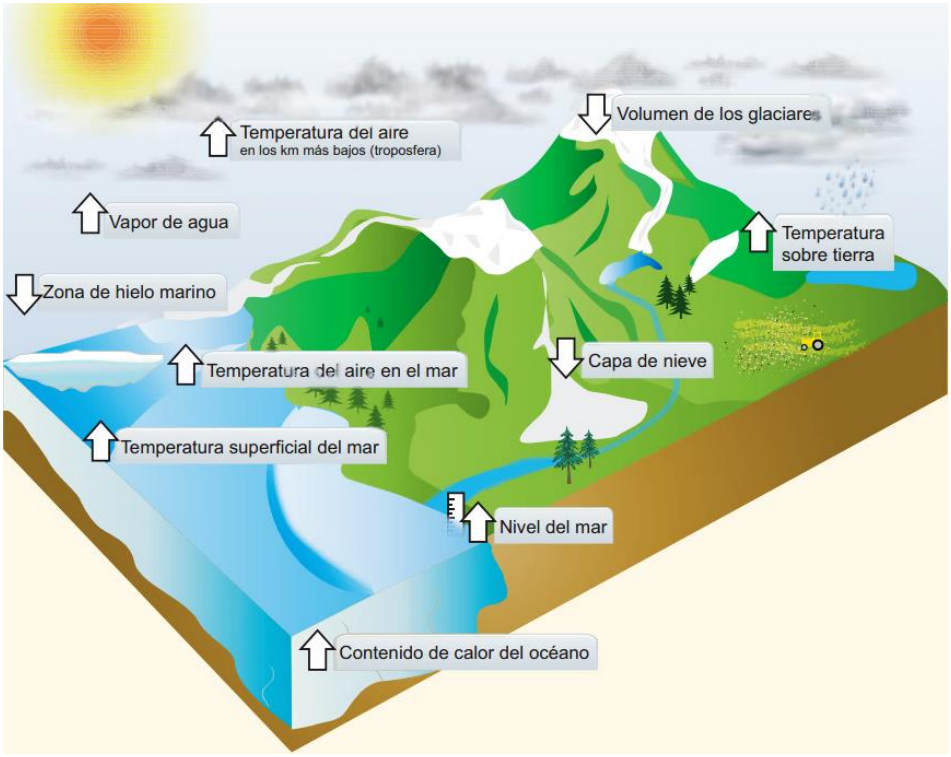


Figura 1.9. Tendencias esperadas (la dirección de las flechas denota el signo del cambio) en diversos factores del sistema climático como consecuencia del calentamiento global [IPCC, 2013].

Así, en la actualidad el cambio climático presenta una serie de adversidades significativas perfilando a las próximas décadas como un período crucial en la lucha global contra sus impactos. Los fenómenos meteorológicos extremos son cada vez más frecuentes y severos, lo que supone un peligro para la vida y actividad humana [Gyimah y col., 2024]. También genera repercusiones económicas y sociales, desplazando a poblaciones, destruyendo infraestructuras y afectando a la seguridad alimentaria. Otro riesgo crítico es el aumento del nivel del mar. Las regiones costeras y las islas bajas están seriamente amenazadas debido a la elevación del nivel del mar, lo que puede dar lugar a la pérdida de tierras y la salinización de recursos de agua dulce [IPCC, 2013]. Además, los océanos, que actúan como sumideros de carbono, están experimentando acidificación debido a las emisiones de dióxido de carbono, lo que amenaza los ecosistemas marinos. En el ámbito agrícola, el cambio climático también presenta desafíos significativos. Los patrones climáticos alterados afectan a la disponibilidad de agua, las estaciones de cultivo y la propagación de enfermedades. Esto tiene implicaciones directas en la seguridad alimentaria, ya que los rendimientos de los cultivos pueden disminuir, afectando a millones de personas que dependen de la agricultura para su subsistencia. Abordar estas adversidades requiere una acción global coordinada. Los gobiernos, las empresas y la sociedad civil deben intensificar los esfuerzos para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, aumentar la resiliencia de las comunidades vulnerables y acelerar la transición hacia una economía más sostenible y baja en carbono [Gyimah y col., 2024].

1.3. Acuerdos internacionales para la lucha contra el cambio climático

Uno de los primeros acuerdos internacionales para la lucha contra el cambio climático fue la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), que se adoptó en 1992 durante la Cumbre de la Tierra en Río de Janeiro. Durante esta convención se estableció un marco internacional para abordar el cambio climático y sus impactos. Uno de sus principales logros fue la creación del principio de "responsabilidades comunes pero diferenciadas", reconociendo que los países tienen diferentes responsabilidades históricas y capacidades para abordar el cambio climático [ONU, 1992]. Más adelante, en el año 1997, surgiría el Protocolo de Kioto adoptado como un protocolo adicional a la CMNUCC. Entre uno de sus objetivos principales, buscaba reducir las emisiones de GEI de los países industrializados mediante compromisos vinculantes. Además, promovía la cooperación internacional al establecer un marco legal para la reducción de emisiones, con la esperanza de que otros países se unieran a la causa. El protocolo también tenía como objetivo promover el desarrollo sostenible, fomentando la adopción de prácticas más limpias y eficientes, como el uso de energías renovables. Por último, el principio de "responsabilidades comunes pero diferenciadas" asignaba objetivos de reducción de emisiones de manera diferenciada entre los países en desarrollo y los industrializados [ONU, 1998].

Más recientemente, en el año 2015, se adoptó el tratado internacional denominado “Acuerdo de París” durante la COP21 bajo la CMNUCC, representando el último gran hito en la lucha contra el cambio climático. Su objetivo principal es limitar el calentamiento global a menos de 2 ºC, y preferiblemente a 1.5 ºC, mediante la reducción de las emisiones de GEI [ONU, 2015]. Para lograrlo, establece las Contribuciones Determinadas a Nivel Nacional (NDC, del inglés), compromisos individuales de cada país que se revisan periódicamente. Además, promueve la transparencia y la rendición de cuentas en la presentación de informes sobre emisiones y acciones climáticas. Reconoce la necesidad de financiamiento climático para apoyar la mitigación y adaptación en países en desarrollo, con una meta de 100 mil millones de dólares anuales para 2020. También destaca la importancia de la adaptación al cambio climático, especialmente para los países más vulnerables. En resumen, busca unir a la comunidad internacional en la lucha contra el cambio climático, fomentando la cooperación y la ambición en la acción climática.

Tras la aceptación del Acuerdo de París, en 2023 se celebra la COP28 en Dubái cuyos objetivos principales son acelerar la transición energética y reducir las emisiones, triplicando la capacidad global de energías renovables para 2030 e incrementando la eficiencia energética. También se busca acelerar la disminución del uso de carbón, avanzar hacia sistemas energéticos con emisiones netas cero, abandonar gradualmente los combustibles fósiles, desarrollar tecnologías limpias y reducir las emisiones de gases distintos al CO_2. Además, se establecen objetivos como duplicar la financiación para la adaptación, detener la deforestación, mejorar la producción agrícola y aumentar la resiliencia de las infraestructuras [ONU, 2023]. Se destaca el papel de las empresas en la cooperación internacional y se enfatiza la transparencia en la presentación de información. Aunque no impone sanciones por incumplimiento, el acuerdo sirve como una hoja de ruta compartida para abordar la urgencia del cambio climático. Durante esta

convención también se llevó a cabo un primer balance tras el Acuerdo de París, donde se vio que aún estamos lejos de limitar el aumento de la temperatura a 1.5 ºC. Se destaca la vulnerabilidad de los países en desarrollo al cambio climático y la necesidad de opciones de mitigación eficaz y económica. Para lograr este objetivo, se requiere una reducción del 43 % de las emisiones globales de gases de efecto invernadero para 2030 y del 60 % para 2035 en comparación con los niveles de 2019, con emisiones netas de CO_2 cero para 2050.

A nivel europeo, surgen otros acuerdos como el Pacto Verde Europeo. Ésta es una iniciativa política y económica de la Unión Europea (UE) con el objetivo principal de promover la transición hacia una economía más sostenible y respetuosa con el medio ambiente para mitigar el cambio climático y garantizar un futuro más próspero y equitativo para todos. Busca alcanzar la neutralidad climática para 2050, reduciendo las emisiones de GEI a cero neto y promoviendo el uso de energías renovables y la eficiencia energética para reducir la dependencia de los combustibles fósiles y mitigar el cambio climático. Además, promueve la economía circular para utilizar los recursos de manera más eficiente y reducir la generación de residuos, fomentando la reutilización, el reciclaje y el diseño de productos más sostenibles. Asimismo, promueve la protección y restauración de los ecosistemas naturales para garantizar un entorno saludable para el presente y el futuro. También busca fomentar la movilidad sostenible mediante el uso del transporte público o la movilidad eléctrica, evitando generar emisiones de GEI para mejorar la calidad del aire. Y por último promueve prácticas agrícolas y alimentarias más respetuosas con el medio ambiente [Comisión Europea, 2019].

Según el último informe del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP), si se continúan aplicando las políticas y medidas actuales, de acuerdo a las contribuciones determinadas a nivel nacional (CDN) incondicionales establecidas en el marco del Acuerdo de París, es probable que el aumento de la temperatura se limite a 3 ºC este siglo. Sin embargo, la implementación de nuevas CDN condicionales podría reducir esta temperatura a 2.5 ºC, aunque aún no se alcanzaría el objetivo deseado. En el escenario más optimista, donde se cumplen todas las CDN condicionales y los compromisos de cero emisiones netas, se espera que el calentamiento global se mantenga por debajo de los 2 ºC con una probabilidad del 66 % a lo largo del siglo. No obstante, no hay garantía de que se cumplan estos compromisos de cero emisiones netas. La probabilidad de limitar el calentamiento global a 1.5 ºC se estima en un 14 % incluso en el escenario más optimista, ver Figura 1.10. Estas conclusiones resaltan la necesidad de reducir las emisiones globales para 2030 por debajo de los niveles asociados a la plena aplicación de las CDN actuales. En este caso, los compromisos de cero emisiones netas deberían aplicarse a todas las emisiones de GEI para lograr este objetivo.

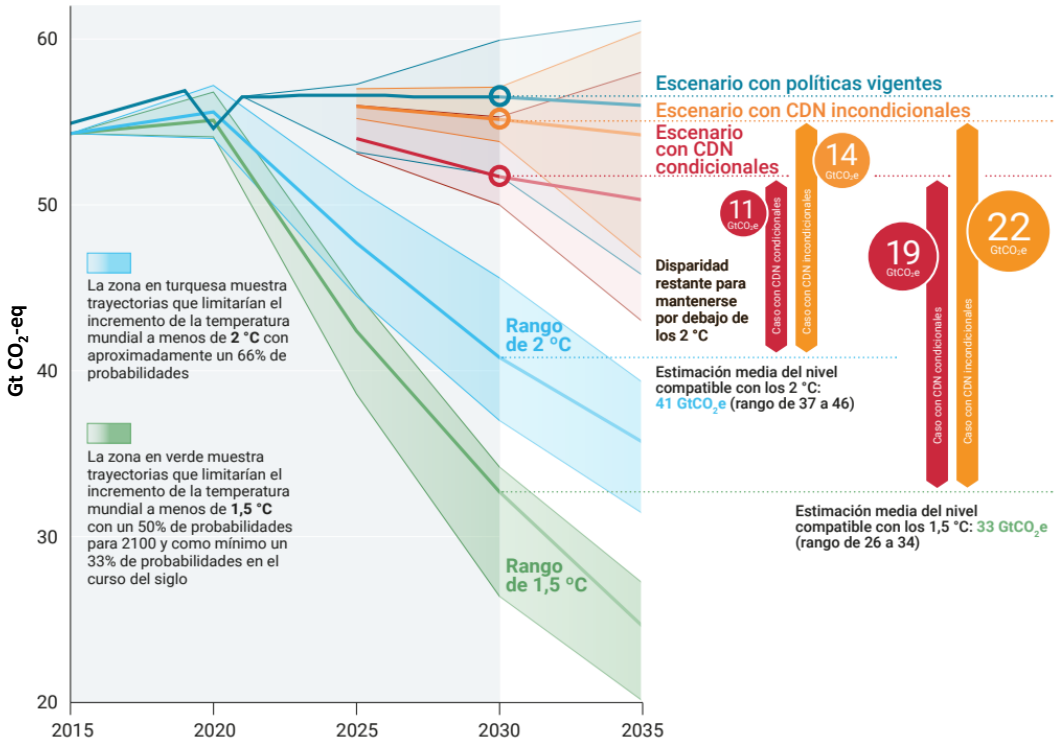


Figura 1.10. Emisiones mundiales de GEI conforme a distintos escenarios y disparidad en las emisiones en 2030 y en 2035 [UNEP, 2023].

En resumen, los principales retos de estos acuerdos incluyen la falta de compromiso y acción ambiciosa por parte de algunos países, la necesidad de financiación adecuada para la adaptación y mitigación del cambio climático en los países en desarrollo, y la falta de medidas concretas para abordar sectores específicos como la agricultura, el transporte y la industria. Además, se requiere una cooperación internacional sólida y un seguimiento riguroso para garantizar que los países cumplan con sus compromisos y contribuyan eficazmente a la mitigación del cambio climático. Entonces, es esencial promover tecnologías limpias, fomentar prácticas agrícolas sostenibles, conservar los ecosistemas naturales y adoptar medidas que mitiguen los impactos del cambio climático. Además, la conciencia pública y la educación sobre la importancia de vivir de manera sostenible son clave para impulsar un cambio significativo en los patrones de consumo y promover la responsabilidad ambiental a nivel individual. Por ello, los años venideros se presentan como un momento crítico para intensificar los esfuerzos en la lucha contra el cambio climático. La adopción de medidas audaces y la colaboración a nivel mundial son indispensables para abordar las adversidades actuales y forjar un futuro más sostenible y resiliente para las próximas generaciones.

1.4. Soluciones aplicadas para la reducción de emisiones de GEI

Para mitigar el calentamiento global atribuido a la actividad humana, es necesario alcanzar un estado de cero emisiones netas de CO_2 de origen antropogénico en el año 2050. Para mantenerse dentro de los límites establecidos por el Acuerdo de París y contener el incremento de la temperatura global a un nivel determinado, se requieren reducciones significativas y rápidas de las emisiones de GEI en todos los sectores. Estas reducciones deben ser profundas y, en muchos casos, deben implementarse de manera inmediata para ser efectivas.

Actualmente, se están implementando varias soluciones para abordar esta problemática. Las mejoras en la eficiencia de procesos son una estrategia clave para contrarrestar el cambio climático al reducir el consumo de recursos y las emisiones de gases de efecto invernadero en diversos sectores. Por ejemplo, en eficiencia energética en edificaciones, la implementación de medidas como el uso de aislamientos térmicos, ventanas de doble panel, sistemas de iluminación LED y equipos de calefacción y refrigeración eficientes puede reducir significativamente el consumo de energía. En la industria, las empresas pueden mejorar la eficiencia de sus procesos mediante la optimización de la gestión de la energía, la implementación de tecnologías de control y monitoreo avanzadas y la adopción de prácticas de producción más limpias y eficientes. Por ejemplo, la industria manufacturera puede reducir el desperdicio de materiales y energía mediante la implementación de sistemas de gestión de la producción just-in-time y el reciclaje de materiales. En agricultura, la implementación de prácticas más eficientes, como la agricultura de conservación, el uso de técnicas de riego más eficientes y la gestión sostenible de los suelos, puede reducir las emisiones asociadas a la agricultura y el cambio en el uso de la tierra. Además, la digitalización y la automatización de procesos industriales y comerciales pueden mejorar la eficiencia operativa y reducir el consumo de energía y recursos. El uso de sensores y sistemas de control inteligentes puede optimizar el uso de energía en instalaciones industriales y comerciales, reduciendo así las emisiones de gases de efecto invernadero.

En el sector energético se han desarrollado diversas alternativas. Por ejemplo, la energía nuclear, basada en la fisión, produce electricidad sin emitir gases de efecto invernadero, lo que la convierte en una opción efectiva para reducir el impacto ambiental. Aunque es una fuente de energía constante y de alta densidad, esta presenta graves problemas de seguridad y ambientales a lo largo del ciclo nuclear, siendo muy cuestionada en diversos países. Por otro lado se encuentran las alternativas basadas en fuentes de energía renovable, resumidas en la Figura 1.11. Entre las medidas aplicadas se incluyen la instalación de paneles solares fotovoltaicos en edificios residenciales, comerciales e industriales, así como en plantas solares a gran escala, que permite generar electricidad limpia y renovable aprovechando la radiación solar. Además, la construcción de parques eólicos terrestres y marinos para aprovechar la energía cinética del viento y convertirla en electricidad es una solución cada vez más común y eficaz para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. El aprovechamiento de la energía del agua mediante la construcción de presas y centrales hidroeléctricas proporciona una fuente de electricidad renovable, contribuyendo así a mitigar el cambio climático. Asimismo, la generación de electricidad a partir del calor natural del interior de la Tierra mediante la instalación de plantas geotérmicas permite obtener energía renovable de manera constante y con bajas

emisiones de gases de efecto invernadero. Por otro lado, la producción de energía a partir de materia orgánica, como residuos agrícolas, forestales o residuos orgánicos urbanos, mediante la combustión controlada (biomasa) o la digestión anaeróbica (biogás), proporciona una fuente de energía renovable y contribuye a reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Estas soluciones están siendo implementadas en diferentes partes del mundo como parte de los esfuerzos para combatir el cambio climático y promover la transición hacia un sistema energético más sostenible y respetuoso con el medio ambiente.

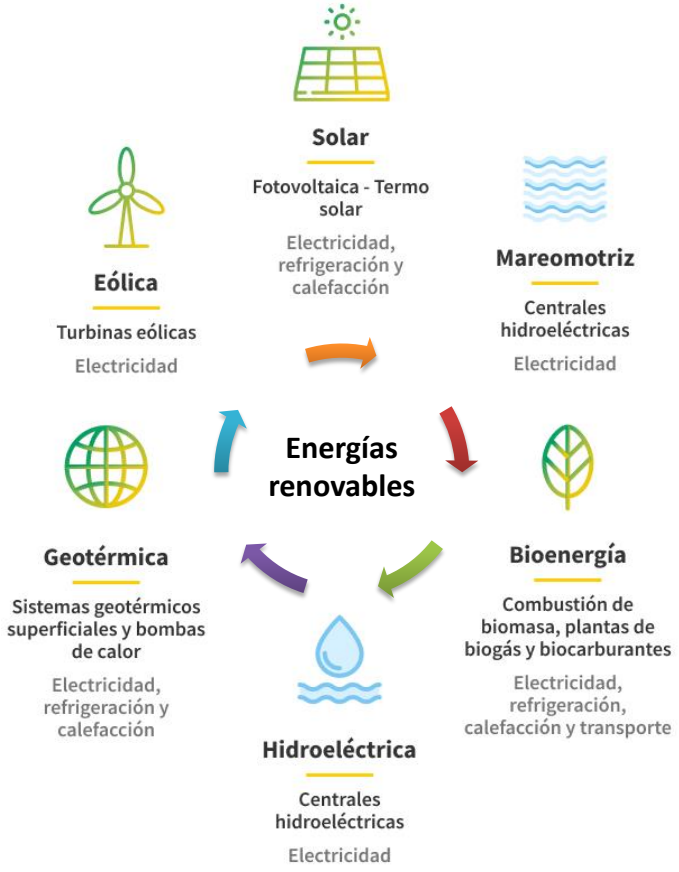


Figura 1.11. Esquema de las principales fuentes de energías renovables.

Por otro lado, surgen otro tipo de enfoques y técnicas con el objetivo de secuestrar las emisiones de CO_2 producidas durante el proceso de combustión realizado en instalaciones industriales o centrales eléctricas antes de que se liberen a la atmósfera, las denominadas tecnologías de captura y almacenamiento de CO_2 (CAC). Cuando se habla del proceso de captura de CO_2, existen diferentes enfoques en función del momento en que se realiza la separación del carbono respecto a la etapa de conversión del combustible, tal como se muestra en la Figura 1.12. En los procesos CAC, tras obtener la corriente pura de CO_2 este se comprime y se almacena de forma segura y permanente en formaciones geológicas, como formaciones salinas profundas o antiguos yacimientos de petróleo o gas agotados, evitando que se produzcan emisiones directas a la atmósfera.

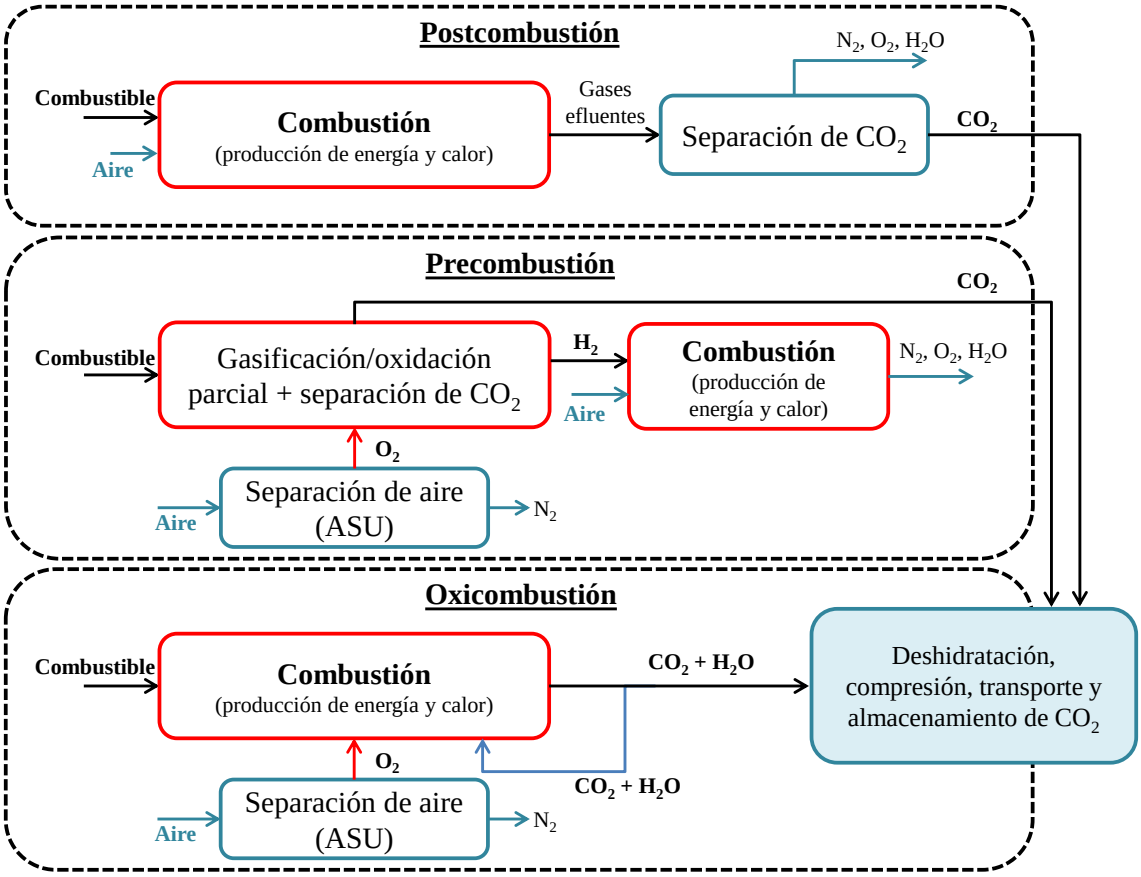


Figura 1.12. Esquema de los diferentes procesos de captura de CO_2.

Aunque las tecnologías antes mencionadas ayudan a evitar o reducir las emisiones constantes de GEI durante sus correspondientes procesos, éstos no reducen la concentración de CO_2 atmosférico de forma directa y no son suficientes para limitar el aumento de la temperatura global por debajo de 1.5 ºC, ya que normalmente utilizan combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo). Por ello, surgen nuevos planteamientos como las denominadas tecnologías de emisiones negativas (NETs, siglas del inglés), que son capaces de retirar CO_2 de la atmósfera. Ejemplos de este tipo de tecnologías son la captura directa de CO_2 del aire (DAC, siglas del inglés), la bioenergía con captura y almacenamiento de carbono (BECCS, siglas del inglés), la fertilización oceánica y la reforestación y restauración de ecosistemas. Entre ellas, la tecnología BECCS es la única que combina la producción de bioenergía a partir de biomasa con la captura y almacenamiento de CO_2 (CAC) generado durante el proceso de combustión. El CO_2 capturado se almacena bajo tierra, lo que permite eliminar carbono de la atmósfera y mitigar el cambio climático, tal como se muestra en la Figura 1.13.

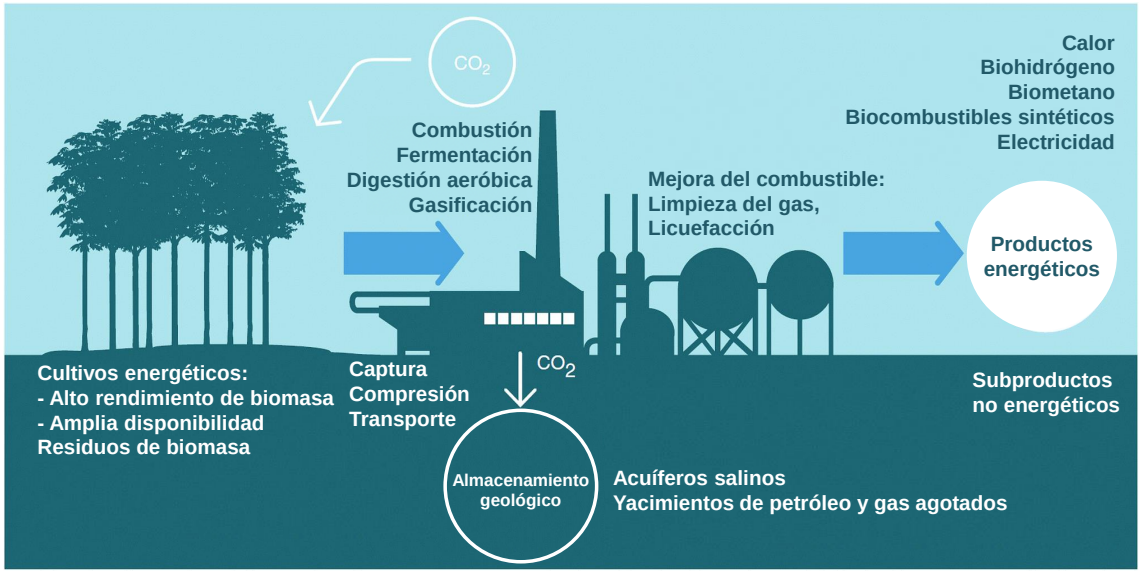


Figura 1.13. Concepto de bioenergía con captura y almacenamiento de carbono (BECCS) [Canadell y col., 2014].

Estas tecnologías están siendo investigadas y desarrolladas como parte de los esfuerzos globales para combatir el cambio climático y alcanzar los objetivos de reducción de emisiones en sectores clave como la generación energética y la industria.

Por otro lado se encuentran las soluciones aplicadas al sector del transporte, que representa una de las principales fuentes de emisión de GEI, entre las que se encuentra el fomento del uso del transporte público, la promoción de vehículos eléctricos y de combustible eficiente, la optimización de rutas y la gestión del tráfico, que se explicarán en mayor detalle en la siguiente sección.

1.5. Emisiones de GEI en el sector del transporte

A pesar de todas las soluciones aplicadas en la actualidad, la problemática asociada a las emisiones de GEI provenientes del sector del transporte supone una de las grandes preocupaciones en el contexto del cambio climático y la sostenibilidad ambiental [Peiseler y Cabrera, 2022]. El sector de transporte incluye una amplia gama de actividades, como el transporte de pasajeros y mercancías por carretera, ferrocarril, aviación o navegación. Los factores que influyen en las emisiones varían según el modo de transporte y las características del sistema de transporte en cada región, aunque todos tienen en común que se generan por el uso intensivo y generalizado de combustibles fósiles en este sector y que son focos dispersos de emisión. A nivel global el sector del transporte representa uno de los principales focos de emisiones [Crippa y col., 2024]. Incluso en ciertos países, como es el caso de España, se sitúa como el sector con mayor impacto sobre las emisiones de GEI tal como se muestra en la Figura 1.8. Además, el último informe del IPCC [IPCC, 2023] señala que las emisiones del transporte han aumentado constantemente en las últimas décadas debido al crecimiento del comercio

internacional, el aumento de la movilidad de las personas y la creciente demanda de servicios de transporte.

La Figura 1.14 muestra la contribución de emisiones de GEI asociado a cada medio de transporte en España durante el periodo 1990-2022. En ella se pueden destacar dos momentos de descenso en las emisiones debido principalmente a acontecimientos que condicionaron el desarrollo económico mundial, como son la crisis financiera de los años 2007-2008 y más recientemente la pandemia COVID-19 durante 2020. Un año después de la pandemia, 2021, la tendencia de las emisiones volvió a ser creciente como consecuencia de la recuperación de la movilidad y la actividad socioeconómica. Pero los valores de emisiones asociados al sector del transporte y el sector industrial alcanzaron cifras ligeramente inferiores a los registrados previamente a la pandemia. De esta manera, durante el año 2022, el transporte llegó a suponer el 30.7 % de las emisiones totales en España, siendo el máximo contribuyente seguido de los procesos industriales y construcción (20.5 %), la industria energética (18.1 %) y la agricultura (11.9 %) en el año 2022 [MITECO, 2024]. Asimismo, en la Figura 1.14 se observa que la mayor parte de las emisiones en el sector del transporte durante el año 2022 se atribuye al transporte por carretera. Sin embargo, las emisiones atribuidas a la aviación mostraron un aumento considerable del 39.6 % con respecto al año anterior, aunque ésta sólo representa el 1 % de las emisiones totales nacionales [MITECO, 2024]. Por otro lado, el aporte de la navegación nacional alcanza valores similares a los de la aviación, representando un 1.2 % de las emisiones totales nacionales, dejando en último lugar al transporte en ferrocarril, un sector que se encuentra fuertemente electrificado.

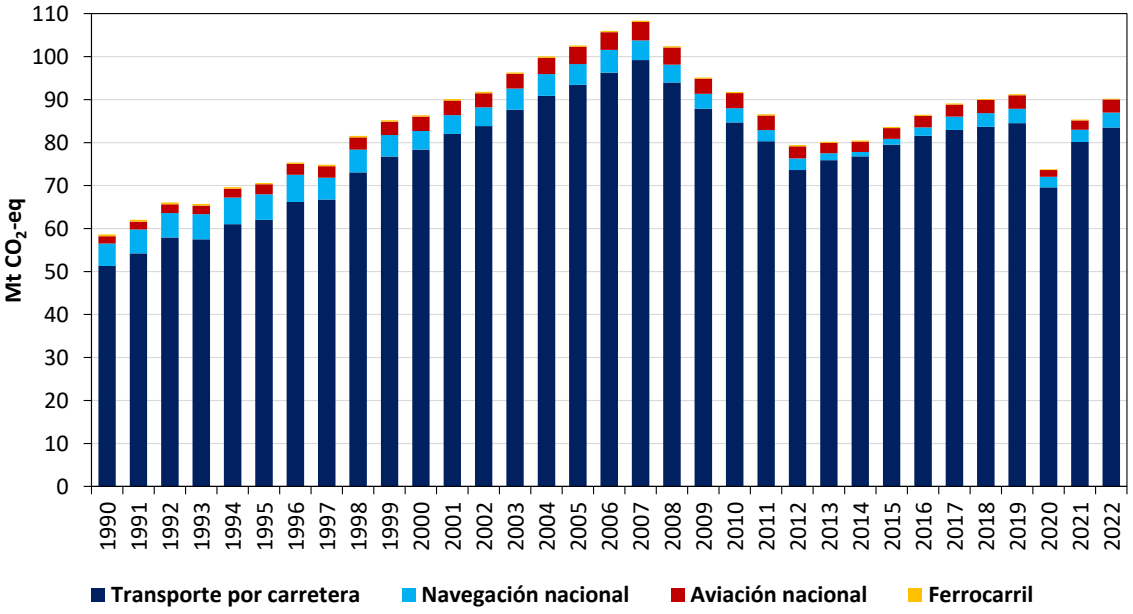


Figura 1.14. Emisiones de GEI (Mt CO_2-eq) atribuidas a diferentes medios de transporte en España durante el periodo 1990-2022 [EEA, 2024].

Para comprender mejor el problema de las emisiones de CO_2 en el sector de transporte, es importante considerar los factores que contribuyen a estas emisiones. Algunos de los

principales factores incluyen la eficiencia energética de los vehículos, el uso de combustibles fósiles altamente contaminantes, el crecimiento del transporte aéreo y marítimo, así como el aumento del tráfico y la congestión en las áreas urbanas. La eficiencia energética de los vehículos desempeña un papel crucial en la reducción de las emisiones de CO_2. Los vehículos más eficientes en consumo de combustible y con tecnologías de propulsión más limpias pueden reducir significativamente las emisiones de CO_2 por kilómetro recorrido [Arranz y col., 2023]. Son de destacar la electrificación y el uso de hidrógeno como vector energético. Mediante su uso se evita toda emisión de CO_2 durante la conducción e incluso si se utiliza hidrógeno verde, producido a partir de energías renovables como la eólica o solar, se convierte en una alternativa más limpia y sostenible en comparación con los combustibles fósiles.

Para hacer frente a esta cuestión y contrarrestar los efectos del cambio climático derivados de las emisiones en el sector del transporte se están implementando diversas medidas que varían dependiendo del tipo de transporte. Por ejemplo, en el transporte marítimo se destacan los avances hacia sistemas de propulsión más eficientes, como motores híbridos y de hidrógeno (H_2), cuya viabilidad depende de la infraestructura y los costos iniciales elevados. También se estudia el uso del amoniaco (NH_3) como combustible alternativo, ya que puede utilizarse tanto en motores de combustión interna como en celdas de combustible, con el potencial de generar emisiones casi nulas [Wu y col., 2023]. Sin embargo, existen desafíos técnicos, como el almacenamiento seguro, la infraestructura portuaria y la optimización de motores, que deben resolverse para su implementación a gran escala y contribuir a la reducción de emisiones en este sector.

Por otro lado, en el transporte por carretera se promueve la adopción de vehículos eléctricos o híbridos enchufables mediante incentivos fiscales y subsidios para su compra [Comisión Europea, 2021a]. Estos vehículos utilizan motores eléctricos alimentados por baterías recargables produciendo cero emisiones directas en el punto de uso, lo que los hace ideales para reducir la contaminación local en áreas urbanas en comparación con los vehículos de combustión interna convencionales [Pamidimukkala y col., 2023]. Además, la combinación de vehículos eléctricos con fuentes de energía renovable contribuiría aún más a la reducción de las emisiones de CO_2 y la descarbonización del sector [Peiseler y Cabrera, 2022]. La viabilidad a largo plazo de los vehículos eléctricos depende del desarrollo de tecnologías de baterías más eficientes, la expansión de la infraestructura de carga y la reducción de los costos de fabricación de los vehículos. Sus ventajas incluyen la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles y los bajos costos de mantenimiento, aunque las limitaciones incluyen la autonomía de la batería y la falta de infraestructura de carga [Pamidimukkala y col., 2023].

Otra alternativa son los vehículos de hidrógeno, que utilizan celdas de combustible para generar electricidad a partir del hidrógeno almacenado en tanques a bordo, emitiendo solo vapor de agua como subproducto y siendo completamente libres de emisiones locales [Zhang y col., 2023]. Hay que hacer notar que el hidrógeno debería producirse a partir de energías limpias y sin emisiones de CO_2. La viabilidad a largo plazo del hidrógeno como combustible depende del desarrollo de la requerida infraestructura de abastecimiento, la reducción de los costos de producción y almacenamiento, y el aumento de la eficiencia de producción en masa de las celdas de combustible. En

comparación con los vehículos eléctricos, el hidrógeno permite tiempos de recarga mucho más cortos y ofrecen mayor autonomía, aunque sus principales limitaciones son la escasa y costosa infraestructura para la producción, almacenamiento y distribución a gran escala, dificultando su amplia implementación actual.

También se ha planteado el uso del H_2 como combustible para la aviación, representando una alternativa potencialmente viable y prometedora para contribuir a la descarbonización del sector aéreo. Asimismo, el H_2 posee la versatilidad para poder utilizarse en diferentes tipos de aeronaves, incluidos aviones de pasajeros, aviones de carga y drones, lo que amplía su potencial impacto en la aviación comercial y militar. Sin embargo, debido a su baja densidad de energía el H_2 requiere sistemas de almacenamiento y transporte especiales, como tanques criogénicos, lo que añade complejidad, peso y costes adicionales a las aeronaves. Aunque se podrían reducir los costos operativos y de combustible a largo plazo, la tecnología actual asociada con el uso del H_2 en la aviación puede ser costosa en términos de desarrollo, producción, seguridad y mantenimiento.

Por otro lado, la promoción de combustibles alternativos y renovables, como biocombustibles generados a partir de fuentes renovables, puede reducir significativamente las emisiones de CO_2 del sector del transporte. Estos son combustibles líquidos producidos a partir de biomasa, como residuos agrícolas o forestales, que pueden utilizarse en motores de combustión interna o de reacción convencionales con modificaciones mínimas. La viabilidad de los biocombustibles depende de la disponibilidad de materias primas sostenibles. La competencia con la producción de alimentos, el uso de tierras y recursos naturales, su coste y la posible emisión de otros contaminantes durante su producción y combustión son sus principales limitaciones. Su principal ventaja está en la capacidad de utilizar la infraestructura de combustibles existente y la reducción de las emisiones de GEI en comparación con los combustibles fósiles. Por lo tanto, en cuanto al transporte aéreo, una de las principales soluciones se centra en el desarrollo de biocombustibles de aviación como alternativa al queroseno convencional [Comisión Europea, 2021b]. De este modo, el sistema de propulsión actualmente utilizado se podría prolongar en el tiempo a la vez que se reducen sus emisiones de CO_2. No obstante, sus limitaciones incluyen el alto costo y la limitada disponibilidad de biocombustibles certificados, además de que depende de la disponibilidad de materias primas sostenibles y la escalabilidad de la producción.

En definitiva, las medidas adoptadas en el sector del transporte para combatir el cambio climático son diversas y están dirigidas a diferentes aspectos de cada tipo de transporte. Si bien estas medidas tienen el potencial de reducir significativamente las emisiones de GEI, su viabilidad a largo plazo depende de factores como la disponibilidad de tecnologías alternativas y la aceptación por parte de los usuarios. Asimismo, se requieren políticas y medidas adecuadas para promover la adopción de tecnologías de transporte sostenibles y acelerar la transición hacia la descarbonización del sector de transporte [NRC, 2013].

1.6. Uso de biocombustibles

Como se ha mencionado antes, los biocombustibles pueden ayudar a reducir las emisiones de CO_2 y mejorar la sostenibilidad ambiental si se producen de manera sostenible, utilizando materias primas no alimentarias y evitando la deforestación y la conversión de tierras agrícolas. La síntesis de este tipo de combustibles se lleva a cabo en biorrefinerías, que consisten en instalaciones industriales que se encargan de transformar materias primas biológicas, como biomasa proveniente de cultivos energéticos, residuos agrícolas, forestales o algas, en una variedad de productos útiles y comercializables. Estos productos pueden incluir los mencionados biocombustibles, productos químicos, materiales biodegradables, alimentos, piensos y productos farmacéuticos, entre otros. Al igual que una refinería de petróleo convencional, una biorrefinería utiliza una serie de procesos químicos, biológicos y físicos para descomponer y convertir la biomasa en sus componentes básicos, que luego se utilizan para producir una amplia gama de productos finales.

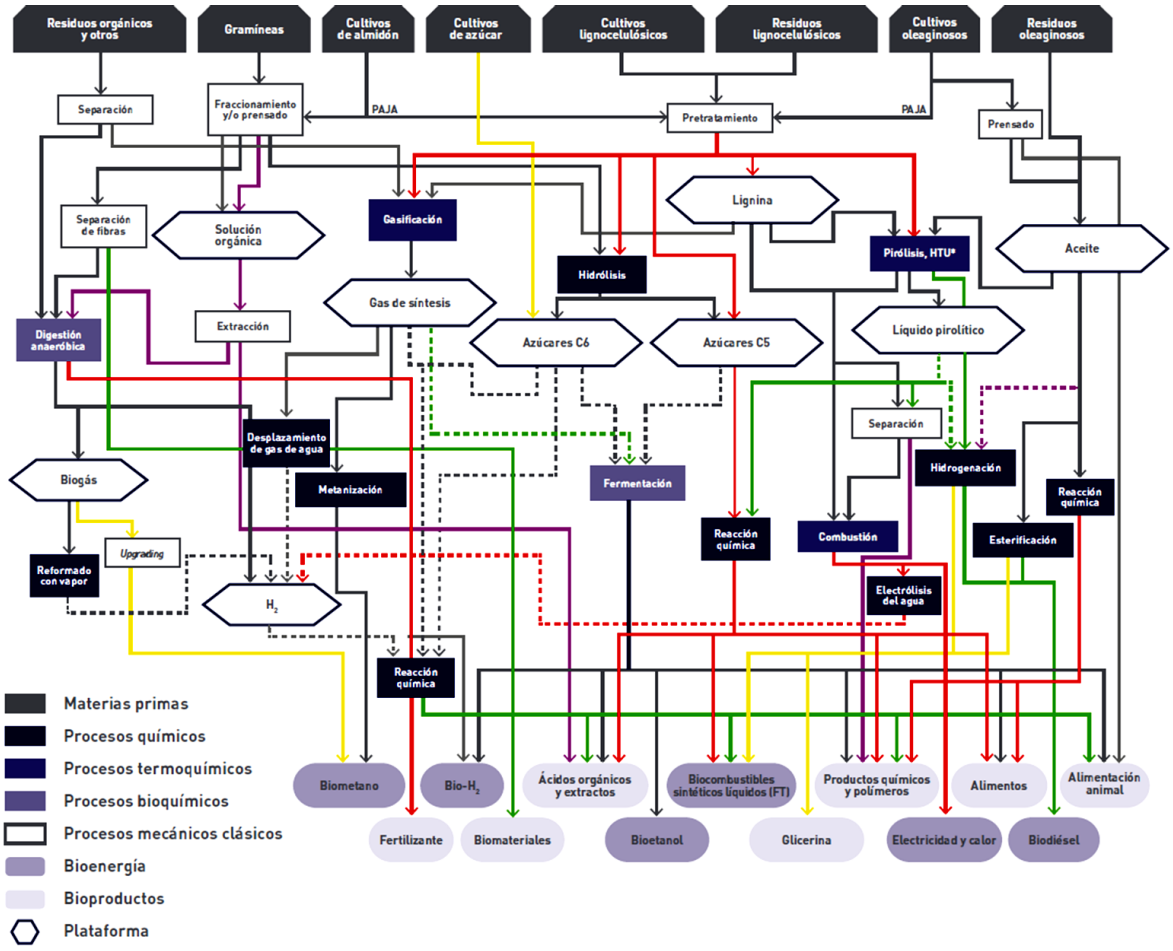


Figura 1.15. Esquema del sistema de clasificación de biorrefinerías [IEA, 2009].

Como se muestra en la Figura 1.15, las biorrefinerías son difíciles de clasificar debido a la amplia variedad de biomasa disponible y las diferentes formas de conversión según el

producto final. Por ello, se plantean muchas formas de clasificarlas según el grado de desarrollo tecnológico, el tipo de biomasa utilizada y el proceso de conversión predominante. La Tabla 1.1 muestra más información acerca de las diferentes materias primas, procesos de conversión, plataformas y productos que se pueden obtener mediante biorrefinerías. En este caso nos centramos en la clasificación según el tipo de materia prima empleada, siendo aceptada por la Agencia Internacional de la Energía [IEA, 2009]. Así se encuentran biorrefinerías de primera, segunda o tercera generación, y las pueden operar de manera independiente o integrada con otras instalaciones industriales.

Las biorrefinerías de primera generación representan el primer paso en la conversión de biomasa en biocombustibles, utilizando materias primas alimentarias como maíz, caña de azúcar, remolacha y aceites vegetales. Estos materiales son ampliamente accesibles y relativamente fáciles de procesar, lo que hace que la producción de biocombustibles como el bioetanol y el biodiésel sea más sencilla y económica en comparación con otros tipos de biomasa. Sin embargo, el uso de materias primas alimentarias plantea preocupaciones sobre la competencia con la producción de alimentos y el uso sostenible de la tierra. Por otro lado, las biorrefinerías de segunda generación abordan estas preocupaciones al utilizar materias primas no alimentarias, incluyendo residuos agrícolas, bagazo de caña, paja y residuos forestales [Bawadi y col., 2019; Godbole y col., 2021]. Estas biorrefinerías emplean procesos de conversión más complejos, como procesos bioquímicos y físicos (vía húmeda) o procesos termoquímicos, para descomponer la biomasa en componentes más básicos y producir biocombustibles avanzados, biogás, bioetanol celulósico y biodiesel, como se muestra en la Tabla 1.1. Aunque estos procesos son más complicados y costosos, ofrecen la ventaja de utilizar materiales no competitivos con la producción de alimentos y pueden contribuir a reducir los residuos agrícolas y forestales. Esta tesis se centra en el estudio de la vía termoquímica, concretamente a través del proceso de gasificación.

Las biorrefinerías de tercera generación se destacan por su enfoque en la producción de biocombustibles a partir de microorganismos, algas u otros organismos vivos. Estos sistemas pueden cultivarse en ambientes controlados, como estanques o fotobioreactores, y convertir la luz solar y los nutrientes en biocombustibles, como el biodiésel derivado de microalgas. Aunque la tecnología aún está en desarrollo, las biorrefinerías de tercera generación tienen el potencial de producir biocombustibles de manera más eficiente y sostenible, sin competir con la producción de alimentos ni utilizar grandes extensiones de tierra.

Tabla 1.1. Sistemas de clasificación de biorrefinerías adoptados por la IEA [IEA, 2022a].

<table>
<tr><th>• Materias primas</th><th colspan="2">• Procesos</th><th>• Plataformas</th><th colspan="2">• Productos</th></tr>
<tr>
<td>Biomasa primaria:
• Biomasa acuática
• Lignocelulósica de tierras de cultivo y pastizales
• Lignocelulósica de madera/silvicultura
• Cultivos oleaginosos
• Cultivos de almidón
• Cultivos de azúcar
• Otra biomasa primaria
Biomasa secundaria:
• Biomasa microbiana
• Residuos de la agricultura
• Residuos de biomasa acuática
• Residuos de la silvicultura y de la industria forestal.
• Residuos de la gestión de la naturaleza y el paisaje.
• Residuos de productos de base biológica reciclados.
• Otros</td>
<td>Bioquímico:
• Conversión aeróbica
• Digestión anaerobia
• Proceso enzimático
• Fermentación
• Bioconversión basada en insectos
• *Otra conversión bioquímica
Químico:
• Catalítico
• Esterificación
• Hidrogenación
• Hidrólisis
• Metanación
• Pulpeado Químico
• Reformado con vapor
• Electrólisis del agua
• Cambio de gas agua
• Otros</td>
<td>Mecánica y termomecánica:
• Mezcla
• Extracción
• Disrupción y fraccionamiento mecánico y termomecánico.
• Despulpado mecánico
• Procesos de separación
• *Otras conversiones mecánicas y termomecánicas
Termoquímico:
• Combustión
• Gasificación
• Licuefacción hidrotermal
• Pirólisis
• Conversión supercrítica
• Torrefacción y carbonización
• Otros</td>
<td>Biochar
Bio-carbón
Bio-crudo
Biogás
Bioaceites
Bio-hidrógeno
Bio-nafta
Azúcares C5/C6
Dióxido de carbono
Lignina
Aceites
Fibras orgánicas
Jugo orgánico
Proteína
Líquido pirolítico
Almidón
Gas de síntesis
Otros</td>
<td>Químicos:
• Aditivos
• Agroquímicos
• Bloques de construcción
• Catalizadores y enzimas
• Colorantes
• Cosmecéuticos
• Sabores y fragancias
• Lubricantes
• Nutracéuticos
• Pinturas y Recubrimientos
• Productos farmacéuticos
• Solventes
• Surfactantes
• Otros</td>
<td>Materiales:
• Compuestos
• Fibras (textiles, papel y cartón, carbono, etc.)
• Fertilizantes orgánicos
• Polímeros
• Resinas
• Otros
Alimento
Alimentación animal (piensos)
Energía:
• Agentes refrigerantes
• Combustibles
• Calor
• Electricidad
• Otros</td>
</tr>
</table>

Estas instalaciones aprovechan al máximo los recursos disponibles y utilizan un enfoque de cascada, donde los subproductos de un proceso se utilizan como materias primas en otros procesos, maximizando así la eficiencia y la sostenibilidad. Las biorrefinerías integradas son altamente versátiles y pueden adaptarse para satisfacer las necesidades y demandas cambiantes del mercado. Sin embargo, su diseño y operación pueden ser más complejos, y la viabilidad económica depende en gran medida de la disponibilidad y el costo de las materias primas, así como de los precios de los productos finales en el mercado.

En la actualidad, existen varios tipos de biocombustibles que se obtienen de forma industrial y se utilizan en diversos sectores. El biodiésel se produce a través de un proceso llamado transesterificación, que implica la reacción entre un lípido (aceite o grasa) y un alcohol (normalmente metanol o etanol) con un catalizador como el hidróxido de sodio (NaOH) o potasio (KOH). Esto convierte los triglicéridos presentes en aceites vegetales o grasas animales en ésteres metílicos o etílicos (biodiésel), dejando la glicerina como subproducto. Los aceites vegetales (soja, colza, palma, girasol), las grasas animales y los aceites usados de cocina son comunes como materia prima. Este recurso, abundante y renovable, hace del biodiésel una alternativa atractiva a los combustibles fósiles. Su producción industrial ha crecido para cubrir la demanda de combustibles más sostenibles, usándose en sectores como el transporte, agricultura y generación de energía, y es compatible con motores diésel sin mayores ajustes. Sin embargo, su producción depende de factores como la disponibilidad de materias primas, políticas gubernamentales y fluctuaciones en el precio del petróleo. Entre sus inconvenientes están sus altos costos de producción en comparación con el petróleo, limitaciones en climas fríos por su alto punto de congelación, y su potencial competencia con la producción de alimentos y uso de tierras agrícolas.

Los mayores productores de biodiésel del mundo son Estados Unidos, Brasil, Indonesia, Argentina y la Unión Europea, donde se destacan Alemania, Países Bajos, Francia y España. Entre las biorrefinerías más importantes se encuentran la planta de Geismar (Luisiana, Estados Unidos) operada por Renewable Energy Group (REG) y la planta Potencial Biodiesel (Paraná, Brasil) operada por el Grupo Potencial con una capacidad de 3.5 y 2.5 millones de litros/día, respectivamente. La producción de biodiesel en España sólo cubre el 5 % del total vendido o consumido a nivel nacional, miestras que la mayor parte se importa desde China, Indonesia y Malasia, suponiendo el 75.3 %. Aunque la mayoría de las plantas en España están cerradas, se destaca la planta “La Rábida” de Bio-Oils (Huelva, España) que utiliza aceites vegetales usados como materia prima.

El bioetanol es otro biocombustible líquido que se produce principalmente a partir de cultivos como maíz, caña de azúcar, remolacha, trigo y biomasa lignocelulósica. Su producción implica la fermentación de los azúcares de estas materias primas mediante microorganismos, convirtiéndolos en alcohol etílico y dióxido de carbono, seguido de una destilación para purificar el etanol. A nivel industrial, se utiliza principalmente como aditivo en la gasolina en mezclas como E10 y E85, y también en industrias como la farmacéutica y cosmética. Los principales productores son Estados Unidos y Brasil. En Brasil, la planta de CerradinhoBio en Chapadão do Céu produjo 678 millones de

litros de etanol en 2022/23. En Estados Unidos, las plantas de Marquis Energy LLC, mostrada en la Figura 1.16, y ADM, ambas en Illinois, produjeron 1495 y 1420 millones de litros respectivamente [RFA, 2024]. En Australia, destacan las plantas de Manildra en Nowra, con 100 millones de litros, y Sarina en Queensland, con 60 millones de litros anuales [IEA, 2022a].

Figura 1.16. Imagen de la biorrefinería de etanol de Marquis Energy LLC situada en Hennepin, Illinois (EEUU).

El biogás es otra alternativa producida a partir de la digestión anaerobia, en la que microorganismos descomponen materia orgánica (estiércol animal, residuos de alimentos y lodos de depuradora) en ausencia de oxígeno, generando un biogás compuesto principalmente por metano y dióxido de carbono. Este puede purificarse en biometano y usarse como combustible para generar electricidad y calor. Sin embargo, presenta desafíos como la necesidad de infraestructura costosa, un proceso de digestión lento y requisitos específicos para ser eficaz, lo que puede dificultar su viabilidad en algunas regiones. Asimismo, la calidad y cantidad de biogás dependen del tipo de materia prima y la eficiencia del proceso.

Actualmente la mayor parte de biocombustibles comercializados provienen de la transesterificación de aceites (biodiesel) y la fermentación de azúcares (bioetanol) a partir biomasa alimentaria. No obstante, los biocombustibles líquidos sintéticos son otro tipo de producto que se obtienen en biorrefinerías termoquímicas a partir de biomasa que pueden llegar a tener una gran relevancia en el futuro. Dentro de este tipo de biocombustibles se incluyen el biogás sintético, diésel sintético (e-diesel), gasolina sintética y queroseno sintético, que pueden utilizarse principalmente en motores de combustión interna, aviación y otros sectores industriales como alternativa a los combustibles fósiles. Generalmente se sintetizan mediante el proceso de síntesis

Fischer-Tropsch (F-T), descrito por la reacción R1, que es un método de conversión de gas de síntesis en biocombustibles sintéticos líquidos (diesel, nafta, queroseno, parafinas, etc.) u oxigenados (dimetileter y metanol) mediante una serie de reacciones químicas.

$$n\,CO + 2n\,H_2 \;\rightleftarrows\; (CH_2)n + n\,H_2O \qquad \text{R1}$$

El gas de síntesis es una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2), que se produce a partir de materias primas carbonosas como carbón, gas natural y concretamente en este caso biomasa. Puede obtenerse mediante una gran variedad de procesos dependiendo de la materia prima, como se muestra en la Figura 1.17. Si se emplea gas natural, la oxidación parcial es una opción exotérmica que ocurre a alta temperatura y presión con un catalizador (generalmente Ni), donde el gas natural se oxida parcialmente con oxígeno puro, lo que eleva los costos debido a la necesidad de una unidad de separación de aire (ASU). Otra opción es el reformado con vapor, un proceso endotérmico que se lleva a cabo a temperaturas de 750-900 ºC. Su alta temperatura incrementa el consumo energético y, por ende, los costos. Para reducir esta demanda energética, el reformado autotérmico combina la oxidación parcial y el reformado con vapor en un solo reactor a temperaturas de 900-1000 ºC y presiones de 16-20 bar, obteniendo un gas de síntesis con una relación H_2/CO de 2:1, ideal para la síntesis F-T.

Por otro lado, la forma más conocida para la producción de gas de síntesis a partir de combustibles sólidos, como el carbón o la biomasa, se realiza mediante procesos de gasificación, que se explicarán en mayor profundidad en la siguiente sección. Sin embargo, es importante remarcar que la calidad del gas de síntesis juega un papel clave para el proceso F-T y para el ahorro de costes durante la etapa de limpieza y purificación.

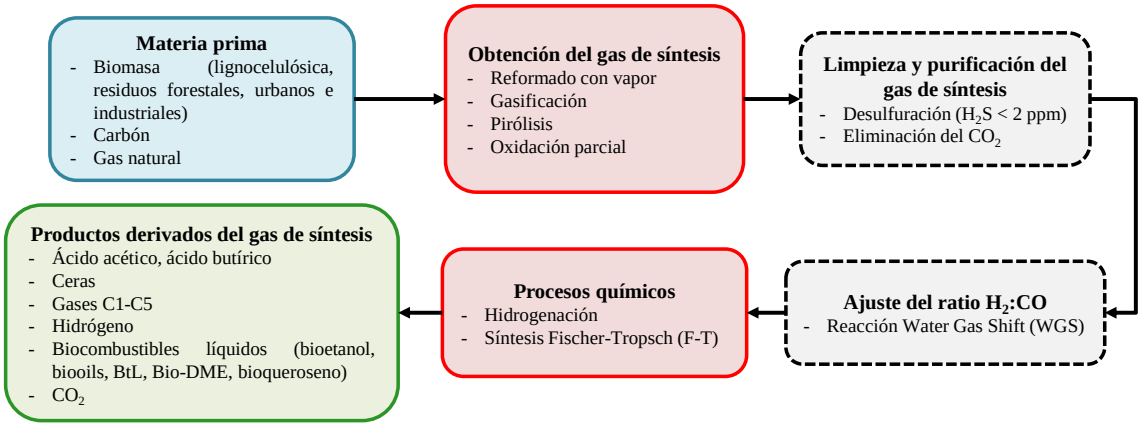


Figura 1.17. Esquema de los principales métodos de producción de gas de síntesis y posibles productos derivados.

Para facilitar las reacciones de síntesis F-T se emplean catalizadores específicos basados en óxidos metálicos, como Fe, Co o Ni, soportados en materiales porosos (alúmina o sílice). Estas reacciones ocurren en reactores de lecho fijo o fluidizado a altas temperaturas y presiones, favoreciendo la creación de hidrocarburos de cadena larga, como parafinas (alcanos que representan la base para la producción de diésel y gasolina sintéticos) y olefinas (alquenos que se utilizan en la producción de plásticos y otros productos químicos). La selectividad de los productos depende de la relación H_2/CO del gas de síntesis. A relaciones H_2/CO inferiores a 2, se utilizan catalizadores de Fe para incrementar el hidrógeno mediante la reacción Water-Gas-Shift (reacción R2), mientras que con una relación de 2 se prefieren los catalizadores de Co. Los productos finales varían según la relación H_2/CO en el gas de síntesis, el tipo de catalizador, el diseño del reactor, las condiciones operativas (presión y temperatura) y el tratamiento final de la mezcla. A temperaturas bajas (200–240 °C) el producto principal es diesel, mientras que a temperaturas más elevadas (300–350 °C) predomina la formación de gasolina.

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \qquad \text{R2}$$

La reacción de Fischer-Tropsch (F-T) es altamente exotérmica, por lo que los reactores deben disipar el calor eficientemente para evitar el sobrecalentamiento, que puede provocar la formación de depósitos de carbón en el catalizador y generar metano en exceso. Los reactores más comunes son de lecho fijo, lecho circulante o fluidizado, y slurry (*slurry bubble column*). Tras el fraccionamiento (mediante destilación y condensación), se obtienen productos líquidos que se refinan para producir biocombustibles como diésel y gasolina sintéticos. La fracción de gases ligeros son pequeñas cantidades de productos oxigenados como etanol, metanol, n-propanol, n-butanol, acetona y cantidades variables de metano. La fracción de nafta representa entre el 15-25 % del total y es altamente parafínica pero de bajo octanaje, mientras que el diésel GTL (*gas-to-liquids*) constituye hasta el 70 % de la producción, caracterizándose por ser incoloro, inodoro y contener menos de 5 ppm de azufre y menos del 1 % de aromáticos. La fracción pesada de ceras se somete a hidrocraqueo para mejorar la calidad y reducir contaminantes (aromáticos, azufre y metales). El CH_4 es un subproducto que se recicla y se reforma con H_2O para obtener más CO e H_2. Esto será importante para procesos de gasificación donde el gas de síntesis contiene ciertas cantidades de CH_4 que pueden ser tratados en la unidad de reformado, aunque aumentaría sus dimensiones.

Estos “biocombustibles avanzados” son similares a los combustibles fósiles derivados del petróleo y pueden ser utilizados en motores de combustión interna convencionales sin modificaciones significativas. En definitiva, la síntesis F-T tiene la capacidad de adaptarse a diferentes fuentes de biomasa y residuos permitiendo obtener biocombustibles líquidos sintéticos de alta calidad que son compatibles con la infraestructura y tecnología existentes en la industria del transporte. Así, es posible alcanzar menores emisiones de contaminantes atmosféricos en comparación con los combustibles fósiles convencionales y se reduce la dependencia hacia éstos.

Teniendo en cuenta el potencial de los biocombustibles sintéticos líquidos, esta tesis doctoral se centrará en la investigación de la producción de un gas de síntesis con las características adecuadas para la producción de biocombustibles sintéticos. Concretamente, se centrará en la investigación del proceso de gasificación de biomasa basado en la innovadora tecnología denominada Chemical-looping.

1.7. Procesos de gasificación

La gasificación de biomasa es un proceso de conversión termoquímica que transforma materiales biológicos sólidos, como madera, residuos agrícolas o incluso desechos orgánicos, en un gas combustible llamado gas de síntesis o syngas, que está compuesto principalmente por H_2 y CO [Lowry, 1945]. Los primeros desarrollos en gasificación de biomasa datan de principios del siglo XX, con la utilización de gasógenos durante la Primera Guerra Mundial para alimentar vehículos. Sin embargo, fue después de la Segunda Guerra Mundial cuando la tecnología de gasificación de biomasa comenzó a ganar impulso centrado en aplicaciones industriales y la producción de gas ciudad. En las últimas décadas éste proceso ha experimentado un crecimiento significativo, impulsado por la creciente necesidad de encontrar fuentes de energía más sostenibles y limpias.

El proceso de gasificación se lleva a cabo a temperaturas superiores a 700 ºC y con mezclas O_2/H_2O o aire/H_2O. La mezcla gaseosa resultante contiene no solo H_2 y CO, sino también otros compuestos como CO_2, CH_4, H_2O, vapores orgánicos, alquitranes, cenizas y otras especies en concentraciones reducidas dependiendo de las condiciones del combustible utilizado y las diferentes condiciones de operación como la temperatura de gasificación, el agente gasificante, la presión y la presencia de un catalizador, entre otros [Sikarwar y col., 2017]. Las reacciones de gasificación con H_2O y CO_2 tienen carácter endotérmico por lo que el proceso requiere de un suministro de calor que se puede hacer de forma externa o de forma acoplada al mismo proceso mediante la combustión parcial del propio combustible, que es la aplicada de forma general [Lange, 2007]. Como ejemplo, la Figura 1.18 muestra el esquema general de las etapas que ocurren durante el proceso de gasificación de biomasa.

La gasificación de biomasa implica una serie de etapas complejas que involucran reacciones tanto del combustible como de los productos generados. Primero, en la fase de secado, el combustible pierde humedad a temperaturas superiores a 100 °C, liberando vapor de agua. Luego, en la etapa de desvolatilización o pirólisis rápida, que se inicia lentamente a 150 °C y se vuelve casi instantánea a 700 °C, se liberan compuestos volátiles ligeros y gases no condensables como H_2, CO, CO_2, CH_4 y otros hidrocarburos ligeros (olefinas, fenoles y aromáticos). Además, se forma un residuo sólido carbonoso, conocido como char, junto con hidrocarburos condensables o alquitranes en estado gaseoso o líquido [Basu, 2006]. Todo ello se puede resumir mediante la reacción R3, donde el combustible sólido se descompone en fracciones gaseosas, líquidas y sólidas.

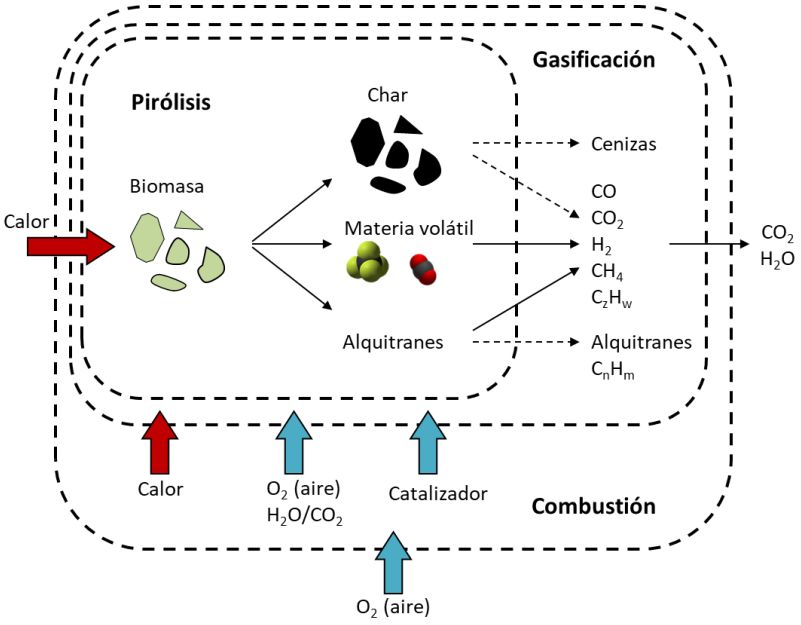


Figura 1.18. Esquema de las etapas que ocurren durante el proceso de gasificación de biomasa [Stassen y col., 2002].

A continuación, se produce la etapa de gasificación que se realiza en un ambiente reductor con una cantidad de oxígeno limitada para evitar una oxidación completa [de Souza-Santos, 2010]. Durante esta etapa el char reacciona con el agente gasificante ya sea H_2O (R4) o CO_2 (reacción de Bououard, R5) a altas temperaturas para generar el gas de síntesis como producto final y cenizas como residuo. Sin embargo, considerando que en la mayoría de procesos de gasificación es necesario realizar la combustión de una parte del combustible para aportar el calor requerido durante la gasificación, también se obtiene CO_2 y H_2O en el gas producto [Evans y Milne, 1987]. Ejemplo de estas reacciones son la combustión del char en contacto con el oxígeno (R6), siendo esta reacción la principal fuente de energía térmica para las reacciones endotérmicas, así como la oxidación del hidrógeno presente en el combustible para generar vapor de agua (R7). También se debe tener en cuenta que se produce la reacción de equilibrio Water-Gas-Shift (WGS) (R2).

En los sistemas autotérmicos, el calor necesario para el craqueo de hidrocarburos condensables y la gasificación del char proviene de la oxidación parcial del gas combustible y del char en contacto con el oxígeno suministrado al propio reactor, por lo que ocurren tanto reacciones exotérmicas como endotérmicas [IEA, 2022b]. En sistemas alotérmicos, el calor requerido se suministra externamente, a menudo mediante resistencias eléctricas o la combustión externa de una parte de los gases generados o del char.

La composición de los productos generados depende de varios factores, como la temperatura, la presión, la composición del gas circundante al sólido durante la desvolatilización y la rapidez con que se calienta el material, lo cual está determinado por el tipo de gasificador empleado [Arena, 2012]. Además, las características (como el

tamaño de partícula) y la composición del material sólido tienen un impacto significativo en la composición del gas resultante [Kawaguchi y col., 2002].

$$Biomasa \rightarrow gases\ (H_2O, CO_2, H_2, CO, CH_4, C_zH_w) + alquitranes(C_nH_m) + char\ (C, cenizas) \quad \Delta H_0 > 0 \qquad \text{R3}$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H_0 = 131.3\ \text{kJ/mol} \qquad \text{R4}$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2\,CO \qquad \Delta H_0 = 172.4\ \text{kJ/mol} \qquad \text{R5}$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H_0 = -393.5\ \text{kJ/mol} \qquad \text{R6}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H_0 = -742\ \text{kJ/mol} \qquad \text{R7}$$

Es importante destacar que, a diferencia del enfoque predominante inicial en la gasificación de combustibles fósiles, en la actualidad se reconoce la importancia de enfocarse en la gasificación de biomasa, aprovechando sus ventajas como combustible renovable y su disponibilidad abundante, especialmente aquella que no compite con la producción alimentaria, la denominada biomasa lignocelulósica, incluyendo los residuos biomásicos procedentes de la industria agrícola y forestal. También posee la ventaja de tener bajo contenido en azufre, nitrógeno y cenizas. Sin embargo, un desafío significativo en la gasificación de biomasa es la generación de alquitranes, que ocurre durante la etapa de desvolatilización del material.

Generalmente, el gas de síntesis obtenido debe ser sometido a un proceso de limpieza y purificación para eliminar alquitranes, cenizas, compuestos nitrogenados, azufre y CO_2, asegurando así su calidad para su posterior uso, ver Figura 1.17. Aunque la presencia de N, S y cenizas en la biomasa suele ser muy baja, la eliminación de alquitranes es crucial debido a su capacidad de corroer reactores, obstruir tuberías y desactivar catalizadores. Además, la mayoría de alquitranes son tóxicos y con potencial cancerígeno, siendo perjudiciales para la salud y el medio ambiente.

Por otro lado, aunque el CH_4 y los hidrocarburos ligeros (C_zH_w) tienen un alto poder calorífico que puede ser útil para la combustión, su conversión en H_2 y CO es preferible cuando el objetivo es la obtención de gas de síntesis. La reacción de intercambio WGS permite modificar la relación H_2/CO mediante la conversión del CO_2 que se obtiene junto al gas de síntesis durante la gasificación del combustible. Por otro lado, es necesario separar dicho CO_2 previo al proceso de síntesis F-T, ya sea mediante adsorción física (PSA) o química mediante sorbentes como aminas. De esta manera, el producto final es un gas de síntesis (H_2 y CO) concentrado y libre de impurezas con una

relación H_2/CO adecuada para la producción de una amplia variedad de combustibles y productos químicos, tal como se muestra en la Figura 1.19. Aunque su combustión directa en calderas o turbinas de gas es una aplicación común para la generación de calor y/o electricidad, también se pueden emplear una serie de procesos químicos para transformarlo en diferentes productos. Por ejemplo, se pueden producir alcoholes mixtos e isobutilieno (I-C4), así como aldehídos, utilizados en la fabricación de resinas y plásticos, entre otros productos.

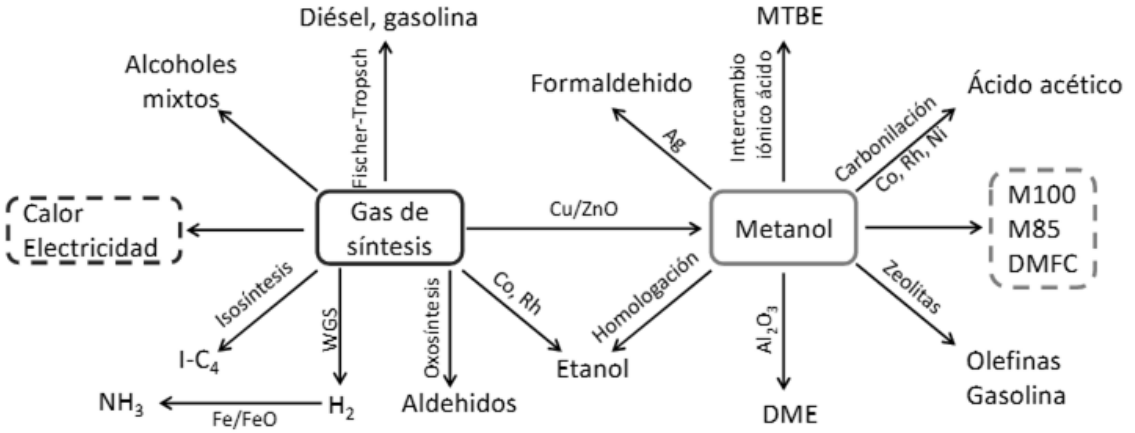


Figura 1.19. Vías de conversión del gas de síntesis [Spath y Dayton, 2003].

Como se ha mencionado en la sección anterior, una ruta de particular interés es la producción de biocombustibles líquidos (diésel, gasolina) mediante síntesis F-T, que resultan en combustibles con bajo contenido de azufre y alto índice de cetano, facilitando su comercialización. Según la IEA (2022c), se prevé que el consumo de biocombustibles líquidos en 2050 sea tres veces mayor que en 2020, por lo que los biocombustibles-FT obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica representan una alternativa al uso de biomasa alimentaria para la energía. Estos combustibles se consideran "biocombustibles avanzados", que según la IEA deberían cubrir el 90 % de la demanda de biocombustibles en un escenario de Neutralidad en Emisiones Netas (NZE), siendo el principal combustible utilizado por la aviación en 2050 [IEA, 2022c]. Por estas razones, esta línea de investigación y desarrollo resulta muy interesante como una alternativa sostenible a los combustibles fósiles, principalmente en los sectores del transporte en los que hasta el momento no se han encontrado soluciones viables para la mitigación de las emisiones de GEI como es el transporte aéreo.

1.7.1. Tecnologías de gasificación

Hay una diversidad considerable de tecnologías utilizadas en la gasificación convencional, como se resume en la Tabla 1.2. Una opción a pequeña escala para la gasificación de biomasa, por su simplicidad y versatilidad, son los reactores de lecho móvil [Situmorang y col., 2020]. En la Figura 1.20 se muestra el diagrama de los

principales tipos de gasificadores de lecho móvil. Dentro de los tipos principales de reactores de lecho móvil empleados en la gasificación convencional se incluyen los gasificadores de lecho móvil contracorriente (*Fixed bed updraft gasifiers*), donde el flujo de gas entra por la parte inferior del lecho en contracorriente con la alimentación de la biomasa, descendiente por gravedad [Molino y col., 2016]. Mientras que el gas limpio se extrae por la parte superior, la biomasa se gasifica a medida que desciende a través del lecho y su principal inconveniente se asocia con la elevada producción de alquitrán (hasta 150 g/m_N^3) [Cortazar y col., 2023].

Por otro lado, los gasificadores de lecho móvil de corriente descendente (*Fixed bed downdraft gasifiers*) son otro tipo de reactores, donde la biomasa se introduce por la parte superior y el gas limpio se extrae por la parte inferior del lecho, permitiendo que la biomasa se gasifique en el mismo sentido que el flujo de gas. Este tipo de reactor posibilita una mayor eficiencia de conversión gracias a una menor producción de alquitrán y a una temperatura más elevada en el lecho, aunque puede enfrentar problemas de flujo de biomasa y ser propenso a la formación de alquitrán en la parte inferior del lecho [Hobbs y col., 1993].

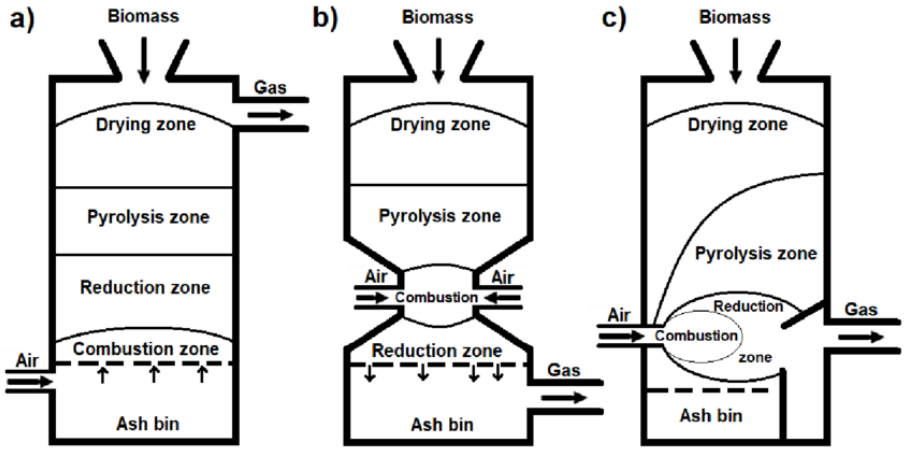


Figura 1.20. Diagrama de los gasificadores de lecho móvil: a) contracorriente; b) de corriente descendente y c) de corrientes cruzadas [Basu, 2010].

Por otra parte, existen los gasificadores de lecho móvil de corrientes cruzadas (*Crossdraft gasifiers*), donde la biomasa y el aire ingresan en ángulo recto al lecho de gasificación, y el gas limpio se extrae lateralmente del lecho. Estos gasificadores ofrecen una mejor mezcla de biomasa y aire, lo que puede mejorar la eficiencia de la gasificación, aunque pueden ser más difíciles de controlar que otros tipos y experimentar problemas de obstrucción en la salida de gas [Basu, 2010]. Por último, se hallan los gasificadores de núcleo abierto (*Open core gasifiers*), que cuentan con un núcleo central donde se produce la gasificación, rodeado por una zona de oxidación, permitiendo alcanzar altas temperaturas y una mayor eficiencia de conversión de biomasa [Basu, 2010]. Todos estos tipos de reactores de lecho móvil presentan problemas técnicos y operativos comunes. Por ejemplo, la formación de alquitrán

debido a la descomposición incompleta de los volátiles puede obstruir el lecho, reducir la eficiencia de la gasificación y dañar los equipos. Asimismo, la acumulación de cenizas y residuos puede obstruir las salidas de gas, necesitando limpiezas frecuentes. Mantener una temperatura uniforme en todo el lecho puede ser desafiante, ya que las fluctuaciones de temperatura pueden afectar la calidad del gas y aumentar el riesgo de formación de alquitrán. Algunos tipos de gasificadores de lecho móvil, como los de corriente descendente y de núcleo abierto, pueden ser más complejos de diseñar y operar, requiriendo un control meticuloso de los parámetros de operación, como la velocidad del flujo de aire y la distribución de la biomasa, para asegurar un rendimiento óptimo.

Por otro lado se encuentran los reactores de lecho fluidizado, que originalmente fueron diseñados para la gasificación de carbón a gran escala. Ejemplo de ello es el gasificador de Winkler (HTW, por sus siglas en inglés) que se desarrolló en 1926 en Alemania para la gasificación de lignito. Los reactores de lecho fluidizado son una opción común para la gasificación de carbón o biomasa debido a su capacidad para manejar una variedad de tamaños de partícula y composiciones de material [Porcu y col., 2019], así como su eficiencia en la transferencia de calor y masa. Como es sabido, en este tipo de reactores, los sólidos utilizados como material del lecho se comportan como un fluido cuando se alcanza una velocidad del gas, alimentado por la zona inferior del reactor, por encima de la mínima de fluidización a una temperatura determinada. Esto le da la ventaja de lograr una buena mezcla y el contacto íntimo entre el gas y las partículas sólidas, promoviendo una alta eficiencia de gasificación [Slapak y col., 2000]. Además, tienen menor probabilidad de mostrar problemas de aglomeración y obstrucción del material del lecho, permitiendo una mayor flexibilidad en la alimentación de diferentes tipos de combustibles sólidos. Aunque otra de las ventajas principales de los reactores de lecho fluidizado es que permiten reducir la formación de alquitrán gracias a la homogeneidad de la temperatura a lo largo del reactor [Chianese y col., 2016], su concentración sigue siendo elevada para ciertas aplicaciones del gas producto [Harb y col., 2020]. Además, este tipo de tecnologías suelen requerir equipos adicionales para el reciclaje y la recuperación del material, lo que aumenta la complejidad del diseño y la operación. Su costo inicial y de mantenimiento, así como su consumo de energía para mantener la circulación del material y el control de la temperatura, son mayores en comparación con los reactores de lecho móvil, además de la posibilidad de erosión del equipo debido al movimiento constante de las partículas sólidas en el lecho fluidizado.

Existen diversos tipos de reactores de lecho fluidizado utilizados comúnmente para la gasificación de combustibles sólidos, que se diferencian principalmente por el régimen de fluidización en el que se opera. Como se observa en la Figura 1.21, por un lado, están los gasificadores de lecho fluidizado burbujeante (LFB), donde se emplea un flujo ascendente de gas, aire y vapor lo suficientemente bajo como para no arrastrar el material del lecho, generando burbujas que agitan y mezclan las partículas del lecho fluidizado, generalmente arena u otros materiales inertes. No obstante, cuentan con un ciclón a la salida del reactor para separar ciertas partículas sólidas que pudiesen escapar con el gas producto. Permiten operar a temperaturas controladas y relativamente uniformes debido a la eficiente transferencia de calor entre el gas y las partículas sólidas en el lecho fluidizado. La acción de burbujeo ayuda a prevenir la aglomeración y la

acumulación de material en el fondo del reactor, lo que garantiza una operación continua y estable. En cuanto a la generación de alquitrán, se reduce bastante en comparación con los gasificadores de lecho móvil, alcanzando valores de hasta 40 g/m_N^3 [Cortazar y col., 2023].

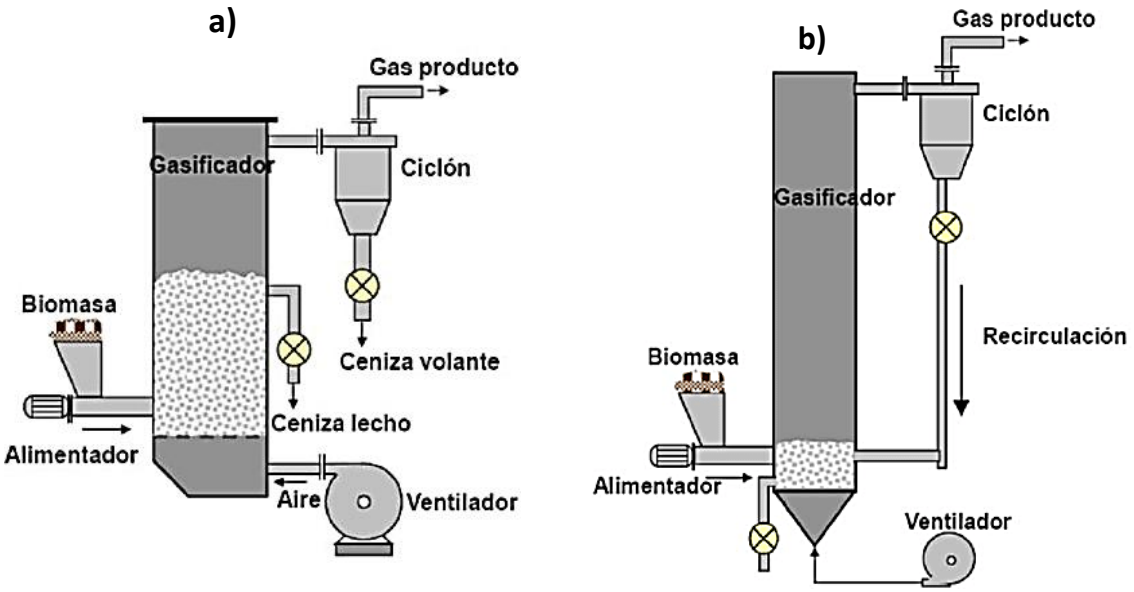


Figura 1.21. Diagrama de los principales tipos de gasificadores de lecho fluidizado: a) Burbujeante y b) Circulante [Arenales, 2018].

La Figura 1.21 también muestra un diagrama de los gasificadores de lecho fluidizado circulante (LFC), que funcionan de manera similar a los reactores LFB, pero con una velocidad ascendente del agente de fluidización mayor, lo que permite transportar el material para lograr su circulación. En los gasificadores LFC, se utiliza un ciclón primario para atrapar las partículas sólidas arrastradas, las cuales vuelven al reactor mediante un sistema de recirculación. También cuentan con un ciclón secundario para la eliminación de partículas de menor tamaño. Este sistema incluye una válvula no mecánica y una rama de retorno que facilita el paso de partículas desde un área de baja presión (el ciclón) a una de mayor presión (el reactor). Diversos tipos de válvulas no mecánicas, como las de tipo L, V o J, y sellos hidráulicos como "loop-seal" o "seal-pot", permiten la recirculación de sólidos dentro del sistema, lo que prolonga la permanencia del residuo carbonoso en el reactor y mejora la eficiencia de conversión. Por ello, en este tipo de gasificadores se reduce la generación de alquitrán hasta valores máximos de 10 g/m_N^3 [Cortazar y col., 2023], aunque esto siempre es dependiente del tipo de combustible y el material de lecho empleados [Ramos y col., 2018]. Asimismo, la necesidad de un sistema de extracción de cenizas depende del contenido de cenizas del combustible utilizado.

Por último se encuentran los gasificadores de lecho fluidizado arrastrado (EFG, por sus siglas en inglés). En la mayoría de este tipo de gasificadores el combustible se inyecta y se oxida parcialmente en uno o más quemadores con mezclas de O_2 y H_2O, con un

tiempo de residencia breve para completar las reacciones, por lo que requieren el uso de combustibles con un tamaño de partícula muy pequeño (<100 µm). Operan a temperaturas muy elevadas (1500 ºC) para fundir las cenizas y permitir eliminarlas en forma de escoria por el fondo del reactor. Estos gasificadores pueden estar presurizados (1-3 MPa) y son escalables para altas capacidades (>400 MW) [IEA, 2022b]. Una ventaja es la producción de escoria densa como subproducto, que puede reciclarse como material de construcción. Sin embargo, su complejidad en cuanto al uso de diferentes tipos de combustibles y el alto consumo de oxígeno limitan su viabilidad. Estos gasificadores son los más eficientes para obtener un gas de síntesis con bajo contenido de alquitrán, que puede destinarse a la producción de amoniaco, metanol o síntesis de químicos. Sin embargo, presenta carencias en cuanto a su eficiencia energética.

Tabla 1.2. Principales características de operación de diferentes reactores de gasificación [Molino y col., 2016; Stassen y col., 2002].

Tipo de reactor	Ventajas	Desventajas
Lecho móvil contracorriente 700-900 ºC < 20 MW_t	-Alta eficiencia térmica -Buen contacto entre el material sólido y el agente oxidante -Apto para materiales de diferentes tamaños -Apto para materiales con alta humedad -Menor arrastre de polvo y cenizas -Construcción sencilla	-Alto contenido de alquitrán -Contenido energético del alquitrán > 20% -Baja producción de CO y H_2. Requiere craqueo de alquitranes posterior -Flexibilidad limitada para cargar y procesar (el material tratado debe tener propiedades homogéneas) -Menos dificultades de arranque y control de temperatura -Necesidad de instalación de rejillas móviles para evitar la formación de caminos preferenciales en el lecho móvil
Lecho móvil descendente 700-1200 ºC < 5 MW_t	-Tecnología robusta -Alta conversión de carbono -Baja producción de alquitrán -Arrastre limitado de cenizas y polvo -Largo tiempo de residencia del sólido -Construcción sencilla -Tecnología confiable	-Baja capacidad específica -Necesidad de tamaños uniformes (briquetas menores a 100 milímetros) -Formación de escoria sinterizada en la placa distribuidora -Requiere materiales con baja humedad -Flexibilidad limitada para cargar y procesar (el material tratado debe tener las mismas características) -Bajo coeficiente de transferencia de calor -Dificultad para arrancar y controlar la temperatura -Posibilidad limitada de ampliación (las dimensiones del reactor son limitado por problemas de control de temperatura)
LFB < 900 ºC 10-100 MW_t	-Alta mezcla y contacto gas-sólido -Alta conversión de carbono -Altas cargas térmicas -Buen control de temperatura (distribución de temperatura a lo largo del reactor) -Puede manipular materiales con diferentes características -Buena flexibilidad tanto de carga como de proceso -Adecuado para combustibles altamente	-Pérdida de carbono en las cenizas -Arrastre de polvo y cenizas -Necesidad de pretratamiento con materiales heterogéneos -Necesidad de temperatura de proceso relativamente baja para evitar fenómenos de defluidización del lecho (temperatura inferior al punto de reblandecimiento de los residuos sólidos) -Restricciones en el tamaño -Altos costos de inversión y mantenimiento

	reactivos como biomasa y residuos municipales pretratados -Bajo contenido de alquitrán -Facilidad de arranque, apagado y control -Sin partes móviles -Fácilmente escalable	
LFC < 900 ºC 10-? MW_t	-Baja producción de alquitrán -Altas conversiones -Carga flexible -Tiempos de residencia reducidos -Fácilmente escalable	-Posibilidad de fundir las cenizas -Pérdida de carbono en las cenizas -Requiere la reducción de tamaño y preparación del suministro (material sólido con dimensiones inferiores de 100 mm) -Contacto sólido-gas restringido -Necesidad de materiales especiales -Tecnología compleja y difícil de controlar -Temas de seguridad -Altos costos de puesta en marcha y de inversión
EFG 1500 ºC 400 MW_t	-Conversión rápida y eficiente -Bajo contenido de alquitrán -Producción de escoria densa y estable -Fácilmente escalable	-Alta temperatura y costos de energía (mayor aporte de oxígeno puro) -Requerimientos específicos de alimentación de combustible -Inviabilidad en instalaciones pequeñas -Costos de equipo

En la gasificación con lecho fluidizado se pueden distinguir dos tipos de proceso en función del agente de fluidización utilizado, dependiendo de si se lleva a cabo con un gas oxidante (aire u oxígeno), vapor o una mezcla de ellos. Aquellos gasificadores que hacen uso de un oxidante directo llevan a cabo el proceso autotérmico, también denominada gasificación directa, mientras que los que únicamente usan vapor llevan a cabo el proceso alotérmico, también denominado gasificación indirecta o en dos etapas.

Por lo general, en los procesos de gasificación convencional directa se emplea aire, operando a temperaturas típicas de 750-950 ºC dependiendo de las propiedades de fusión de las cenizas. Esto ocasiona que el gas de síntesis resultante se diluya con el nitrógeno del aire, reduciendo su poder calorífico. Aunque el uso de oxígeno puro en lugar de aire solucionaría este inconveniente, aumentaría los costos del proceso debido a la necesidad de una unidad de separación de aire (ASU). Por consiguiente, estos gasificadores suelen destinarse a producir gas de baja capacidad calorífica para su empleo directo en calderas o turbinas de gas, e incluso puede usarse para la síntesis de NH_3 [Szul y col., 2020]. Además, aunque se trabaja a alta temperatura, ésta no es suficiente para descomponer completamente los alquitranes, resultando en un gas producto con una cantidad de alquitrán de 5 a 20 g/m_N^3. Los lechos fluidizados de gasificación directos pueden ser construidos a gran escala, como el gasificador de biomasa en Vaasa, Finlandia, con una capacidad de 140 MW_t, o incluso presurizados hasta 1 a 3 MPa para incrementar su capacidad [IEA, 2022b].

El proceso de gasificación indirecta implica la combinación de dos reactores de lecho fluidizado interconectados, también denominado DFB (por sus siglas en inglés, *Dual Fluidised Bed*), un gasificador y una cámara de combustión como se observa en la Figura 1.22, cuya configuración puede variar según el régimen de fluidización. Esta configuración puede incluir dos reactores de lecho fluidizado burbujeantes, un gasificador de lecho burbujeante y una cámara de combustión de lecho circulante y viceversa, o dos reactores de lecho fluidizado circulante. La diferencia clave con la gasificación directa es la ausencia de un gas oxidante (aire u oxígeno) en el reactor de gasificación [Fuchs y col., 2019]. En su lugar, se introduce vapor de agua, que actúa como agente gasificante y fluidizante para el material del lecho, típicamente arena. La energía necesaria para las reacciones de gasificación proviene de la combustión de una parte del residuo carbonoso (char) en la cámara de combustión. De este modo, la arena caliente, que circula desde el lecho de combustión [Karl y Pröll, 2018], aporta el calor requerido para la gasificación de la biomasa [Arora y col., 2017]. Luego de liberar calor en el gasificador, la arena retorna de nuevo a la cámara de combustión, junto con una fracción de char no convertido en el gasificador. La arena calentada regresa al gasificador a través de un rebosadero en el caso de una cámara de combustión burbujeante o a través de un separador primario (ciclón) en el caso de lechos fluidizados circulantes.

Así, el proceso DFB se basa en la circulación de los sólidos del lecho entre ambos reactores encargándose de transportar el calor desde el reactor de combustión hasta el reactor de gasificación. Dado que el reactor de combustión está sujeto a restricciones de temperatura para evitar aglomeraciones, el gasificador opera a una temperatura ligeramente más baja que en la gasificación directa para mantener una diferencia de

temperatura adecuada con el flujo de arena. Como resultado, el contenido de alquitrán es mayor que en un proceso de gasificación directa. Además, se debe tener en cuenta que en la gasificación con H_2O la cantidad de alquitranes producidos aumenta considerablemente.

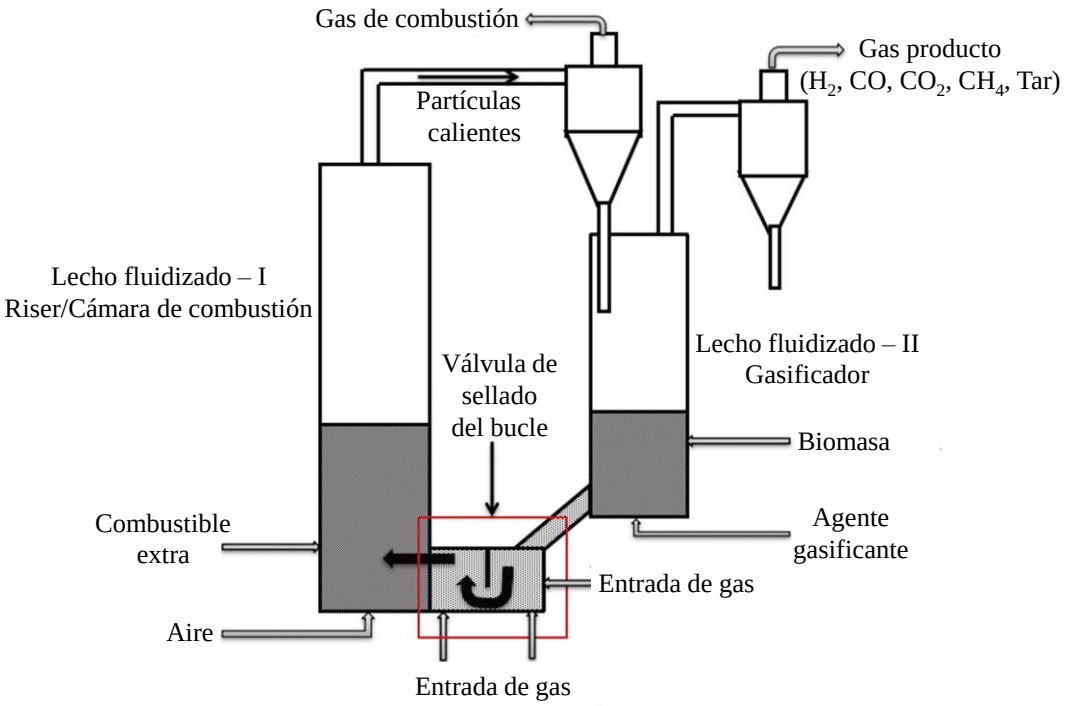


Figura 1.22. Diagrama de una unidad de gasificación indirecta o tecnología DFB [Hanchate y col., 2021].

De esta manera, la tecnología DFB surge como una solución a la gasificación directa con el objetivo de evitar la dilución del gas de síntesis con N_2 sin la necesidad de una ASU, realizando la gasificación del combustible y la generación de energía en dos etapas y reactores de lecho fluidizado diferentes. Este tipo de gasificadores generalmente se aplica en instalaciones de hasta 50 MW_t [IEA, 2022b].

Otros tipos de gasificadores indirectos llevan a cabo la transferencia de calor indirecta mediante haces de tubos intercambiadores de calor sumergidos en el lecho, que actúan como unidades intermedias de transferencia de calor. Las principales ventajas de los gasificadores indirectos están relacionadas con las propiedades del producto final, ya que el gas de síntesis producido tiene un poder calorífico medio sin la necesidad de usar oxígeno puro. Sin embargo, en los gasificadores indirectos se emite CO_2 a la atmósfera debido a la combustión de parte del combustible en el reactor de combustión, donde en ocasiones es necesario quemar combustible extra para suplir el calor necesario de las reacciones endotérmicas que se dan en el reactor de gasificación, aumentando aún más dichas emisiones [Corella y col., 2007]. La Tabla 1.3 muestra los principales proyectos de gasificación tanto con tecnologías de gasificación directa como indirecta [IEA, 2022b; Fulcrum Bioenergy, 2022].

Tabla 1.3. Principales plantas de gasificación de biomasa a nivel internacional basado diferentes tecnologías.

Planta	**Combustible**	**Potencia (MW_t)**	**Tipo de reactor**	**Producto final**	**Escala**	**Estado**	**Localización**
Kauhajoki	Biomasa, turba	5-8	Lecho móvil (updraft)	Calor	Comercial	Operativo	Finlandia
Baas Energie	Biomasa	4.5	Lecho móvil (updraft)	Electricidad y calor	Comercial	Operativo	Países Bajos
Puidoux	Biomasa	4.5	Lecho móvil (updraft)	Electricidad y calor	Comercial	Operativo	Suiza
Mont-Goddine	Biomasa	1	Lecho móvil (downdraft)	Electricidad y calor	Comercial	Operativo	Bélgica
Varkaus	Biomasa	50	LFB	Calor	Comercial	Operativa	Finlandia
Skive	Biomasa	28	LFB	Electricidad y calor	Comercial	Operativo	Dinamarca
Sierra -	Residuos	-	LFB	Combustible aviación	Comercial	Operativa	EEUU
W2C -Waste to jet -	Residuos	-	LFB	Combustible aviación	Comercial	Planeado	Países Bajos
Guascor	Biomasa	3.5	LFB	Electricidad	Comercial	-	España
Ecoplanta MRS	Residuos	-	LFB	Metanol	Comercial	Planeada	España
Vaasa	Biomasa	140	LFC	Calor	Comercial	Operativo	Finlandia
Lathi	Biomasa	40-60	LFC	Calor	Comercial	Operativa	Finlandia
Värmlandsmetanol AB	Biomasa	111	LFC (gasificador HTW)	Metanol	Comercial	Planeado	Suecia
Gussing	Biomasa	8	DFB	Electricidad y calor	Demostración	No operativo	Austria
Villach	Biomasa	15	DFB	Electricidad y calor	Demostración	-	Austria
Gobigas	Biomasa	20	DFB	Biometano	Demostración	-	Suecia

Dentro de la gran variedad de instalaciones a nivel comercial, demostración o incluso en estado de construcción o planificación, se pueden destacar aquellos basados en reactores de lecho fluidizado, alcanzando mayores potencias para la producción de electricidad y calor. Sin embargo, los últimos proyectos basados en lechos fluidizados siguen el objetivo de obtener gas de síntesis para la producción de biocombustibles líquidos, principalmente metanol y combustible de aviación. Por ejemplo, uno de los proyectos más recientes que empezó a operar de forma comercial durante el año 2022, el proyecto Sierra (Fulcrum Bioenergy, EEUU), ha alcanzado una producción aproximada de 41.000 m^3/año de combustible de aviación a través de la síntesis Fischer-Tropsch a partir de gas de síntesis proveniente de residuos sólidos urbanos obtenido en un gasificador LFB. En la actualidad esta misma empresa se plantea aumentar su producción hasta los 100.000 m^3/año mediante otras plantas localizadas en EEUU e Inglaterra [Fulcrum Bionergy, 2022].

A pesar de la variedad de instalaciones de lecho fluidizado, la mayoría arrastran los problemas relacionados con las emisiones de CO_2 directas a la atmósfera y el elevado contenido de alquitranes en el gas de síntesis producido, requiriendo sistemas de limpieza y acondicionamiento previo a la síntesis F-T en los casos en que se busca la producción final de biocombustibles. Estudios previos han demostrado que tanto el tipo de combustible utilizado como el material del lecho tienen un impacto significativo sobre la cantidad de alquitranes generados [Ramos y col., 2018]. Por esta razón, otros autores proponen la aplicación de materiales con propiedades catalíticas para los procesos de gasificación [Herguido y col., 1989].

Así, surge un planteamiento innovador similar a la tecnología DFB, basado en la combinación de dos reactores de lecho fluidizado, denominado proceso Chemical Looping que pretende evitar las emisiones directas de CO_2 a la atmósfera y reducir el contenido de alquitranes mediante el uso de materiales con características determinadas (transportadores de oxígeno). Esta tesis doctoral se centrará en el estudio de este proceso enfocado a la gasificación (Chemical Looping Gasification, CLG) de biomasa para la obtención de un gas de síntesis apto para aplicaciones de producción de biocombustibles líquidos mediante síntesis F-T.

1.8. Procesos Chemical Looping

El proceso de Chemical Looping surge como una alternativa innovadora a los métodos tradicionales de combustión y gasificación, con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y mejorar la eficiencia energética. Al igual que sucede en el proceso DFB, su desarrollo se fundamenta en el principio de llevar a cabo las reacciones químicas en dos reactores separados, en lugar de mezclar los reactantes directamente. Las principales bases del proceso Chemical Looping radican en el uso de partículas sólidas transportadoras de oxígeno (TO), que son materiales capaces de liberar o capturar oxígeno de manera reversible a diferentes temperaturas en función del medio de reacción. Estos materiales permiten la oxidación de combustibles sin la necesidad de mezclarlos con el aire, evitando así la contaminación cruzada entre productos. Esta tecnología tiene sus orígenes en 1954 como un método para la producción de CO_2 puro

a partir de combustibles gaseosos [Lewis y Gilliland, 1954], aunque más adelante su aplicación se centró en la mejora de la eficiencia de los ciclos Rankine mediante el uso de dos lechos fluidizados [Richter y Knoche, 1983]. Más tarde, se identificó este proceso, denominado "Chemical Looping Combustion" (CLC), como una tecnología de combustión con captura inherente de CO_2 [Lyngfelt y col., 2001]. Así, en sus inicios se investigó de forma exhaustiva una de sus principales aplicaciones, que consiste en la combustión de combustibles gaseosos para la producción de energía acoplando el concepto de captura y almacenamiento de CO_2 [Adánez, 2015]. Posteriormente, fue desarrollado por un gran número de autores a nivel internacional alcanzando en pocos años un elevado estado de madurez [Adánez y col., 2012]. Más recientemente, se ha avanzado de forma importante en su aplicación con combustibles sólidos como el carbón, por su mayor interés debido a su abundancia y bajo coste [Adánez y col., 2018], e incluso se estudiaron posibles aplicaciones para combustibles líquidos [Ishida y Jin, 1994]. Durante los últimos años esta tecnología se ha ido desarrollando para el uso de combustibles renovables, como la biomasa, que resultan atractivos debido a sus ventajas asociadas a las posibles emisiones negativas de CO_2 a la atmósfera [Mendiara y col., 2018a].

En la Figura 1.23 se muestra el diagrama general que representa el proceso CLC. Este se basa en dos reactores de lecho fluidizado interconectados, un reactor de oxidación (RO) y un reactor de reducción (RR), entre los que circulan las partículas sólidas del lecho o transportador sólido de oxígeno, cuyo principal objetivo es transportar oxígeno desde el RO hasta el RR evitando la mezcla de gases entre ambos reactores. En el RO, los sólidos del lecho se oxidan en contacto con el oxígeno del aire y circulan en su forma oxidada (Me_xO_y) hasta el RR. De esta manera, a la salida del RO se obtiene una corriente de aire empobrecido (principalmente N_2 y O_2 no reaccionado). Cuando los sólidos llegan al RR, se produce la oxidación del combustible y en paralelo la reducción del transportador de oxígeno. Así, a la salida de este reactor se obtiene una mezcla gaseosa de CO_2 y H_2O como únicos productos, que tras condensar el agua se consigue una corriente pura de CO_2 que puede destinarse al almacenamiento geológico para evitar emisiones de carbono a la atmósfera. Luego, el transportador de oxígeno reducido (Me_xO_{y-1}) circula hasta el RO donde se vuelve a oxidar en ambiente de aire para comenzar con un nuevo ciclo. Por ello, la principal ventaja del proceso CLC es que produce una cantidad de energía equivalente a la que se genera en un proceso de combustión convencional, pero consiguiendo la separación inherente del CO_2 resultante de la oxidación del combustible.

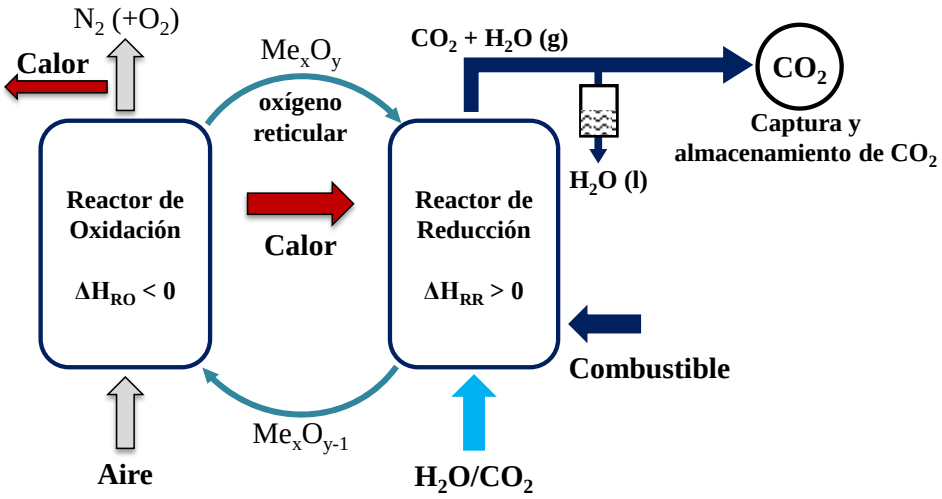


Figura 1.23. Esquema del proceso Chemical Looping Combustion aplicado para la generación de calor o energía, con captura inherente de CO_2.

Por otro lado, dependiendo de la forma en que el transportador transfiere el oxígeno al combustible se pueden distinguir los procesos de combustión denominados: "in-situ Gasification CLC" (*i*G-CLC) y el proceso "Chemical Looping with Oxygen Uncoupling" (CLOU). Como se observa en la Figura 1.24 tomando como referencia la biomasa, en el proceso *i*G-CLC tras la desvolatilización del combustible se produce la gasificación del char con el agente gasificante (H_2O o CO_2) y posteriormente se oxidan lo gases resultantes junto con los volátiles en una reacción sólido-gas con el transportador de oxígeno. Sin embargo, en el proceso CLOU, existe un mecanismo de transferencia adicional en el que el transportador de oxígeno tiene la capacidad de liberar oxígeno en forma gas (O_2) en el reactor de reducción, dando lugar a una reacción gas-gas entre los volátiles y el oxígeno gaseoso, y una reacción sólido-gas entre el char y el oxígeno gaseoso.

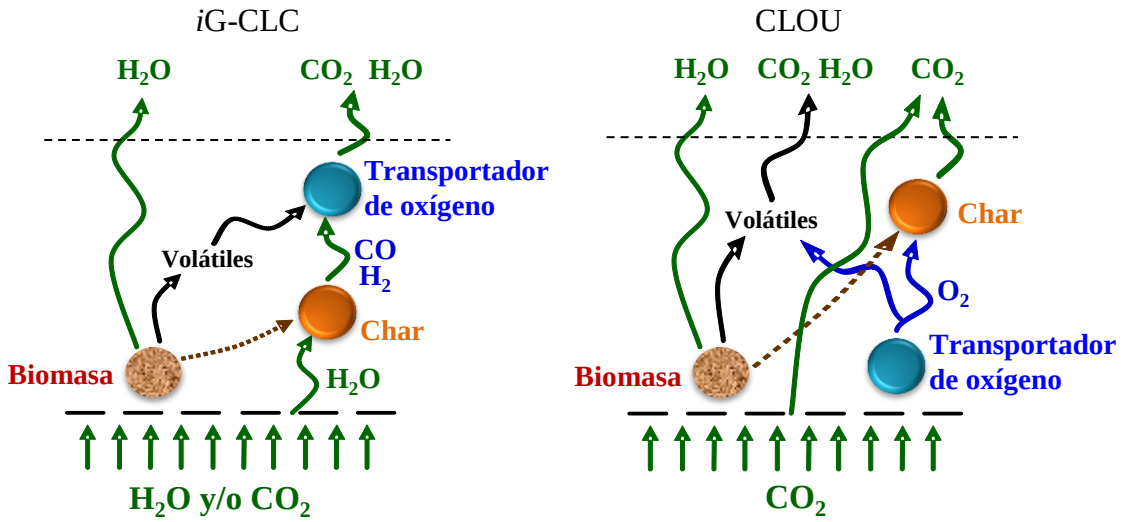


Figura 1.24. Esquemas de reacción que ocurren en el reactor de reducción en los procesos *i*G-CLC y CLOU.

Este proceso ha demostrado ser una tecnología prometedora debido a su capacidad para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, mejorar la eficiencia energética y facilitar la captura de CO_2. Su desarrollo continúa en diversas áreas de aplicación y se espera que desempeñe un papel importante en la transición hacia un futuro energético más sostenible. Como es de esperar, uno de los principales retos para este proceso es el desarrollo de nuevos materiales con características óptimas para ser utilizados como transportadores de oxígeno, así como la optimización del diseño de las plantas a escala comercial. Durante los últimos años se han llevado a cabo un gran número de estudios sobre los transportadores de oxígeno, aunque la mayoría de ellos en pequeña escala (laboratorio o reactores tipo batch). Sin embargo, hay que destacar aquellos trabajos realizados en plantas de operación en continuo, mostrados en la Figura 1.25, ya que suponen un mayor acercamiento y contribución a los conocimientos necesarios para el manejo de una planta comercial. En esta figura también se distinguen aquellos trabajos realizados con combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, así como los casos en los que dichos combustibles son de carácter renovable o biocombustibles (puntos verdes). Se puede observar una gran variedad de unidades a diferentes escalas llegando hasta los 5 MW_t en el proyecto CHEERS financiado por el Programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea y el Ministerio de Ciencia y Tecnología de China [CHEERS, 2024]. Adicionalmente, la Tabla 1.4 muestra un resumen de las principales características que poseen las diferentes plantas Chemical Looping de operación en continuo localizadas alrededor del mundo en diferentes centros de investigación incluyendo el tipo de reactor utilizado y la potencia nominal.

Los trabajos realizados utilizando biocombustibles como materia prima se basaron principalmente en combustibles sólidos biomásicos que empezaron a ser investigados desde el año 2008 a una escala de 10 kW_t en la Universidad Tecnológica de Charlmers (CUT, por sus siglas en inglés) [Berguerand y Lyngfelt, 2008].

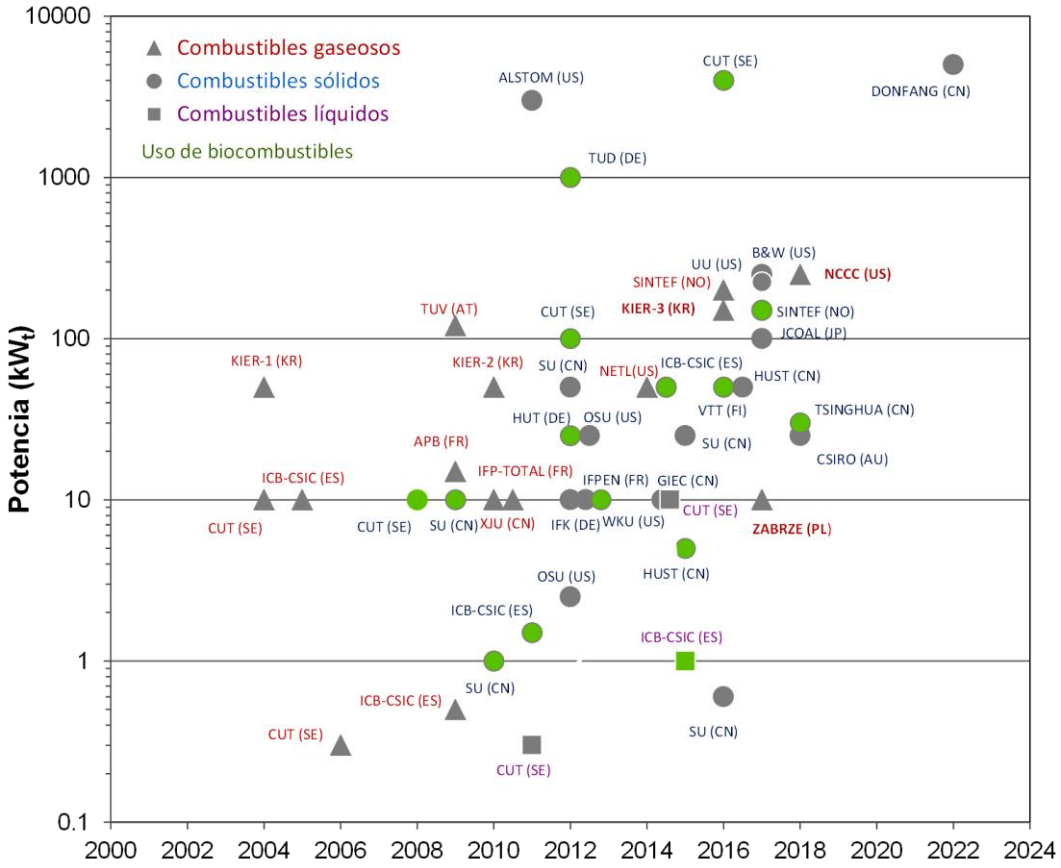


Figura 1.25. Principales plantas de operación en continuo para el proceso Chemical Looping con diferentes tipos de combustible y potencia.

Tabla 1.4. Resumen de plantas Chemical Looping de operación en continuo.

Centro	Localización	Configuración RR-RO	Potencia (kW)	Proceso	Combustible	Ref.
Combustibles gaseosos						
Universidad Tecnológica de Chalmers (CUT)	Gotenburgo (Suecia)	LFB-LFB	0.3	CLC, CLR	Gas natural, syngas	Johansson y col., 2006a; Mattisson y col., 2007
Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)	Zaragoza (España)	LFB-LFB	0.5-0.9	CLC, CLR	CH_4	Adánez y col., 2008; de Diego y col., 2009
Universidad Tecnológica de Chalmers (CUT)	Gotenburgo (Suecia)	LFB-LFB	10	CLC, CLR	Gas natural	Lyngfelt y Thunman, 2005; Lyngfelt y col., 2005
Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)	Zaragoza (España)	LFB-LFB	10	CLC	CH_4	Adánez y col., 2006
IFPEN (IFP-TOTAL)	Lion (Francia)	LFB-LFB- LFB	10	CLC	CH_4	Rifflart y col., 2011
Universidad Xían Jiatong (XJU)	Shaanxi (China)	LFB-LFC	10	CLC	Coke oven gas	Wang y col., 2010
ALSTOM Power Boilers (APB)	Francia	LFB-LFC	15	CLC	Gas natural	Mattisson y col., 2009
Korean Institute of Energy Research (KIER 1)	Daejeon (Korea)	LFB-LFC	50	CLC	Gas natural	Ryu y col., 2005
Korean Institute of Energy Research (KIER 2)	Daejeon (Korea)	LFB-LFB	50	CLC	Gas natural, syngas	Ryu y col., 2010
NETL/U.S DOE (NETL)	Morgantown, WV (USA)	LFB-LFT	50	CLC	Gas natural	Bayham y col., 2017
Universidad Técnica de Viena (TUV)	Viena (Austria)	LFC- LFC	140	CLC, CLR	Gas natural	Kolbitsch y col., 2009; Pröll y col., 2010
SINTEF Energy Research (SINTEF)	Trondheim (Noruega)	LFC- LFC	150	CLC	CH_4	Langørgen y col., 2016
National Carbon Capture Center (NCCC)	Wilsonville, Alabama (EEUU)	counter-current moving bed x2	250	CLC	Syngas, propano	Hsieh y col., 2018

Combustibles líquidos						
Universidad Tecnológica de Chalmers (CUT)	Gotenburgo (Suecia)	LFB-LFB	0.3	CLC, CLR	Queroseno	Moldenhauer y col., 2012
Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)	Zaragoza (España)	LFB-LFB	1	CLC, CLR	Bioetanol	de Diego y col., 2016; García-Labiano y col., 2015
Universidad Tecnológica de Chalmers (CUT)	Gotenburgo (Suecia)	LFB-LFC	10	CLC	Diésel, fueloil pesado	Moldenhauer y col., 2014; Moldenhauer y col., 2017
Combustibles sólidos						
Southeast University (SU)	Nanjing (China)	LFB-LFC	0.6	CLG	Biomasa	Zeng y col., 2016
Southeast University (SU)	Nanjing (China)	SB-LFC	1	*i*G-CLC	Carbón, biomasa	Shen y col., 2010; Gu y col., 2011
Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)	Zaragoza (España)	LFB-LFB	0.5-1.5	*i*G-CLC, CLOU	Carbón, biomasa	Cuadrat y col., 2011; Abad y col., 2012; Adánez-Rubio y col., 2018; Mendiara y col., 2018b
Huazhong University of Science and Technology (HUST)	Wuhan (China)	LFC-LFC	5	*i*G-CLC	Carbón	Ma y col., 2015
Universidad Tecnológica de Chalmers (CUT)	Gotenburgo (Suecia)	LFB-LFC	10	*i*G-CLC, CLOU	Carbón, biochar	Berguerand y Lyngfelt, 2008; Schmitz y Linderholm, 2016
Southeast University (SU)	Nanjing (China)	SB-LFC	10	*i*G-CLC	Carbón, biomasa	Shen y col., 2009a; Shen y col., 2009b
IFPEN (IFPEN)	Lion (France)	LFB-LFB-LFB	10	*i*G-CLC	Carbón	Sozinho y col., 2012
Institute of Combustion and Power Plant Technology (IFK)	Stuttgart (Alemania)	LFC-LFC	10	*i*G-CLC	Carbón	Bidwe y col., 2011
Western Kentucky University (WKU)	Bowling Green, KY (EEUU)	LFB-LFC	10	*i*G-CLC	Biomasa	Cao y col., 2012
Guangzhou Institute of Energy Conversion (GIEC)	Guangzhou (China)	LFB-LFC	10	*i*G-CLC, CLG	Biomasa	Huseyin y col., 2014; Wei y col., 2015a
Universidad Técnica de Hamburgo (HUT)	Hamburgo (Alemania)	2-etapas LFB-LFC	25	*i*G-CLC	Carbón, biomasa	Thon y col., 2014; Lindmüller y col., 2022
Ohio State University (OSU)	Columbus, OH (USA)	LM-EB	25	*i*G-CLC	Carbón	Bayham y col., 2013; Kim y col., 2013

Southeast University (SU)	Nanjing (China)	LFB-LFC	25	CLG	Biomasa	Ge y col., 2015
Southeast University (SU)	Nanjing (China)	LFC-LFC	50	*i*G-CLC	Carbón	Xiao y col., 2012
Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)	Zaragoza (España)	LFC-LFC	50	*i*G-CLC	Carbón, biomasa	Abad y col., 2015
VTT Research Center (VTT)	Espoo (Finlandia)	LFB-LFC	50	*i*G-CLC	Biomasa	Pikkarainen y col., 2016
Huazhong University of Science and Technology (HUST)	Wuhan (China)	LFC-LFC	50	*i*G-CLC	Carbón	Ma y col., 2018
Universidad Tecnológica de Chalmers (CUT)	Gotenburgo (Suecia)	LFC-LFC	100	*i*G-CLC	Carbón, coque, biochar	Markström y col., 2013; Linderholm y col., 2017
Japan Coal Energy Center (JCOAL)	Tokio (Japón)	LFC-LFC	100	*i*G-CLC	Carbón	Lin y Saito, 2016
SINTEF Energy Research (SINTEF)	Trondheim (Noruega)	LFC-LFC	150	*i*G-CLC	Biomasa	Langørgen y Saanum, 2018
University of Utah (UU Salt)	Lake City, UT (EEUU)	LFC-LFC	225	*i*G-CLC	Carbón	Whitty, 2019
Babcock & Wilcox (B&W); Ohio State University (OSU)	Barberton, OH (USA)	LM-EB	250	*i*G-CLC	Carbón	Zhang y col., 2021
Darmstadt University of Technology (TUD)	Darmstadt (Alemania)	LFC-LFC	1000	*i*G-CLC	Carbón, biomasa	Ströhle y col., 2015; Ohlemüller y col., 2017
ALSTOM Power (AP)	Bloomfield, CT (EEUU)	LFC-LFC	3000	*i*G-CLC	Carbón	Abdulally y col., 2012
Universidad Tecnológica de Chalmers (CUT)	Gotenburgo (Suecia)	LFB-LFC	4000	*i*G-CLC	Biomasa	Berdugo-Vilches y col., 2017
Dongfang Boiler Group Co. (DBC)	Deyang (China)	-	5000	CLC	Coque, carbón	Haugen y col., 2023; CHEERS, 2024

LFB: Lecho fluidizado burbujeante; LFC: Lecho fluidizado circulante; LFT: Lecho fluidizado turbulento; SB: Spouted bed; LM: Lecho móvil; EB: Lecho arrastrado; *i*G-CLC: in-situ Chemical looping combustion; CLR: Chemical Looping Reforming; CLOU: Chemical Looping with Oxygen Uncoupling

Actualmente existen un gran número de centros que se dedican a la investigación de los procesos chemical looping a diferentes escalas de operación en continuo. Entre dichos centros se puede destacar la extensa experiencia adquirida por el Grupo de Combustión y Gasificación del Instituto de Carboquímica (ICB) que forma parte del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en España. Este centro cuenta con diversas plantas piloto con aplicaciones para combustibles sólidos, líquidos y gaseosos a diferente escala donde se han utilizado diferentes tipos de materiales como transportador de oxígeno [Adánez y col., 2012]. Por otro lado, la Universidad Tecnológica de Chalmers (Suecia) también cuenta con una amplia experiencia. Además de los trabajos experimentales realizados en ambos centros también se pueden destacar sus trabajos de recopilación de datos sobre los avances realizados con esta tecnología [Adánez y col., 2018; Lyngfelt y col., 2019; Abad y col., 2024].

1.9. Biomass Chemical Looping Gasification

El proceso "Biomass Chemical Looping Gasification" (BCLG) y el proceso CLC comparten las principales bases de las tecnologías chemical-looping. Como se muestra en la Figura 1.26, también se basa en dos reactores de lecho fluidizado interconectados entre los que circula un transportador de oxígeno sólido. Sin embargo, la principal diferencia radica en el producto final deseado. Mientras que en el proceso CLC se busca la producción de energía en forma de calor mediante la combustión completa del combustible, en el proceso BCLG se busca la obtención de gas de síntesis como producto final. Para ello, el transportador de oxígeno debe transferir una cantidad de oxígeno inferior a la cantidad estequiométrica necesaria para la combustión completa de la biomasa. Es decir, se busca lograr únicamente una oxidación parcial del combustible, siendo necesaria para mantener el proceso de gasificación de forma auto-térmica.

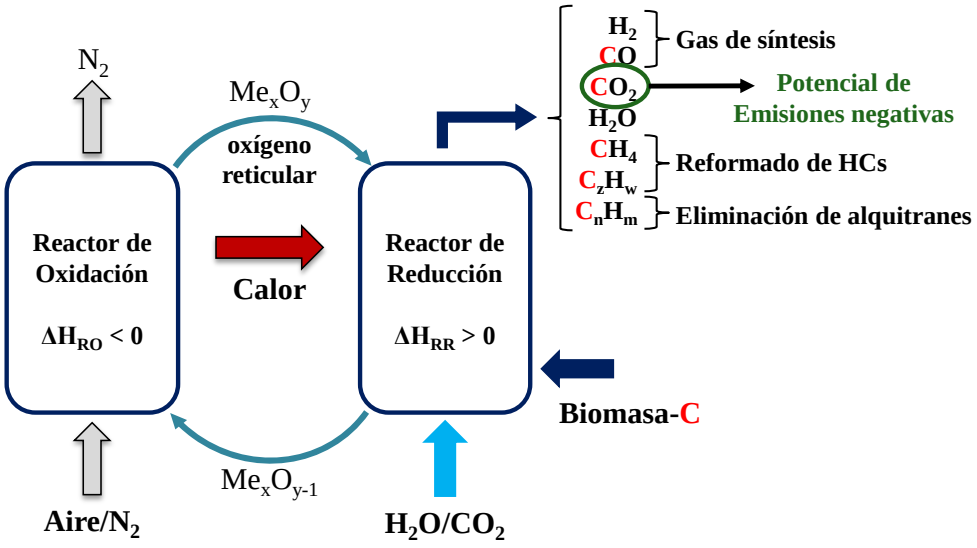


Figura 1.26. Diagrama general del proceso "Biomass Chemical Looping Gasification" (BCLG).

La Figura 1.27, muestra el esquema de los principales procesos que se producen en el RR de una unidad BCLG. Al igual que en la gasificación convencional, en primer lugar se produce el secado y la desvolatilización de la biomasa según R3. Luego se produce la gasificación del char en contacto con el vapor de agua (R4) o con el CO_2 (R5) para dar gas de síntesis. A continuación se producen diversas reacciones simultáneas, propias del proceso BCLG, entre el transportador de oxígeno y los productos generados durante la desvolatilización de la biomasa y la gasificación del char. Entre éstas se encuentra la oxidación de distintos compuestos gaseosos, como el CO, H_2, CH_4 e hidrocarburos (R8-R10). Al mismo tiempo puede ocurrir su reformado con vapor y CO_2 catalizado por el transportador de oxígeno según R11 y R12. De esta forma, se favorece la producción de gas de síntesis que es el principal objetivo del proceso. También se produce la reacción WGS (R2) que modifica la composición del gas.

$$Me_xO_y + H_2 \rightarrow Me_xO_{y-1} + H_2O \qquad \text{R8}$$

$$Me_xO_y + CO \rightarrow Me_xO_{y-1} + CO_2 \qquad \text{R9}$$

$$z\,Me_xO_y + CH_4(C_zH_w) \rightarrow z\,Me_xO_{y-1} + \frac{w}{2}H_2 + z\,CO \qquad \text{R10}$$

$$CH_4(C_zH_w) + zH_2O \xrightarrow{cat} \left(z + \frac{w}{2}\right)H_2 + z\,CO \qquad \text{R11}$$

$$CH_4(C_zH_w) + zCO_2 \xrightarrow{cat} \frac{w}{2}H_2 + 2z\,CO \qquad \text{R12}$$

Por otro lado, los alquitranes (C_nH_m) generados en la desvolatilización de la biomasa pueden eliminarse mediante diferentes reacciones potenciales como su oxidación (R13) con el transportador de oxígeno, el craqueo a hidrocarburos de menor peso molecular (por ejemplo, mediante R14) y el reformado con vapor (R15) o seco (R16) catalizado por el transportador de oxígeno. De esta manera, se espera que el proceso BCLG muestre una gran ventaja frente a los demás procesos de gasificación donde se produce una relevante cantidad de alquitranes. Este hecho se confirmará durante el desarrollo de esta tesis.

$$n\,Me_xO_y + C_nH_m \rightarrow n\,Me_xO_{y-1} + \frac{m}{2}H_2 + n\,CO \qquad \text{R13}$$

$$C_nH_{2n+n} \xrightarrow{calor} C_{n-1}H_{2(n-1)} + CH_4 \qquad \text{R14}$$

$$C_nH_m + nH_2O \xrightarrow{cat} \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2 + n\,CO \qquad \text{R15}$$

$$C_nH_m + nCO_2 \xrightarrow{cat} \frac{m}{2}H_2 + 2n\,CO \qquad \text{R16}$$

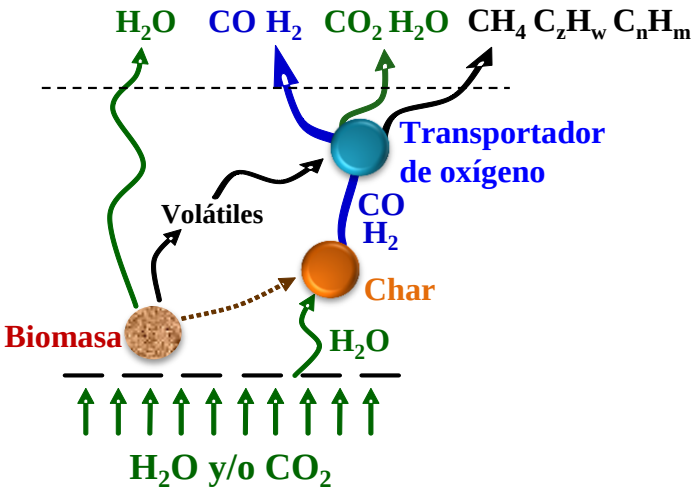


Figura 1.27. Esquema de procesos que ocurren en el reactor de reducción en un sistema BCLG.

Al igual que ocurre durante el proceso CLC, la reducción del transportador de oxígeno se produce de forma paralela al resto de reacciones que tienen lugar en el RR. Luego el transportador de oxígeno sólido circula hasta llegar al RO donde se oxida en contacto con el oxígeno del aire conforme a R17. Sin embargo, en ciertas condiciones de operación puede no producirse la conversión completa de las partículas de char resultantes de la desvolatilización de la biomasa en el RR. En tal caso, dichas partículas llegarían al RO junto con el transportador de oxígeno, donde se quemarían en contacto con el oxígeno del aire (R6), generando emisiones de CO_2 a la atmósfera en los gases de salida del RO y reduciendo la eficiencia de captura de CO_2 del proceso.

$$Me_xO_{y-1} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Me_xO_y \qquad \text{R17}$$

Otra de las ventajas del proceso BCLG es que se puede realizar de forma autotérmica supliendo el calor requerido por las reacciones endotérmicas que ocurren durante la

gasificación de la biomasa mediante la reacción altamente exotérmica de oxidación del transportador de oxígeno en el RO. Entonces, el transportador de oxígeno no solo es encargado de transportar oxígeno sino también el calor que se genera en el RO hasta el RR. En este sentido, la principal diferencia con el proceso DFB es que en CLG el calor se genera oxidando un óxido metálico reducido -es decir, usando un transportador de oxígeno como material de lecho-, mientras que en proceso DFB el calor se genera quemando una fracción del residuo carbonoso, con las consiguientes emisiones de CO_2.

1.9.1. Métodos de control del oxígeno transferido del aire al combustible

El control de la cantidad de oxígeno utilizado en la producción de gas de síntesis representa un factor operativo muy importante para el proceso BCLG, siendo necesario un control preciso del oxígeno reticular en el transportador de oxígeno que reacciona en el RR. Para ello existen varias opciones para controlar el oxígeno transferido al combustible, que generalmente se expresa como la relación oxígeno/biomasa:

- **Método I**. Este método se basa en controlar el oxígeno transferido en el RR mediante la variación de la velocidad de circulación de sólidos. Esta opción es la más intuitiva y la que se ha probado en los primeros ensayos del proceso BCLG [Ge y col., 2015; Ge y col., 2016]. De este modo, la cantidad de oxígeno transferida en el RR está directamente determinada con el oxígeno existente en el transportador de oxígeno circulando desde el RO y su relación con la cantidad de combustible alimentado, es decir, el ratio transportador a biomasa. En ocasiones, el oxígeno existente en los sólidos circulantes es superior al oxígeno necesario para la oxidación parcial de la biomasa. Esto puede deberse bien porque se requiera una circulación elevada para suministrar el calor necesario desde el RO al RR o bien porque la fluidodinámica de los reactores determinan una velocidad de circulación también elevada. Para ajustar el oxígeno requerido a la circulación necesaria o mínimamente adecuada, algunos trabajos reportan soluciones como la dilución del transportador de oxígeno con un sólido inerte para disminuir el oxígeno en los sólidos o el uso de transportadores de oxígeno con una capacidad de transporte de oxígeno baja.

En general, el control de la circulación de sólidos se puede realizar modificando el caudal de aire alimentado en el RO, siendo éste siempre superior al estequiométrico necesario para la combustión; es decir, se opera siempre con un flujo de aire en exceso respecto a la biomasa alimentada en el RR. Así, este método de control resulta complicado debido a las posibles fluctuaciones en la circulación de sólidos, lo que lo hace poco preciso para el escalado del proceso CLG. Además, en los casos en que se aplique la dilución del transportador de oxígeno con un inerte, las posibles diferencias de las propiedades fluidodinámicas y de resistencia a la atrición entre los materiales podrían dificultar una circulación homogénea y afectar a su composición a lo largo del tiempo, y por tanto a la operación.

- **Método II**. Algunos autores han variado el ratio transportador a biomasa modificando el caudal de alimentación de combustible en el RR manteniendo una velocidad de

circulación del transportador de oxígeno constante. De esta manera, la cantidad de oxígeno transferida por el transportador de oxígeno al RR será siempre la misma y la relación oxígeno/combustible se variará en función de la cantidad de combustible alimentado manteniendo siempre las condiciones subestequiométricas de combustión [Wei y col. 2015a; Wei y col., 2015b; Huseyin y col., 2014; Shen y col., 2018]. Este método produce un cambio importante en el inventario de sólidos específicos en el reactor de combustible (kg de transportador de oxígeno/MW), y puede dificultar el control de las temperaturas en los reactores.

- **Método III**. Este método se basa en la limitación de la cantidad de oxígeno alimentado al sistema mediante el control del flujo de aire alimentado en el RO. De este modo, todo el oxígeno presente en el aire es transferido al RR por medio del transportador de oxígeno. La velocidad de circulación de los sólidos se mantiene siempre por encima de la necesaria según los cálculos estequiométricos, pero el oxígeno circulante y transferido está limitado por el que es capaz de tomar del RO, es decir, el presente en el aire. De este modo, el oxígeno transferido no se encuentra perturbado por variaciones en la velocidad de circulación de sólidos. Para mantener constantes las condiciones fluidodinámicas en el RO, se mantiene constante el flujo de gas en este reactor. Para ello, se recircula parte del nitrógeno que sale del RO. Así, se establece una cantidad fija de oxígeno introducido al sistema, que limita la transferencia de oxígeno del aire al combustible, permitiendo su adaptación independiente a cualquier velocidad de circulación de sólidos. Además, la transferencia de calor y de masa (oxígeno) entre el RO y el RR se desacopla del oxígeno transferido, posibilitando un manejo más sencillo de la operación. Este método ha demostrado ser uno de los más precisos y sencillos de manejar con combustibles gaseosos o líquidos [de Diego y col., 2009; Pröll y col., 2010; García-Díez y col., 2017], siendo la primera vez que se aplica a combustibles sólidos durante la investigación experimental de esta tesis.

Cabe destacar que en los métodos I y II, el exceso de aire utilizado promueve la oxidación completa del transportador en el RO, mientras que la limitación de la circulación de sólidos promueve una elevada reducción del mismo en el RR. Es decir, la variación en el grado de oxidación del transportador de oxígeno es casi completa durante cada ciclo redox, siendo la conversión de oxidación y de reducción en cada reactor próxima a uno. Sin embargo, en el método III, donde se disminuye el flujo de oxígeno en el RO, las condiciones de operación para el transportador de oxígeno evitan su completa oxidación en el RO. Por lo tanto, disminuye el estrés químico asociado a los ciclos redox del transportador de oxígeno. Además, en este método todo el oxígeno alimentado al sistema reacciona con el transportador de oxígeno para ser transferido al combustible, consiguiendo una corriente prácticamente pura de nitrógeno a la salida del RO, el cual podría destinarse a la obtención de otros productos químicos.

Otra ventaja del método III durante la operación de unidades BCLG es que permite realizar un estudio individual del efecto de diferentes condiciones de operación sin afectar al resto de condiciones, convirtiéndose en el más idóneo para realizar la investigación experimental de la operación en continuo del proceso BCLG en esta tesis.

1.9.2. Potencial de emisiones negativas de CO_2

En el proceso BCLG también se evita el contacto directo entre el nitrógeno del aire y los gases resultantes de la gasificación de la biomasa consiguiendo una separación inherente del nitrógeno y una corriente rica en carbono. Bajo condiciones óptimas de operación y un funcionamiento adecuado de la tecnología no se producirían emisiones de CO_2 a la salida del RO puesto que todo el carbono sería convertido en el RR.

En cuanto a la finalidad del gas de síntesis obtenido, cabe mencionar que el trabajo desarrollado en esta tesis se ha realizado en el marco del proyecto CLARA (Chemical Looping Gasification for Sustainable Production of Biofuels, https://clara-h2020.eu/). Este es un proyecto financiado por la Comisión Europea (H2020-No. 817841) cuyo objetivo principal es la obtención de un biocombustible sintético, concretamente para aviación, utilizando biomasa residual como materia prima. Como se ha mencionado anteriormente, una ruta de particular interés es la producción de biocombustibles líquidos (diésel, gasolina) mediante procesos Fischer-Tropsch (F-T). El proyecto CLARA abarca diferentes etapas de estudio, desde el pretratamiento de la biomasa (como el pelletizado), la gasificación de biomasa basada en la tecnología chemical-looping (BCLG), la limpieza y purificación del gas de síntesis y por último la obtención del biocombustible mediante el proceso Fischer-Tropsch. El trabajo realizado en esta tesis se centra en el estudio del proceso BCLG.

Como se muestra en el Figura 1.28, el uso de biomasa como materia prima para el proceso BCLG crea la posibilidad de alcanzar un proceso de emisiones neutras, ya que las emisiones de CO_2 generadas tras el uso del biocombustible sintético serían absorbidas durante el crecimiento de la biomasa a través del proceso de fotosíntesis. Por otro lado, al igual que ocurre en los procesos BECCS, si se combina el proceso general BCLG con las tecnologías de captura y almacenamiento de CO_2 (CAC) durante la etapa de limpieza del gas de síntesis integrado en el proceso Fischer-Tropsch, podrían lograrse emisiones netas negativas ya que se estaría retirando y almacenando parte del carbono atmosférico emitido.

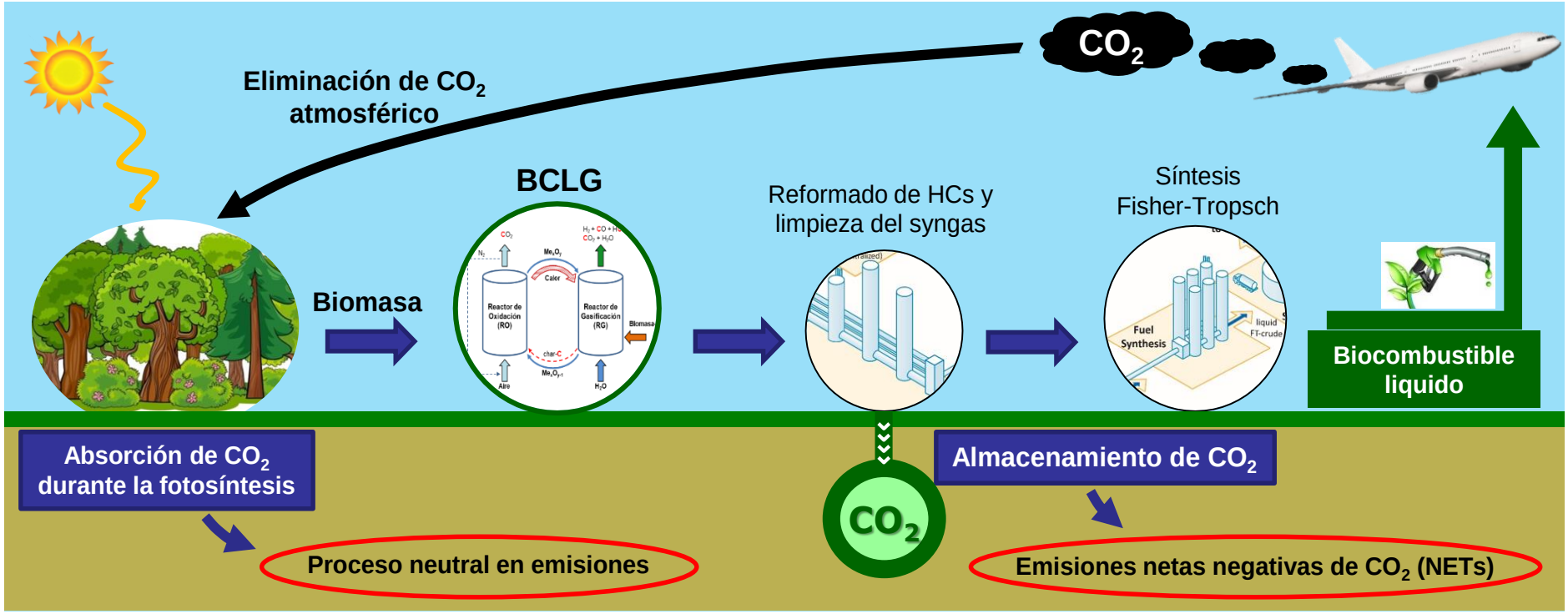


Figura 1.28. Esquema del proceso BCLG enfocado a la producción de biocombustible de aviación con el potencial de alcanzar emisiones negativas de CO_2.

Así, el proceso BCLG muestra una serie de ventajas con respecto a los procesos de gasificación convencionales que se podrían resumir en:

- Separación inherente del nitrógeno y la corriente de carbono sin la necesidad de una unidad de producción de O_2 (ASU).
- Obtención de un gas de síntesis concentrado sin diluir en nitrógeno.
- Reformado del metano e hidrocarburos ligeros gracias a la presencia del transportador de oxígeno aumentando la producción de gas de síntesis.
- Menor producción de alquitranes gracias a la presencia del transportador de oxígeno, simplificando el proceso de limpieza del gas de síntesis.
- Proceso de emisiones neutras con la posibilidad de alcanzar emisiones negativas si se combina con tecnologías CAC.

1.9.3. Transportadores de oxígeno

Una parte fundamental en el estudio de los procesos chemical looping es la selección de un material con las características adecuadas para usarse como transportador de oxígeno en función del objetivo del proceso. El material debe tener la capacidad de transportar oxígeno reticular a través de su estructura cristalina. Por ello, la mayoría de materiales estudiados hasta el momento se basan en óxidos metálicos de Fe, Cu, Ni y Mn que tienen la capacidad de oxidarse y reducirse transportando el oxígeno en su red cristalina. Actualmente, existe una amplia experiencia en el comportamiento de estos materiales en los procesos CLC [Adánez y col., 2018; Lyngfelt, 2011]. Para el proceso CLG, donde se cuenta con menor experiencia, se han propuesto diferentes tipos de materiales basados principalmente en la experiencia previa en CLC. De este modo, se han evaluado transportadores de oxígeno para CLG basados en Ni, Cu, Mn e incluso perovskitas, aunque la mayoría se basan en Fe debido a su costo competitivo y su compatibilidad ambiental [Huang y col., 2015]. Sin embargo, se debe considerar que las condiciones en el RR en el proceso CLG difieren significativamente de las de CLC, lo que hace que no se tenga un conocimiento detallado de su comportamiento en las condiciones más reductoras existentes en CLG.

Dentro de las diferentes propiedades a tener en cuenta a la hora de seleccionar un transportador de oxígeno se destaca la capacidad de transporte de oxígeno (R_{OC}) que indica la cantidad de oxígeno que es capaz de transferir dependiendo de su contenido de fases activas (óxidos metálicos) y el par redox involucrado en las reacciones. Por lo general, en procesos CLC se busca una elevada capacidad de transporte. Sin embargo, en procesos CLG esto no es imprescindible, ya que se opera en defecto de oxígeno, siendo más importante la conservación de dicha capacidad durante el mayor tiempo de operación posible. También se debe considerar su reactividad con los diferentes productos generados durante la gasificación de la biomasa y su selectividad para favorecer la conversión del metano, hidrocarburos ligeros y alquitranes, promoviendo la

producción de gas de síntesis. Además una reactividad alta disminuiría la necesidad de grandes inventarios de sólidos en ambos reactores.

Por otro lado, la resistencia mecánica del material es otra propiedad muy importante cuando se habla de lechos fluidizados donde comúnmente se puede producir fracturas de las partículas o abrasión del material por la fricción interparticular y con las paredes del reactor. El material debe ser capaz de mantener una buena durabilidad o vida media a altas temperaturas y durante un gran número de ciclos redox. De este modo se reducirían los costes del proceso, ya que el transportador de oxígeno tendría que ser remplazado con menor frecuencia. Además, se busca que el material no sea tóxico para que al finalizar su vida útil los residuos generados tengan el mínimo impacto ambiental. Igualmente, se busca minimizar el impacto ambiental generado durante la extracción y procesamiento de los materiales previo a su uso.

Una forma común de clasificar los diferentes transportadores de oxígeno se basa en su coste y naturaleza, identificando dos grandes grupos: materiales de bajo coste (principalmente minerales y residuos de la industria) y materiales sintéticos de mayor coste. La Tabla 1.5 muestra un resumen de los principales materiales utilizados en el proceso CLG. Los materiales sintéticos se desarrollan con el objetivo de mejorar las propiedades de los transportadores de oxígeno, basándose en Fe_2O_3 puro [Li y col., 2019] o soportado en un material inerte resistente a altas temperaturas, que puede aumentar la reactividad, durabilidad y vida útil del transportador de oxígeno. Aunque existe una gran variedad de trabajos sobre transportadores de oxígeno sintéticos, la mayoría de estos se han realizado en termobalanzas o microreactores y sólo unos pocos fueron realizados en unidades de operación en continuo. La combinación más estudiada para procesos CLG es la de Fe_2O_3 con soporte de Al_2O_3 en diferentes proporciones, que produce transportadores muy reactivos y resistentes a la atrición. También se ha probado el uso de aditivos como el CaO, que tiene la capacidad de retener CO_2 mediante reacciones de carbonatación-calcinación ($CaO\text{-}CaCO_3$), para aumentar la calidad del gas de síntesis. No obstante, durante la regeneración del $CaCO_3$ en el RO se liberaría CO_2 a la atmósfera [Wu y col., 2018; Wu y col., 2020; Hu y col., 2020].

Además, se ha investigado el uso de compuestos bimetálicos como el Fe-Ni [Wei y col., 2015b; Huang y col., 2017; He y col., 2019] y el Fe-Ni-Al [Wei y col., 2017]. Sin embargo, aunque la incorporación del níquel suele mostrar mejor desempeño por su actividad catalítica y selectividad con el CH_4, se intenta evitar su uso por su elevada toxicidad y se prefiere usar transportadores de oxígeno basados en metales menos nocivos. Así, algunos autores sugieren el uso de Cu como alternativa al Ni, ya que exhibe alta selectividad hacia los hidrocarburos y propiedades catalíticas en su forma metálica. Aunque estos materiales presentaban inicialmente desafíos relacionados con su resistencia mecánica y tendencia a la aglomeración [Niu y col., 2018; Tian y col., 2018], se ha demostrado la ideoneidad de un material de CuO impregnado sobre Al_2O_3, obteniendo elevada durabilidad en condiciones CLG [Samprón y col., 2023]. También se ha propuesto la adición de Ba, Ce y otros elementos para mejorar sus propiedades, aunque hasta ahora solo se han probado en reactores de lecho fijo de pequeña escala [Yan y col., 2020].

Tabla 1.5. Principales transportadores de oxígeno propuestos para CLG.

Transportador de oxígeno	Tipo de Reactor	Referencia
Materiales sintéticos		
Fe_2O_3/Al_2O_3	TGA LF LM LFB-LFB (planta piloto)	Wu y Ku, 2016; Zacharias y col., 2019; Huseyin y col., 2014; Wei y col., 2015a; Samprón y col., 2020; Samprón y col., 2022; Hu y col., 2018
NiO/Al_2O_3	LFC-LFB (planta piloto)	Ge y col., 2015
CuO/Fe_2O_3	LFB	Niu y col., 2018; Tian y col., 2018
CuO/Al_2O_3	LFB-LFB (planta piloto)	Samprón y col., 2023
Fe_2O_3/CaO	LF	Hu y col., 2020; Wu y col., 2018; Liu y col., 2018; Xue y col., 2019
Cu/Ni/Olivina	LFB	Abduhani y col., 2023
$Fe_2O_3/Al_2O_3/NiO$	LFB-LFC (planta piloto)	Wei y col., 2015b
$NiFe_2O_4$	TGA LF	Liu y col., 2023; Yang y col., 2023; Liang y col., 2023; Huang y col., 2017; Lin y col., 2020a
$BaFe_2O_4$	LF	Abdalazeez y col., 2022; Yan y col., 2020
Ce-BaFe2O4	LF	Yuan y col., 2023
Minerales		
Hematita	LFC-LFB LFB(2-pasos)-LFC (planta piloto) LF	Ge y col., 2016; Zeng y col., 2016; Shen y col., 2018; Nguyen y col., 2021; Wei y col., 2022
Mineral de Mn	LFB	Wang y col., 2020; Yin y col., 2018; Purnomo y col., 2021; Mattisson y col., 2019
Ilmenita	LFC-LFC (planta piloto) LFB	Dieringer y col., 2023a; Marx y col., 2023; Dieringer y col., 2023b; Nguyen y col., 2021
Ferrita de Calcio	LFB	Riley y col., 2017; Wang y col., 2019
Residuos industriales		
LD-slag	LFB	Keller y col., 2014; Hildor y col., 2020; Purnomo y col., 2021
Iron Sand	LFB	Purnomo y col., 2023
Fosfoyeso	LF	Yang y col., 2017; Pan y col., 2022
Residuo galvánico	LF	Han y col., 2022

LF: Lecho fijo; LFB: Lecho fluidizado burbujeante; LFC: Lecho fluidizado circulante; LM: Lecho móvil; TGA: Análisis termogravimétrico

Por otro lado, aunque los materiales sintéticos pueden mejorar significativamente las propiedades del transportador de oxígeno, el uso de materiales de bajo costo como minerales o ciertos residuos de procesos industriales resultan muy atractivos para el proceso CLG debido a su abundancia y precio más competitivo. La Tabla 1.5 incluye un resumen de los principales materiales de bajo costo estudiados en procesos CLG. Uno de los minerales más estudiados en procesos chemical looping es el mineral de hierro o hematita (Fe_2O_3). Aunque su enfoque inicial fue para el proceso CLC [Mendiara y col., 2014; Abad y col., 2017a], también se planteó su uso en procesos de gasificación donde estudios iniciales encontraron que el material disminuía su resistencia mecánica sufriendo mayor degradación con el número de ciclos [Huang y col., 2013; Hu y col., 2019; Xu y col., 2018]. Sin embargo, su bajo precio y gran disponibilidad lo sitúan como una posible alternativa para su uso en CLG. Otro tipo de mineral propuesto como transportador de oxígeno es la ilmenita, compuesta principalmente por Fe y Ti. Al igual que la hematita, los estudios iniciales se enfocaron en el proceso CLC [Cuadrat y col., 2012a; Abad y col., 2017a] donde se alcanzó un amplio conocimiento sobre su comportamiento [Adánez y col., 2010; Bartocci y col., 2023]. Debido a su buen desempeño, se ha planteado como un candidato para el proceso CLG. De la misma forma, los minerales basados en Mn han mostrado alta reactividad en procesos de combustión [Mei y col., 2016] situándose como otra alternativa para los procesos de gasificación.

Asimismo, con el objetivo de apoyar la economía circular y abordar los problemas ambientales ocasionados por los materiales de desecho [Pissot y col., 2019], actualmente está surgiendo el interés de utilizar materiales basados en residuos industriales aprovechando al mismo tiempo su bajo costo [Qasim y col., 2021]. Así, una alternativa emergente es el "LD-slag", un subproducto de la industria del acero compuesto por diferentes óxidos de calcio y hierro, que se postula como un material con características prometedoras para usarse como transportador de oxígeno en BCLG. Este se ha utilizado en diferentes estudios en CLC [Mei y col., 2023; Moldenhauer y col., 2020] y cuenta con menor experiencia en procesos CLG [Hildor y col., 2020].

Otros estudios han investigado el uso de lodo rojo como transportador de oxígeno, un subproducto de la producción de alúmina a partir de bauxita cuya composición es variable con metales pesados y Cr que son tóxicos [Mendiara y col., 2013; Chen y col., 2015]. Otra alternativa estudiada únicamente a pequeña escala es el "iron sand", un agregado de silicato de hierro vítreo que consiste en escoria granulada extraída como subproducto de la producción de cobre de Boliden Rönnskär [Störner y col., 2021]. El fosfoyeso es otro residuo sólido procedente de la industria química del fósforo, principalmente de la fabricación de fertilizantes, que se ha probado en ciertos estudios a pequeña escala [Yang y col., 2024]. Sin embargo, algunos de ellos podrían acarrear problemas de toxicidad debido a su composición variada, por lo que su estudio no ha llegado a mayores avances.

1.9.4. Estado del arte

Como se ha mencionado anteriormente, la gran mayoría de trabajos realizados en CLG hasta el momento del inicio de esta tesis doctoral se han llevado a cabo en microreactores, termobalanza o reactores de lecho fluidizado a escala de laboratorio. Estos trabajos han aportado un amplio conocimiento sobre el desarrollo de un gran número de materiales, en su mayoría sintéticos, y su aplicación como transportadores de oxígeno siendo muy utiles en los primeros pasos del desarrollo de la tecnología. Sin embargo, los estudios realizados en plantas piloto de operación en continuo aportan información más realista y más útil de cara a la aplicación comercial del proceso CLG. En este sentido, el nivel de madurez del proceso BCLG es menor al que se ha alcanzado en procesos como CLC o la gasificación indirecta (DFB).

Aunque durante los últimos años se han logrado muchos avances en el desarrollo del proceso, en la literatura sólo se encuentra un número limitado de estudios relacionados con la tecnología BCLG en unidades de operación continua que incluyen materiales tanto sintéticos como naturales [Yu y col., 2020; Lin y col., 2020b]. Estos estudios abarcan diversas escalas de operación, desde plantas piloto de 0.1 kW_t hasta 4 MW_t, donde se evalúa principalmente el comportamiento de diferentes transportadores de oxígeno, buscando entender su eficacia y viabilidad en condiciones de gasificación continua. La Tabla 1.6 muestra un resumen de los principales estudios experimentales llevados a acabo en plantas CLG de operación continua. Asímismo, la Figura 1.29 muestra la distribución de dichos estudios durante los últimos años, marcando el inicio de esta tésis doctoral para considerar los trabajos realizados previamente y los realizados al mismo tiempo que esta tesis.

Tabla 1.6. Estudios experimentales llevados a cabo en plantas CLG de operación continua.

Escala (kW_t)	Transportador de oxígeno	Combustible	Método de control de oxígeno	Temperatura (ºC)	Régimen de fluidización RR	Rendimiento a syngas (m_N^3/kg)	Alquitrán (g/kg)	Vida media (h)	Ref.
0.1	Hematita	Astilla de pino	-	790-880	LM	-	-	-	Zeng y col., 2021
1.5	20% Fe_2O_3/Al_2O_3	Astilla de pino	M-III	820-940	LFB	0.45-0.94	1.8-3.9	350	Samprón y col., 2020
	10% Fe_2O_3/Al_2O_3	Astilla de pino	M-III	820-940	LFB	0.63-0.97	1.5-4.2	900	Samprón y col., 2022
	25% Fe_2O_3/Al_2O_3	Astilla de pino	M-III	820-940	LFB	0.8-1.0	1.2-4.5	100	Samprón y col., 2022
	14% CuO/Al_2O_3	Astilla de pino	M-III	820-930	LFB	0.89-1.22	0.35-3.85	8000	Samprón y col., 2023
5	Hematita	Carbón	M-II	865-915	LFB (2 etapas)	0.78-0.97	-	-	Shen y col., 2018
10	70% Fe_2O_3/Al_2O_3	Astilla de pino	M-I	670-900	LFB	0.86-1.12	-	-	Wei y col., 2015a
	70% Fe_2O_3/Al_2O_3	Astilla de pino	M-I	750-900	LFB	-	-	-	Huseyin y col., 2014
	Fe-Ni/Al_2O_3	Astilla de pino	M-I	760-910	LFB	0.88-1.18	-	-	Wei y col., 2015b
	LD-slag	Madera, char, madera tratada térmicamente (black pellet)	M-I; M-II	920-985	LFB	-	-	110-170	Moldenhauer y col., 2020
25	Hematita (dilución SiO_2)	Cáscara de arroz	M-II	800-900	LFB	0.4-0.74	-	-	Ge y col., 2016
	NiO-CaO/Al_2O_3 (dilución SiO_2)	Cáscara de arroz	M-II	650-850	LFB	0.4-0.45	-	-	Ge y col., 2015
1000	Ilmenita	Madera industrial	M-III	723-909	LFC	-	-	-	Dieringer y col., 2023b
		Madera industrial Residuo forestal	M-III	700-880	LFC	0.15-0.45	3.3-7.5	-	Marx y col., 2023
4000	Cenizas del propio combustible	Residuo de automóviles Astilla de madera	M-I; M-II	790-935	LFB	-	-	-	Pissot y col., 2019

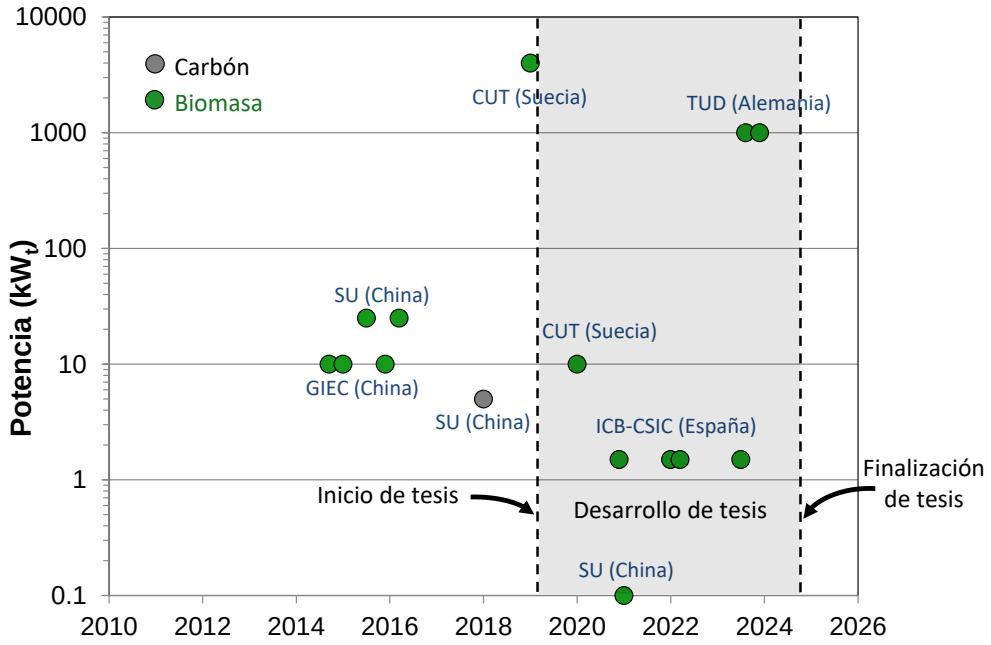


Figura 1.29. Principales estudios realizados en plantas CLG de operación en continuo a nivel global e intervalo de tiempo en que se realizó esta tesis doctoral.

En una primera aproximación a la tecnología BCLG, Virginie y col. (2012) utilizaron olivina impregnada con Fe en el proceso de gasificación indirecta en una unidad DFB de 1.5 kW_t. Estos observaron que la incorporación de Fe a la olivina permitía al material actuar como tranportador de oxígeno. Aunque teniendo un transporte de oxígeno limitado, se observó un efecto positivo en la disminución de alquitranes generados durante la gasificacion indirecta de madera de pino.

Posteriormente, el primer trabajo encontrado en la literatura referido a una unidad BCLG de operación continua, cuyo esquema se muestra en la Figura 1.30, data del año 2014. Dicho trabajo fue llevado a cabo por Huseyin y col. (2014) en el Instituto de Conversión de Energía de Guangzhou (GIEC), localizado en China, a una escala de 10 kW_t utilizando Fe_2O_3/Al_2O_3 como tranportador de oxígeno y astilla de pino como combustible. Durante la experimentación los autores observaron una operación estable y un buen desempeño del material sin signos de aglomeración. Más tarde, durante el año 2015, Wei y col. (2015a) llevaron a cabo otro estudio utilizando el mismo transportador de oxígeno en la misma planta, evaluando el efecto de la temperatura de gasificación y la relación oxígeno-combustible con astilla de pino como combustible. En este caso, los autores encontraron signos de aglomeración de Fe en el transportador de oxígeno tras 60 horas de experimentación en continuo, aunque el material mantuvo una reactividad estable obteniendo unos rendimientos a gas de síntesis en el rango 0.86-1.17 m_N^3/kg de biomasa. Más adelante, Wei y col. (2015b) llevarían a cabo una nueva campaña experimental en esta misma planta utilizando un transportador de oxígeno bimetálico, basado en el Fe_2O_3/Al_2O_3 utilizado anteriormente pero con un 0.53 % de Ni, y astilla de pino como combustible. El principal resultado de dopar el tranportador de oxígeno con níquel se tradujo en una mayor producción de gas de síntesis como consecuencia del efecto catalítico de este metal sobre la oxidación parcial/reformado del CH_4. De esta

manera, se alcanzaron valores entre los 0.88-1.18 m_N^3/kg de biomasa. Cabe mencionar que el método de control del oxígeno utilizado por los autores para operar esta planta en condiciones de gasificación se basó en la variación de la tasa de alimentación de biomasa manteniendo una tasa de circulación de sólidos constante, según el método II de la sección 1.9.1.

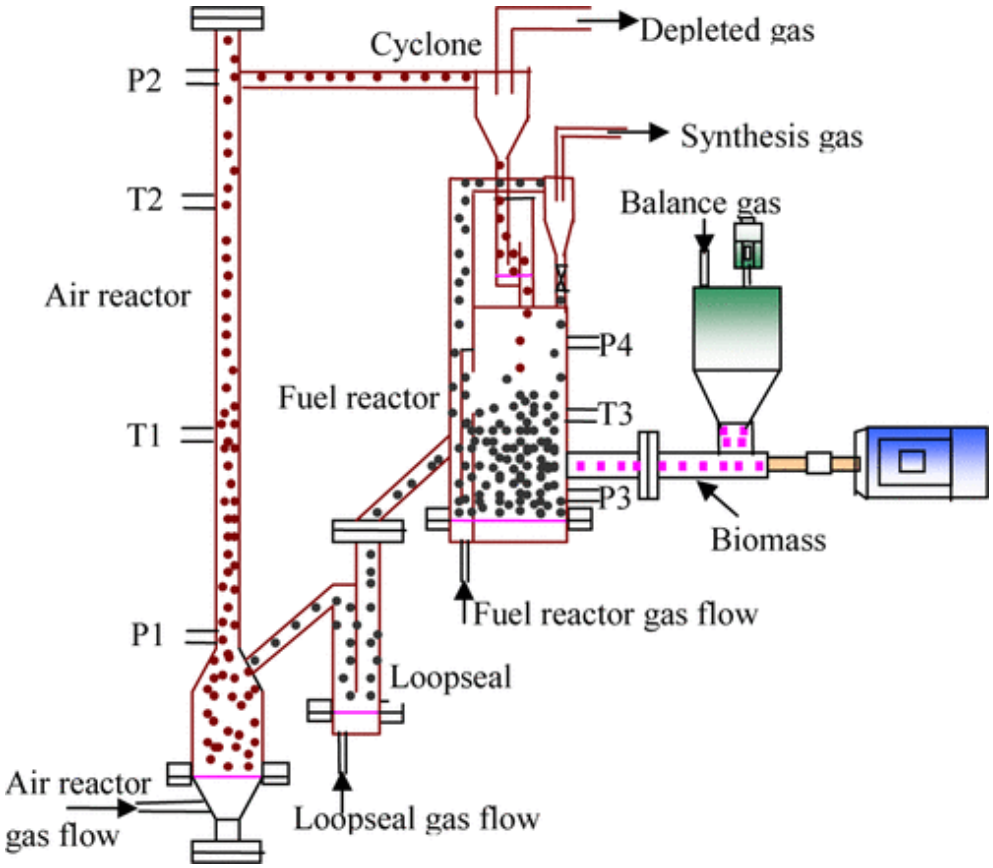


Figura 1.30. Diagrama esquemático de la planta piloto BCLG de lechos fluidizados circulantes interconectados utilizada en el Instituto de Conversión de Energía de Guangzhou (GIEC) [Wei y col., 2015a].

También en 2015, se llevó a cabo otro trabajo en una unidad BCLG de una capacidad de 25 kW_t situada en la Universidad Southeast (SU) de China. La Figura 1.31 muestra la foto y la configuración de dicha planta. En ella Ge y col. (2015) evaluaron el comportamiento de un transportador de oxígeno sintético basado en Ni soportado en alúmina (Al_2O_3) utilizando cáscara de arroz como combustible. Los autores estudiaron el efecto de la variación de diversos parámetros operativos, como la temperatura y la relación vapor-biomasa. Se usó el método I para el control del oxígeno transferido, para lo que se varió también el contenido de NiO en el material del lecho mediante dilución con arena de sílice. Como principales resultados observaron que el rendimiento a gas de síntesis se situó en valores relativamente bajos, del orden de 0.33 m_N^3/kg de biomasa. También evaluaron el efecto del dopado del transportador de oxígeno con CaO. En este caso se pudo aumentar el rendimiento de gas de síntesis a 0.45 m_N^3/kg de biomasa,

aunque existía un importante transporte de carbono al RO debido a la carbonatación del CaO en las condiciones utilizadas en el RR. Al año siguiente, Ge y col. (2016) estudiaron el proceso BCLG en la misma planta piloto de 25 kW_t utilizando un transportador de oxígeno de bajo coste basado en un mineral de hematita. En este estudio, el transportador de oxígeno también se mezcló con arena de sílice para controlar la transferencia de oxígeno. Como resultado, se determinó que con un 40% de contenido mineral, era posible obtener valores de gas de síntesis alrededor de 0.75 m_N^3/kg de biomasa. Cabe mencionar que la diferencia entre los valores de rendimiento a gas de síntesis mostrados hasta el momento se debe a que los autores utilizaron diferentes condiciones de operación y se basaron en métodos de control de oxígeno distintos. No obstante, no ofrecieron información sobre el oxígeno transferido en cada condición.

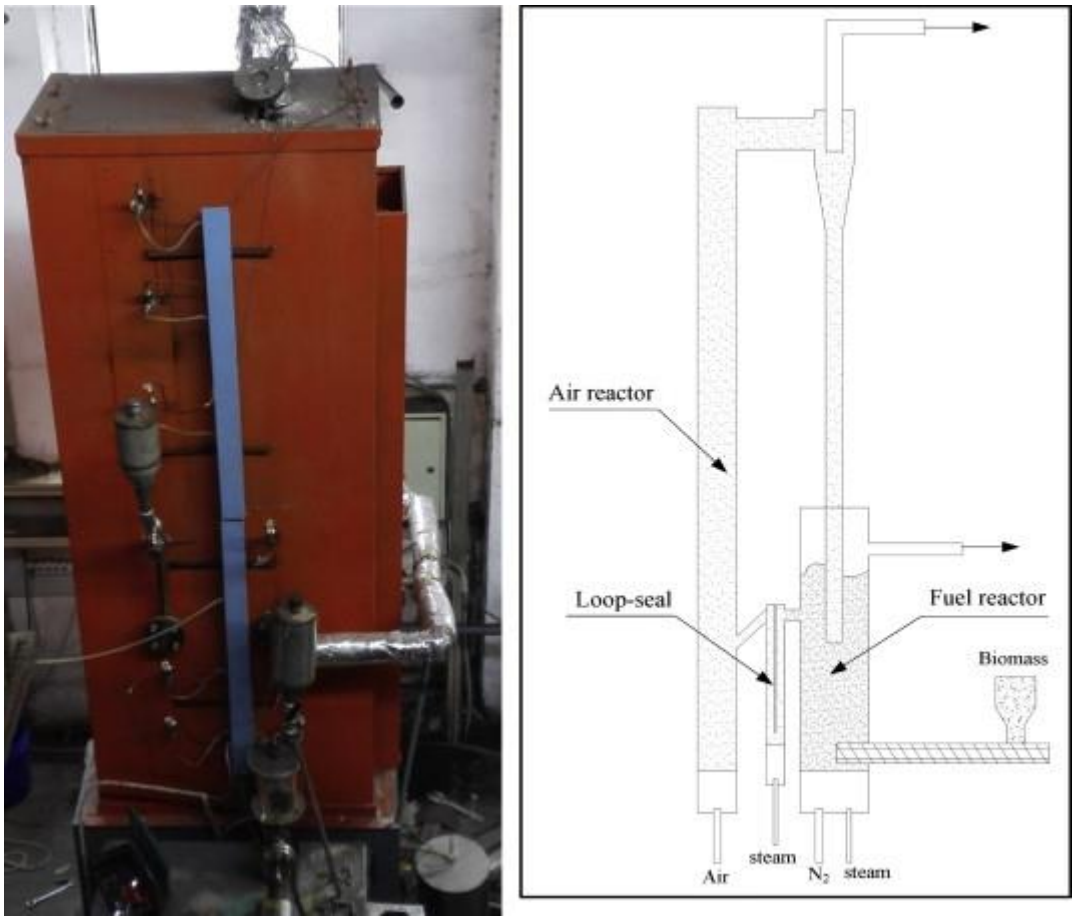


Figura 1.31. Foto y configuración de la planta BCLG de 25 kW_t localizada en la Universidad Southeast (China) [Ge y col., 2015].

Por otro lado, en el año 2018 Shen y col. (2018) investigaron el proceso CLG para la gasificación de carbón en una unidad de 5 kW_t, mostrada en la Figura 1.32, utilizando hematita natural como transportador de oxígeno y su mezcla con arena de sílice para mejorar la fluidización. Esta planta cuenta con un reactor de reducción basado en un lecho fluidizado de dos etapas (FRI y FRII de la Figura 1.32) para aumentar el

rendimiento de la gasificación y reducir el contenido de CH_4 en el gas producto. Analizaron el efecto de la temperatura, la tasa de alimentación de combustible y el tipo de agente gasificante (vapor y CO_2).

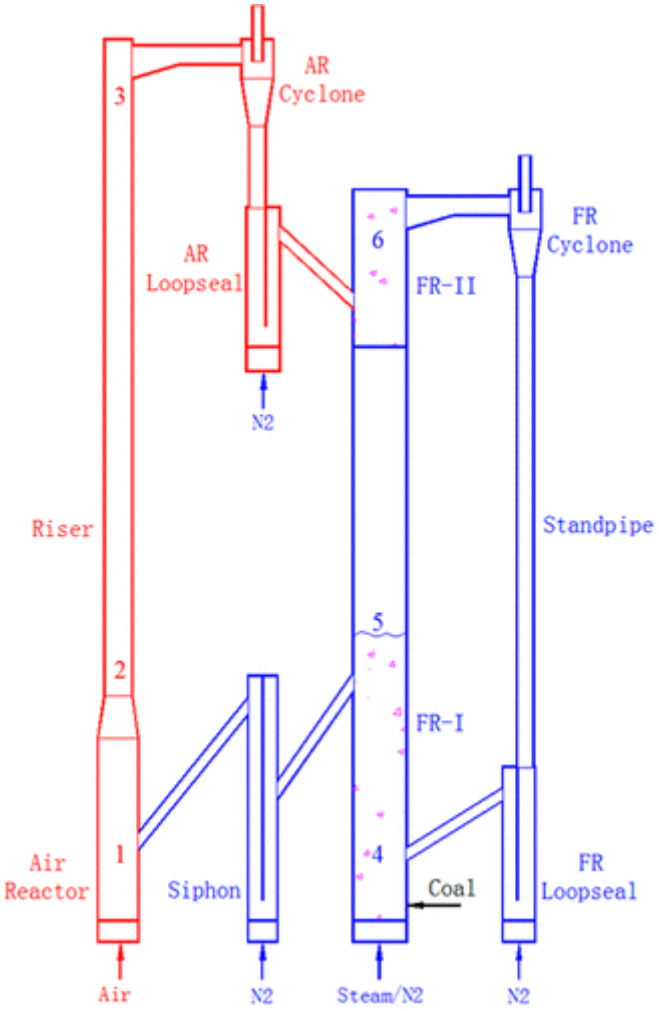


Figura 1.32. Esquema de la planta CLG de 5 kW_t localizada en la Universidad Southeast (China). [Shen y col., 2018]

Observaron que, aunque la producción de CO era mayor cuando se utilizaba CO_2, el rendimiento a gas de síntesis y la eficiencia de gasificación disminuían, concluyendo que el vapor es el agente gasificante óptimo en términos de gasificación de carbón. También determinaron una tasa de alimentación de carbón óptima según las condiciones preestablecidas. Una alimentación excesiva reducía la eficiencia de gasificación, favoreciendo la llegada de char sin convertir al reactor de oxidación, generando altas concentraciones de CO_2. Una alimentación menor a la óptima facilitaba la combustión del gas de síntesis, reduciendo su calidad. El proceso CLG debía operarse a temperaturas superiores a 890 °C para obtener mejores rendimientos y eficiencias. Además, la temperatura alta disminuía el contenido de metano en el gas producto.

En estos primeros trabajos se mostró la capacidad del proceso CLG para obtener gas de síntesis mediante la gasificación de biomasa. El ratio H_2/CO pudo modificarse operando con distintos ratios vapor a biomasa. También se observó que la producción de gas de síntesis aumentaba con la temperatura del reactor, siendo necesaria una temperatura superior a 850 ºC para obtener rendimientos elevados. Se observó una limitación en la conversión de char en el RR, emitiéndose una fracción del carbono de la biomasa como CO_2 en el RO. También mostraron la presencia de CH_4 junto con el H_2 y CO en el gas de gasificación. No obstante, no se ofreció información de la cantidad de oxígeno transferida, ni se relacionó con aquella necesaria para teóricamente alcanzar el estado autotérmico de una unidad CLG. Tampoco aportaron información sobre la posible presencia de alquitranes en el gas producido. Por todo ello, se hace difícil evaluar el potencial del proceso CLG para producir un gas de síntesis de calidad, ni los rendimientos reales que se tendrían al escalar el proceso.

Por lo tanto, era necesario profundizar en el estudio del sistema CLG de biomasa para conocer en detalle el efecto de las condiciones de operación sobre el rendimiento del proceso y algunos aspectos relevantes para su escalado, detallados a continuación:

- Evaluar el rendimiento a gas de síntesis y el potencial de captura de CO_2 del proceso CLG analizando la conversión de char en función de las condiciones de operación, principalmente la temperatura, el tiempo de residencia en el RR y el ratio oxígeno a biomasa.

- Evaluar los resultados obtenidos según el valor del parámetro oxígeno a biomasa existente. Además, este valor conviene variarlo mediante el Método III de control, es decir, variando el flujo de aire alimentado en el RO.

- Realizar la gasificación en condiciones próximas a su escalado industrial, incluyendo el diseño del RR como un lecho fluidizado circulante.

- Evaluar el contenido de alquitranes presentes en el gas de síntesis producido mediante CLG, incluyendo además la presencia de CH_4, hidrocarburos ligeros y BTX.

Estas incógnitas sobre el proceso se han ido respondiendo a lo largo del desarrollo de esta tesis, así como en trabajos que se han realizado en paralelo a la misma.

De este modo, a principios de 2019, se iniciaron una serie de estudios en una planta piloto BCLG de 1.5 kW_t ubicada en el Instituto de Carboquímica, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España (ICB-CSIC). Esta planta, previamente utilizada en el trabajo de Virginie y col. (2012) para estudios de gasificación indirecta, se muestra en la Figura 1.33. En esta unidad, el grupo de Combustión y Gasificación del ICB-CSIC llevó a cabo diversos estudios paralelos a esta tesis doctoral, enfocándose en el comportamiento de diferentes materiales sintéticos como transportadores de oxígeno para el proceso BCLG.

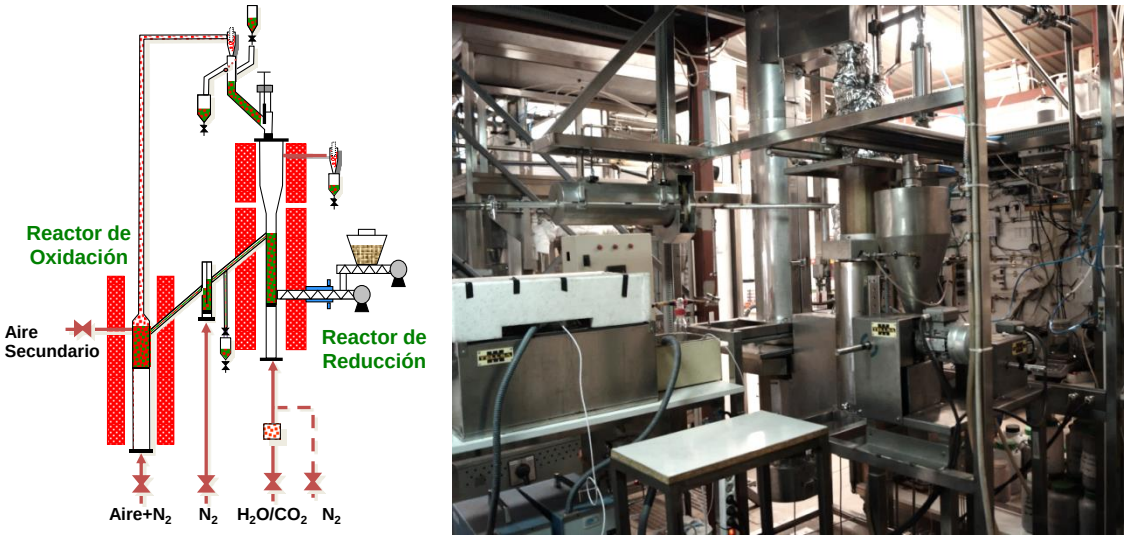


Figura 1.33. Esquema e imagen de la planta piloto BCLG de 1.5 kW_t localizada en el Instituto de Carboquímica.

Inicialmente, Samprón y col. (2020), evaluaron un transportador de oxígeno compuesto por un 20 % de Fe_2O_3 sobre Al_2O_3, el cual había mostrado resultados positivos en CLC aplicado a diversos combustibles. Se emplearon astillas de pino como combustible y se estudió el impacto de las condiciones operativas en los parámetros del proceso de gasificación de biomasa. Aunque los resultados del rendimiento del proceso fueron prometedores, los autores observaron una degradación significativa del material, resultando en una vida útil reducida. Posteriormente, con el objetivo de investigar cómo el contenido de hierro afectaba a su resistencia mecánica y, por ende, su vida útil, se desarrollaron dos nuevos transportadores de oxígeno con un 10 % y un 25 % de Fe_2O_3 sobre Al_2O_3. Ambos fueron probados en la misma unidad de 1.5 kW_t con astilla de pino como combustible, realizando un estudio similar del efecto de las principales variables de operación sobre la eficiencia del proceso BCLG. También se tuvo en cuenta la generación de alquitranes durante la gasificación, así como la resistencia mecánica de las partículas. Los principales resultados mostraron que la vida útil del transportador de oxígeno aumentaba al reducir el contenido de Fe_2O_3. Sin embargo, la cantidad de alquitranes producidos durante la gasificación no se vió afectada por el contenido en Fe sino principalmente por la temperatura de gasificación [Samprón y col., 2022]. Finalmente, [Samprón y col., 2023] evaluaron el comportamiento de un transportador de oxígeno de 14 % CuO sobre Al_2O_3 en la misma planta piloto con astilla de pino como combustible. Los autores observaron un mayor rendimiento a gas de síntesis debido a las propiedades catalíticas del Cu para el reformado del CH_4 y de hidrocarburos ligeros generados durante la desvolatilización de la biomasa. También observaron una reducción considerable de la generación de alquitranes y una excelente resistencia mecánica del material sin signos de aglomeración, alcanzando la estimación de vida media más larga hasta la fecha.

Recientemente, se publicaron estudios realizados en una planta BCLG en continuo de 1 MW_t localizada en la Universidad Técnica de Darmstadt (TUD) en Alemania dentro del proyecto Europeo CLARA [CLARA, 2022], al igual que esta Tesis, cuyo objetivo es la

producción de biocombustibles líquidos a partir de gas de síntesis. Los autores, Dieringer y col. (2023b) y Marx y col. (2023) se basaron en los resultados obtenidos en una unidad CLG a escala de 20 kW para diseñar su plan experimental, cuyos resultados forman parte de esta Tesis Doctoral. De este modo, utilizaron ilmenita como transportador de oxígeno, el cual es un mineral de bajo coste basado en hierro y titanio. Como combustible utilizaron diferentes tipos de biomasa como madera industrial y residuos de bosque de pino. Como principal logro para el desarrollo de la tecnología BCLG, demostraron por primera vez la operación en continuo bajo condiciones autotérmicas, que había sido imposible hasta el momento debido a las pequeñas dimensiones de las plantas usadas previamente que requirían un aporte externo de calor mediante hornos eléctricos. La Figura 1.34 presenta el esquema de la planta piloto donde se llevó a cabo la operación en continuo del proceso BCLG durante al menos 130 horas de experiimentación. Durante esta campaña, los autores lograron demostrar la viabilidad del proceso para producir gas de síntesis bajo condiciones autotérmicas a partir de fierentes tipos de biomasa. No obstante, al igual que en las plantas de menor tamaño, observaron que el contenido de CH_4, hidrocarburos ligeros y alquitranes en el gas de síntesis era aún considerable, suponiendo uno de los principales retos para el avance de la tecnología.

Figura 1.34. Configuración e imagen de la planta CLG de 1 MW_t situada en TUD (Alemania).

2. Objetivos y plan de trabajo

2. Objetivos y plan de trabajo

2.1. Objetivos

La investigación realizada durante esta tesis doctoral se llevó a cabo en el marco del proyecto europeo ***C**hemical **L**ooping G**a**sification fo**r** Sust**a**inable Production of Biofuels* (CLARA) financiado por el programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea (Acuerdo de Subvención Nº 817841). Este proyecto aborda la producción de biocombustibles líquidos similares al diésel y la gasolina utilizando residuos biogénicos de los sectores agrícola y forestal mediante gasificación seguida de síntesis de Fischer Tropsch (F-T). El principal aspecto innovador de este proyecto se halla en la aplicación de la tecnología Chemical Looping para la gasificación de biomasa, el denominado proceso *Biomass Chemical Looping Gasification* (BCLG).

El objetivo principal de esta tesis doctoral es llevar a cabo el desarrollo del proceso BCLG bajo condiciones autotérmicas para producir un gas de síntesis (H_2 y CO) de alta calidad que será destinado a la producción de biocombustibles líquidos, especialmente para el sector de la aviación. La tesis irá enfocada en la investigación de transportadores de oxígeno de bajo coste, tales como minerales o residuos de la industria. No se consideró el uso de materiales sintéticos debido a su elevado coste. Para lograr el objetivo de esta tesis, se han completado una serie de objetivos parciales que se detallan a continuación:

- Analizar y seleccionar materiales de bajo coste con énfasis específico en las características más importantes (alta resistencia mecánica, alta reactividad, baja tendencia a la aglomeración, selectividad hacia el gas de síntesis, estabilidad bajo condiciones altamente reductoras, baja toxicidad y disponibilidad a gran escala) para ser usados como transportadores de oxígeno en el proceso BCLG.

- Estudiar el desempeño de los diferentes materiales seleccionados como transportador de oxígeno en una planta piloto BCLG de 1.5 kW_t en continuo. Además, analizar el efecto de las condiciones de operación más relevantes en procesos de gasificación sobre diversos parámetros clave indicativos de la eficiencia del proceso, así como comprobar la eficacia del método de control de oxígeno utilizado.

- Evaluar y comparar los resultados obtenidos durante la campaña experimental, haciendo mayor énfasis en la resistencia a la atricción ofrecida por los transportadores de oxígeno (asociado a la vida media del material), su capacidad para convertir el CH_4 y reformar los hidrocarburos ligeros, así como su capacacidad para reducir el contenido de alquitranes en el gas de síntesis. Se ha de seleccionar el material con las mejores características para ser probado en operación continua a mayor escala.

- Estudiar el proceso BCLG a una escala de 20 kW_t en continuo utilizando el material previamente seleccionado. Analizar el funcionamiento de la unidad y el efecto de diferentes factores experimentales sobre el desarrollo del proceso en continuo.

- Estudiar el comportamiento del transportador de oxígeno seleccionado en la unidad de 20 kW_t ante diferentes tipos de biomasa. Analizar su resistencia a la atricción, su capacidad para mejorar el rendimiento a gas de síntesis mediante la transformación del CH_4 y de los hidrocarburos ligeros, así como la cantidad de alquitranes generados. Asimismo, analizar el efecto del tipo de biomasa utilizado como combustible y del pretratamiento mediante torrefacción.

2.2. Plan de trabajo

Para dar inicio a la tesis, se preseleccionó una serie de materiales en función de la experiencia adquirida por el Grupo de Combustion y Gasificación del ICB-CSIC en procesos CLC y otros materiales seleccionados específicamente para su utilización en el proceso BCLG. Se llevó a cabo la caracterización de los diferentes transportadores de oxígeno y se analizó su reactividad en termobalanza con los principales gases presentes durante el proceso de gasificación (H_2, CO y CH_4). Tras analizar estos resultados, se realizó una selección de los cuatro mejores materiales para ser probados durante la operación en continuo en una unidad BCLG de 1.5 kW_t.

A continuación, se realizó la campaña experimental en dicha unidad en continuo. En primera instancia se utilizó astilla de pino como combustible y se estudió el comportamiento de un mineral de Fe y Ti (ilmenita), que había sido ampliamente estudiado en procesos CLC mostrando un gran desempeño como transportador de oxígeno. En este primer trabajo, expuesto en el Artículo I, se estudió el efecto de diferentes variables de operación sobre diversos parámetros indicativos de la eficiencia del proceso BCLG, así como la resistencia a la atrición experimental (útil para estimar la vida media) y su efectividad para disminuir el contenido de alquitranes en el gas de síntesis. En este primer trabajo se realizó un trabajo más extenso sobre la influencia de las condiciones de operación, pudiendo determinar aquellas con más impacto sobre el proceso. En los siguientes trabajos, se haría mayor énfasis en dichas condiciones.

Tras terminar esta serie de experimentos, se probaron otros dos minerales de diferente naturaleza, uno de ellos de Fe (hematita) y otro de Mn, en la misma planta piloto usando el mismo tipo de biomasa, cuyos resultados se muestran en el Artículo II. Se siguió un procedimiento similar analizando la influencia de las principales variables de operación (temperatura, ratio oxígeno/biomasa y ratio vapor/biomasa) sobre los parámetros de gasificación más importantes. Se puso especial atención en la cantidad de alquitranes generados y la vida media de cada material, observando que ambos minerales producían mayor cantidad de alquitranes y además ofrecían una vida media considerablemente más baja en comparación con la ilmenita. Para finalizar la campaña experimental en la planta piloto de 1.5 kW_t, se hicieron pruebas utilizando un residuo de acería (LD-slag) como transportador de oxígeno, donde se analizó el efecto de las variables de operación, así como diferentes agentes gasificantes (vapor y CO_2) y diferentes tipos de biomasa (astilla de pino, hueso de oliva y cáscara de almendra), mostrando unos resultados prometedores que se publicaron en el Artículo III. Posteriormente se realizó una comparación global de todos los materiales utilizados como transportador de oxígeno y se evaluaron los principales resultados para llevar a cabo la selección del material con las características más prometedoras para ser utilizado en la siguiente etapa de la investigación.

En vista de que no había grandes diferencias en los parámetros de gasificación y composición del gas de síntesis, dicha selección se basó esencialmente en la cantidad de alquitranes generados y la vida media del material, siendo la ilmenita el mineral con las propiedades más favorables para el proceso. A continuación, se dio inicio a la preparación de un lote considerable de ilmenita (aprox. 250 kg) para utilizarse en una planta piloto BCLG a escala de 20 kW_t utilizando paja de trigo como combustible alimentado en forma de briquetas. Durante esta etapa experimental se estudió el funcionamiento de la planta piloto y el efecto de diferentes variables de operación sobre el desarrollo del proceso en continuo, teniendo en cuenta los tiempos de transición hasta el alcance del estado estacionario bajo determinadas condiciones. Además, se estudió el comportamiento y efectividad de un dispositivo de separación de partículas de char (Separador de Carbono) incorporado en la unidad. Los resultados observados, publicados en el Artículo IV, fueron alentadores con un buen desempeño de la ilmenita, siendo posible obtener un gas de síntesis libre de nitrógeno con bajo contenido de alquitranes, aunque la efectividad del Separador de Carbono fue minima. Además, estos datos resultarían útiles para comprender y facilitar el manejo de esta unidad, así como para identificar las condiciones de operación más convenientes. Después, se llevó a cabo una modificación del diseño del reactor de oxidación de la unidad BCLG debido a que su sobredimensión requería un alto inventario de sólidos para su operación y tiempos de transición muy prolongados para alcanzar el estado estacionario.

Para finalizar, se continuó con la experimentación utilizando el mismo lote de ilmenita y alimentando diferentes tipos de biomasa en forma de briquetas (paja de trigo y residuo forestal de pino). En este caso se realizó un análisis de los parámetros con mayor influencia sobre el proceso. Por otro lado, se estudió la influecia de alimentar biomasa con un tamaño de particula menor (briquetas de paja vs briquetas molidas) y el efecto de realizar un pretratamiento de la biomasa mediante torrefacción (residuo forestal de pino torrefactado vs sin torrefactar). Además, se evaluó el efecto de usar el Separador de Carbono como gasificador secundario alimentando vapor de agua en lugar de nitrógeno y su efectividad al utilizar un tamaño de biomasa menor. Estos resultados fueron mostrados en los Artículos V y VI, donde se observó un funcionamiento estable de la planta piloto obteniendo un gas de síntesis de alta calidad sin diluir en nitrógeno y con un bajo contenido de alquitranes, mejorando los resultados observados en la planta de 1.5 kW_t. El Separador de Carbono demostró ser ineficaz para separar las partículas de char cuando la biomasa se alimentaba en forma de briquetas. Sin embargo, su presencia favorecía al proceso cuando se utilizaba biomasa de menor tamaño o cuando se utilizaba como gasificador secundario.

2.3. Publicaciones científicas y contribuciones

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

I. 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.

II. Condori O, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, 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(21):17182–17196. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878.

III. 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 kW_{th} unit. Fuel Process Technol 2021;222:106963. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106963.

IV. 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 kW_{th} scale. Fuel 2023;344:128059. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128059.

V. Condori O, Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Izquierdo MT, Adánez J. Parametric evaluation of clean syngas production from pine forest residue by chemical looping gasification at the 20 kW_{th} scale. J of Cleaner Prod 2024;436:140434. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140434.

VI. Condori O, Abad A, de Diego LF, Funcia I, Pérez-Vega R, Adánez J, García-Labiano F. Effect of biomass torrefaction on the syngas quality produced by Chemical Looping Gasification at 20 kW_{th} scale. Energy & Fuels 2024; 38:11779−11792. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01096.

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

1.- Condori O, Abad A, Adánez J, de Diego LF, Izquierdo MT, García-Labiano F. Gasificación de biomasa en una unidad Chemical Looping de 50 kW_t utilizando ilmenita como transportador de oxígeno. Abril **2022**. XV Reunión del Grupo Español del Carbón. Granada, 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**. 24th Edition of the Fluidized Bed Conversion Conference. Gotemburgo, Suecia.

3.- Condori O, García-Labiano F, de Diego LF, Izquierdo MT, Abad A, Adánez J. Syngas production via Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) in a 50 kW_{th} unit using ilmenite as oxygen carrier. Mayo **2022**. 24th Edition of the Fluidized Bed Conversion Conference. Gotemburgo, Suecia.

4.- Abad A, Pérez-Vega R, Condori O, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Adánez J. Chemical looping combustion of biomass with CO_2 capture:

experimental results at the 20 kW_{th} scale. Junio **2022**. 2nd International Conference on Negative CO_2 Emissions. Gotemburgo, Suecia.

5.- Soleimanisalim AH, Linderholm CJ, Condori O, Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Abad A, Adánez J, Mattison T. Investigating the chemical looping gasification of biomass for syngas production during continuous operation in 1.5 kW_{th} to 100 kW_{th} units. Junio **2022**. 2nd International Conference on Negative CO_2 Emissions. Gotemburgo, Suecia.

6.- Condori O, Abad A, Izquierdo MT, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Syngas production via Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) using ilmenite as oxygen carrier at 18 kW_{th} scale. Septiembre **2022**. 6th International Conference on Chemical Looping. Zaragoza, España.

7.- Condori O. Producción de syngas en una unidad BCLG de 20 kW_t usando ilmenita como transportador de oxígeno. Marzo **2023**. I Jornada de Jóvenes Investigadores del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Zaragoza, España.

8.- Abad A, Condori O, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Adánez J. Syngas production with CO_2 capture from agroforestry residues by Chemical Looping Gasification. Septiembre **2023**. 11th International Freiberg Conference on Circular Carbon Technologies. Róterdam, Países Bajos.

9.- Condori O, Abad A, Adánez J, Izquierdo MT, de Diego LF, García-Labiano F. Producción de syngas a partir de residuos de bosque de pino mediante el proceso CLG en una unidad de 50 kW_t. Octubre **2023**. XVI Reunión del Grupo Español del Carbón. Gijón, España.

10. Condori O. Syngas production in a 50 kW_t BCLG unit using ilmenite as oxygen carrier. Noviembre **2023**. I Jornadas Doctorales del PD en Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Zaragoza, España.

11. Mendiara T, Izquierdo MT, Condori O, García L. Behaviour of different oxygen carriers in the chemical looping combustion of plastic residues. Abril **2024**. 14th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers. Algarve, Portugal.

12. García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Izquierdo MT, Condori O, Samprón I. Biomass Chemical Looping Gasification expertise at ICB-CSIC: from oxygen carrier development to 20 kW_{th} tests. Septiembre-Octubre **2024**. 7th International Conference on Chemical Looping. Banff, Canadá.

13. Mendiara T, Izquierdo MT, Condori O, Abad A, García L, de Diego LF, García-Labiano F. Routes for chemical recycling of plastic waste using chemical looping technologies. Septiembre-Octubre **2024**. 7th International Conference on Chemical Looping. Banff, Canadá.

3. Experimental

3. Experimental

3.1. Materiales y caracterización

Para determinar las principales propiedades físico-químicas de los diferentes materiales utilizados en esta tesis como transportador de oxígeno, se utilizaron diversas técnicas de caracterización. Esto fue muy útil para identificar los posibles cambios y alteraciones que podría sufrir el transportador de oxígeno fresco tras ser usado en las unidades de operación en continuo bajo las condiciones altamente reductoras existentes en el proceso CLG.

Para la determinación de la densidad esquelética del material se aplicó la técnica de picnometría de He, mediante un equipo ACCUPYC II 1340 de Micromeritics, que mide el volumen esquelético a través del desplazamiento de un gas inerte, en este caso helio. En cuanto a la porosidad, se utilizó la técnica de porosimetría de Hg, que se basa en la intrusión de mercurio conforme a la Norma ISO 15901 (1-2-3), en un equipo AUTOPORE V de Micromeritics. La superficie específica se determinó mediante fisisorción de nitrógeno en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics, aplicando el método BET para el ajuste de la isoterma obtenida siguiendo la Norma ISO 9277.

Para el análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas y amorfas presentes en las partículas de cada material se utilizó un difractómetro de rayos X (XRD) de polvo cristalino Bruker D8 Advance. Para el tratamiento de los datos se usó el método Rietveld mediante el software EVA (Bruker) para la identificación de fases y TOPAS (Bruker) para el refinamiento y análisis cuantitativo conforme a la Norma UNE-EN 13925 (1-2-3). Por otro lado, la morfología estructural de las muestras se analizó en un microscopio SEM-EDX Hitachi S-3400 N de presión variable con analizador EDX RöntecXFlash de Si(Li). De esta manera, se observaron los rasgos topográficos superficiales y la dispersión de los diferentes compuestos a lo largo de la sección de las partículas de transportador de oxígeno. La composición elemental se determinó mediante espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma por acoplamiento inductivo utilizando un espectrofotómetro ICP-OES Xpectroblue-EOP-TI FMT26, de acuerdo con las normas ISO, ASTM y UNE.

Por último, con el objetivo de tener un parámetro indicativo de la posible resistencia a la atrición del material, se utilizó el instrumento ATTRI-AS/MFC (MaTec, Material Technologies Snc) que utiliza un chorro de aire de tres orificios con un flujo de 10 L_N/min, equivalente a una velocidad de 490 m/s, configurado de acuerdo con la norma ASTM-D5757. La muestra del transportador de oxígeno (50 g) se somete a dicho flujo durante 5 h recogiendo las partículas finas (<20 µm, según la norma) en un filtro de partículas. El porcentaje de finos recogido tras el ensayo se define como AJI (Air Jet Index) [ASTM D5757-95; Cabello y col., 2016]. De forma complementaria, la resistencia mecánica de las partículas se evaluó mediante ensayos de medición de dureza o resistencia a la rotura de las partículas sólidas mediante un dinamómetro Shimpo FGN-5X, tomando el valor medio aritmético entre 20 ensayos (medido en Newton). Gracias a la experiencia del grupo de investigación, se conoce que valores de resistencia a la rotura por encima de 1 N y valores de AJI inferiores a 5 indican que el

material tendría una resistencia a la atrición aceptable para los procesos chemical-looping.

3.2. Transportadores de oxígeno

Uno de los principales objetivos de esta tesis fue estudiar el comportamiento de diferentes materiales como transportadores de oxígeno para el proceso de gasificación de biomasa mediante el proceso chemical-looping. Como se ha mencionado antes, durante el proceso CLG el transportador de oxígeno debe encargarse de proporcionar el oxígeno y el calor necesario para llevar a cabo la gasificación del combustible sólido y generar el gas de síntesis libre de nitrógeno. Teniendo esto en cuenta, se realizó una selección entre distintos materiales de bajo coste y respetuosos con el medio ambiente. Para ello, se llevó a cabo una preselección de diversos materiales basados en minerales naturales (principalmente de hierro y manganeso) o residuos industriales que contaran con la disponibilidad a gran escala sin la necesidad de ser sintetizados. Éstos fueron preseleccionados en base a distintos criterios que pudiesen indicar su idoneidad para el proceso CLG. De este modo, se evaluó la reactividad con el metano, la selectividad para producir gas de síntesis, la capacidad de transporte de oxígeno y la resistencia mecánica de las partículas.

Previo a realizar la caracterización físico-química de los diferentes materiales preseleccionados, éstos se sometieron a un tratamiento térmico que consistió en la calcinación a alta temperatura (800–1000 ºC) en atmósfera de aire durante un tiempo determinado para mejorar sus propiedades físicas, evitando futuros problemas de defluidización, y para mejorar la reactividad inicial del material [Pröll y col., 2009]. Además, los diferentes transportadores de oxígeno se sometieron a molienda y tamizado para obtener partículas sólidas de un tamaño entre 100-300 μm. A continuación, se llevó a cabo un estudio preliminar en termobalanza (TGA) para determinar su reactividad y la capacidad de transporte de oxígeno (R_{OC}) de cada material. A partir de los datos obtenidos, se realizó un cribado inicial de los materiales, descartando aquellos con las características menos adecuadas para el proceso CLG, dando posteriormente mayor importancia a la resistencia a la rotura (dureza). La Tabla 3.1 muestra los resultados de la caracterización y del análisis de la capacidad de transporte en TGA.

Tabla 3.1. Principales propiedades físico-químicas de los materiales estudiados como posibles transportadores de oxígeno para el proceso CLG.

	Mn-Gabón	Mn-SA	Mn-Sibelco	ElWaleed B	Fe-Tierga	Ilmenita	LD-slag
Calcinación	800 ºC, 2 h	800 ºC, 2 h	-	950 ºC, 24 h	950 ºC, 2 h	950 ºC, 24 h	-
XRD (especies principales)	67.5% Mn_3O_4 8.4% Fe_2O_3 SiO_2	65.6% Mn_3O_4 18.6% Fe_2O_3	64% Mn_3O_4 7.4% Fe_2O_3	44.8% Mn_3O_4 30.9% Fe_2O_3	76.5% Fe_2O_3 SiO_2 Al_2O_3 CaO MgO	54.7% Fe_2TiO_5 11.2% Fe_2O_3 TiO_2	CaO Ca_2SiO_4 $Ca_2Fe_2O_5$ $Mg_2Fe_2Si_2O_5$
Composición (%)							
Mn	46.7	39.8	49.9	32.3	0.05	0.21	2.2
Fe	5.1	14.6	5.2	21.6	54.9	33.7	13.7
Si	4.2	3.3	3.4	4.7	3.8	1.33	4.8
Al	3.8	0.2	4.2	1.2	2.1	-	0.5
Ca	-	-	1.9	1.7	-	0.2	27.3
Ti	-	-	-	-	-	25.5	-
O	38.4	-	-	-	32.8	-	-
Densidad real (kg/m^3)	3997	3150	3707	2800	4216	4100	2764
Dureza (N)	1.8	4.6	3.2	1.4	5.8	2.2	3.7
Porosidad (%)	35.7	12.3	1.7	18.5	26.3	1.2	14.1
Superficie BET (m^2/g)	10.1	0.6	0.3	15.6	1.4	4	-
R_{OC} (%)	5.6	4.7	4.7	4.2	2.5	4	1.8

El mineral de Gabón (Mn-Gabón) fue proporcionado por Ferroatlantica del Cinca S.L y está compuesto principalmente por manganeso. Los resultados del análisis XRD y TGA desvelaron que la principal fase activa es el Mn_3O_4 y también se observó presencia de la fase Fe_2O_3, sin llegar a ver la formación de óxidos mixtos, tal como se muestra en la Tabla 3.1. Además, se analizaron otros tres tipos de minerales de manganeso. Los minerales Mn-SA y ElWaleed B, provenientes de Sudáfrica y Egipto, respectivamente, mostraron un contenido considerable de la fase Fe_2O_3, mientras que el Mn-Sibelco proporcionado por Sibelco fue el mineral con menor contenido de la fase Fe_2O_3.

El mineral de hierro estudiado en esta tesis (Fe-Tierga) procede de una mina de hematita localizada en el municipio de Tierga (Zaragoza, España) y fue proporcionado por la empresa PROMINDSA. Un análisis XRD inicial del mineral fresco identificó la hematita (Fe_2O_3), la dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) y la sílice (SiO_2) como las principales fases cristalinas. Sin embargo, la calcinación de las partículas a 950 ºC durante 2 horas en atmósfera de aire favoreció la descomposición de la dolomita a CaO y MgO, además de que mejoró la resistencia mecánica del mineral. Destaca su elevado contenido en Fe_2O_3 activo (76,5 %) tras la calcinación.

La ilmenita se extrae de un mineral natural compuesto principalmente por óxido de hierro y titanio que generalmente se encuentra en rocas ígneas y metamórficas. Fue suministrada en partículas de forma arenosa en su estado reducido, $FeTiO_3$, por la empresa noruega Titania A/S con una pureza del 94.3%. Tras someterse al proceso de calcinación a 950 ºC durante 24 horas, el resultado del análisis XRD mostró que las fases predominantes son la pseudobrookita férrica (Fe_2TiO_5), el rutilo (TiO_2) y la hematita (Fe_2O_3), que indica que el mineral alcanza su mayor estado de oxidación [Rao y Rigaud, 1975]. La composición de la ilmenita calcinada se muestra en la Tabla 3.1.

Además del uso de minerales naturales, en esta tesis se planteó la valorización de ciertos residuos industriales que puedan contener compuestos con propiedades redox para utilizarse como transportadores de oxígeno. La escoria resultante de la conversión del acero (proceso Linz-Donawitz), también conocido como “LD-slag” en inglés, es un material con propiedades prometedoras que ha sido previamente estudiado en procesos chemical-looping como la combustión asistida por transportadores de oxígeno (OCAC) a escala de 12 MW_t en lecho fluidizado circulante [Rydén y col., 2018; Hildor y col., 2019] o para el reformado de alquitranes [Keller y col., 2014]. No obstante, cuenta con menos experiencia en operaciones en continuo en procesos CLC o CLG [Hildor y col., 2020]. La disponibilidad de este tipo de residuo es alta, llegando a reportarse entre 100-300 kton/año para una acería típica [Moldenhauer y col., 2020]. El LD-slag es generado en forma fundida a altas temperaturas (1600 ºC) dentro del convertidor de acero y tras retirarse del reactor se enfría y solidifica en grandes masas que posteriormente se trituran y se tamizan para obtener el tamaño de partícula deseado. Una de sus características es que puede llegar a contener una gran variedad de elementos, aunque no todos con propiedades redox. Cabe recalcar que en el caso de este material no fue necesario realizar la calcinación previa a su uso en la unidad de operación en continuo, puesto que esto se produce simultáneamente dentro del convertidor de acero. Para esta tesis, el LD-slag fue suministrado por la empresa SSAB Merox (Suecia) y tras analizar su composición se observó que contenía mayoritariamente Ca y Fe, y cantidades menores de Si, Mg, Mn y Al, como se muestra en la Tabla 3.1. También se identificó

una gran variedad de fases cristalinas que concuerdan con las encontradas en otros trabajos [Moldenhauer y col., 2020; Mattisson y col., 2020].

En general, los procesos CLC requieren transportadores de oxígeno con alto R_{OC} con el objetivo de minimizar la dependencia con la velocidad de circulación de sólidos. Sin embargo, en CLG esto no es tan limitante como en CLC, ya que se debe transportar menos oxígeno que en CLC. La circulación la determinará el transporte de calor: cuanto mayor sea la circulación, más fácil se alcanzará el estado autotérmico y menor tendrá que ser la temperatura del RO para mantener dicho estado (es decir, menor diferencia de temperaturas entre RR y RO). A lo que principalmente afecta es a la variación en la conversión (ΔX) entre reactores, ya que un mayor R_{OC} significará una menor ΔX, para la misma circulación de sólidos, el cual está relacionado con el estrés químico y la durabilidad del material. En este sentido, se puede decir que a priori, la baja R_{OC} del LD-slag no limita el uso de este residuo para su utilización como transportador de oxígeno en procesos CLG.

3.3. Biomasas

Durante el desarrollo de esta tesis se utilizaron diferentes combustibles sólidos renovables basados en diversas fuentes de biomasa. La primera serie de experimentos con los transportadores de oxígeno seleccionados tras el primer cribado se inició en la pequeña unidad BCLG de operación en continuo de 1.5 kW_t. Por cuestiones de diseño del sistema de alimentación del combustible sólido, esta unidad requiere que el tamaño de partícula de la biomasa sea de entre 0.5-2 mm, siendo necesario someter a la materia prima a un proceso de molienda y tamizado.

Para su uso en esta planta, la madera de pino industrial, suministrada en forma de briquetas desde la Universidad Técnica de Darmstadt (Alemania), fue una de las biomasas propuestas gracias a su alta disponibilidad como combustible renovable a nivel global. Por otro lado, se seleccionaron dos tipos de residuos muy abundantes en la agricultura española debido a su elevada producción: hueso de aceituna y cáscara de almendra. La Tabla 3.2 muestra los resultados del análisis inmediato y elemental, según las normas UNE, de las biomasas mencionadas.

Tabla 3.2. Análisis inmediato y elemental de las biomasas (base húmeda) utilizadas en la unidad BCLG de 1.5 kW_t.

	Madera de pino	Hueso de aceituna	Cáscara de almendra
Análisis inmediato (%, recibida)			
Humedad (EN 14774-3)	5.5	9.4	2.3
Cenizas (EN 14775)	0.6	0.8	1.1
Materia volátil (EN 15148)	78.5	72.5	76.6
Carbono fijo (por diferencia)	15.3	17.3	20.0
Análisis elemental (% b.h.)[(a)]			
C	49.7	46.5	50.2
H[(b)]	5.7	4.8	5.7
N	0.1	0.2	0.2
S	0.0[(c)]	0.0[(c)]	0.0[(c)]
O (por diferencia)	38.4	38.3	40.5
PCI (kJ/kg biomasa) (EN 14918)	17434	17807	18071
Ω_b (kg O/kg biomasa)	1.40	1.25	1.39

[(a)] determinado en un analizador Thermo Flash 1112
[(b)] no incluye el hidrógeno del H_2O
[(c)] por debajo de los límites de detección del equipo

La demanda total de oxígeno de la biomasa se calcula considerando la composición elemental de la biomasa, por lo que depende del tipo de biomasa utilizada.

$$\Omega_b = \left(x_c \frac{32}{12} + x_H \frac{16}{2} + x_s \frac{32}{32} - x_o\right) \frac{1000}{16} \qquad \text{(E1)}$$

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

Tras terminar con la campaña experimental en la planta en continuo de menor escala, se dio paso a los experimentos en una unidad BCLG a escala de 20 kW_t. En este caso, el sistema de alimentación del combustible sólido permitía utilizar un tamaño de partícula de la biomasa mayor, siendo posible alimentar briquetas, evitando la necesidad de moler y tamizar el material. Todos los combustibles sólidos renovables utilizados en esta etapa de la tesis fueron suministrados en forma de briquetas por el Centro Nacional de Energías Renovables, CENER (Pamplona, España). La experimentación se inició utilizando briquetas de paja de trigo con un diámetro de 6 mm y una longitud media de 17 mm. Esta materia prima contaba con un aditivo cálcico (patentado por CENER) con el objetivo de aumentar el punto de fusión de las cenizas y evitar aglomeraciones en condiciones reductoras.

A continuación, se estudió el uso de residuo forestal de pino como combustible. Esta materia prima fue recibida en forma de briquetas con dimensiones similares a la paja de trigo. Asimismo, se decidió estudiar la influencia del tamaño de partícula de la biomasa alimentando la misma materia prima con un tamaño menor (entre 1-2 mm), tras molerse y tamizarse. Por último, con el objetivo de analizar los posibles beneficios de realizar un tratamiento termoquímico previo a la biomasa, se utilizó paja de trigo con aditivos sometida a un proceso de torrefacción. Este tratamiento se suele realizar a temperaturas entre 200-300 ºC en ausencia de oxígeno para lograr cambios beneficiosos en la composición de la biomasa, como la reducción del contenido de humedad y materia volátil, el aumento del poder calorífico y facilitar su alimentación a reactores. Concretamente, se realizó a 240 ºC durante 70 min (incluyendo etapa de calentamiento, secado y torrefacción) en la planta piloto de torrefacción localizada en el Centro de Biorrefinería y Bioenergía (BIO2C) de CENER. Esta biomasa fue alimentada en forma de briquetas con dimensiones similares a la paja de trigo sin torrefactar. La Tabla 3.3 muestra los resultados del análisis inmediato y elemental de las biomasas utilizadas durante la campaña experimental en la unidad BCLG a escala de 20 kW_t, donde se puede destacar las diferencias obvias de composición y poder calorífico entre la paja de trigo torrefactada y sin torrefactar.

Tabla 3.3. Análisis inmediato y elemental de las biomasas utilizadas en la unidad BCLG a la escala de 20 kW_t.

	Paja de trigo	Paja de trigo torrefactada	Residuo forestal de pino
Análisis inmediato (%, recibida)			
Humedad (EN 14774-3)	10.3	5.9	3.3
Cenizas (EN 14775)	6.2	6.7	1.3
Materia volátil (EN 15148)	69.8	67.5	77.2
Carbono fijo (por diferencia)	13.7	19.9	18.3
Análisis elemental (% b.h.)[(a)]			
C	41.4	47.6	51.5
H[(b)]	5.2	5.6	5.8
N	0.4	0.6	0.3
S	0.1	0.1	0.0[(c)]
O (por diferencia)	36.4	33.5	37.8
PCI (kJ/kg biomasa) (EN 14918)	17200	17510	17941
Ω_b (kg O/kg biomasa)	1.16	1.40	1.46

[(a)] determinado en un analizador Thermo Flash 1112
[(b)] no incluye el hidrógeno del H_2O
[(c)] por debajo de los límites de detección del equipo

3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

Dos de las características que resultan cruciales para un transportador de oxígeno son su capacidad para transportar oxígeno y su reactividad frente a los gases reaccionantes, tales como H_2, CO o CH_4 en el RR y O_2 en el RO. Estas características fueron determinadas mediante análisis termogravimétrico (TGA) en una termobalanza (CI Electronics), mostrada en la Figuras 3.1 y 3.2. Asimismo, el material debe ser capaz de conservar constante dicha capacidad de transporte de oxígeno a lo largo de los ciclos redox que atravesará durante el proceso CLG. Por ello, se realizaron sucesivos ciclos de reducción y oxidación para evaluar su estabililidad.

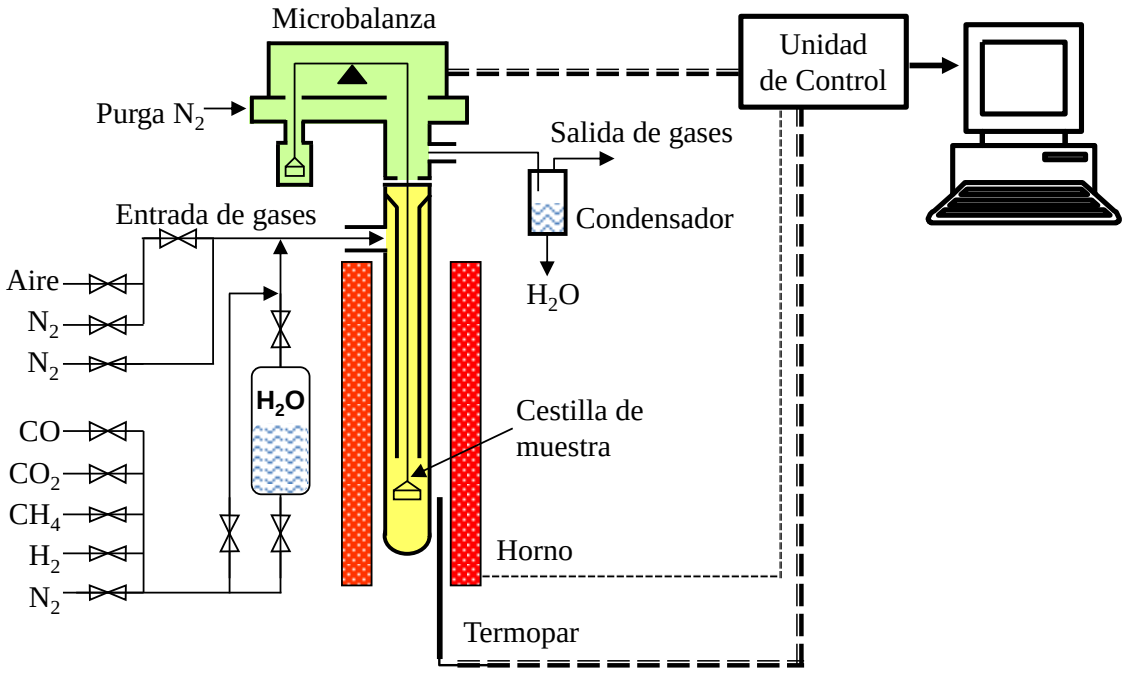


Figura 3.1. Esquema del analizador termogravimétrico (TGA) empleado en el ICB-CSIC.

Esta técnica de análisis es una herramienta esencial en la caracterización de materiales, proporcionando información valiosa sobre cambios en la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo. La caracterización de un transportador de oxígeno implicará medir la variación de la masa de la muestra cuando se expone a gases reductores y oxidantes a elevadas temperaturas. De esta manera, la muestra experimentará una pérdida o ganancia de oxígeno, y la consecuente variación en la masa, debido a la reacción con los gases.

El equipo experimental utilizado para llevar a cabo este análisis consta de una termobalanza, un sistema de mezcla de gases de reacción, un sistema de control de la temperatura de reacción y un sistema para el registro de la masa y la temperatura con el tiempo.

Figura 3.2. Imagen del equipo experimental utilizado para el análisis TGA en el ICB-CSIC.

La termobalanza es un dispositivo de medición termogravimétrica diseñado para operar en condiciones controladas de temperatura y atmósfera de reacción. Cuenta con un reactor formado por dos tubos concéntricos de cuarzo (24 mm d.i. y 10 mm d.i.) que a su vez se encuentran dentro de un horno eléctrico con capacidad para alcanzar temperaturas de hasta 1200 °C de forma controlada. En la zona de reacción del reactor se sitúa la muestra en una cestilla, hecha de malla de platino. En este caso se usa una malla de platino ya que es un material que no reaccionará en contacto con los gases que se usan durante la experimentación evitando alteraciones en la medida de la masa. Además, el que sea una malla reduce la resistencia a la transferencia de materia durante los ensayos de reactividad. La cestilla con la muestra a analizar está colgada mediante varillas que conectan con la microbalanza, situada en la parte superior. La microbalanza es un sistema de medida de masa altamente sensible. El instrumento registra continuamente la variación de masa de la muestra y la temperatura, mediante un sistema de adquisición de datos, y refleja la cantidad de masa que la muestra gana o pierde durante el proceso termoquímico en estudio, tales como descomposiciones o reacciones químicas.

El equipo también cuenta de un sistema de alimentación de gases basado en medidores/controladores de flujo másico que permiten realizar una gran variedad de mezclas reactivas en función de las necesidades del análisis. En el caso de utilizar agua, ésta se alimentaba en forma de vapor mediante la saturación del gas reactante que atravesaba un borboteador situado a la temperatura deseada mediante resistencias eléctricas. Normalmente, se utiliza un caudal de gases de 25 L_N/h para minimizar la resistencia a la difusión del gas en la capa límite de las partículas. Los gases de reacción se suministran desde la parte superior del reactor, precalentándose antes de llegar a la zona de reacción. Además, se introducía un flujo constante de 9 L_N/h de N_2 por la

cabeza de la termobalanza para proteger el mecanismo interno de la microbalanza de los gases de reacción, aunque este flujo no se mezcla con los gases reactivos en la zona de reacción.

El sistema está diseñado con un sistema de control que permite realizar ciclos redox tanto de manera manual como mediante una programación automática, posibilitando repetir ciclos redox sin intervención manual en el cambio de gases. En el caso de la etapa de reducción de la muestra, se emplearon diferentes gases de reducción como H_2 o mezclas H_2/H_2O, por ejemplo 15 % H_2 + 20 % H_2O (siempre completado con N_2 como gas inerte). Teniendo en cuenta que la mayoría de materiales usados como transportador de oxígeno en esta tesis se basan en óxidos de hierro, se deben considerar los equilibrios termodinámicos durante las reacciones redox, principalmente durante la reducción. Cabe mencionar que en el proceso CLG no se espera que exista una reducción más allá de Fe_3O_4 con Fe_2O_3 o de $FeTiO_3$ con Fe_2TiO_5 (según el equilibrio termodinámico) y en el caso del manganeso, el par redox es Mn_3O_4/MnO. Por ello, los casos en los que alimentó una mezcla del gas reductor H_2 con H_2O, fue con la intención de evitar que el transportador de oxígeno alcance un grado de reducción excesivo, más allá del que podría esperarse durante el proceso CLG.

En el caso de la etapa de oxidación del transportador de oxígeno, se utilizó aire. Sin embargo, se debe tener en cuenta que antes de realizar un cambio de una atmósfera de reacción reductora a una oxidante, y viceversa, es necesario realizar una purga del medio de reacción (durante 2 minutos) utilizando N_2 puro como gas inerte entre cada etapa de reducción y oxidación. Es importante recalcar que el flujo de gas se mantuvo siempre constante independientemente del tipo de gas alimentado. Asimismo, en ocasiones fue necesario realizar el calentamiento del reactor en N_2 para evitar cualquier alteración de la muestra. Después de reaccionar con el transportador de oxígeno, los gases alimentados abandonan el reactor por el tubo interior de 10 mm de diámetro.

Tras terminar el análisis en TGA, se obtiene un archivo donde se ha registrado tanto los datos de variación de masa de la muestra como la temperatura en función del tiempo. A partir de estos datos es posible calcular tanto la conversión de reducción (X_{red}) como la conversión de oxidación (X_{oxi}).

$$X_{red} = \frac{m_{oxi} - m}{m_{oxi} - m_{red}} \tag{E2}$$

$$X_{oxi} = 1 - X_{red} \tag{E3}$$

donde m es la masa total del sólido a un determinado tiempo de reacción, m_{oxi} es la masa del sólido en su estado oxidado y m_{red} la masa del sólido en su forma reducida.

La capacidad de transporte de oxígeno asociado a cada transportador de oxígeno, R_{OC}, se puede determinar mediante la diferencia entre el peso de la muestra en su estado oxidado y su estado reducido, como se muestra a continuación. En este caso, se determinó utilizando una mezcla del 5 % H_2 + 30 % H_2O (completado con N_2) a 950 ºC.

$$R_{OC} = \frac{m_{oxi} - m_{red}}{m_{\text{oxi}}} \quad \text{(E4)}$$

Otro parámetro que se puede obtener mediante el análisis en termobalanza es *Índice de velocidad de reacción* normalizado (IVR) [Johansson y col., 2006b]. Este parámetro, expresado en %/min, ofrece un valor que puede usarse para comparar la reactividad de los diferentes transportadores de oxígeno frente a los diferentes gases, ya sea durante la oxidación o la reducción, y se calcula según:

$$Indice\ de\ velocidad\ (\%/min) = 100 \cdot 60 \cdot R_{OC} \left(\frac{dX_i}{dt}\right)_{norm} \quad \text{(E5)}$$

donde $\left(\frac{dX_i}{dt}\right)_{norm}$ representa la velocidad normalizada de conversión del transportador de oxígeno. Este parámetro se calcula mediante la velocidad de conversión del material observada en el ensayo en TGA. La reactividad se determinó a una temperatura de 950 ºC ante una concentración de H_2 del 15 % y ante una mezcla del 15 % CH_4 + 20 % H_2O tras tres ciclos redox, mientras que la oxidación de las muestras se llevó a cabo en aire. Estos gases fueron elegidos debido a que son componentes característicos de la materia volátil (CH_4) y el gas de síntesis (H_2 y CO) que se genera durante la gasificación de la biomasa. En el proceso BCLG sería deseable convertir lo máximo posible el CH_4 para disminuir su contenido en el gas de síntesis. Por ello, para evaluar la reactividad relativa de un transportador de oxígeno se define el ratio de reactividad IVR_{CH4}/IVR_{H2}, que resulta útil para evaluar el material que más CH_4 podría llegar a convertir.

Finalmente, la TGA se utilizó para determinar la cinética de las reacciones redox que se producen durante el proceso BCLG con la ilmenita. Asimismo, se determinó la cinética de gasificación de diversos tipos de biomasa tanto con vapor como con CO_2. Estos resultados no se detallan durante esta tesis doctoral ya que no se indentifican como uno de los objetivos del estudio. Sin embargo, al considerarse un trabajo relacionado, se incluyen en la lista de artículos en preparación.

3.5. Unidad BCLG en continuo de 1.5 kW_t para combustibles sólidos

El inicio de los experimentos de gasificación de biomasa en operación en continuo con los diferentes transportadores de oxígeno seleccionados previamente se llevó a cabo en una unidad BCLG de 1.5 kW_t localizada en el ICB-CSIC. En relación con las tareas a desarrollar en esta tesis, esta unidad ha sido utilizada anteriormente para la investigación en procesos *i*G-CLC y CLOU de carbón y biomasa utilizando ilmenita como transportador de oxígeno [Abad y col., 2024] y para procesos de gasificación indirecta utilizando olivina como material del lecho e incluso una mezcla Fe-olivina [Virginie y col., 2012].

Durante esta tesis se utilizaron diferentes materias primas como combustible sólido renovable, que serán expuestos en la sección 2.6. Una de las características de esta planta piloto es la versatilidad que ofrece para operar bajo diferentes condiciones, siendo originalmente diseñada para procesos de combustión de combustibles sólidos (CLC). Además, permite realizar el estudio del efecto independiente de diferentes condiciones de operación (temperatura, velocidad de circulación de sólidos, ratio de oxígeno/combustible y ratio de agente gasificante/combustible) sobre la eficiencia del proceso. Gracias a ello, durante el desarrollo de esta etapa experimental de la tesis se investigó el impacto de los diferentes parámetros de gasificación en un amplio rango de condiciones.

La configuración de la unidad de 1.5 kW_t, representada en la Figura 3.3, incluye dos reactores de lecho fluidizado interconectados: el reactor de reducción (RR) y el reactor de oxidación (RO). Por la parte inferior se encuentran conectados mediante un sifón de sello (SS) cuya finalidad es evitar la mezcla de gases entre ambos reactores mientras permite la circulación del transportador de oxígeno desde el RR hasta el RO. Por la parte superior, ambos reactores se conectan a través de un sistema compuesto por un *riser* que arrastra los sólidos desde el RO al RR. Los sólidos transportados se separan de la corriente gaseosa en un ciclón, y una válvula de sólidos controla la velocidad de circulación de los mismos.

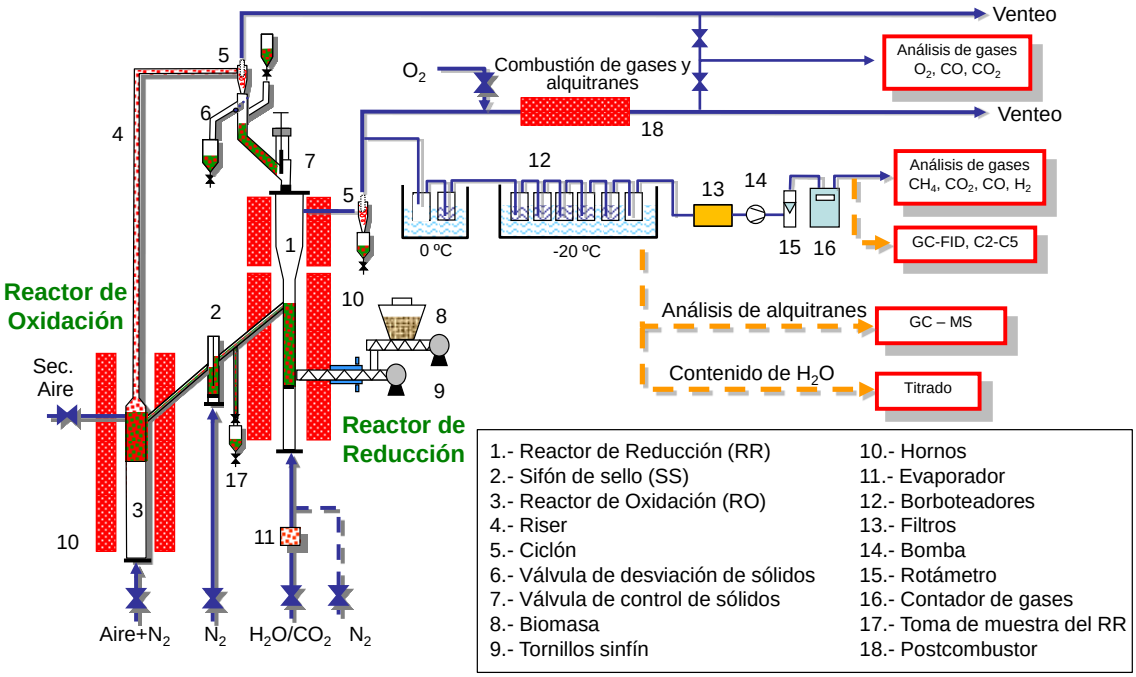


Figura 3.3. Esquema de la planta piloto de 1.5 kW_t en el ICB-CSIC usada para BCLG.

El RR consiste en un reactor de lecho fluidizado que opera en régimen burbujeante y cuenta con un diámetro interno de 5 cm. La fluidización del material del lecho se realiza introduciendo un flujo de gas determinado desde la parte inferior del reactor, que

además de actuar como gas de fluidización también actúa como agente gasificante (H_2O o CO_2). Durante la experimentación, se utilizó un flujo de gas estable de 130 L_N/h, que a una temperatura de 950ºC equivale a una velocidad del gas de 0.08 m/s. De esta manera, la fluidización del transportador de oxígeno se mantenía en régimen burbujeante permitiendo su circulación hasta el sifón por rebose en el RR, como se muestra en el esquema de la Figura 3.3. La altura del lecho es de 20 cm y está determinada por el punto de salida hacia el sifón. Sin embargo, el RR tiene más altura, contando con un "freeboard" con un diámetro mayor para minimizar el posible arrastre de sólidos con los gases.

La biomasa se alimenta al RR mediante un sistema de doble tornillo sinfín ordenados en serie. El primero se encuentra directamente conectado a la tolva de almacenamiento de la biomasa y se encarga de controlar la velocidad de alimentación de biomasa, establecida en aproximadamente 200 g/h, mediante un controlador de velocidad de rotación de tornillo calibrado. El segundo tornillo se encuentra conectado en serie con el primer tornillo llegando hasta la parte inferior del lecho del RR. Su objetivo principal es introducir la biomasa lo más rápido posible dentro del RR para evitar que se produzca la pirólisis de la biomasa dentro del sinfín. Inclusive este segundo tornillo cuenta con una camisa de refrigeración con agua. Además, al segundo sinfín se introduce una pequeña corriente de nitrógeno, 18 L_N/h, con el objetivo de evitar el retroceso, en dirección contraria a la alimentación de la biomasa, de los gases calientes en el RR. Cabe mencionar que en el caso de usar agua como agente gasificante, la relación entre la cantidad de biomasa alimentada y el flujo de agente gasificante conduce a un ratio de 0.6 kg de vapor de agua por cada kg de biomasa en base seca en la mayor parte de los casos. En algunos de los experimentos, este parámetro será estudiado variando la cantidad de vapor de agua alimentada. Cuando fue necesario, se añadió un flujo de nitrógeno para mantener la velocidad de fluidización en el RR.

Una vez dentro del RR, la biomasa se desvolatiliza liberando gases (principalmente hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e hidrocarburos ligeros, así como el agua que contiene), alquitranes y un residuo carbonoso o char (R3, sección 1.7). A continuación, se produce una serie de reacciones simultáneas, incluyendo la gasificación del char (R4-R5, sección 1.7) y diferentes reacciones entre el transportador de oxígeno y los gases producto de la desvolatilización y la gasificación (R8-R16, sección 1.9). Paralelamente a estas reacciones se produce la reducción de las fases activas presentes en el transportador de oxígeno, el cual circula posteriormente hacia el sifón. Este dispositivo consiste en un reactor de lecho fluidizado en forma de "U" con un diámetro interior de 3 cm cuya fluidización se lleva a cabo con un flujo de nitrógeno de 90 L_N/h.

Por último, el trasportador de oxígeno reducido llega hasta el RO, que consiste en un reactor de lecho fluidizado burbujeante con un diámetro interior de 8 cm y altura de 15 cm. Su fluidización se realiza con una mezcla de aire diluido en nitrógeno manteniendo una corriente de 2100 L_N/h, que equivale a una velocidad del gas en el RO de 0.52 m/s a 950 ºC. Así, el transportador de oxígeno se oxida/regenera (R17, sección 1.9) en contacto con el oxígeno del aire Es importante remarcar que bajo ciertas condiciones de operación es posible que no se produzca la conversión completa del char en el RR. En

esos casos, el char puede ser arrastrado junto con el transportador de oxígeno y llegar hasta el RO, donde en contacto con el oxígeno del aire se puede llegar a quemar, generando emisiones de CO_2 a la salida del RO. Posteriormente, el transportador de oxígeno asciende por el *riser* hasta llegar a un ciclón donde se separa de los gases de salida del RO para enviarlo de regreso al RR. En el *riser*, que tiene un diámetro interior de 3 cm, se alcanza una velocidad del gas de 3.7 m/s a una temperatura de 950 ºC, favoreciendo el arrastre de los sólidos.

El diseño de la instalación permite un preciso control de la tasa de circulación de sólidos mediante una válvula de control de sólidos. Dicha velocidad de circulación se mide mediante una válvula desviadora de sólidos situada debajo del ciclón. Los sólidos acumulados sobre la válvula de control generan un reservorio de sólidos en la parte superior que evita la mezcla de gases entre ambos reactores por la parte superior. Finalmente, el transportador de oxígeno regenerado vuelve al RR aportando el oxígeno para la combustión parcial del combustible.

La unidad de 1.5 kW_t dispone de dos diferentes puntos habilitados para realizar la toma de muestras de transportador de oxígeno proveniente de ambos reactores durante la operación en continuo sin necesidad de detener la operación. Para ello cuenta con sistemas de doble válvula y compartimentos de reserva para enfriar el transportador de oxígeno evitando su oxidación si se pusiese directamente en contacto con el aire en caliente.

Al margen del estudio de las muestras de sólidos, otro punto importante es el análisis de la composición de los gases de salida de cada reactor puesto que dichos datos serán esenciales para completar los balances de materia y para el cálculo y la evaluación de los diferentes parámetros de eficiencia del proceso. Esta planta piloto cuenta con un sistema de analizadores de gases en continuo independiente para cada reactor.

En el caso de los gases de salida del RR, tras pasar por un ciclón de alta eficiencia para recuperar las partículas elutriadas, se divide en dos corrientes. Una parte del gas se dirige hacia los sistemas de análisis de gases, mientras que el resto se dirige a un postcombustor. La parte del gas destinada al análisis pasa primero por un sistema de recogida de alquitranes, que sigue el Protocolo Europeo de recogida de alquitranes [Simell y col., 2000]. Este sistema consta de ocho borboteadores, dos de ellos ubicados en un baño a 0 °C donde se pretende condensar la mayor parte del agua, y seis en un baño a -20 °C con la finalidad de condensar los alquitranes, como se muestra en la Figura 3.4. El primer y último borboteador se encuentran inicialmente vacíos, mientras que los demás contenían cantidades de isopropanol entre 50 y 100 ml. El procedimiento normalizado consiste en pasar un flujo de gas constante (60 L_N/h) a través de los borboteadores durante 60 minutos. Tras terminar, la muestra recogida en los ocho botes se recolecta minusiosamente haciendo un lavado de los botes con un volumen conocido de isopropanol. Posteriormente se coge una alícuota de la muestra donde se analizará el contenido de agua mediante el método Karl-Fischer en un titrador Mitsubishi KF-31 y se realizará la especiación y cuantificación de los alquitranes recogidos en el isopropanol utilizando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Shimadzu GC-2010 Plus + GCMSQP2020). Para realizar dicha cuantificación, fue

necesario llevar a cabo una calibración previa usando benceno (99.8%), naftaleno (99%) y una disolución de referencia EPA 525 PAH MIX-A que contiene 13 analitos con una concentración de 500 μg/ml, respectivamente, en diclorometano. El uso del sistema de borboteadores combinado con una serie de filtros evita que los alquitranes y partículas finas lleguen hasta los analizadores donde podrían condensarse y causar tapones o incluso daños más graves. El gas que sale de los borboteadores, libre de alquitranes, se analiza de forma continua determinando las concentraciones de CO, CO_2 y CH_4 mediante un analizador de infrarrojo no dispersivo Siemens Ultramat 23 y la concentración de H_2 mediante un analizador Siemens Calomat 6 (basado en la conductividad térmica). Además, se toman muestras de gas para la determinación de hidrocarburos ligeros (principalmente C_2H_6 y C_3H_8) mediante cromatografía de gases en un Cromatógrafo Perkin Elmer CLARUS 580.

Figura 3.4. Foto del sistema de recogida de alquitranes mediante borboteadores con isopropanol utilizado en la operación de la planta de 1.5 kW_t.

En cuanto a la parte del gas que se dirige al postcombustor, éste se quema con O_2 puro para evitar riesgos de intoxicación e inflamación causados por los productos de gasificación. Además, la combustión controlada, con una cantidad de oxígeno conocida, proporciona información valiosa sobre los flujos de carbono e hidrógeno, facilitando la elaboración de los balances de materia. Para ello, las concentraciones de CO, CO_2 y O_2 en la salida del postcombustor también se miden continuamente con un analizador Siemens Ultramat/Oxymat 6.

Por otro lado, una fracción de los gases de salida del RO se envían a un analizador Siemens Ultramat/Oxymat 6 donde se determina las concentraciones de CO, CO_2 y O_2, pasando previamente por una serie de filtros que evitan la llegada de partículas finas que podrían dañar el analizador.

El calentamiento de la unidad se realiza mediante hornos situados en ambos reactores. Además, la planta cuenta con una serie de termopares repartidos por los diferentes puntos de mayor interés, como los reactores RR y RO, y el *riser*. También cuenta con

una serie de sensores de presión monitorizando la diferencia de presión entre diferentes puntos de la unidad, que ayudan a entender el funcionamiento de la planta y conocer la cantidad de los sólidos en cada uno de sus elementos.

3.5.1. Manejo de la planta piloto de 1.5 kW_t

En primer lugar, es importante destacar que las dimensiones reducidas de la unidad impiden su operación en condiciones autotérmicas debido a las considerables pérdidas de calor por unidad de potencia. Por lo tanto, resultaba necesario calentar y controlar la temperatura tanto del RO como del RR mediante su calentamiento externo con hornos eléctricos. El rango de temperatura estudiado en esta unidad se mantuvo entre 900-990 °C y 820-950 ºC para el RO y el RR, respectivamente.

La campaña experimental realizada con cada tipo de transportador de oxígeno se comienza mediante el llenado de la unidad con el material transportador de oxígeno. El llenado se realiza mediante cargas de entre 100-300 g dependiendo de las características de cada material. Por ejemplo, en algunos de los materiales, ocurre que las partículas más finas no se separan durante el tamizado porque tienden a adherirse a la superficie externa de las partículas de tamaño requerido para la operación. En estos casos, la carga de material se puede ver afectada por posibles tapones en la zona de alimentación, siendo necesario insertar cargas de menor cantidad. Además, la densidad del material utilizado como transportador de oxígeno será un indicativo de la cantidad de sólidos necesario para alcanzar el inventario óptimo de operación de la planta piloto. Así, aquellos materiales con menor densidad de partícula necesitarán un inventario de sólidos menor ya que completarán el llenado de la unidad con una menor cantidad de material.

Tras realizar el llenado, se procede al calentamiento de la instalación hasta una temperatura de 900 ºC, mientras que la fluidización de los sólidos se realiza con aire. En estas condiciones se realiza una primera circulación del transportador de oxígeno en caliente durante aproximadamente 5 h con el objetivo de eliminar las partículas finas adheridas a las partículas de tamaño deseado, ya que podrían causar problemas de fluidización o circulación. Luego se procede al cambio de gases alimentados al RO, donde se introduce una mezcla de aire diluido en nitrógeno manteniendo el mismo flujo para mantener las condiciones fluidodinámicas. Como se ha explicado en la sección 1.9.1, esta forma de alimentar el aire al RO representa uno de los métodos de control del oxígeno utilizado durante la gasificación de la biomasa (Método III). El flujo de aire alimentado al sifón y al RR se sustituyen por nitrógeno y por el agente gasificante (vapor de agua o CO_2), respectivamente. Una vez alcanzadas las condiciones de operación deseadas, se procede al inicio de la alimentación de la biomasa.

Se debe tener en cuenta que inicialmente las fases activas del transportador de oxígeno se encuentran en su mayor estado de oxidación debido a la calcinación y a la circulación previa en caliente dentro de la planta en atmósfera de aire (oxidativo). Así, el transportador de oxígeno contiene un exceso de oxígeno reticular que reacciona con los diferentes productos de la desvolatilización de la biomasa y de la gasificación del char permitiendo la combustión de una mayor parte de ellos. Es decir, en primera instancia

las condiciones de operación son similares a las que se observan en un proceso CLC obteniendo un gas producto a la salida del RR con una mayor concentración de CO_2 y mínima presencia de H_2, CO y CH_4. A medida que el tiempo de operación avanza, estas concentraciones muestran un cambio paulatino ya que las condiciones reductoras propias del proceso CLG se van estabilizando hasta alcanzar el estado estacionario. Un ejemplo de ello se muestra en la Figura 3.5.

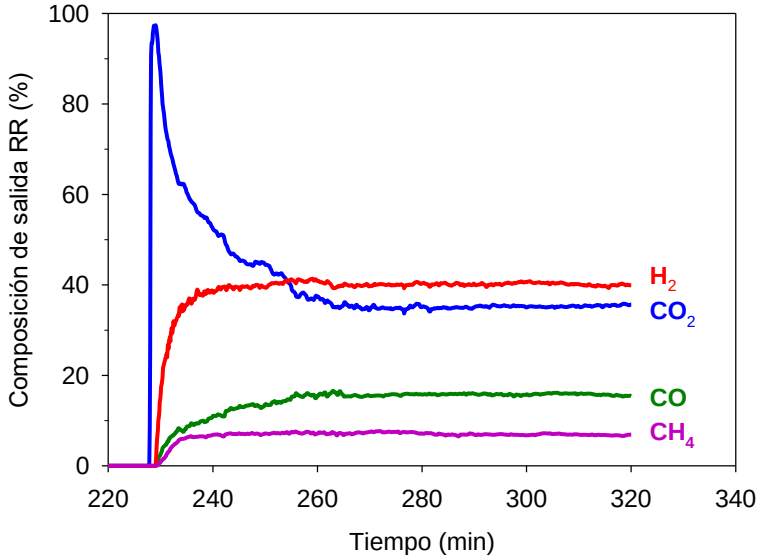


Figura 3.5. Evolución inicial de la composición del gas obtenido a la salida del RR tras alimentar la biomasa con el transportador de oxígeno completamente oxidado.

El estado estacionario se mantuvo durante al menos una hora de operación continua para cada experimento realizado bajo diferentes condiciones de operación. De esta manera, se obtiene una amplia serie de datos recopilados de temperaturas, presiones y composición de los gases de salida de cada reactor, así como del postcombustor. La recogida de muestras de alquitranes para su posterior análisis sólo se realiza en algunas condiciones de interés. Por lo tanto, no se realiza en cada experimento debido al esfuerzo que supone recoger en condiciones controladas y estables los compuestos condensables en el sistema de borboteadores. Sin embargo, siempre se realiza la limpieza del gas antes de su llegada a los analizadores. Además, se recolectan muestras del gas emitido por el RR en bolsas especiales para su posterior análisis del contenido de hidrocarburos ligeros (C_2H_6 y C_3H_8) mediante cromatografía de gases. Las muestras de transportador de oxígeno, tanto del RR como del RO, se recogen al finalizar cada experimento.

Tras terminar un día de experimentación, el procedimiento de parada de operación se realiza quitando la alimentación de biomasa al RR y al mismo tiempo quitando la alimentación de aire al RO. A continuación, se apagan todos los hornos y se procede al enfriamiento de la unidad cambiando el flujo de gases por nitrógeno en todos los casos. Normalmente, en procesos CLC el enfriamiento se realiza usando aire. Sin embargo, en el proceso CLG se pretende realizar un enfriamiento en ambiente inerte para que el

transportador de oxígeno conserve su estado reducido, evitando que se oxide y facilitando el alcance del estado estacionario durante el siguiente día de experimentación. Del mismo modo, el calentamiento de la planta durante el siguiente día de operación se realiza en atmósfera inerte.

3.5.2. Parámetros de operación y evaluación de datos

El tratamiento de los datos obtenidos tras la experimentación es crucial para entender los fenómenos que han ocurrido durante el proceso BCLG, así como para evaluar la eficiencia del proceso y el impacto de las diferentes variables de operación. Para ello, inicialmente se lleva a cabo un balance de materia teniendo en cuenta lo introducido en la unidad (gases y sólidos) y lo observado en las salidas de gas de los reactores de reducción y oxidación, así como del postcombustor. Para realizar dichos balances, se determinan los flujos de cada uno de los componentes gaseosos presentes en ambas corrientes de salida de la instalación. A la hora de realizar los balances hay que tener en cuenta que el carbono de salida puede encontrarse como producto gaseoso (CO_2, CO, CH_4 y C_2-C_3) o en forma de partículas de char sólidas elutriadas de la unidad.

Las principales variables de operación que afectan al proceso BCLG son la temperatura del RR, la relación vapor a biomasa, S/B (del inglés, *steam to biomass*), y la relación oxígeno a biomasa, λ. Este último representa la cantidad de oxígeno suministrado en el aire en el RO con respecto al oxígeno estequiométrico necesario para la combustión completa de la biomasa alimentada.

$$\lambda = \frac{M_O\left[2F_{O_2,RO,in}\right]}{\dot{m}_b \Omega_\mathrm{b}} \tag{E6}$$

donde $F_{O_2,RO,in}$ es el flujo de oxígeno alimentado al RO (mol/s), $\dot{m}_b$ es el flujo de biomasa alimentado al RR (kg/s), Ω_b representa la demanda de oxígeno para la combustión completa de la biomasa (kg O/kg de biomasa) y M_O = 0.016 kg de O/mol.

La relación vapor a biomasa, S/B, es la relación entre la cantidad de agua alimentada al RR, incluida la humedad de la biomasa, y la cantidad de biomasa seca alimentada al RR.

La evaluación del comportamiento del proceso BCLG en esta unidad se basa en diferentes parámetros indicativos:

- La conversión de biomasa, X_b, es una medida de la cantidad de combustible sólido convertido a gas en la unidad, tanto en el RR como en el RO.

$$X_b = \frac{F_{C,RR,out} + F_{C,RO,out}}{F_{C,b}} = \frac{F_{C,b} - F_{C,elut}}{F_{C,b}} \tag{E7}$$

donde

$$F_{C,b} = \frac{1000}{12}\dot{m}_b x_C \quad \text{(E8)}$$

$$F_{C,RR,out} = \left[F_{CO_2} + F_{CO} + F_{CH_4} + xF_{C_xH_y}\right]_{RR,out} \quad \text{(E9)}$$

$$F_{C,RO,out} = F_{CO_2,RO} \quad \text{(E10)}$$

$$F_{C,elut} = \frac{1000}{12}\dot{m}_b x_C - \left(F_{C,RR,out} + F_{C,RO,out}\right) \quad \text{(E11)}$$

Así, el carbono no observado en los gases del RR o RO se asigna al carbono elutriado durante el proceso, $F_{C,elut}$, el cual no se convierte a gas en la unidad CLG.

- La eficiencia de conversión de carbono, η_{cc} (%), representa la fracción de carbono convertido a gas en el RR con respecto a la cantidad total de carbono convertido a gas en toda la unidad, descartando el carbono elutriado para evaluar el potencial de conversión de char del RR [Mendiara y col., 2014; Mendiara y col., 2013]. De esta manera, este parámetro también nos otorga información acerca de la eficacia de separación de la corriente de carbono y el nitrógeno que se introduce con el aire.

$$\eta_{CC} = \frac{F_{C,RR,out}}{F_{C,RR,out} + F_{C,RO,out}} \quad \text{(E12)}$$

- El rendimiento a gas de síntesis, Y_{sg} (m_N^3/kg biomasa seca), es un parámetro que considera la cantidad de H_2 y CO generado con respecto a la cantidad de biomasa seca alimentada al RR.

$$Y_{sg} = Y_{H_2} + Y_{CO} \qquad Y_{H_2} = \frac{G_{H_2}}{\dot{m}_b} \qquad Y_{CO} = \frac{G_{CO}}{\dot{m}_b} \quad \text{(E13)}$$

donde G_{H_2} y G_{CO} son el caudal de gas de salida de H_2 y CO del reactor de combustible (m_N^3/s). La relación H_2/CO considera la relación entre la producción de H_2 y CO en el proceso. Depende principalmente del agente gasificante utilizado y resulta útil para plantearse el uso final del gas de síntesis.

$$H_2/CO = \frac{Y_{H_2}}{Y_{CO}} \quad \text{(E14)}$$

- La eficiencia de gasificación fría, η_g (%), es la fracción de energía química contenida en el gas producto del RR (incluyendo el metano y los hidrocarburos ligeros) sobre la energía total de la biomasa alimentada.

$$\eta_g = \frac{F_{g,RR,out} \cdot PCI_g}{\dot{m}_b \cdot PCI_b} \quad \text{(E15)}$$

donde $F_{g,RR,out}$ considera el caudal molar del gas obtenido a la salida del RR (mol/s), PCI_g es el poder calorífico inferior del gas producido (kJ/mol) y PCI_b el poder calorífico inferior de la biomasa seca (kJ/kg).

3.6. Unidad BCLG en continuo a escala de 20 kW_t

La siguiente etapa de esta investigación, tras terminar la experimentación en la unidad BCLG de 1.5 kW_t, se llevó a cabo a una unidad de operación en continuo BCLG que, aunque cuenta con una potencia nominal máxima de 50 kW_t, se ha operado a 20 kW_t en modo CLG. Esta instalación fue originalmente diseñada para procesos de combustión de combustibles sólidos (CLC), fundamentalmente carbón granulado, y fue construida en el ICB-CSIC [Abad y col., 2015]. Su diseño se basa en dos reactores de lecho fluidizado circulantes (LFC), un reactor de reducción (RR) y otro de oxidación (RO), que se encuentran interconectados tal como se muestra en las Figuras 3.6 y 3.7. Asimismo, en la unidad se incorpora un separador de carbono (SC) concebido como dos cámaras de lecho fluidizado burbujeante (LFB) interconectados, colocado entre los reactores de reducción y oxidación. Su propósito es separar partículas finas y ligeras de char sin convertir del transportador de oxígeno en la corriente de sólidos que sale del RR mediante una elutriación selectiva, para luego recircularlas de nuevo al RR. Su diseño original se centra en la separación de partículas de char proveniente de carbón en polvo, por lo que las partículas resultantes serán más ligeras y pequeñas que las partículas de transportador de oxígeno facilitando la separación. De este modo, se evitaría el paso del char al RO y aumentaría la conversión de biomasa en el RR.

Ambos reactores están interconectados mediante lechos de tipo sifón de sello (SS) para evitar la mezcla de gases. Cada reactor cuenta con un ciclón a su salida que se encarga de separar la corriente gaseosa de las partículas sólidas en circulación. Además, la planta incluye dos sistemas equipados con válvulas de desviación de sólidos colocadas después de los respectivos ciclones para medir directamente la velocidad de circulación del transportador de oxígeno. El diseño también integra un lecho tipo sifón de sello doble (SS-D) posicionado entre el ciclón del RR y el SC, con el fin de regular de forma

independiente la velocidad de circulación del transportador entre ambos reactores. Sin embargo, en este estudio no se utilizó la recirculación de sólidos del SS-D al RR. Alternativamente, la velocidad de circulación de los sólidos se controló mediante la velocidad del gas en el RO.

Se utilizan varios hornos instalados en la unidad para controlar mejor la temperatura dentro de los reactores. Además, la unidad incluye un sistema de sensores de presión y temperatura distribuidos por todos los reactores. Esto permite conocer la diferencia de presión entre diferentes puntos, siendo útil principalmente para la cuantificación de la cantidad de sólidos presentes en cada reactor y evaluar el correcto funcionamiento de la planta.

La biomasa se alimenta al fondo del RR mediante dos tornillos sinfín en serie. Al igual que en la unidad de 1.5 kW_t, el primer tornillo se encarga de controlar la velocidad de alimentación de biomasa y el segundo, que cuenta con un sistema de refrigeración por camisa de agua, se encarga de introducir la biomasa lo más rápido posible en el RR para evitar la pirólisis en el tubo de alimentación. Se utilizó vapor como gas de fluidización y como agente de gasificación en el RR. Por otro lado, al igual que ocurría en la unidad de 1.5 kW_t, el método de control de la cantidad de oxígeno transferida al RR para la gasificación de la biomasa se basó en la regulación del flujo de aire en el RO mediante la dilución con nitrógeno (método III). Este método fue seleccionado tras demostrar que es uno de los más precisos y fáciles de aplicar mientras se garantiza una velocidad de fluidización adecuada en el RO [Artículo I]. La fluidización de los diferentes SS se llevó a cabo con nitrógeno. El SC permite introducir tanto nitrógeno como vapor de agua como gas de fluidización, y será un parámetro de estudio que se explicará en la sección de resultados.

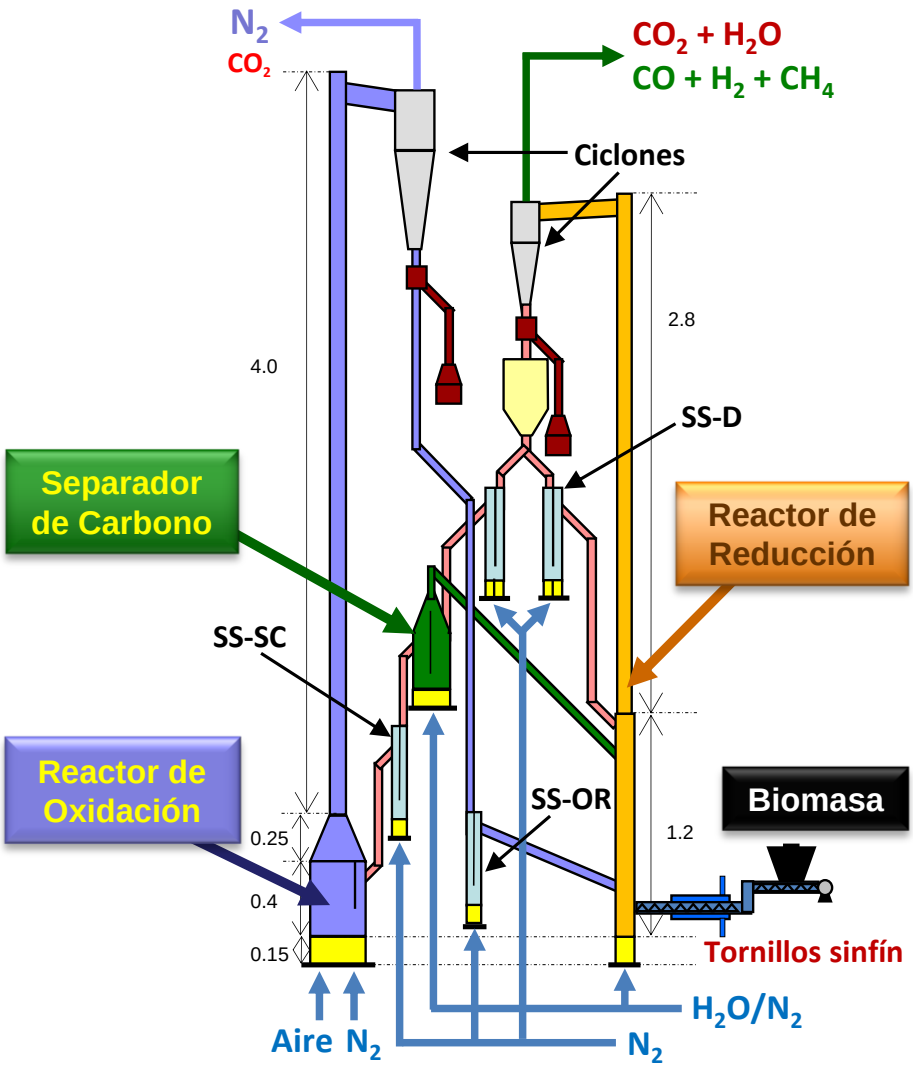


Figura 3.6. Esquema original de la unidad BCLG de 50 kW_t localizada en el ICB-CSIC.

En esta investigación se utilizó biomasa en forma de briquetas/pellets (6 mm de diámetro) como combustible. La integridad de las briquetas se mantuvo después del proceso de desvolatilización, observándose únicamente una pequeña contracción (hasta aproximadamente 5 mm de diámetro). La velocidad terminal estimada para estas briquetas fue de 10 m/s [Haider y Levenspiel, 1989], siendo mucho mayor que la velocidad nominal del gas en SC, concretamente 0.2-0.7 m/s [Abad y col., 2015]. Por lo tanto, se puede esperar que el SC no cumpla su función y no sea adecuado en una unidad CLG industrial. Para evitar una gasificación adicional del char en el SC, esta unidad se fluidizó con N_2. El uso de vapor de agua permitió evaluar su función como gasificador secundario.

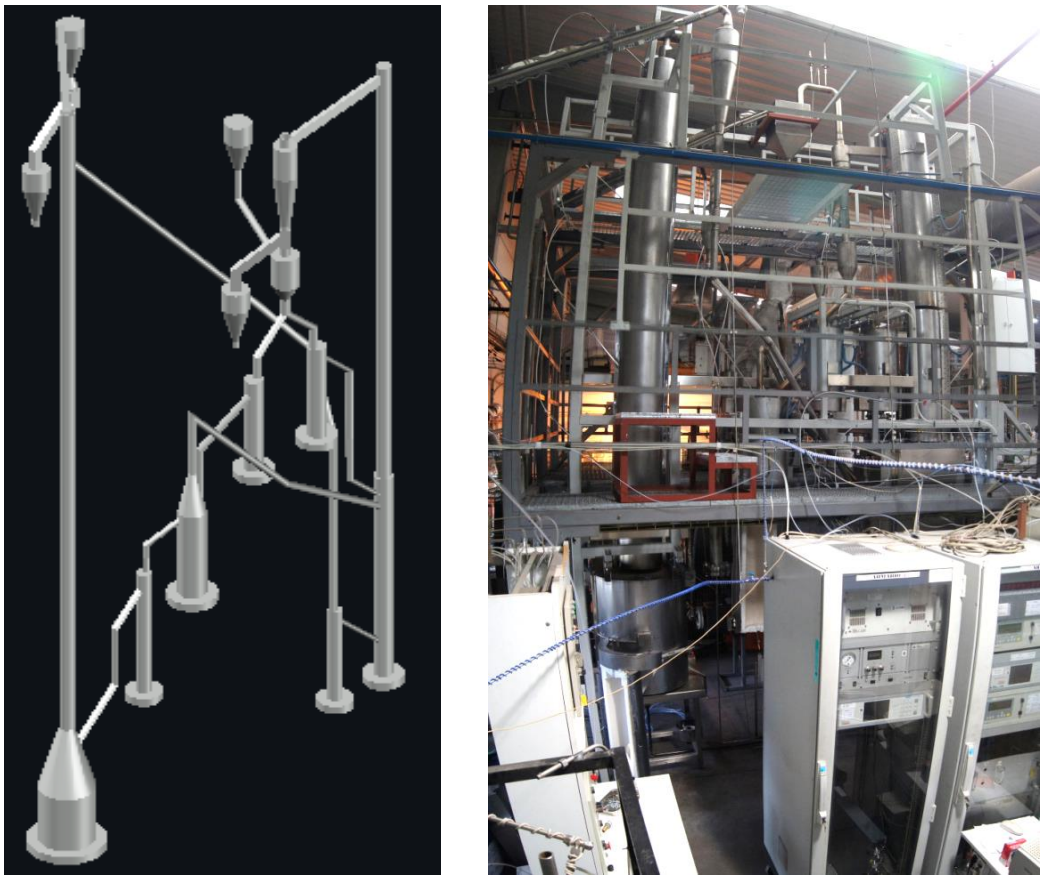


Figura 3.7. Foto de la unidad de chemical loopong de 50 kW_t existente en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), la cual se operó a 20 kW_t para el proceso BCLG en continuo.

La composición del gas en la corriente de salida del RO (CO_2, CO y O_2) se analizó en un analizador de gases en línea. La composición del gas en la salida de RR (CO_2, CO, H_2 y CH_4) también se midió en línea después de la limpieza del gas, que consistió en un sistema de recolección de alquitrán instalado de acuerdo con el Protocolo Europeo de Alquitrán [Simell y col., 2000], de forma similar al descrito para la unidad de 1.5 kW_t. Aunque la recogida de muestras de alquitranes no se llevó a cabo en todos los experimentos, siempre se efectuó la limpieza del gas previa su llegada a los analizadores. Las concentraciones de CO_2, CO y CH_4 se midieron mediante un analizador de infrarrojos no dispersivo (NDIR) (Siemens Ultramat 23), mientras que la concentración de H_2 se determinó mediante un detector de conductividad térmica (Maihak S710/THERMOR). Además, la concentración de O_2 se determinó mediante un analizador paramagnético (Siemens 23/Oxymat 6). Por otro lado, se llevaron a cabo análisis de gases fuera de línea en un cromatógrafo de gases (PerkinElmer CLARUS 580 GC) para determinar la cantidad de hidrocarburos ligeros (C2-C3) en la corriente de salida del gas.

Tras una primera campaña experimental utilizando briquetas de paja de trigo como combustible e ilmenita como transportador de oxígeno, se observó que el RO tenía un sobredimensionamiento que provocaba periodos de transición muy prolongados tras

alguna variación en las condiciones de operación. Además, se requería de un alto flujo de gas y de un gran inventario de transportador de oxígeno para conseguir una circulación de sólidos adecuada. Por ello, se llevó a cabo la modificación del diseño del RO y su respectivo riser, y del SS-SC. Como se muestra en la Tabla 3.4, el volúmen del RO se redujo aproximadamente a la mitad y se incrementó la altura del SS-SC para conseguir un funcionamiento más suave y mejorar la estabilidad de la unidad. Asímismo, la Figura 3.8 muestra el esquema de la unidad de 50 kW_t tras la modificación del RO.

Tabla 3.4. Dimensiones de los principales dispositivos de la unidad BCLG de 50 kW_t.

		RR	RO original	RO nuevo	SS-SC original	SS-SC nuevo	SC
Altura	(m)	4.00	4.65	4.65	0.50	0.70	0.35
Diámetro inferior	(m)	0.10	0.30	0.30	0.08	0.08	0.15
Altura sección cilíndrica (parte inferior)	(m)	1.20	0.40	0.05	-	-	-
Altura sección cónica (parte inferior)	(m)	-	0.25	0.40	-	-	-
Altura riser	(m)	2.80	4.00	4.20	-	-	-
Diámetro riser	(m)	0.08	0.10	0.08	-	-	-

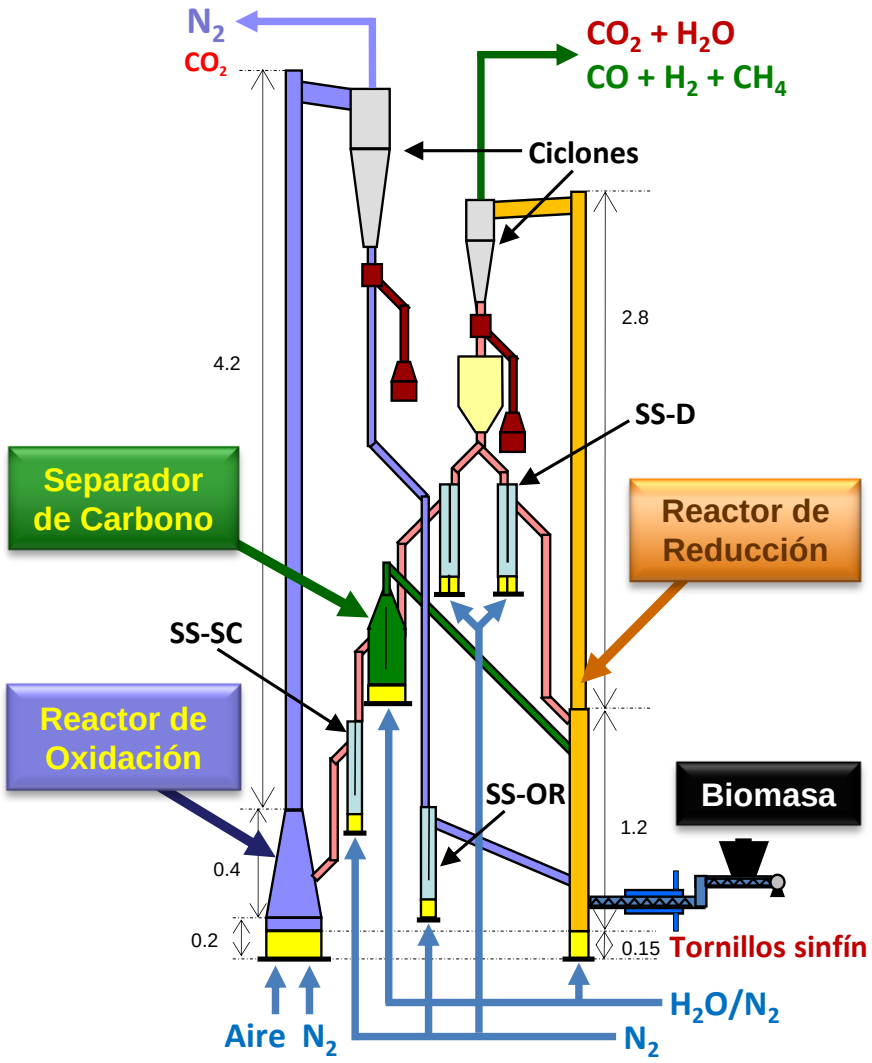


Figura 3.8. Esquema de la unidad BCLG de 50 kW_t localizada en el ICB-CSIC tras la modificación en el diseño del RO.

3.6.1. Manejo de la planta piloto de BCLG a escala de 20 kW_t

Al igual que ocurría con la unidad de 1.5 kW_t, debido a las limitaciones dimensionales y las pérdidas de calor, no es posible operar la planta piloto a escala de 20 kW_t bajo condiciones autotérmicas, siendo necesario el uso de hornos eléctricos para alcanzar la temperatura de operación deseada.

Todos los experimentos realizados a esta escala se llevaron a cabo utilizando el mismo lote de ilmenita como transportador de oxígeno. El rango de temperatura estudiado en esta unidad se mantuvo entre 800–980 °C para el RR, siendo unos 50 ºC superior en el RO. El llenado de la planta se realiza desde dos diferentes puntos, ya sea justo antes del SS-D o antes del SS-OR, que conecta la salida de sólidos del RO con el RR. Así, en función de las necesidades se pueden introducir cargas de 1 kg de ilmenita a un reactor u otro. Como se mencionó, el sobredimensionamiento del RO requería un gran inventario de sólidos dentro de la planta, alrededor de 80 kg de ilmenita. Sin embargo, este se redujo a unos 45 kg tras su modificación.

Tras realizar el llenado, el calentamiento inicial se llevó a cabo con aire hasta alcanzar una temperatura próxima a los 900 ºC, cuando se procedió a realizar la circulación de la ilmenita. Esto sirvió para eliminar las posibles partículas finas adheridas a las partículas de ilmenita y evitar problemas de fluidización. Tras realizar esta primera circulación de los sólidos, se procedió al cambio de gases para operar bajo condiciones CLG. Se alimentó aire diluído con N_2 al RO (método III de control de oxígeno), N_2 al SC y todos los sifones, y vapor de agua al RR, manteniendo siempre los flujos de gas para conservar las condiciones fluidodinámicas. Tras comprobar que la circulación de sólidos era la adecuada, se procedió a alimentar la biomasa (briquetas de paja de trigo con aditivos). Como es sabido, la ilmenita sufre una activación durante las primeras horas de operación en procesos chemical-looping, reflejándose en un aumento de su reactividad y porosidad hasta alcanzar unos valores estables [Adánez y col., 2010]. En este estudio, la activación de la ilmenita se llevó a cabo durante las 10 primeras horas de operación, cuyos resultados no fueron considerados debido a que sus propiedades no eran constantes. Los resultados de operación obtenidos a posteriori fueron considerados y mostrados en los artículos IV-VI. En total se llevaron a cabo 85 h de operación en continuo bajo condiciones BCLG, repartidas en diferentes días de operación, donde se evaluó el efecto de diferentes variables de operación sobre la eficiencia del proceso. Tras finalizar un dia de experimentación, con el objetivo de conservar el estado reducido de la ilmenita, el enfriamiento de la planta se llevó a cabo en ambiente inerte (N_2). Para ello, al mismo tiempo que se corta la alimentación de biomasa también se quita el flujo de aire al RO y se cambian todos los flujos de gases a N_2, al igual que se hacía en la unidad de 1.5 kW_t. De la misma manera, al inicio del siguiente día de operación, el calentamiento se lleva a cabo en ambiente inerte para facilitar el alcance del estado estacionario durante el proceso BCLG.

Cada experimento conllevó un periodo de transición entre 15-60 min previo a alcanzar el estado estacionario, dependiendo de las condiciones de operación previas. El estado estacionario se mantuvo durante 30-60 min de operación estable. Asi, para cada experimento se obtuvo una amplia serie de datos (concentraciones de gases, temperatura, presiones, flujos de gas, etc) que fueron tratados para determinar las condiciones de operación y realizar los balances de materia a la unidad CLG, que posteriormente se usarán para calcular los diferentes parámetros que definen la eficiencia del proceso.

3.6.2. Parámetros de operación y evaluación de los resultados

El análisis de los datos obtenidos tras la experimentación es esencial para comprender los fenómenos ocurridos durante el proceso BCLG, así como para evaluar la eficiencia del proceso y el impacto de las diferentes variables operativas. Inicialmente, se realizó un balance de materia considerando tanto lo introducido en la unidad (gases y sólidos) como lo observado en las salidas de ambos reactores. Para estos balances, se determinaron los flujos de cada uno de los componentes gaseosos presentes en ambas corrientes de salida. Se tuvo en cuenta que el carbono de salida podía encontrarse como producto gaseoso (CO_2, CO, CH_4 y C2-C3) o en forma de partículas sólidas de char elutriadas de la unidad.

Se espera que las variables operativas con el mayor impacto sobre la eficiencia del proceso sean la temperatura, la relación oxígeno/biomasa, λ, y el tiempo de residencia de los sólidos en el RR, $t_{mr,RR}$. Generalmente, la temperatura varió entre 800 y 980 °C. El grado de oxidación de la biomasa se determinó por la cantidad de oxígeno alimentado para la gasificación de la biomasa, evaluado a través de λ. Sin embargo, el oxígeno transferido al transportador de oxígeno en el RO y a la biomasa en el RR podía diferir del oxígeno alimentado en el aire, ya que parte del oxígeno reaccionaba con el char no convertido arrastrado hasta el RO, disminuyendo así el oxígeno disponible para reaccionar con el transportador de oxígeno. Además, durante los períodos transitorios antes de alcanzar el estado estacionario, el oxígeno transferido en ambos reactores podía ser diferente.

Para determinar el oxígeno transferido en el RR y el RO en cualquier momento, se definieron dos nuevos parámetros: λ_{RR}, que considera la cantidad exacta de oxígeno que transfiere la ilmenita a la biomasa en el RR, y λ_{RO}, que mide el oxígeno transferido a la ilmenita en el RO. Así, λ_{RR} representa un parámetro valioso porque permite evaluar el rendimiento en la producción de gas de síntesis conociendo solo las condiciones en el RR y pueden utilizarse tanto en estado estacionario como en períodos de transición.

$$\lambda_{RR} = \frac{M_O\left[\left(2F_{CO_2,RR,out} + F_{CO,RR,out} + F_{H_2O,RR,out}\right) - F_{H_2O,RR,in}\right] - x_O\dot{m}_b}{\dot{m}_b\Omega_\mathrm{b}} \qquad \text{(E16)}$$

$$\lambda_{RO} = \frac{M_O\left[F_{O_2,RO,in} - \left(F_{O_2,RO,out} + F_{CO_2,RO,out}\right)\right] - x_O\dot{m}_b}{\dot{m}_b\Omega_\mathrm{b}} \qquad \text{(E17)}$$

donde F_i (mol/s) es el flujo molar del compuesto *i* (ya sea en la entrada o salida del RR o RO), $\dot{m}_b$ (kg/s) es el flujo másico de combustible alimentado al RR, y Ω_b (kg O/kg biomasa) es la demanda de oxígeno para la combustión completa de la biomasa. También se debe considerar que M_O = 0.016 kg de O/mol y x_O es la fracción másica de oxígeno en el combustible.

La relación entre ambos factores de transferencia de oxígeno efectivo, Φ, permite evaluar el estado estable de la transferencia de oxígeno durante el proceso, asumiendo valores cercanos a 1 (±0.1).

$$\Phi = \frac{\lambda_{RR}}{\lambda_{RO}} \qquad \text{(E18)}$$

El tiempo medio de residencia del transportador de oxígeno sólido en el RR, $t_{mr,RR}$, se definió considerando la tasa de circulación de sólidos entre los dos reactores ($\dot{m}_{OC}$) y el inventario de sólidos en el RR (m_{RR}). Este último se calculó a partir de las medidas de presión monitoreadas en el RR. El $t_{mr,RR}$ se varió controlando la velocidad del gas fluidizante en ambos reactores, lo que modificaba selectivamente la tasa de circulación

de sólidos y la cantidad de sólidos en el RR. De esta manera, un mayor arrastre de sólidos permitía una mayor tasa de circulación de sólidos y, en consecuencia, un menor tiempo de residencia.

$$t_{mr,RR} = \frac{m_{RR}}{\dot{m}_{OC}} \tag{E19}$$

La Tabla 3.5 presenta los principales parámetros utilizados para evaluar el comportamiento del proceso BCLG. Estos parámetros son representativos y permiten la comparación con trabajos anteriores, incluyendo la conversión de biomasa en la unidad CLG (X_b), la conversión de char en el RR ($X_{char,RR}$), la emisión de carbono en el RO (C_{RO}), el rendimiento a gas de síntesis (Y_{sg}) y el rendimiento de hidrocarburos ligeros (Y_{HCs}).

Tabla 3.5. Lista de principales indicadores utilizados para la evaluación del desempeño proceso BCLG.

Parámetro	Definición	
Conversión de biomasa, $\boldsymbol{X_b}$ (-)	$X_b = \frac{M_C\left[F_{C,RR,out} + F_{C,RO,out}\right]}{x_C \dot{m}_b}$	E20
Conversión de char, $\boldsymbol{X_{char,RR}}$ (-)	$X_{char,RR} = \frac{M_C\left[F_{C,RR,out} - F_{C,volátiles}\right]}{x_{C,fijo}\dot{m}_b} = \frac{M_C F_{C,RR,out} - (x_C - x_{C,fijo})\dot{m}_b}{x_{C,fijo}\dot{m}_b}$	E21
Carbono emitido en el RO, $\boldsymbol{C_{RO}}$ (-)	$C_{RO} = \frac{M_C F_{C,RO,out}}{x_C \dot{m}_b}$	E22
Rendimiento a gas de síntesis, $\boldsymbol{Y_{sg}}$ (m_N^3/kg biomasa seca)	$Y_{sg} = Y_{H_2} + Y_{CO}$ $Y_{H_2} = \frac{0.0224 F_{H_2,RR,out}}{(1 - x_{H_2O})\dot{m}_b} \qquad Y_{CO} = \frac{0.0224 F_{CO,RR,out}}{(1 - x_{H_2O})\dot{m}_b}$	E23
Rendimiento a HCs, $\boldsymbol{Y_{HCs}}$ (m_N^3/kg biomasa seca)	$Y_{HCs} = Y_{CH_4} + Y_{C2-C3}$ $Y_{CH_4} = \frac{0.0224 F_{CH_4,RR,out}}{(1 - x_{H_2O})\dot{m}_b} \qquad Y_{C2-C3} = \frac{0.0224 F_{C2-C3,RR,out}}{(1 - x_{H_2O})\dot{m}_b}$	E24

4. Resultados

4. Resultados

4.1. Evaluación y selección de transportadores de oxígeno

Un aspecto crucial para el proceso BCLG es la selección de un transportador de oxígeno adecuado que posea alta reactividad con hidrocarburos, alta resistencia mecánica, baja tendencia a aglomerarse y bajo costo, entre otros. Los materiales basados en Mn y Fe se consideran prometedores debido a sus propiedades adecuadas para el proceso y respeto por el medio ambiente. Además, esta tesis plantea el estudio de materiales de bajo costo basados en minerales y residuos de la industria, en contraposición del desarrollo de materiales sintéticos de elevado coste.

En esta etapa inicial de la investigación, se analizaron diferentes tipos de materiales y se evaluó su potencial desempeño como transportadores de oxígeno para el proceso BCLG. Gracias a la amplia experiencia del Grupo de Combustión y Gasificación del ICB-CSIC, especialmente en el proceso CLC, se realizó una preselección de los materiales con mejor rendimiento. Sin embargo, teniendo en cuenta que en BCLG se esperan condiciones más reductoras para el transportador de oxígeno, se deben estudiar sus propiedades respecto a la selectividad hacia el gas de síntesis, además de su estabilidad a grados más bajos de reducción. De esta manera, se seleccionarán los mejores candidatos para probarse en una planta piloto BCLG de 1.5 kW_t en continuo.

4.1.1. Estudios de reactividad

La evaluación de la reactividad de los transportadores de oxígeno se llevó a cabo en un analizador termogravimétrico (TGA) ubicado en el ICB-CSIC que cuenta con un sistema de recogida y registro continuo de la temperatura y la masa de la muestra. Para este estudio se debe tener en cuenta que uno de los objetivos del proceso de gasificación es aumentar el rendimiento a gas de síntesis (H_2 + CO) y convertir la mayor parte del CH_4 e hidrocarburos ligeros (C2-C3) que se liberan durante la desvolatilización de la biomasa. Por ello, la reactividad de los transportadores de oxígeno seleccionados se evaluó tomando como gases reductores de referencia al H_2, presente en el gas de síntesis, y al CH_4 como gas representativo de la materia volátil. La reactividad se determinó a una temperatura de 950 ºC. En la etapa de reducción se utilizó bien una concentración de H_2 del 15 % o una mezcla del 15 % CH_4 + 20 % H_2O. La oxidación de las muestras se llevó a cabo en atmósfera de aire.

Durante la etapa de reducción, el material transfiere el oxígeno presente en la red cristalina de sus fases activas, traduciéndose en una pérdida de masa de la muestra hasta alcanzar un valor prácticamente constante. Por el contrario, durante la oxidación en aire la muestra aumenta de masa conforme se va oxidando hasta alcanzar un valor estable. La Figura 4.1 muestra un ejemplo de los datos termogravimétricos obtenidos durante tres ciclos redox, considerando ambos tipos de gases de referencia para la reducción del transportador de oxígeno. En este caso, el óxido de hierro (Fe_2O_3) contenido en el material (mineral de Mn-Gabón) se llegaba a reducir a hierro metálico en 15 % H_2, mientras que únicamente lo hace a Fe_3O_4 en la mezcla 15 % CH_4 + 20 % H_2O. Debido a

ello, la pérdida de masa en H_2 fue mayor que en CH_4. No obstante, estas son las condiciones adecuadas para obtener un valor de reactividad, representada por un índice de reactividad con 15 % de concentración del gas reactivo.

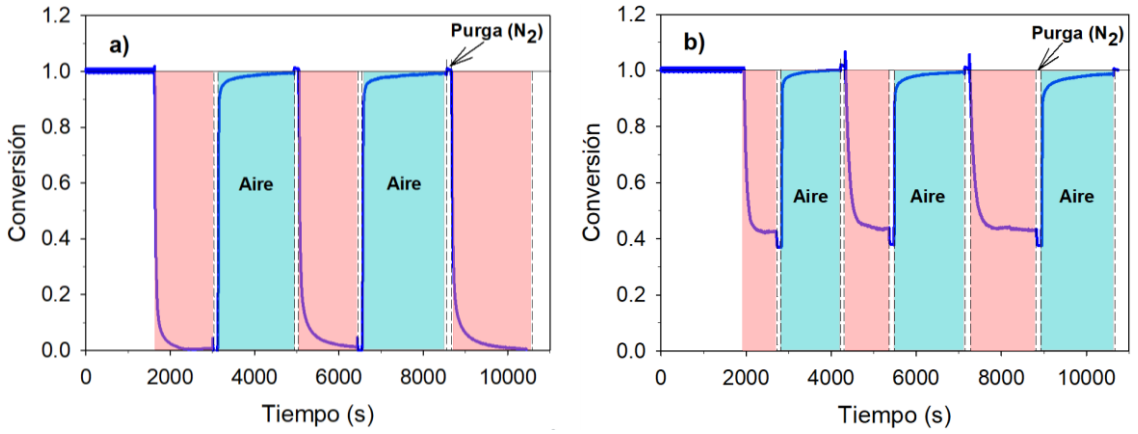


Figura 4.1. Ejemplo de determinación de la reactividad de un transportador de oxígeno, Mn-Gabón, en TGA con a) 15 % H_2 y b) 15 % CH_4 + 20 % H_2O. Reducción: etapa sombreada de rojo; Oxidación: etapa sombreada de azul. Conversión de Fe_2O_3 a Fe y Mn_3O_4 a MnO.

Los datos de variación de masa de la muestra con el tiempo fueron tratados para obtener curvas de conversión vs tiempo, como las de la Figura 4.1. Sin embargo, se debe hacer mayor énfasis en la etapa de reducción del transportador por su importancia durante la gasificación en el RR. Analizando la conversión durante la reducción, mostrado en la Figura 4.2, se determinó la reactividad inicial del transportador de oxígeno y el índice de velocidad según la Ec. 5 con cada tipo de gas reductor, IVR_{CH4} y IVR_{H2}. A partir de estos datos se calcula la relación entre ambos índices de velocidad, IVR_{CH4}/IVR_{H2}, la cual da una indicación del comportamiento del transportador de oxígeno en el proceso con reacción preferencial respecto a los volátiles (CH_4) o al gas de síntesis (H_2). Ya que en el proceso BCLG se pretende maximizar la producción de gas de síntesis, la cual se puede ver disminuida por la presencia de hidrocarburos, como por ejemplo el CH_4, se plantea que los materiales con mayor relación IVR_{CH4}/IVR_{H2} pueden ser ventajosos al promover la conversión de CH_4 y disminuyendo el consumo de H_2 en el reactor de reducción.

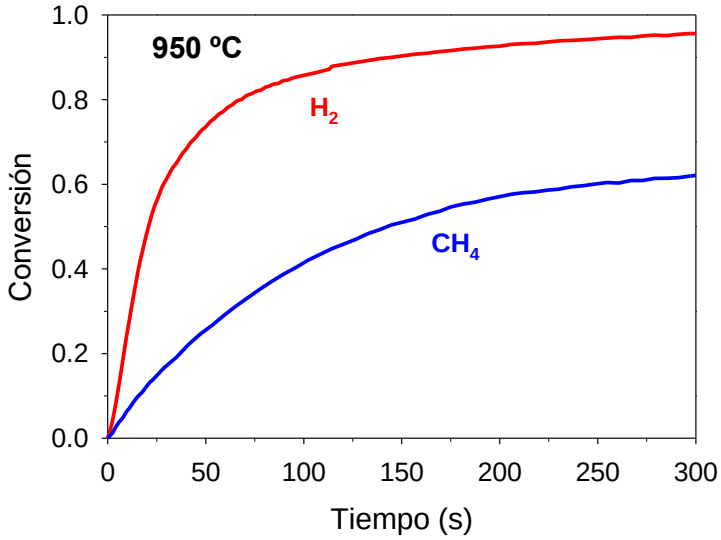


Figura 4.2. Curvas conversión vs tiempo durante la reducción con H_2 y CH_4 para el mineral de Mn-Gabón a 950 ºC para el tercer ciclo redox.

La Figura 4.3 muestra una comparación de los resultados obtenidos del análisis de reactividad, así como la relación entre los índices de velocidad para el primer ciclo de reducción de los diferentes materiales estudiados. Los materiales frescos mostraron mayor reactividad con el H_2 que con el CH_4, destacando principalmente a los minerales de Mn por encima de los minerales de Fe y el LD-slag. En cambio, la reactividad frente al CH_4 fue ligeramente superior en el caso de los minerales de Fe, alcanzando relaciones IVR_{CH4}/IVR_{H2} más áltos y preferibles para el proceso BCLG.

Asimismo, se determinó la capacidad de transporte de oxígeno de los diferentes materiales en una mezcla de 5 % de H_2 y 30 % H_2O para evitar una reducción excesiva de los óxidos de hierro, la cual se encuentra limitada por la presencia de H_2O en el proceso. De este modo, la capacidad de transporte de oxígeno se determinó utilizando compuestos reducidos a altas concentraciones de vapor, típico en proceso BCLG, en la que se utiliza vapor como agente fluidizante/gasificante. En estas condiciones, el Mn_3O_4 (hausmanita) se reduce a MnO (manganosita), Fe_2O_3 (hematita) a Fe_3O_4 (magnetita) y, en el caso de ilmenita, Fe_2TiO_5 (pseudobrookita) a $FeTiO_3$ (ilmenita), según las reacciones R18-R20. La capacidad de transporte de oxígeno es alta para la mayoría de los minerales, excepto para el LD-slag, debido a su bajo contenido de Fe (ver Tabla 3.1, sección 3.2). En el caso del mineral de Fe-Tierga, el valor intermedio se debe a la baja capacidad de transporte de oxígeno del par redox Fe_2O_3/Fe_3O_4.

$$2Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O \qquad \text{R18}$$

$$Mn_3O_4 + H_2 \rightarrow 3\,MnO + H_2O \qquad \text{R19}$$

$$Fe_2TiO_5 + TiO_2 + H_2 \rightarrow 2FeTiO_3 + H_2O \qquad \text{R20}$$

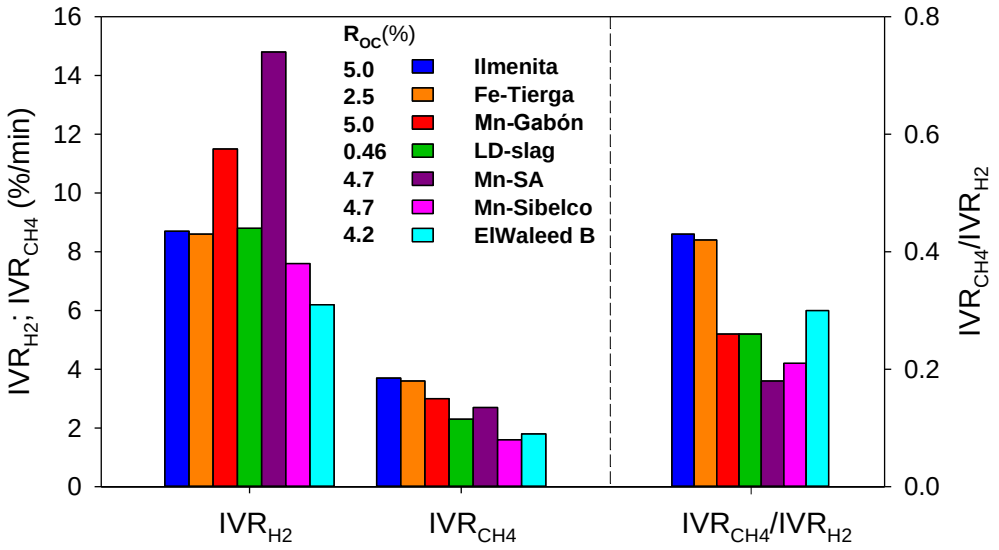


Figura 4.3. Reactividad inicial de los diferentes transportadores de oxígeno con H_2 y CH_4 a 950ºC.

Aunque la información obtenida a partir del primer ciclo puede resultar útil para descartar materiales escasamente reactivos, es más interesante estudiar la reactividad de los materiales tras un mayor número de ciclos redox. Es conocido que los minerales basados en hierro tienden a aumentar su reactividad tras varios ciclos redox, mientras que los minerales de manganeso tienden a desactivarse en cierto grado [Cuadrat y col., 2012b; Mei y col., 2016]. Por ello, también se compararon los valores de reactividad tras 10 ciclos redox (Figura 4.4). Así, la reactividad de algunos de los materiales con CH_4 sufrió un aumento considerable, como es el caso de la ilmenita por activación [Adánez y col., 2010] y el LD-slag. Por el contrario, los minerales de Mn disminuyeron su reactividad y en el caso del Mn-Sibelco se mantuvo prácticamente estable. De esta manera, los materiales podrían ordenarse de la siguiente manera en función de un mejor desempeño para la conversión de la materia volátil, según la relación de IVR_{CH4}/IVR_{H2} tras el periodo de estabilización tras varios ciclos redox:

Ilmenita > LD-slag > ElWaleed B > Fe-Tierga > Mn-Sibelco > Mn-Gabón > Mn-SA

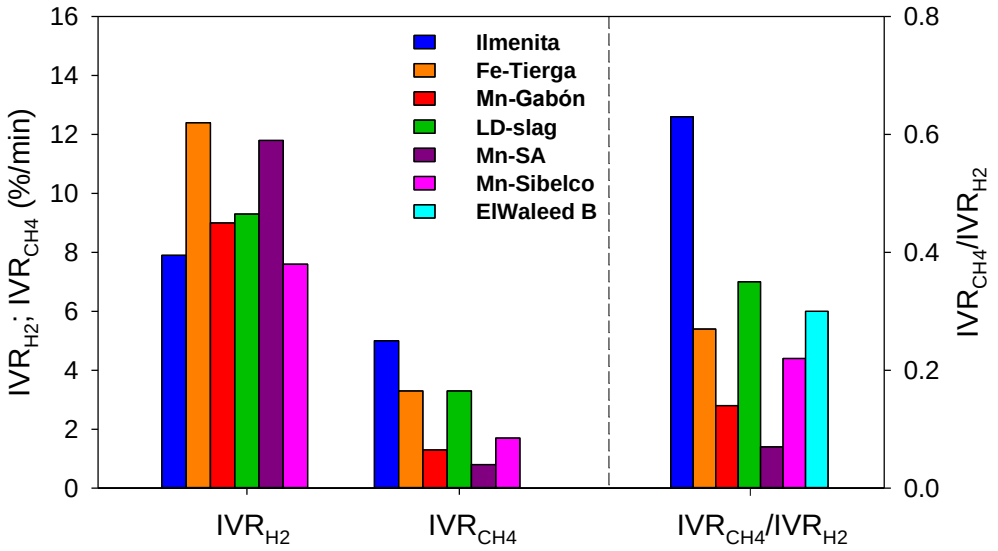


Figura 4.4. Reactividad de los diferentes transportadores de oxígeno usados con H_2 y CH_4 a 950ºC tras 10 ciclos redox.

Hasta el momento, la reactividad y el índice de velocidad con los gases reductores se evaluaron realizando una reducción completa, seguida de la completa regeneración en aire (Figura 4.5). Esta condición se corresponde con un control de la transferencia de oxígeno mediante la regulación del flujo de circulación de sólidos (métodos I o II). En este caso, se require de un exceso de aire en el reactor de oxidación que promovería un elevado grado de oxidación del transportador.

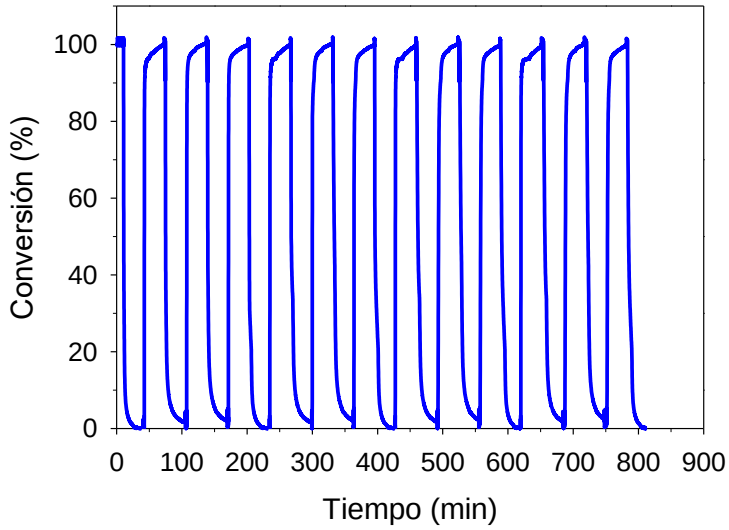


Figure 4.5. Ejemplo de variación de conversion de los ciclos redox mediante el método I de control de oxígeno: Reducción: 15 % H_2 + 20 % H_2O. Oxidación: aire.

Sin embargo, si se controla la transferencia de oxígeno regulando el flujo de aire en el reactor de oxidación (método III), el material se encontrará forzado a estar altamente

reducido en el RR, estando su grado de oxidación en el RO limitado a valor relativamente bajo, el cual dependerá del flujo de circulación de sólidos. De esta forma, el grado de oxidación será menor cuanto mayor sea la circulación de sólidos entre el RO y el RR. La Figura 4.6 muestra un ejemplo de la variación del grado de oxidación con los ciclos redox representativa del método III del control de transferencia de oxígeno en una unidad CLG.

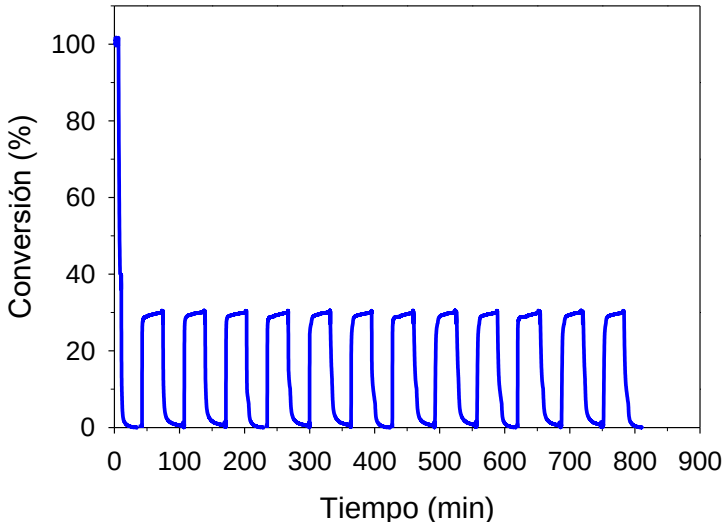


Figure 4.6. Ejemplo de variación de conversion de los ciclos redox en mediante el método III de control de oxígeno: Reducción: 15 % H_2 + 20 % H_2O. Oxidación: 5 % O_2.

Por ello, mediante pruebas complementarias en TGA, se estudió el efecto de la conversión de oxidación sobre la reactividad e índice de velocidad con CH_4 y H_2, además de la relación IVR_{CH4}/IVR_{H2} para los diferentes materiales. Para ello, las muestras eran parcialmente oxidadas en termobalanza hasta diferentes grados de conversión. Seguidamente, las partículas parcialmente oxidadas se ponen en contacto con los gases reductores (H_2 o CH_4/H_2O) para determinar su reactividad. La Figura 4.7 muestra un resumen de estos resultados y la Figura 4.8 proporciona una comparación de la relación, IVR_{CH4}/IVR_{H2}, para los diferentes materiales.

Los resultados mostraron tendencias diferentes dependiendo del material. En general, el índice de velocidad no cambia de forma relevante mientras los transportadores se encuentran oxidados más del 40 %. Se puede destacar que con los materiales basados en Mn parece existir un incremento del índice de velocidad cuando éstos se encuentran más reducidos, sobre todo con CH_4, ya que la relación IVR_{CH4}/IVR_{H2} aumenta en ese sentido. Con la ilmenita se ve una reducción en el índice de velocidad cuando está escasamente oxidado (<40 %), siendo más notoria para el caso del H_2. Un efecto similar pero mucho más leve se observó en el caso del LD-slag, propiciando un ligero aumento de la relación IVR_{CH4}/IVR_{H2}.

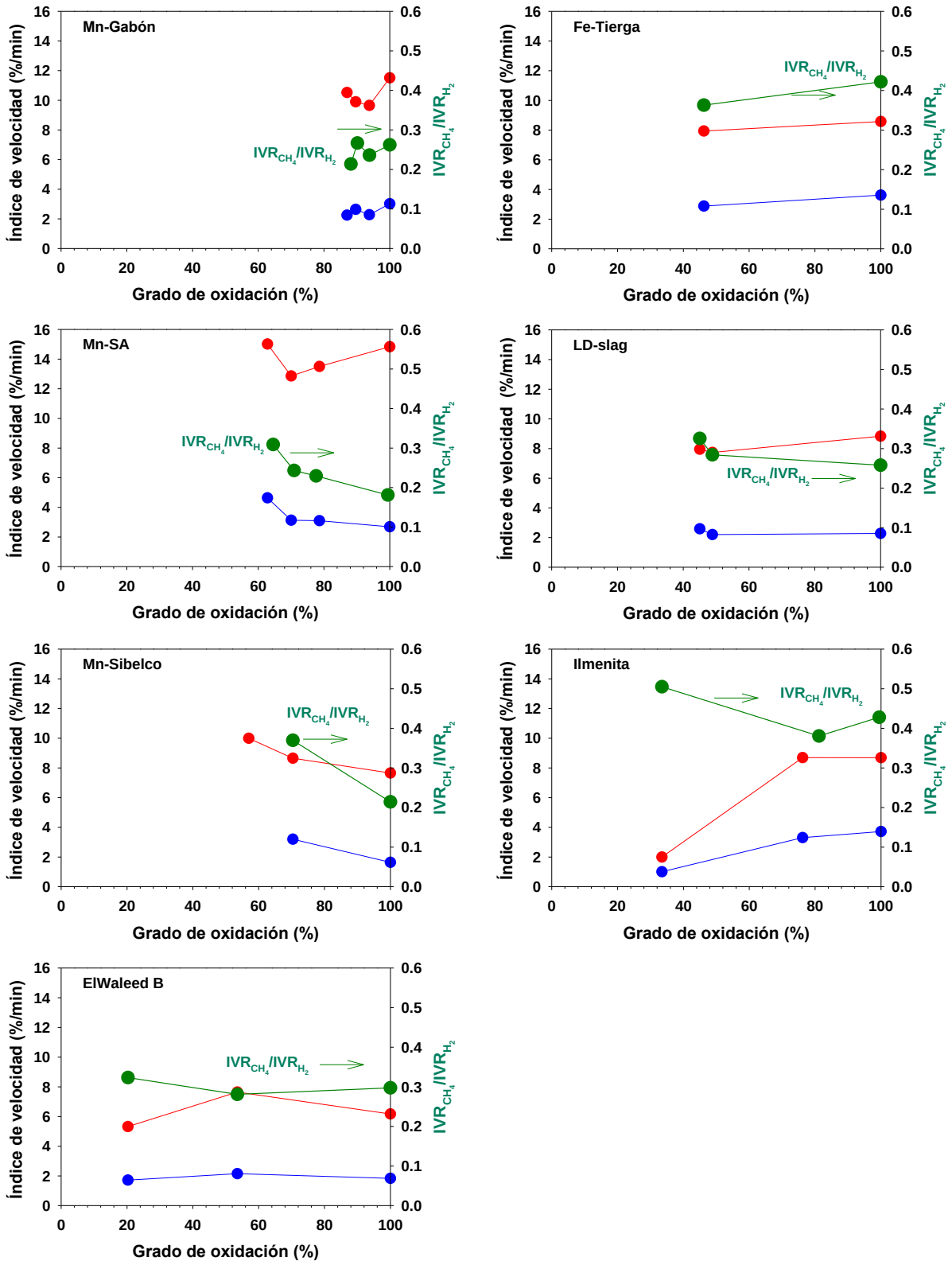


Figura 4.7. Indice de velocidad con respecto al H_2 (puntos rojos) y CH_4 (puntos azules), y relación IVR_{CH4}/IVR_{H2} para los diferentes materiales a diferente grado de oxidación.

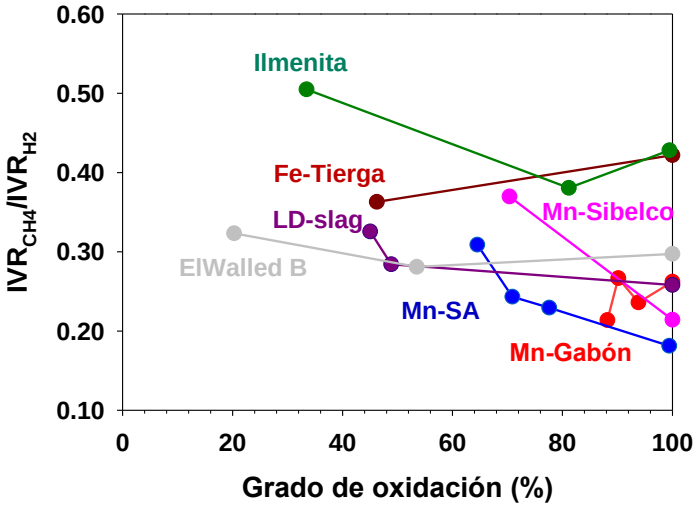


Figura 4.8. Efecto del grado de oxidación del transportador de oxígeno sobre la relación IVR_{CH4}/IVR_{H2}.

En general, el ratio IVR_{CH4}/IVR_{H2}, no mostró cambios importantes con el grado de oxidación en el rango considerado. Para el mineral de Fe-Tierga y el Mn-Gabón el ratio crece ligeramente con el grado de oxidación, mientras que para el resto de materiales (Mn-SA, Mn-Sibelco, ilmenita, LD-slag y ElWalled B) el ratio disminuye con el grado de oxidación. Como se muestra en la Figura 4.8, este efecto fue más notorio para el caso del Mn-Sibelco y Mn-SA. Por otro lado, se puede destacar que los minerales basados en Fe (ilmenita y Fe-Tierga) mostraron ratios IVR_{CH4}/IVR_{H2} más elevados en comparación con los minerales basados en Mn.

Teniendo en cuenta que durante el desarrollo experimental de esta tesis doctoral se hará uso del método III de control del oxígeno transferido para la gasificación de la biomasa, serán más representativas las reactividades iniciales obtenidas con grados de oxidación bajos. De todo ello se desprende que la ilmenita posee un valor relativamente elevado de la relación IVR_{CH4}/IVR_{H2}, mientras que los otros materiales pueden resultar interesantes por su elevada reactividad a bajas conversiones de oxidación.

4.1.2. Estudio de la resistencia a la atrición

Otra propiedad relevante que deben cumplir los transportadores de oxígeno es demostrar una alta estabilidad mecánica o resistencia a la atrición durante la operación en condiciones muy reductoras a alta temperatura en lechos fluidizados interconectados, propias del proceso BCLG. Esta característica se relaciona directamente con el tiempo de vida útil del material durante su uso en el proceso, la cual determinará la cantidad y coste relativo al transportador de oxígeno que será necesario agregar regularmente para mantener el inventario de sólidos en la unidad BCLG.

La atrición o desgaste del material puede deberse a tensiones físicas, térmicas o químicas que ocurren en sistemas de lecho fluidizado circulante a alta temperatura y con

cambios continuos en la estructura química del transportador de oxígeno durante los ciclos redox del proceso CLG. Una forma de predecir este desgaste se basa en una prueba de atrición estandarizada siguiendo la norma ASTM-D-5757 [ASTM, D5757-95] utilizando un dispositivo ATTRI-AS (Ma.Tec. Materials Technologies Snc). En este equipo una muestra de 50 g de material se somete a un chorro de aire de tres orificios a alta velociodad (490 m/s, 10 L/min) produciendo el desgaste de las partículas sólidas y la generación de finos con un tamaño inferior a 20 μm que se recogen en un filtro. La masa de los finos generados se registra después de 1 h y 5 h de operación, respectivamente. El porcentaje de finos después de una prueba de 5 h se define como índice AJI, y se calcula según la Ec. 25:

$$AJI(\%) = \frac{m_{5h}}{m_s} \cdot 100 \qquad \text{(E25)}$$

donde m_{5h} es la masa de los finos recogidos durante las 5 h y m_s es la masa de la muestra cargada en el equipo. Los valores de AJI mostrados en la Tabla 4.1 se determinaron por duplicado, considerando un valor de 5 como aceptable según el estándar para catalizadores FCC. En general se encontraron valores aceptables alrededor de 5 excepto en el caso de los minerales de Mn-Gabón y ElWaleed B.

Tabla 4.1. Valores de atrición de los materiales evaluados como transportador de oxígeno, tanto en el test estándar (AJI) y obtenidos en un lecho fluidizado burbujeante (LFB) a baja velocidad del gas.

	Mn-Gabón	Mn-Sudáfrica	Mn-Sibelco	ElWaleed B	Fe-Tierga	LD-slag	Ilmenita
	Mineral Mn	Mineral Mn	Mineral Mn	Mineral Mn-Fe	Mineral Fe	Residuo Fe	Mineral Fe-Ti
AJI (%)	16.8	5.5	1.6	8.8	6.3	4.6	2.4
Atrición en LFB (w%/h)	0.10	0.06	-	-	0.10	-	0.06

El estrés térmico no es significativo en este contexto debido a que las variaciones de temperatura entre las partículas de los reactores no son considerables. Sin embargo, el estrés químico es relevante, ya que depende de la variación de la conversión entre los reactores de oxidación y de reducción. Para evaluar los efectos combinados de estos factores, es fundamental medir la atrición durante el proceso BCLG, lo cual solo es posible en una planta piloto de operación continua. Una metodología alternativa para medir la atrición en condiciones de reacción consiste en realizar ciclos redox en un reactor de lecho fluidizado discontinuo. En la Tabla 4.1 se presentan, de forma comparativa, los resultados obtenidos previamente por nuestro grupo de investigación con algunos de los materiales seleccionados bajo condiciones diferentes a CLG, siendo solo orientativos para este proceso. No hay una relación directa entre el índice AJI y las

tasas de atrición, por lo que es crucial medir la atrición de los transportadores de oxígeno de forma experimental en una unidad BCLG en continuo.

4.1.3. Selección de transportadores para la experimentación en continuo a escala 1.5 kW_t

En los apartados anteriores, se han evaluado aspectos básicos que deben considerarse a la hora de seleccionar un transportador de oxígeno adecuado para el proceso BCLG. Entre dichos apectos se ha hecho énfasis en la capacidad para convertir el gas de síntesis, mientras se aumenta la selectividad hacia la materia volátil. Para ello, se ha tomado como referencia el ratio de reactividad del CH_4 frente al H_2 así como su evolución con los ciclos redox y su variación con el grado de reducción de los transportadores de oxígeno. Además, se ha considerado la resistencia a la atrición de los materiales contemplados mediante un análisis estandarizado. A partir de la evaluación de éstos resultados se hará una selección de los transportadores de oxígeno más prometedores para probarse en una unidad BCLG de 1.5 kW_t en continuo.

En este caso se busca que el transportador de oxígeno tienda a convertir la materia volátil mediante combustión/reformado, buscando valores elevados de la relación IVR_{CH4}/IVR_{H2} lo cual permitiría una mayor conversión de la materia volátil y así maximizar la producción de gas de síntesis (H_2 y CO). Según los experimentos de TGA, aunque la capacidad de transporte de oxígeno de los materiales basados en Fe es menor que la de los minerales de Mn, su reactividad hacia el CH_4 es mayor y hacia el H_2 es menor, lo que es beneficioso para el proceso BCLG. En base a la relación entre los índices de velocidad con CH_4 y H_2, los materiales estudiados se pueden clasificar de la siguiente manera:

Ilmenita > LD-slag > ElWaleed B > Fe-Tierga > Mn-Sibelco > Mn-Gabón > Mn-SA

La vida útil del transportador de oxígeno es crítica y está correlacionada con los residuos que se generan durante la operación (básicamente en forma de polvo atrapado por los filtros), así como con la cantidad de partículas frescas que necesitan ser reemplazadas/añadidas en un proceso continuo para mantener el inventario de sólidos en los reactores. La vida útil de las partículas se estudió mediante pruebas de atrición midiendo la cantidad de partículas finas generadas. El índice AJI de los transportadores de oxígeno muestra que los minerales de Mn tienen una mayor atrición. Por todo ello, los transportadores con características más prometedoras para usarse en un proceso BCLG en continuo son los siguientes:

1. Ilmenita

2. Mineral de Fe (Tierga)

3. LD-slag

4. Mn-Sibelco

Hubo problemas de suministro del mineral de Mn-Sibelco y para esta investigación se consideró el uso de otro mineral de Mn, Mn-Gabón, como representativo del comportamiento de minerales de Mn en el proceso BCLG.

4.2. Operación en continuo en planta de 1.5 kW_t

Con la intención de lograr una mejor comprensión y evaluación de los transportadores de oxígeno más adecuados para el proceso BCLG, se desarrolló una campaña experimental en una unidad de operación en continuo a escala de 1.5 kW_t utilizando los materiales seleccionados en la sección anterior. El objetivo de esta parte del trabajo es alcanzar un mayor conocimiento sobre el desempeño de los diferentes minerales y residuos propuestos como transportadores de oxígeno. Asimismo, se llevará a cabo un análisis del efecto de las principales condiciones de operación sobre los parámetros indicativos más relevantes para la eficiencia del proceso de gasificación. Tras finalizar esta serie de experimentos, se seleccionará el transportador de oxígeno con las propiedades más adecuadas para emplearse en una campaña experimental posterior que se realizará en una planta piloto BCLG a escala de 20 kW_t.

En esta fase de la tesis, se siguió un procedimiento experimental uniforme para todos los transportadores de oxígeno evaluados: ilmenita, mineral de Fe de Tierga, LD-slag y mineral de Mn de Gabón. En total, se realizaron más de 200 horas de pruebas operativas de BCLG en régimen estacionario en la unidad de 1.5 kW_t.

La Tabla 4.2 detalla el rango de variables operativas empleadas para cada transportador de oxígeno durante la experimentación en la planta en continuo. Sistemáticamente, se han variado los principales parámetros operativos del proceso BCLG, como son la temperatura del reactor de reducción, la relación vapor/biomasa (S/B) y la relación oxígeno/biomasa (λ). Como combustible de referencia se ha escogido la astilla de pino por su disponibilidad, facilidad de manejo y bajo contenido en cenizas. Adicionalmente, con el transportador de oxígeno LD-slag se investigó el efecto del uso de CO_2 como agente gasificante en lugar del habitual vapor de agua y la gasificación de otros residuos biomásicos, como la cáscara de almendra y el hueso de aceituna. El desempeño de la unidad BCLG se evaluó en función de los siguientes parámetros: conversión de biomasa (X_b), eficiencia de conversión de carbono (η_{cc}), rendimiento de gas de síntesis (Y_{sg}) y eficiencia de gas frío (η_g).

Estos resultados se han publicado en los artículos I a III y en esta memoria se van a mostrar conjuntamente para realizar una exhaustiva e integra comparación de los resultados en función del transportador de oxígen utilizado.

Tabla 4.2. Condiciones de operación probadas con los diferentes transportadores de oxígeno en la unidad BCLG de 1.5 kW_t en continuo.

Variable de operación		**Transportador de oxígeno**			
	Unidad	Ilmenita	Mineral de Fe-Tierga	LD-slag	Mineral de Mn-Gabón
Biomasa		Astilla de pino	Astilla de pino	Astilla de pino	Astilla de pino
				Cáscara de almendra	
				Hueso de oliva	
Temperatura	°C	820 – 940	820 – 940	820 – 940	820 – 940
Relación vapor/biomasa (S/B)	kg/kg b.s.	0 – 0.9	0 – 0.6	0 – 0.6	0 – 0.6
Relación oxígeno/biomasa (λ)	-	0.15 – 0.35	0.15 – 0.50	0.15 – 0.50	0.15 – 0.50
Relación CO_2/biomasa	kg/kg b.s.			1.6	
Tiempo circulación en caliente	h	75	52	70	55
Tiempo gasificación	h	55	40	60	50

4.2.1. Efecto de la temperatura de gasificación

El impacto de la temperatura fue evaluada en el rango de 820 – 940 ºC. La Figura 4.9 muestra la evolución de la composición del gas y los principales parámetros de eficiencia en función de la temperatura para la gasificación de astilla de pino con los diferentes transportadores de oxígeno bajo condiciones de S/B = 0.6 y λ = 0.31 – 0.36, los cuales se consideran valores cercanos a la teórica operación en condiciones auto-térmicas [Samprón y col., 2021].

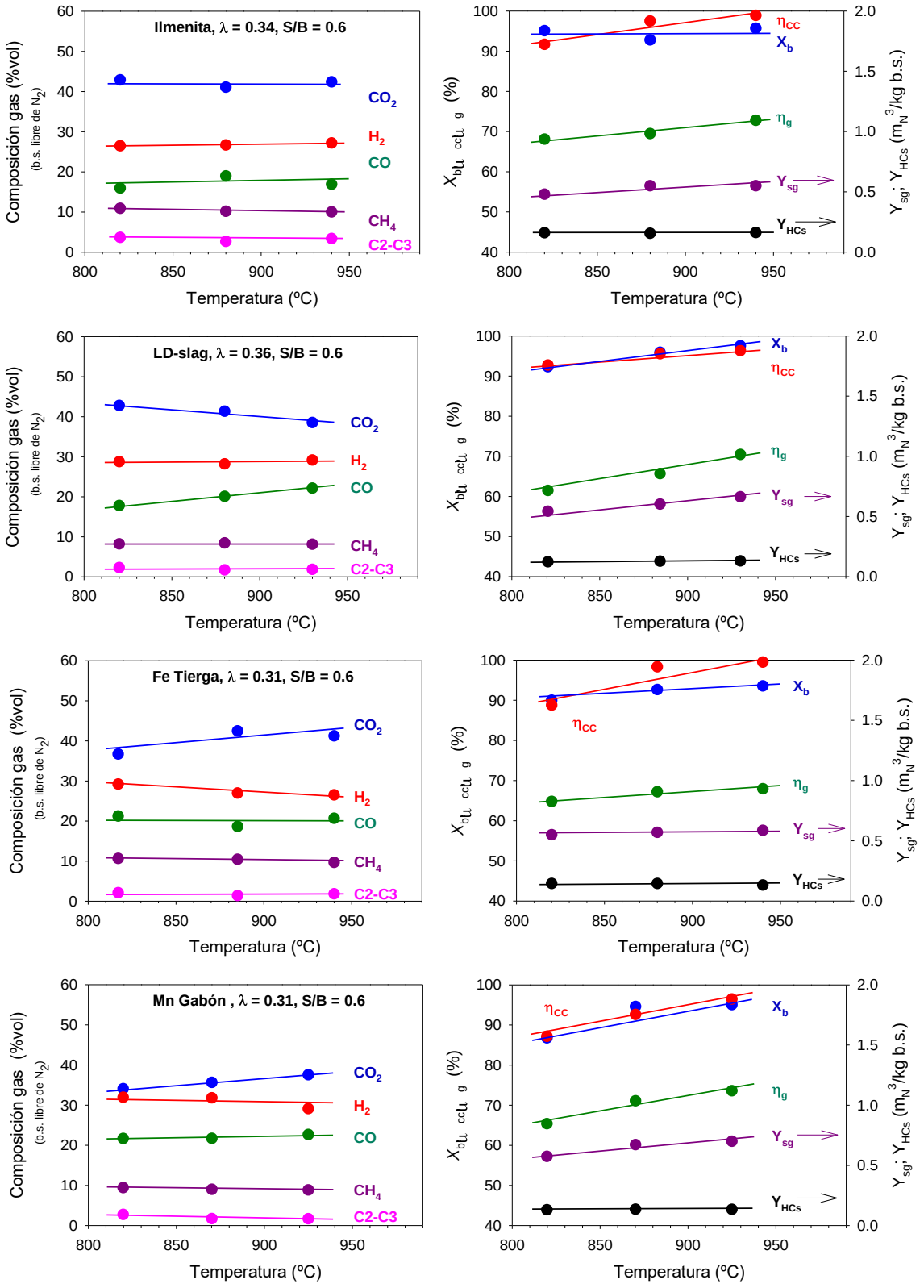


Figura 4.9. Efecto de la temperatura de gasificación sobre la composición del gas y los parámetros de eficiencia del proceso de gasificación para los diferentes transportadores de oxígeno probados en la unidad BCLG de 1.5 kW_t con astilla de pino.

Generalmente, se observó un impacto mínimo de la temperatura sobre la composición del gas (en base seca y libre de N_2). Al examinar la composición del gas en detalle, se observa que, por un lado, el CO_2 resultante de la combustión de una parte de la biomasa en el RR fue el componente mayoritario, seguido del H_2 y el CO. Se debe tener en cuenta que es necesaria la combustión de una parte del combustible para mantener el balance de calor en todo el sistema cuando se opera en condiciones autotérmicas, la cual se realiza mediante el aporte de oxígeno a través del transportador se oxígeno. Esto se traduce en la producción de CO_2, además de H_2O la cual no se muestra en las Figuras 4.9, aunque se tiene en cuenta en los balances de materia. Además, la composición de estos gases también se encuentra modificada por el equilibrio de la reacción de desplazamiento WGS (R2 sección 1.6), cuyo alcance puede estar afectado por el tipo de transportador utilizado. El CO_2 producido definirá la potencial eficacia de captura de CO_2 para el sistema BCLG tras su integración con el proceso F-T para la producción de biocombustibles, lo que le conferirá al proceso global un cierto potencial para alcanzar emisiones negativas de CO_2.

Por otro lado, es importante destacar la presencia de hidrocarburos no convertidos en la fase gaseosa, con el CH_4 siendo el más abundante, alcanzando cantidades cercanas al 10 %, seguido de hidrocarburos C2-C3 en el orden del 1-2 %. Se observa que la temperatura no afecta significativamente a la fracción de hidrocarburos en el gas de síntesis, independientemente del transportador de oxígeno utilizado. Aunque no se detectaron hidrocarburos superiores a C3 tras la condensación de los alquitranes, la conversión de los hidrocarburos resultantes de la desvolatilización de la biomasa representa un desafío para aumentar la producción de gas de síntesis, pudiendo estar limitado bien por la reactividad de los transportadores o por el diseño del reactor de reducción (RR).

En cuanto a los parámetros que definen el desempeño de la unidad BCLG, la conversión de biomasa (X_b) y la eficiencia de conversión de carbono (η_{cc}) mostraron siempre valores muy altos, superiores al 90 % en la mayoría de las condiciones, incrementándose a temperaturas más elevadas debido a las mayores velocidades de conversión del carbono fijo en el RR. Esto resultó en un ligero aumento en el rendimiento a gas de síntesis (Y_{sg}) y en la eficiencia del gas frío (η_g). Además, la mayor conversión de gasificación en el RR previene el arrastre del C sin convertir hacia el reactor de oxidación (RO), donde se puede quemar en contacto con el oxígeno del aire. Por lo tanto, el oxígeno transportado al RR por el transportador de oxígeno aumenta a medida que disminuye la cantidad de carbono transportado al RO. Esto hace que la interpretación de la evolución de las fracciones de H_2 y CO sea compleja ya que depende de la conjunción de los factores relacionados con los parámetros de eficiencia del proceso. De este modo, una mayor temperatura produce una mayor cantidad de H_2 y CO por la mayor cantidad de carbono convertido en la unidad CLG, promovido por una mayor gasificación en el RR. No obstante, al aumentar la temperatura también se produce una mayor fracción de CO_2 y/o H_2O en el RR debido a que se transfiere menos carbono al RO. La concentración de todos estos gases se encuentra balanceada por el equilibrio WGS, observándose una escasa variación en la misma con la temperatura.

Además de estas tendencias generales se puede considerar que:

- Ilmenita y Fe-Tierga: la conversión de biomasa en la unidad no varió con la temperatura, lo que significa que la cantidad de carbono convertida fue similar. Sin embargo, se convirtió más carbono en el RR al aumentar la temperatura, definido por η_{CC}. Esto hace que haya más gas generado en el RR al aumentar la temperatura. No obstante, también hay más oxígeno transferido en el RR ya que se usa menos en el RO para quemar carbono. Todo ello hace que la composición del gas y el rendimiento a gas de síntesis apenas varíe.

- Mn-Gabón: en este caso, tanto la conversión de biomasa como el carbono convertido en el RR aumentan con la temperatura. En este caso, se observa un mayor efecto del aumento de la generación de gas en el RR (Y_{sg}) -por una mayor X_b- y una mayor concentración de CO_2 -por una mayor η_{CC}-.

- LD-slag: situación similar al Mn-Gabón, pero en este caso se observa la producción de un gas más concentrado en CO y menos en CO_2. Esta mayor presencia de carbono como CO puede deberse a un ajuste de la composición por la reacción WGS, la cual sólo se observa con este material.

4.2.2. Efecto de la relación oxígeno/biomasa, λ

Dado que el control del oxígeno utilizado en la producción de gas de síntesis es un factor crítico en el proceso CLG, es necesario un control preciso del oxígeno que reacciona en el RR. En este caso, se utilizó el método III de la sección 1.9.1, el cual se basa en el control de la cantidad de oxígeno alimentado al RO mediante la regulación del aire suministrado en el RO. Este método ha sido empleado con éxito en estudios previos sobre reformado de combustibles gaseosos y líquidos mediante procesos de Chemical Looping [de Diego y col., 2009; Pröll y col., 2010; García-Díez y col., 2017], y se aplicó por primera vez en CLG para combustibles sólidos durante este trabajo. Es de destacar que, tras más de 200 horas de operación continua con los distintos transportadores de oxígeno, se concluyó que el método empleado para el control del oxígeno en este estudio demostró ser sencillo y preciso para la operación del proceso BCLG en una unidad en continuo de 1.5 kW_t. Este método permite operar sin la necesidad de ajustar la velocidad de circulación de sólidos a unos valores estrictos determinados por la relación transportador de oxígeno/biomasa, independientemente de la cantidad de oxígeno transportado entre los reactores.

La Figura 4.10 muestra la variación en la composición del gas y los principales parámetros de eficiencia en función de λ para los diferentes transportadores de oxígeno bajo condiciones de temperatura entre 880 y 940 ºC y una relación S/B de 0.6. Este parámetro es la variable operativa con mayor influencia en la calidad y el rendimiento a gas de síntesis obtenido durante el proceso de gasificación, ya que determina el grado de oxidación del combustible. Se observó que, al aumentar λ, las concentraciones de CO y H_2 disminuyen, mientras que la concentración de CO_2 aumenta significativamente. Esto se debe a que una mayor cantidad de oxígeno reacciona con la biomasa, promoviendo la combustión de una mayor fracción de la misma a costa de producir una menor cantidad de gas de síntesis.

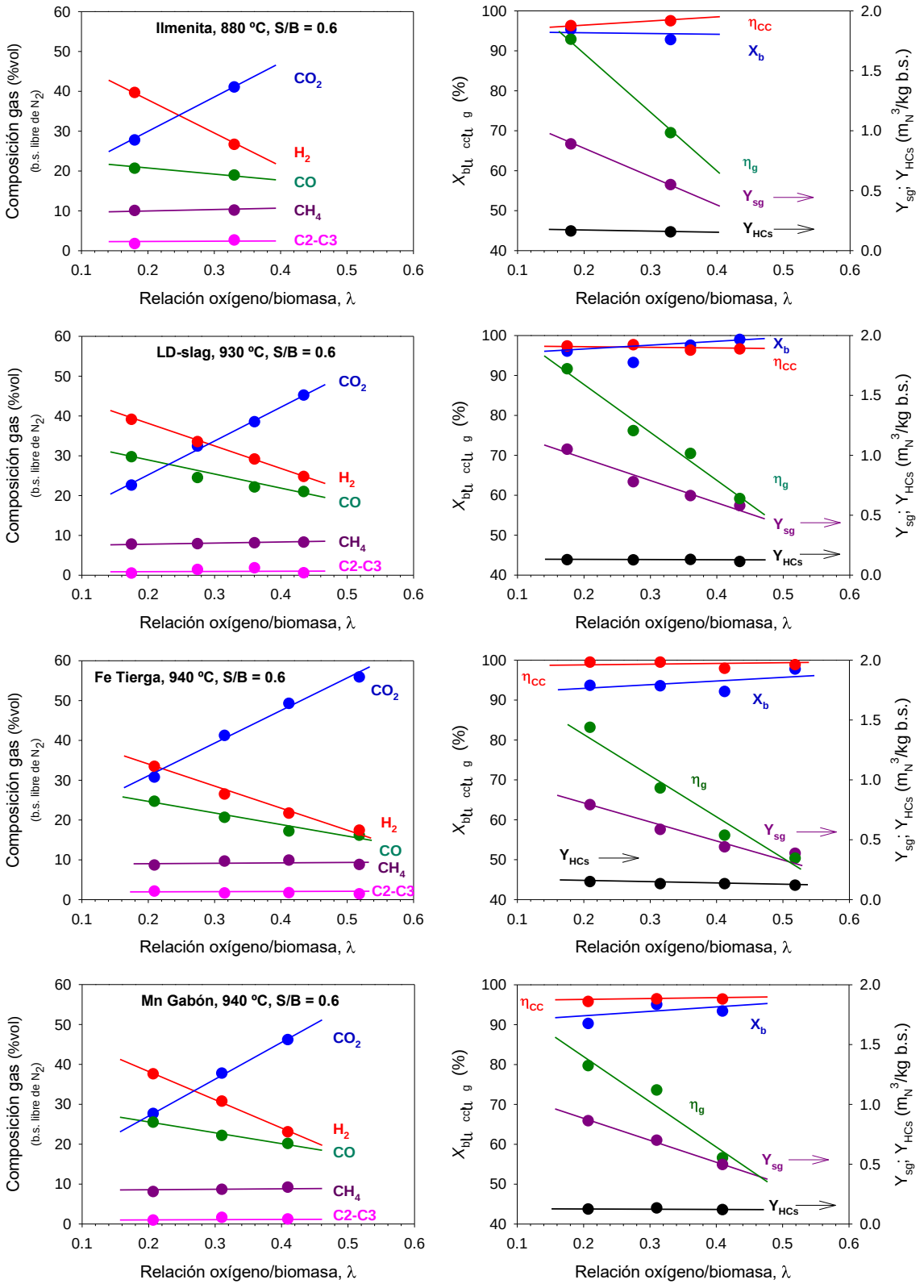


Figura 4.10. Efecto de la relación oxígeno/biomasa, λ, sobre la composición del gas y los parámetros de eficiencia del proceso de gasificación para todos los materiales usados como transportador de oxígeno en la unidad BCLG de 1.5 kW_t con astilla de pino.

Por otro lado, fue notable que la cantidad de CH_4 y otros hidrocarburos ligeros (C2-C3) permaneciera casi constante a pesar del incremento en la relación λ. Este fenómeno podría atribuirse a que el contacto entre los volátiles y el transportador de oxígeno en el lecho fluidizado no sea la óptima, a la baja reactividad del transportador de oxígeno con estos compuestos, o al tiempo de contacto insuficiente con el transportador de oxígeno para quemarlos o reformarlos con H_2O en esta unidad BCLG. Un mayor conocimiento de las razones que llevan a una baja conversión de estos gases se analizará posteriormente en otra unidad BCLG bajo un régimen de lecho fluidizado circulante, que opera a velocidades de gas más altas, favoreciendo un mejor contacto sólido-gas.

Por otro lado, el efecto de λ sobre la composición del gas de síntesis se reflejó directamente en la eficiencia del gas frío (η_g) y el rendimiento del gas de síntesis (Y_{sg}), que disminuyen para valores más altos de λ debido a que una mayor tranferencia de oxígeno al RR favorece la combustión de una mayor parte de la biomasa, produciendo un gas empobrecido en H_2 y CO y con un menor poder calorífico. Sin embargo, el aumento de λ favoreció un aumento en la eficiencia de conversión de biomasa (X_b) y de conversión de carbono (η_{cc}), alcanzando siempre valores muy altos, superiores al 90 % en la mayoría de las condiciones de operación. Por lo tanto, se debe diseñar y operar una unidad BCLG para utilizar las condiciones de menor λ posible para maximizar la cantidad de gas de síntesis producida, siempre y cuando se pueda llevar a cabo el proceso en condiciones autotérmicas.

Los balances de energía preliminares realizados por nuestro grupo de investigación [Samprón y col., 2021] indican que son necesarios valores de λ comprendidos entre 0.3 y 0.4 para operar una unidad BCLG de forma autotérmica, dependiendo de la cantidad de CH_4 considerada y de algunas suposiciones realizadas, tales como el precalentamiento de las corrientes gasesosas. Además, otro de los factores que afectan al balance de entalpía es la velocidad de circulación, ya que los sólidos calientes provenientes del RO deben proporcionar el calor necesario para las reacciones endotérmicas en el RR. Debido a ello, los sólidos en el RO alcanzan una temperatura superior a la del RR y la diferencia de temperatura aumenta al disminuir la velocidad de circulación de sólidos. El método I de control exige operar con bajas tasas de circulación, lo que hace que la temperatura del RO sea muy superior a la del RR. Por ello, una fracción importante de la energía del combustible aparece como calor sensible en los gases de salida del RO. El método III permite operar con elevadas velocidades de circulación, lo que disminuye la temperatura del RO y, por lo tanto, la fracción de energía obtenida como calor sensible. De este modo, el método III de control del oxígeno transferido permitiría aumentar la energía disponible en forma de productos químicos, es decir, aumentar la cantidad de H_2 y CO producidos, respecto a otros métodos de control. Considerando la circulación asociada al método III y las concentraciones de CH_4 mostradas en este estudio, el valor del ratio de oxígeno a biomasa se sitúa en torno a $\lambda = 0.3$ para las condiciones autotérmicas.

4.2.3. Efecto de la relación vapor/biomasa, S/B

Durante este estudio del proceso BCLG se utilizó agua como gas de fluidización para las partículas del lecho del RR, que al mismo tiempo actúa como agente gasificante para la biomasa. Para poder determinar mejor el efecto de la relación entre la cantidad de vapor de agua y la cantidad de biomasa alimentada se consideró un caso de referencia utilizando N_2 para la fluidización del RR, resultando en un valor de S/B = 0.05 kg/kg que se corresponde a la humedad de la biomasa. Se consideró como habitual una relación S/B de 0.6 a efectos de comparación y en algunos casos se llegó a evaluar una relación S/B de 0.9.

La Figura 4.11 muestra la evolución de la composición del gas y los principales parámetros de eficiencia en función de la relación S/B para los diferentes transportadores de oxígeno, bajo condiciones de temperatura entre 880 y 940 ºC y una relación λ entre 0.27 y 0.41 en función del transportador utilizado. En general, se observó que un aumento en la relación S/B resulta en un incremento de la concentración de H_2 y CO_2 y una disminución del CO, principalmente debido al efecto del equilibrio WGS (R2 sección 1.6). Es de destacar que la combustión parcial de la biomasa generó una mayor cantidad de agua a la salida que a la entrada, lo cual también puede afectar al equilibrio WGS.

Una mayor alimentación de vapor también incrementa la velocidad de reacción de gasificación, lo que lleva a un aumento en la eficiencia de conversión de biomasa (X_b) y en la eficiencia de conversión de carbono (η_{cc}), alcanzando siempre valores superiores al 90 %. Por otro lado, la relación S/B mostró un bajo impacto en el reformado de CH_4 y otros hidrocarburos ligeros, obteniendo composiciones similares de estos compuestos a la salida del RR. Como resultado, se observó una mínima variación en el rendimiento del gas de síntesis (Y_{sg}) con la relación S/B dentro de los valores estudiados (0-0.9).

Una situación diferente se observó con la ilmenita, cuyos ensayos se realizaron a una menor temperatura (880 ºC) que con el resto de materiales (930-940 ºC). En este caso, la conversión de biomasa aumentó de forma significativa al aumentar el ratio S/B, alcanzándose valores próximos al 100% con el valor más elevado. En este caso, se observó un incremento del rendimiento a gas de síntesis. La disminución de la concentración de CO mostró la relevancia del equilibrio WGS con ilmenita a baja temperatura, aunque su efecto fue limitado ya que no se llegó a observar el correspondiente aumento en la concentración de CO_2, posiblemente afectado también por el incremento del rendimiento a gas de síntesis. La relevancia del equilibrio WGS sobre la composición del gas de síntesis se discutirá posteriormente más en detalle, incluyendo el análisis del efecto del transportador de oxígeno utilizado y la temperatura de reacción.

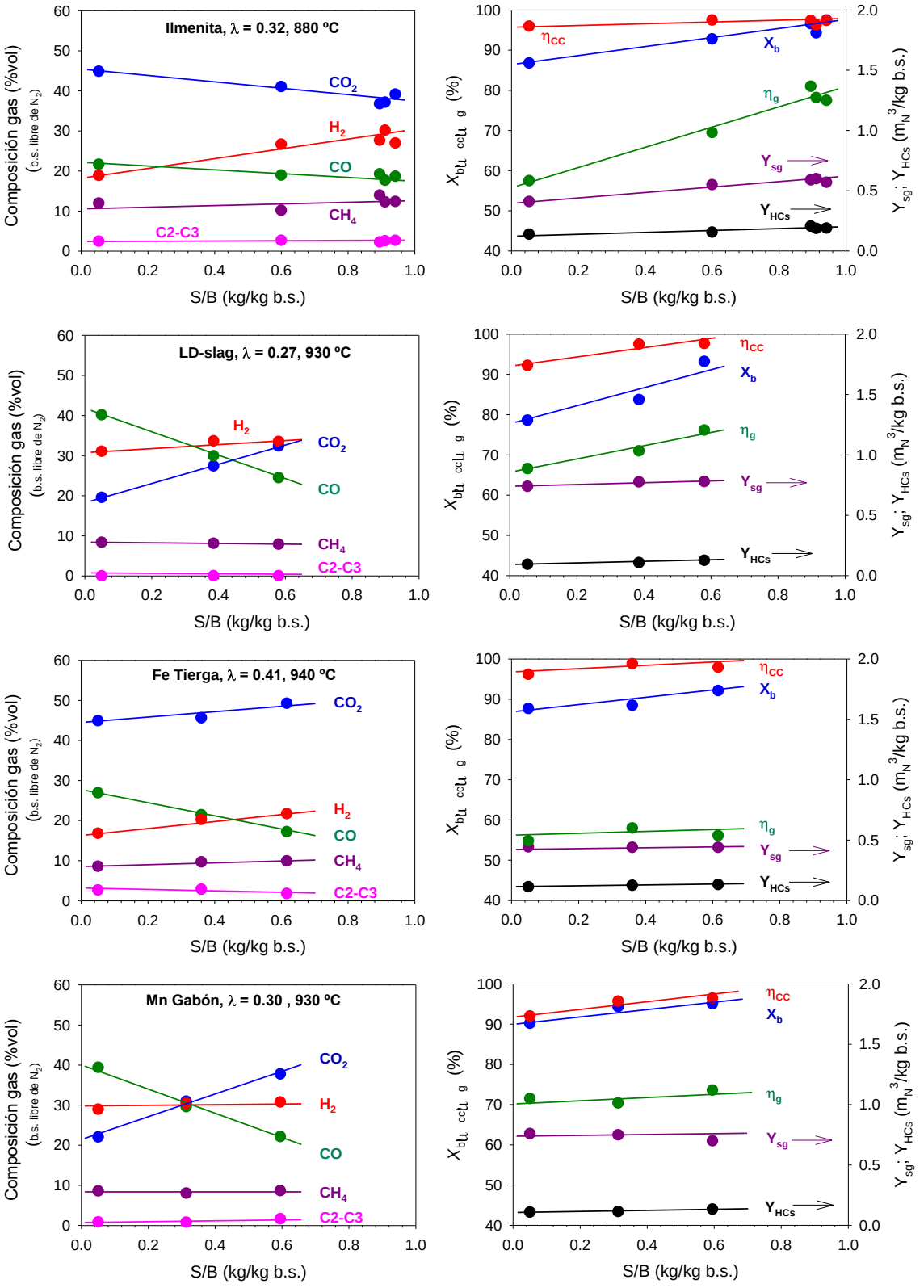


Figura 4.11. Efecto de la relación vapor/biomasa, S/B, sobre la composición del gas y los parámetros de eficiencia del proceso de gasificación para todos los materiales usados como transportador de oxígeno en la unidad BCLG de 1.5 kW_t con astilla de pino.

En definitiva, un incremento del ratio S/B causó un aumento de la conversión de biomasa en el RR. No obstante, en general el rendimiento a gas de síntesis apenas se vio afectado. Este hecho se debe al efecto combinado de, por un lado, el aumento de carbono gasificado en el RR, y por otro, una mayor transferencia de oxígeno del RO al RR, produciéndose una mayor cantidad de H_2O y CO_2 a costa de obtener menos H_2 y CO. Esto se debe a que hubo menos carbono transportado al RO, aumentando la cantidad de oxígeno que reacciona con el transportador de oxígeno, y que luego transfiere en el RR. El mayor efecto se observa sobre la composición del gas de síntesis producido, es decir, sobre el ratio H_2/CO. No obstante, este ratio puede modificarse posteriormente en un reactor de intercambio (WGS).

En cualquier caso, se debe tener en cuenta que el vapor representa un coste relevante en el proceso de gasificación y debe utilizarse en la menor cantidad posible para mejorar la economía del proceso. Este hecho debería tenerse en cuenta al realizar los balances de materia y entalpía, ya que el calor necesario para la producción de vapor podría ser una fracción importante respecto a las posibilidades de transferencia de calor en el sistema global. No obstante, la cantidad de vapor alimentado al RR vendrá principalmente determinada por la fluidodinámica del mismo, ya que este gas actúa también como gas de fluidización.

4.2.4. Influencia del agente gasificante

Como se ha mencionado antes, el uso de H_2O como agente gasificante incrementa el costo del proceso BCLG debido a la energía utilizada en la producción de vapor. En su lugar, el uso de CO_2 podría ayudar a mejorar la economía del proceso. Esto es relevante para el proceso BCLG ya que, por un lado, se puede disponer de una corriente de CO_2 tras la separación del gas de síntesis producido, mientras que por otro lado la velocidad de gasificación con CO_2 de algunas biomasas puede ser similar, o incluso superior, a la gasificación con H_2O. Por todo ello, se plantea el uso de CO_2 como agente gasificante y gas de fluidización, el cual se basa en la recirculación del CO_2 separado aguas abajo tras la limpieza del gas de síntesis mediante un proceso convencional de absorción de aminas.

Este trabajo se desarrolló durante la campaña experimental utilizando LD-slag como transportador de oxígeno y astillas de pino como combustible en la unidad BCLG de 1.5 kW_t en continuo. Con el fin de evaluar el impacto de los distintos agentes de gasificación, se sustituyó parcial o totalmente el H_2O por CO_2, manteniendo en todos los casos el mismo flujo de gas. El estudio se llevó a cabo a tres temperaturas en el RR y con diferentes valores de λ. La temperatura en el RO se mantuvo constante a 930 °C.

La Figura 4.12 muestra el efecto de λ en la composición del gas utilizando CO_2 como agente de gasificación. La relación oxígeno/biomasa, usando CO_2, presenta el mismo efecto que se observó durante la operación con vapor de agua: un aumento en λ disminuye la calidad del gas de síntesis debido a la mayor relevancia de la reacción de combustión. Naturalmente, se observaron concentraciones más altas de CO_2 en comparación con la gasificación con vapor, y concentraciones más bajas de otras especies debido a la dilución en CO_2. Es importante tener en cuenta que el análisis del

gas de salida del RR durante la gasificación con vapor se realiza después de la condensación del agua. Además, la concentración no es indicativa de la cantidad de gas producida, lo cual se evaluará más adelante mediante el rendimiento a gas de síntesis.

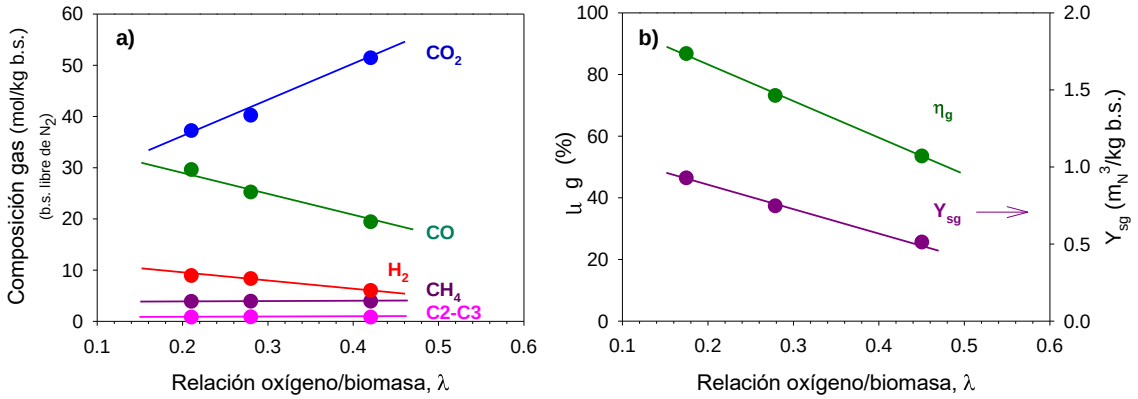


Figura 4.12. Efecto de la relación oxígeno/biomasa, λ, sobre (a) la composición del gas y (b) el rendimiento del proceso utilizando CO_2 como agente de gasificación, LD-slag como transportador de oxígeno y astilla de pino como combustible. T = 880 ºC. CO_2/B ≈ 1.6 kg/kg de biomasa seca.

Por otro lado, a la hora de evaluar la influencia de la temperatura mientras se utiliza CO_2 como agente de gasificación, se observó un efecto notable sobre la composición de los gases producidos en ambos reactores, como se muestra en la Figura 4.13. Al operar a baja temperatura, 820 °C en el RR, se observó un incremento significativo de la fracción de carbono del combustible emitida como CO_2 en el RO, mientras que la producción de CO_2 disminuyó en el RR, acompañado de un aumento de H_2. Como consecuencia, los balances de materia indicaron que la eficiencia de conversión de carbono (η_{cc}) se pudo ver afectada negativamente sin una razón aparente para ello, ya que la razón no puede atribuirse a una disminución en la gasificación de biomasa derivada de la menor reactividad del char con el CO_2 a baja tempeatura. Esta tendencia se observó por primera vez al utilizar LD-slag como transportador de oxígeno y CO_2 como agente de gasificación. Observando la composición del LD-slag, la razón de este efecto se atribuyó a la presencia de compuestos de calcio (30.1 % en peso), principalmente en formas como silicatos de calcio y srebrodolskita, con un pequeño porcentaje de calcio libre (CaO, $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$) [Hildor y col., 2020]. Una vez el LD-slag se ha utilizado en la planta, el calcio libre se encuentra en forma de CaO, el cual puede reaccionar con el CO_2 existente en el RR para formar $CaCO_3$ según sea la temperatura y la presión parcial de CO_2, tal como se muestra en la curva de equilibrio calcinación/carbonatación de la Figura 4.14.

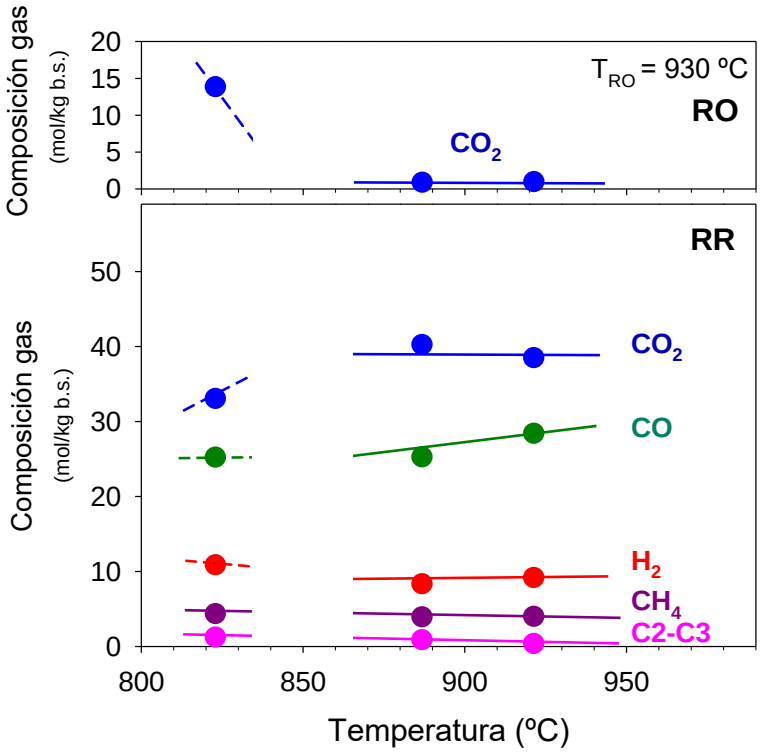


Figura 4.13. Efecto de la temperatura sobre la composición del gas del RR y RO durante la gasificación con CO_2. $\lambda \approx 0.3$ mol/mol. T_{RO} = 930 ºC. LD-slag como transportador de oxígeno.

En la Figura 4.14 se muestra que todas las pruebas realizadas con vapor como agente de gasificación, así como aquellas que utilizan CO_2 a temperaturas superiores a 850 °C, se encuentran en condiciones en las que la formación de $CaCO_3$ en el RR no es favorable. En estos casos, el CaO es el compuesto de calcio presente en el LD-slag tanto en el RR como en el RO. Sin embargo, en la prueba con CO_2 a baja temperatura, las condiciones permiten que ocurran reacciones de carbonatación en el RR. Así, la carbonatación del CaO en el RR desplaza la reacción Water-Gas-Shift hacia una mayor producción de H_2, similar al proceso de reformado mejorado con absorción. Posteriormente, el $CaCO_3$ formado se transfiere al RO donde existen las condiciones adecuadas para su calcinación, liberando CO_2. Esto afecta negativamente a una de las principales ventajas del proceso BCLG, donde se pretende limitar la presencia del CO_2 generado en el proceso junto con el gas de síntesis a la salida del RR, consiguiendo una separación inherente del carbono de la biomasa y el nitrógeno del aire.

Por otro lado, se observó que, a pesar de la gran diferencia en la composición del gas, la eficiencia del gas frío y el rendimiento a gas de síntesis fueron similares durante la operación con vapor, CO_2 o una mezcla de ambos.

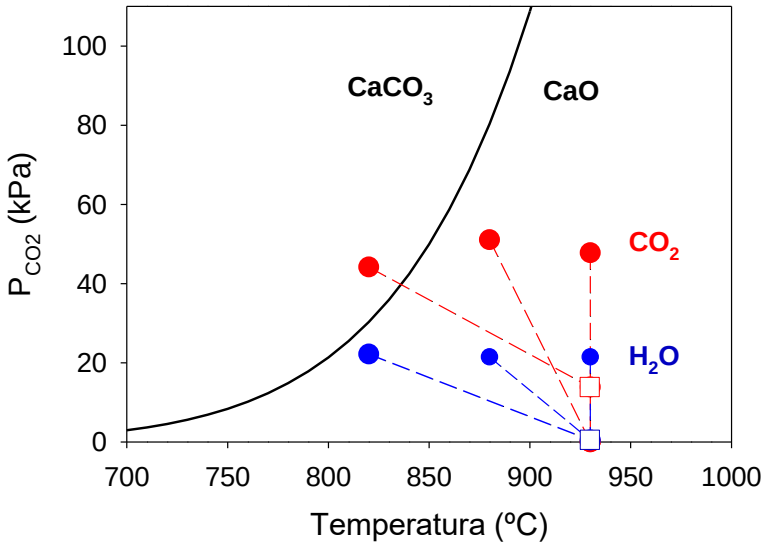


Figura 4.14. Curva de equilibrio de la reacción de calcinación/carbonatación y condiciones existentes en RR (círculo) y RO (cuadrado) utilizando CO_2 y H_2O como agente gasificante.

4.2.5. Valoración del ratio H_2/CO y del equilibrio WGS

Como se ha mencionado anteriormente, el ratio H_2/CO tiene importantes implicaciones para el uso final del gas de síntesis. Por lo general, los procesos de síntesis Fischer-Tropsch para la producción de biocombustibles liquidos requieren una relación H_2/CO ligeramente superior a 2 ($2.05 < H_2/CO < 2.15$).

En este sentido, el equilibrio WGS juega un papel importante sobre el ratio H_2/CO, puesto que en función de las condiciones de operación se produce el desplazamiento de la reacción. La Figura 4.15 muestra una comparación entre el valor de la constante de equilibrio de la reacción WGS ($K_{eq,WGS}$) y el producto calculado según las concentraciones obtenidas experimentalmente -$K_{exp}=(y_{CO_2}\cdot y_{H_2})/(y_{H_2O}\cdot y_{CO})$- con todos los transportadores de oxígeno en la planta de 1.5 kW_t y a distintas temperaturas. De este modo, se puede evaluar la proximidad del gas producido respecto al equilibrio WGS. Se observó que con el LD-slag se obtuvieron valores de K_{exp} siempre por encima del equilibrio. Considerando la variada composición de este transportador, esto puede ser debido a un ligero efecto catalítico durante el reformado de los hidrocarburos ligeros, favoreciendo la formación de H_2 y CO_2. Además, la composición del gas puede variar durante su enfriamiento, justificando valores de K_{exp} superiores a los de $K_{eq,WGS}$. Por otro lado, el resto de transportadores, ilmenita, Fe-Tierga y Mn-Gabón, mostraron una tendencia cruzada. A bajas temperaturas alcanzaron valores de K_{exp} por debajo del equilibrio, mientras que a temperaturas superiores a 880 ºC la K_{exp} se mantuvo por encima del equilibrio. Este hecho muestra que es necesario tener una temperatura relativamente elevada (>880 ºC) para que el equilibrio WGS tenga un efecto significativo sobre la composición del gas de síntesis producido y la relación H_2/CO.

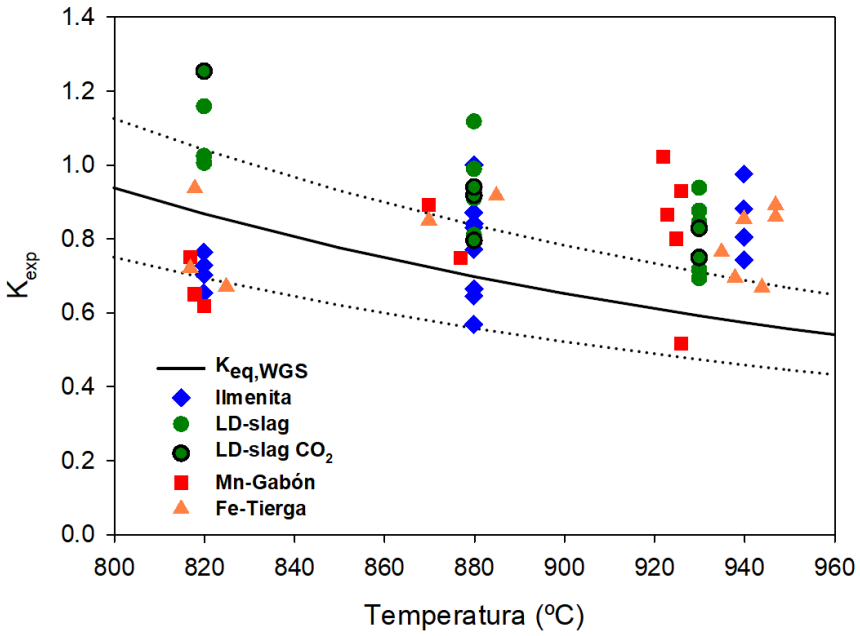


Figura 4.15. Curva de equilibrio WGS ($K_{eq,WGS}$) y K_{exp} de todos los experimentos hechos en la planta de 1.5 kW_t con astilla de pino a diferente temperatura. Las líneas punteadas representan una lejanía del 20 % respecto al equilibrio WGS.

La Figura 4.16 muestra el efecto de la temperatura y el ratio oxígeno/biomasa, λ, sobre el ratio H_2/CO para experimentos realizados con Fe-Tierga y Mn-Gabón en la planta de 1.5 kW_t con un ratio S/B ≈ 0.6. Para un valor de λ, se observó que a menor temperatura se alcanzaron ratios H_2/CO más altos. Esto se debe a que a temperaturas más bajas la $K_{eq,WGS}$ alcanza valores más elevados, por lo que el equilibrio WGS se ve desplazado hacia la producción de H_2. Esta tendencia se observó para diferentes valores de λ independientemente del transportador de oxígeno utilizado.

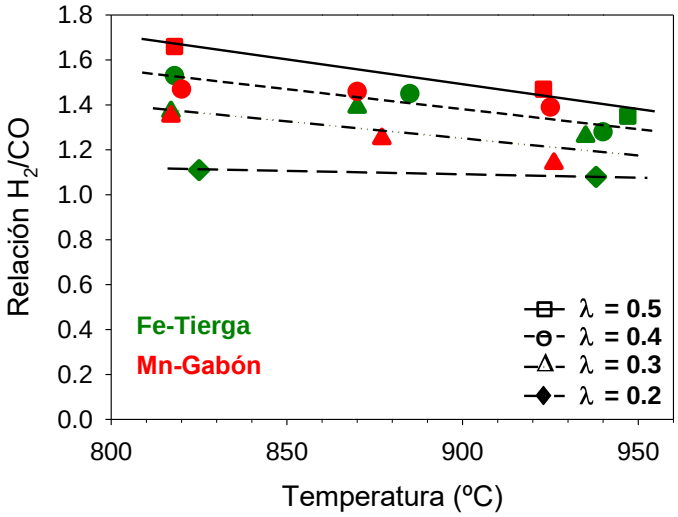


Figura 4.16. Efecto de la temperatura y el ratio oxígeno/biomasa, λ, sobre el ratio H_2/CO para los experimentos realizados con Fe-Tierga y Mn-Gabón en la planta piloto de 1.5 kW_t. S/B ≈ 0.6.

No obstante, cuando se utilizaron ratios de λ más altos la relación H_2/CO disminuyó en todos los casos debido a la tranferencia de una mayor cantidad de oxígeno durante la gasificación. Así, se produjo la combustión de una mayor parte del H_2 que es el gas más reactivo dentro del RR.

Por otro lado, el cambio en el agente gasificante también afectó a la relación H_2/CO. La Figura 4.17 muestra una comparación del ratio H_2/CO obtenido con H_2O, CO_2 o una mezcla de H_2O y CO_2. Se observó que la relación H_2/CO obtenida durante la gasificación con vapor (≈1.3) es de hasta 5 veces mayor que la obtenida en la gasificación seca (≈0.3). Por ello, para que la gasificación con CO_2 sea viable sería necesario utilizar un reactor WGS ubicado aguas abajo del RR para alcanzar la relación H_2/CO óptima para un proceso Fischer-Tropsch para la producción de biocombustibles líquidos. En cualquier caso, el uso de mezclas de H_2O:CO_2 podría emplearse para obtener diferentes relaciones H_2/CO para varios usos finales, demostrando la versatilidad del proceso BCLG.

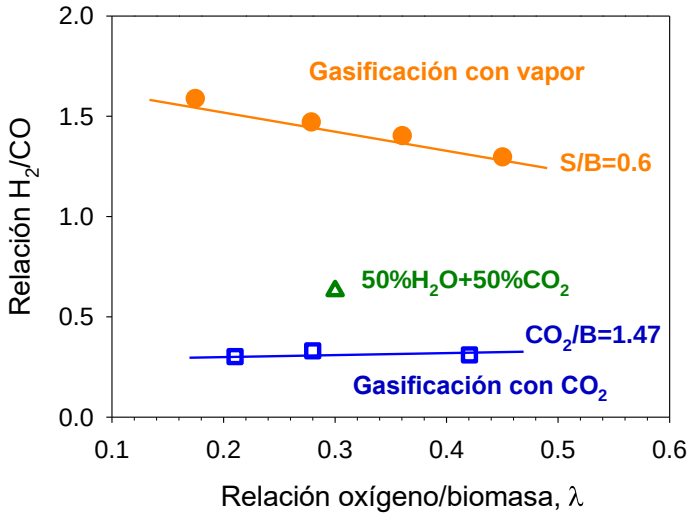


Figura 4.17. Efecto del agente gasificante sobre el ratio H_2/CO. H_2O (círculo), CO_2 (cuadrado) a 880 ºC y H_2O:CO_2 = 50:50 (triángulo) a 930 ºC. LD-slag como transportador de oxígeno.

4.2.6. Influencia del tipo de biomasa

Para analizar la influencia del tipo de biomasa en el proceso BCLG se utilizaron tres biomasas: briquetas de madera industrial triturada (astilla de pino), cáscara de almendra y hueso de oliva. Los dos últimos fueron seleccionados por su alta producción en España. Se investigó el efecto de la relación oxígeno-biomasa para los tres tipos de biomasa en condiciones similares, T = 930 ºC y S/B ≈ 0.6 kg/kg de biomasa seca. La Figura 4.18 muestra los resultados obtenidos en cuanto a la composición del gas y el rendimiento del proceso utlizando LD-slag como transportador de oxígeno. Aunque siguieron la misma tendencia en función de λ, y la concentración de cada gas fue similar, se obtuvieron pequeñas diferencias en la composición del gas para las diferentes

biomasas relacionadas con la diferente composición de cada una. No obstante, estas diferencias fueron de menor importancia, revelando la posibilidad de utilizar distintas biomasas en el proceso BCLG sin importar sus diferentes orígenes.

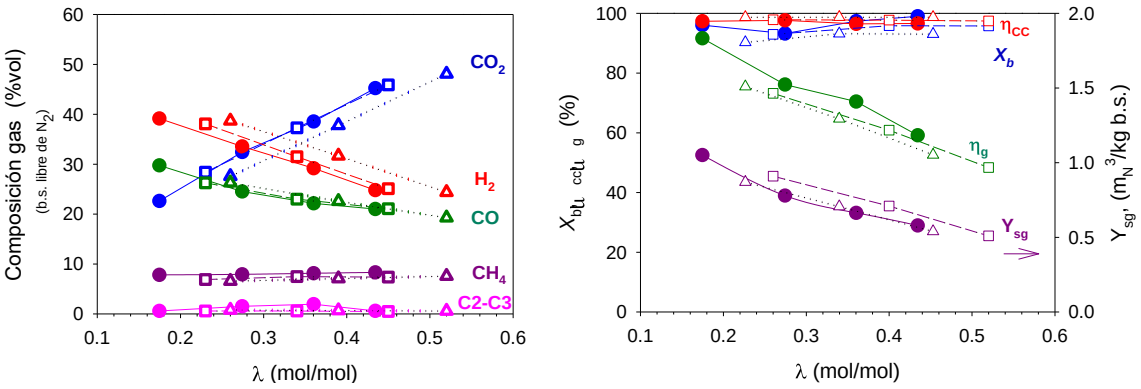


Figura 4.18. Efecto del tipo de biomasa sobre la composición del gas y el rendimiento del proceso utilizando LD-slag como transportador de oxígeno: briquetas de madera industrial triturados (●–), hueso de oliva (□ - -) y cáscara de almendra (Δ····). T = 930 ºC; S/B ≈ 0.6.

Igualmente, no se observaron diferencias significativas en los parámetros que describen el desempeño de la gasificación según fuese el tipo de biomasa. De hecho, se observaron altos valores de conversión de biomasa (X_b) y eficiencia de conversión de carbono (η_{cc}), con valores superiores al 92 % y 96 %, respectivamente, cuando se utiliza vapor como agente gasificante. Todas las biomasas siguieron la misma tendencia en cuanto al rendimiento del gas de síntesis (Y_{sg}) y la eficiencia del gas frío (η_g). Las pequeñas diferencias observadas para algunas biomasas son consecuencia del diferente contenido de CH_4 en el gas de síntesis o ligeras desviaciones en las condiciones de operación respecto a los puntos de consigna.

4.2.7. Generación de alquitranes con los diferentes transportadores de oxígeno

Un problema encontrado en los procesos de gasificación convencionales es la generación de alquitranes que penalizan la economía general del proceso debido a los requisitos de limpieza del gas de síntesis. Esta etapa de limpieza representa un aspecto relevante de la producción de gas de síntesis para la producción de combustibles líquidos vía Fischer-Tropsch, como el propuesto en el proyecto CLARA. Por tanto, el gas de síntesis producido durante la gasificación de la biomasa debe ser lo más limpio posible para disminuir el coste energético y económico del proceso de limpieza. Por ello, en este trabajo se realizó un estudio exhaustivo de los alquitranes generados durante el desarrollo experimental en la unidad BCLG de 1.5 kW_t. Se analizó la influencia de diversos parámetros operativos, como la temperatura, la relación

oxígeno/biomasa y la relación vapor/biomasa, así como el efecto del uso de H_2O o CO_2 como agente gasificante.

Como se explicó anteriormente, la recogida de muestras de alquitranes durante el proceso continuo se basó en el Protocolo Europeo de Alquitranes y para la cuantificación de los diferentes compuestos se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS). Los valores de producción de alquitranes se dan en g de alquitrán por kg de biomasa seca alimentada. De este modo, se puede calcular mediante sencillos balances de materia la concentración en los gases del RR según sea el flujo y/o tipo de gas utilizado para fluidizar el RR.

En general, se observó que la concentración de alquitrán en el producto gaseoso disminuyó con la temperatura del RR, la relación oxígeno/biomasa y la relación vapor/biomasa, siendo la temperatura la variable con mayor impacto. La Figura 4.19 muestra una comparación de la generación de alquitrán en función de la temperatura de gasificación para los diferentes transportadores de oxígeno. Este gráfico incluye datos correspondientes a diferentes valores de λ, aunque el efecto de este parámetro fue bajo. Mayor fue el efecto del tipo de transportador de oxígeno utilizado. El mayor contenido de alquitrán se obtuvo con el mineral de Mn-Gabón. El contenido de alquitrán fue menor para los otros materiales a base de hierro, debido su efecto catalítico en el reformado del alquitrán [Shen y Yoshikawa, 2013]. Los valores de concentración de alquitranes más bajos se encontraron para la ilmenita y el LD-slag, con valores que oscilaron entre 1.5 y 4.5 g/kg de biomasa, como se muestra en la Figura 4.19, correspondiéndose a unos valores de 0.9 y 3.5 g/m_N^3 de gas producto.

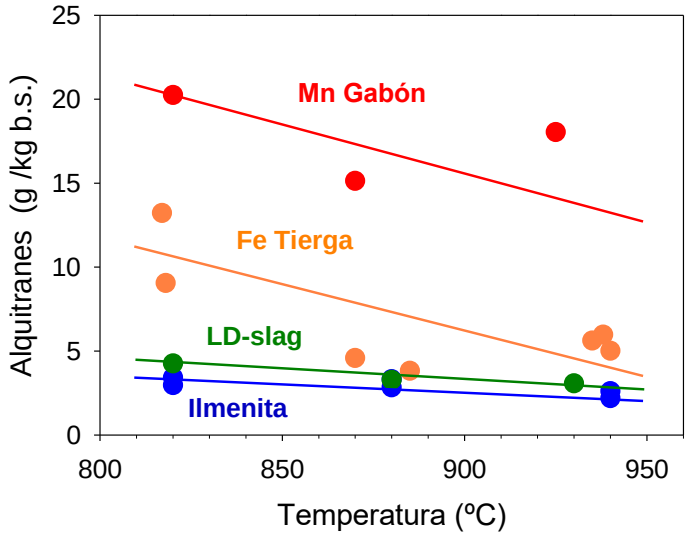


Figura 4.19. Comparación de la generación de alquitrán en función de la temperatura para los diferentes transportadores de oxígeno. S/B = 0.6; λ = 0.2-0.4.

También se analizó la influencia del agente gasificante sobre la generación de alquitranes durante la experimentación usando LD-slag como transportador de oxígeno.

En la Figura 4.20 se compara tanto el efecto de la temperatura como el uso de vapor de agua o CO_2 como agente gasificante.

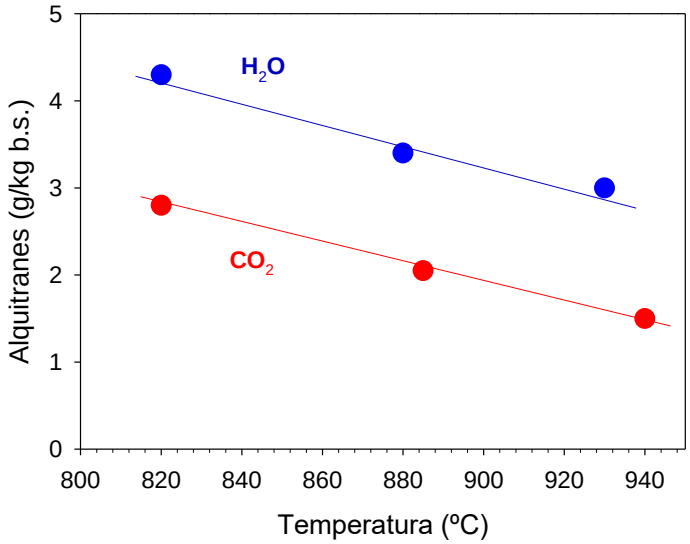


Figura 4.20. Efecto de la temperatura y el agente gasificante en la generación de alquitrán durante el proceso BCLG utilizando LD-Slag como transportador de oxígeno. $\lambda \approx 0.3$.

Las altas temperaturas también favorecieron la reducción del contenido de alquitranes, sin importar si se utiliza H_2O o CO_2 como agente gasificante. Sin embargo, se observaron diferencias significativas entre usar uno u otro. La gasificación con CO_2 logró reducir la producción de alquitrán hasta en un 50 %, alcanzando valores de 1.5 g/kg de biomasa seca a 930 °C. Considerando que el Fe metálico es un catalizador conocido para el reformado de alquitranes hay que señalar que en todos los escenarios, las relaciones H_2O/H_2 y CO_2/CO observadas en la atmósfera del RR superaron ampliamente las condiciones necesarias para alcanzar la reducción a Fe metálico. Es decir, el grado de reducción del óxido de hierro se restringe a Fe_3O_4 (o $FeTiO_3$) en el RR por razones termoquímicas y/o cinéticas. Este hecho se ha determinado empíricamente analizando muestras extraídas del RR. Por lo tanto, la causa de este comportamiento no está clara y se requieren estudios adicionales para esclarecerla [Artículo III].

Por otro lado, se evaluó la distribución de compuestos en las muestras de alquitranes recogidas. En todas las condiciones operativas y para todos los transportadores de oxígeno, independientemente del tipo de biomasa utilizada, los principales compuestos detectados fueron siempre naftaleno, indeno, bifenilo y fenantreno. Se detectó benceno, pero en pequeñas cantidades. A modo de ejemplo, en la Figura 4.21, se muestra la distribución de estos compuestos utilizando ilmenita como transportador de oxígeno y madera de pino como combustible. Las condiciones de los ensayos se describen en detalle en el artículo I, correspondiéndose a variaciones de temperatura entre 820-940 ºC, λ = 0.15-0.48 y S/B = 0.05-0.9.

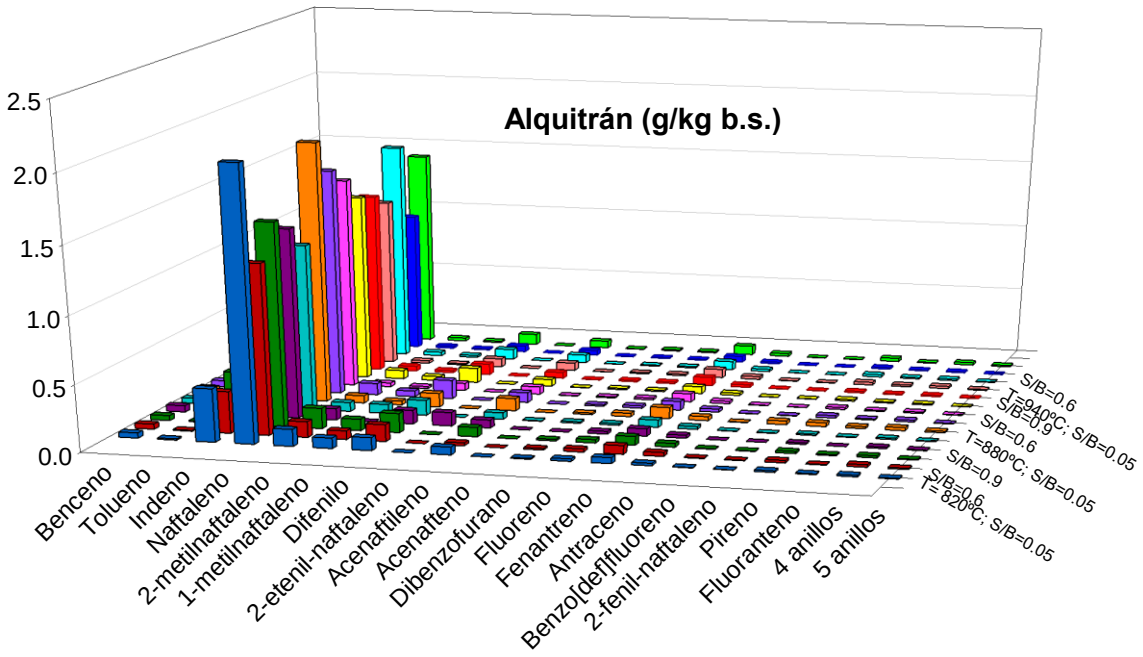


Figura 4.21. Compuestos de alquitrán obtenidos durante las pruebas CLG realizadas en la unidad continua utilizando ilmenita como transportador de oxígeno y madera de pino como combustible.

4.2.8. Características de los transportadores de oxígeno durante su uso en la planta 1.5 kW_t BCLG en continuo

El comportamiento fluidodinámico de los materiales utilizados en el lecho fluidizado es un indicador crucial de su idoneidad para su uso en un proceso CLG. Además, un transportador de oxígeno debe mostrar una alta resistencia a la atrición, ya que esto aumentaría su vida útil en el proceso. Por el contrario, una alta velocidad de atrición aumentaría la frecuencia de reposición del transportador de oxígeno en el proceso y, por lo tanto, los costes operativos. Cuando se opera en un régimen de lecho circulante, el transportador de oxígeno está expuesto a la fricción entre las partículas y la colisión contra ciertos elementos, tales como la pared de los reactores o de los ciclones. También es importante recordar que en la producción de gas de síntesis por CLG, el transportador de oxígeno se somete a un estrés químico más intenso que en el proceso CLC. La exposición a un ambiente de reducción más extremo podría tener consecuencias importantes para ciertos transportadores de oxígeno si los materiales reducidos tienden a aglomerarse o debilitar la estructura de la partícula. Incluso cabe mencionar que, dependiendo del método de control de oxígeno, la intensidad del estrés químico puede ser mayor (por ejemplo, con el método I).

La velocidad de atrición de los materiales se investigó mediante la recolección de los finos generados por el desgaste o fractura de las partículas en ciclones ubicados a la salida de ambos reactores. Se cuantificó el peso de los finos con un tamaño inferior a 40 μm elutriados por la unidad durante el tiempo de operación en condiciones reductoras. La Figura 4.22 muestra la evolución de la cantidad de finos generados durante el proceso CLG en función del tiempo de operación a alta temperatura para todos los

transportadores de oxígeno, correspondiendo la mayoría de ellos a condiciones de gasificación en estado estacionario. También se incluyen los datos obtenidos en un trabajo anterior realizado bajo condiciones CLC utilizando ilmenita como transportador de oxígeno en la misma planta piloto [Cuadrat y col., 2012b].

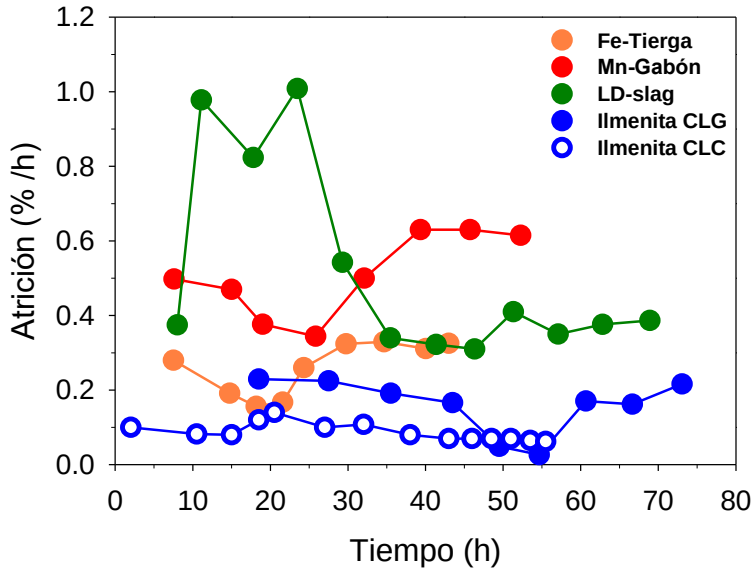


Figura 4.22. Velocidad de atrición durante la operación en continuo con los diferentes transportadores de oxígeno.

Cabe mencionar que inicialmente el mineral de Fe-Tierga mostró algunas dificultades operativas como resultado de la gran cantidad de finos adheridos a las partículas en el material fresco que impedían una circulación correcta entre reactores. Una vez eliminados durante las primeras horas de circulación en caliente, el comportamiento fluidodinámico fue bueno. El resto de materiales no mostraron estos problemas iniciales.

Durante la operación en continuo, se encontraron valores de velocidad de atrición entre 0.16 y 0.62 %/h. La velocidad de atrición más baja en condiciones CLG se obtuvo con la ilmenita, que se corresponde a una vida útil estimada de 630 h. El mineral de Fe-Tierga y el residuo LD-slag mostraron una resistencia a la atrición muy similar alcanzando una vida útil alrededor de las 300 h. En cambio, el mineral de Mn-Gabón fue el que mostró mayor velocidad de atrición, proporcionando la vida útil más baja de los cuatro materiales con 160 h. Estos valores son inferiores a los obtenidos normalmente durante el funcionamiento en condiciones de combustión. Con la ilmenita se obtuvo una vida útil de 1300 h en condiciones CLC en la misma unidad. Además, se encontraron valores de alrededor de 2000 h de vida útil para el mineral de Fe-Tierga después de 50 h de operación en condiciones CLC, aunque en este caso con combustibles gaseosos [Pans y col., 2015]. Este es un problema importante cuando el transportador de oxígeno está sujeto a estrés térmico y especialmente a estrés químico debido al ciclo redox bajo las condiciones altamente reductoras del proceso CLG. Esto

afectará tanto a los costes de reposición del transportador de oxígeno como a la generación de residuos.

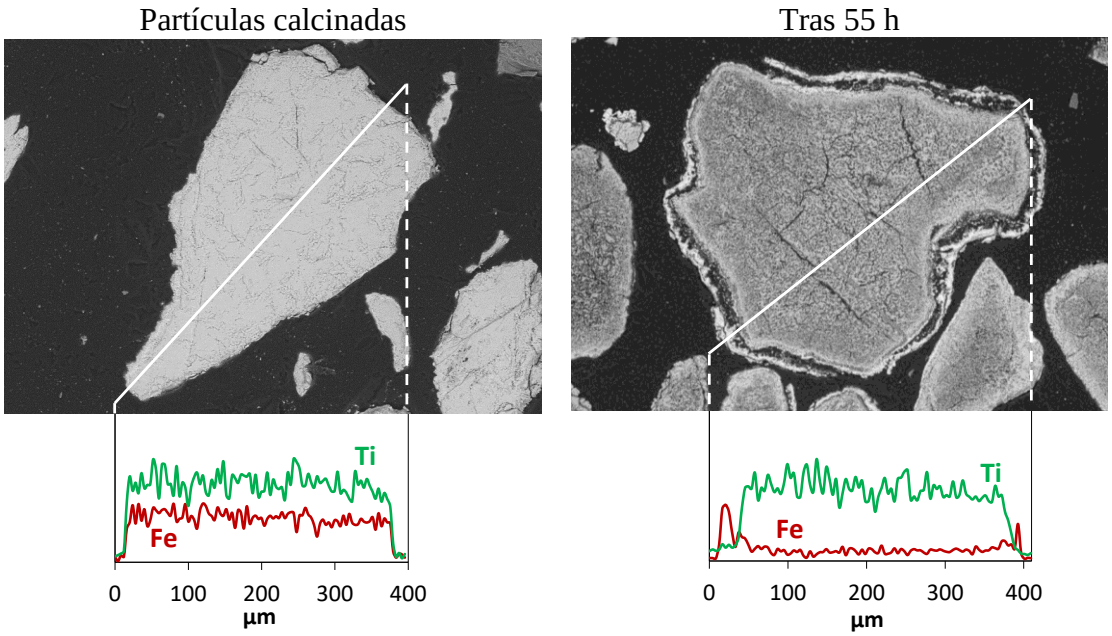
Otro aspecto relevante para seleccionar un transportador de oxígeno adecuado en CLG es la tendencia a aglomerarse, especialmente considerando las condiciones altamente reductoras existentes en el reactor de combustible y el uso de biomasa como combustible que puede contener compuestos propensos a la aglomeración. En ningún caso se observaron problemas operacionales relacionados con la aglomeración, defluidización o discontinuidades en la circulación de los sólidos en la unidad BCLG. No obstante, el tiempo de operación podría no ser lo suficientemente extenso para detectar este tipo de problemas. Para estimar si pudiese existir algún problema potencial en un futuro, se recogieron muestras de sólidos al inicio y al final de la campaña experimental realizada con cada transportador de oxígeno en la unidad BCLG de 1.5 kW_t y se analizaron mediante diferentes técnicas para observar la integridad y composición de las partículas, prestando especial atención a la distribución de los elementos presentes en cada material.

Los análisis termogravimétricos revelaron una disminución en la capacidad de transporte de oxígeno de todos los transportadores de oxígeno probados tras las horas de operación continua, tal como se muestra en la Tabla 4.3. Esta reducción puede atribuirse en parte a la pérdida de las principales fases activas basadas en Fe y Mn, que en algunos de los casos se confirmó mediante análisis ICP-OES. Por ejemplo, el mineral de Fe-Tierga perdió aproximadamente el 10 % en masa del Fe y el mineral de Mn-Gabón perdió aproximadamente el 20 % en masa del Mn presente en el material fresco, respectivamente. En el caso de la ilmenita, una parte del hierro se segregó del óxido mixto con el titanio. La menor capacidad de transporte del par redox Fe_2O_3/Fe_3O_4 (3.3 %) respecto a $Fe_2TiO_5/FeTiO_3$ (5 %) puede justificar el descenso de la capacidad de transporte con este material. Esto no representó problemas operativos, ya que a diferencia de los procesos CLC, la demanda de oxígeno en el proceso BCLG es menos exigente y la capacidad de transporte de oxígeno fue suficiente en cualquier caso.

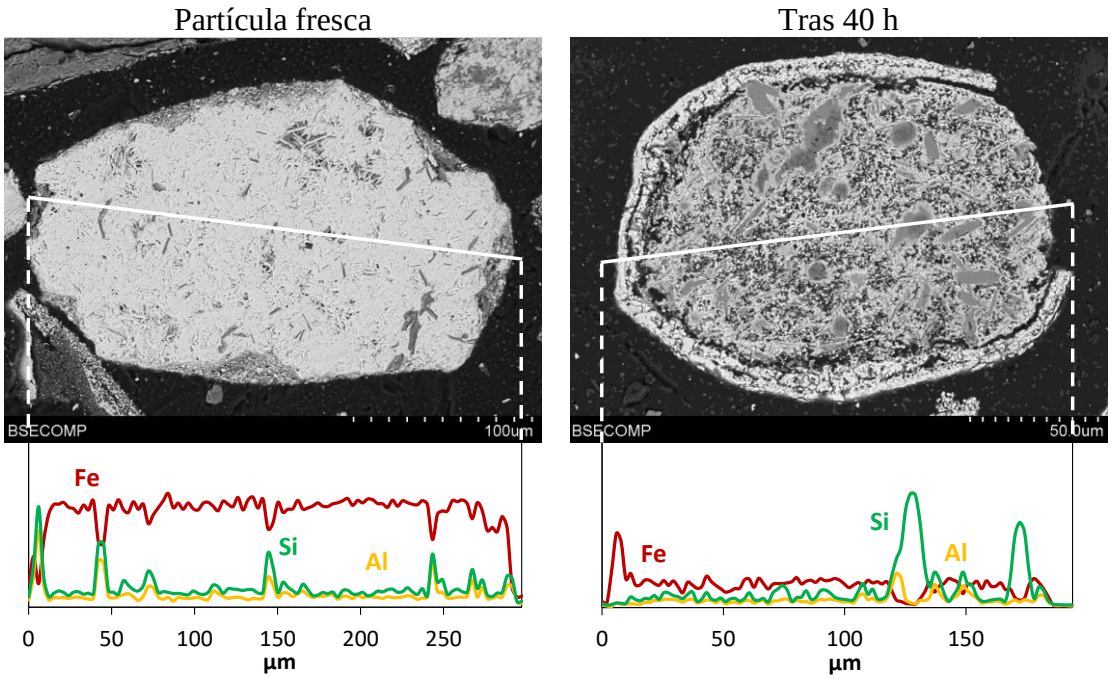
Tabla 4.3. Capacidad de transporte y vida media estimada tras las horas de operación bajo condiciones BCLG en la unidad de 1.5 kW_t.

	Ilmenita		LD-slag		Mineral Fe-Tierga		Mineral Mn-Gabón	
	Inicial	Tras 55 h	Inicial	Tras 60 h	Inicial	Tras 40 h	Inicial	Tras 48 h
Capacidad de transporte (%)	4.03	3.77	1.8	1.2	7.7	7.1	5.6	4.6
Vida media estimada (h)	-	630	-	300	-	300	-	160

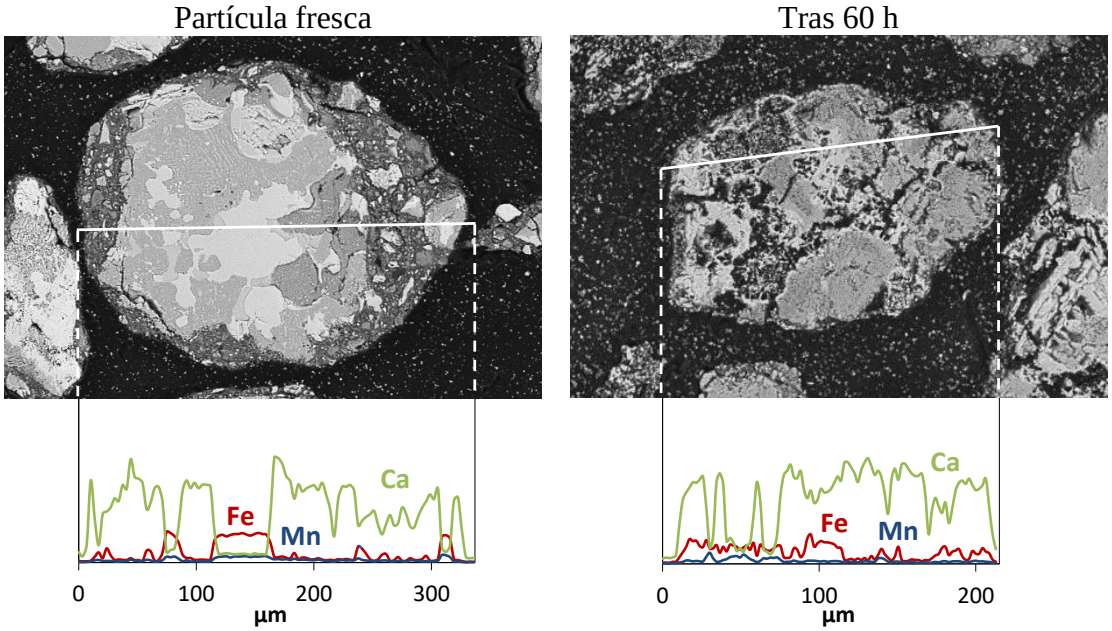
Las Figuras 4.23-4.26 muestran las imágenes SEM y EDX obtenidas de las estructuras internas de las muestras de los diferentes materiales, tanto frescos como después de su uso. En las figuras también se muestra la distribución de los principales metales a lo largo de la estructura interna de las partículas.



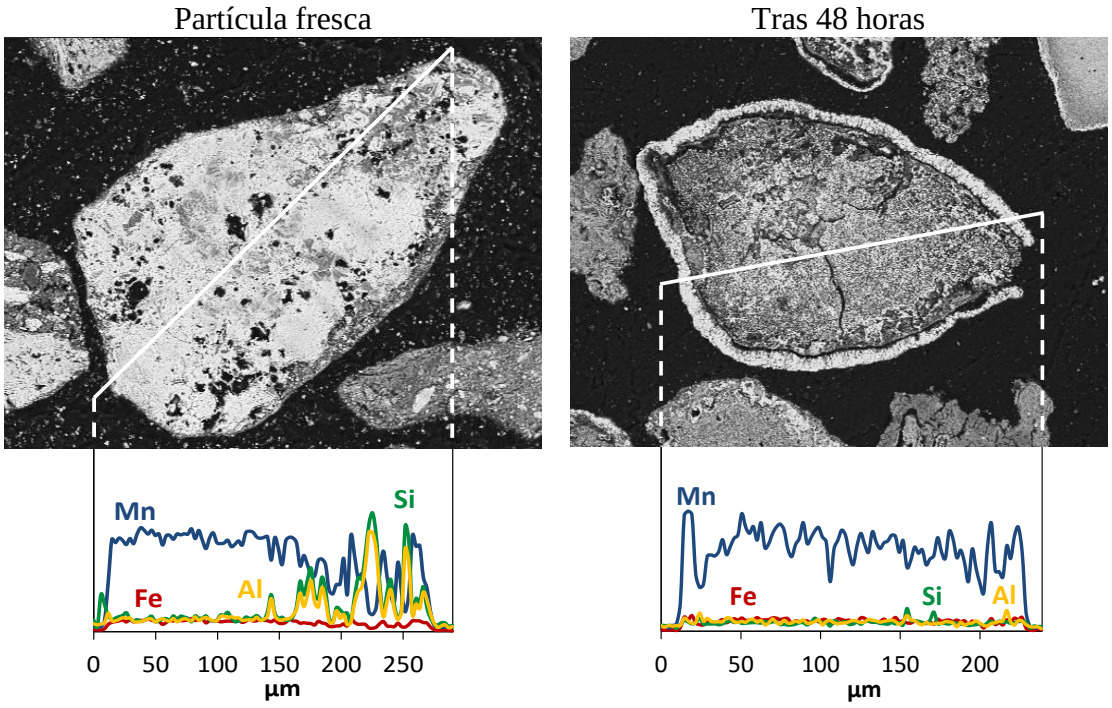
Figuras 4.23. Imágenes SEM-EDX de partículas de mineral de ilmenita antes y después de 55 h de operación continua en condiciones CLG.



Figuras 4.24. Imágenes SEM-EDX de partículas de mineral de Fe-Tierga antes y después de 40 h de operación continua en condiciones CLG.



Figuras 4.25. Imágenes SEM-EDX de partículas del residuo LD-slag antes y después de 60 h de operación continua en condiciones CLG.



Figuras 4.26. Imágenes SEM-EDX de partículas de mineral de Mn-Gabón antes y después de 48 h de operación continua en condiciones CLG.

Nótese que las partículas frescas de cada transportador de oxígeno, antes de ser sometidas a condiciones BCLG, presentaban una estructura compacta con una buena distribución de los componentes mayoritarios (Fe y Mn). Las muestras obtenidas para cada mineral después de completar las pruebas CLG mostraron que, durante el proceso

redox, hubo cierta migración de Fe y Mn hacia la superficie externa de las partículas. Esta tendencia fue más obvia para los minerales: ilmenita, Fe-Tierga y Mn-Gabón. Así, es claramente visible la formación de una capa externa enriquecida en los metales mencionados y, en algunos casos, también resultó evidente que partes de la capa externa se habían desprendido de la superficie de las partículas durante la operación. De esta manera, se explica la disminución de la capacidad de transporte de cada transportador de oxígeno, ya que se pierde parte de la fase activa. Asimismo, en algunos casos se observó la presencia de grietas. No obstante, es relevante mencionar que no se observó defluidización ni aglomeración con ninguno de los cuatro diferentes materiales probados en la unidad BCLG de 1.5 kW_t en continuo. Aun así, la diferencia en la vida útil observada anteriormente podría deberse a la mayor aparición de grietas en las partículas o a su menor resistencia mecánica inicial.

4.2.9. Comparación de los transportadores de oxígeno

La selección de los transportadores de oxígeno más prometedores que su uso en la campaña experimental a mayor escala debe basarse en diferentes parámetros, incluyendo la composición del gas producto y la eficiencia del proceso, la generación de alquitrán, la vida útil y el costo de los transportadores de oxígeno. Estos factores se aplican a los distintos transportadores de oxígeno utilizados se muestran en la Tabla 4.4. Además, para una mejor visualización, las Figuras 4.27 y 4.28 muestran una comparación de la composición del gas, contenido de alquitrán y los parámetros de eficiencia de los cuatro transportadores de oxígeno probados durante la campaña experimental realizada en la unidad BCLG de 1.5 kW_t. Para una adecuada comparación se deben seleccionar resultados obtenidos bajo condiciones de operación similares, seleccionándose las siguientes: $\lambda = 0.35$, S/B = 0.6, y un rango de temperatura 900 – 940 ºC. Sin embargo, algunos de los resultados experimentales mostrados en esta sección no se obtuvieron bajo estas condiciones de operación por lo que fue necesario realizar una interpolación a las mismas condiciones operativas. Estas condiciones permitirían operar una unidad BCLG de forma autotérmica.

Tabla 4.4. Comparación de transportadores de oxígeno según datos experimentales obtenidos en la unidad BCLG de 1.5 kW_t. λ = 0.35, S/B = 0.6, T = 900 – 940 ºC.

	unidad	**Transportador de oxígeno**			
Composición del gas		Ilmenita	Mineral Fe-Tierga	Mineral Mn-Gabón	LD-slag
CO_2	%vol	41.5	43.2	40.9	38.1
CO	%vol	21.1	20.1	22.8	23.1
H_2	%vol	23.6	25.5	25.9	29.5
CH_4	%vol	10.2	9.3	9.0	8.1
C2-C3	%vol	3.4	1.9	1.4	1.2
Conv. de biomasa, X_b	%	98.9	94.1	94.7	97.0
Ef. Conv. carbono, η_{cc}	%	95.8	99.3	96.4	96.8
Ef. gas frío, η_g	%	70.9	65.9	64.3	69.7
Rend. a syngas, Y_{sg}	m_N^3/kg b.s.	0.53	0.57	0.60	0.70
Rend. a HCs, Y_{HCs}	m_N^3/kg b.s.	0.16	0.13	0.13	0.12
Alquitranes	g/m_N^3	1-2	4-5	7-4	2-3
	g/kg b.s.	2-3	5-6	9-18	3-4
Vida media	h	630	300	160	275
Coste	$/t	≈200	≈100	≈50	-

Al evaluar de manera general los resultados experimentales de los cuatro tipos de transportadores de oxígeno probados, se ha demostrado la viabilidad de obtener un gas de síntesis de alta pureza con una baja producción de alquitrán. No obstante, se encontró un cierto contenido de hidrocarburos, especialmente CH_4, con valores habituales de hasta el 10 %. Este hecho produjo que se obtuviese un rendimiento a gas de síntesis (H_2+CO) menor que el esperado teóricamente. Ahora bien, una etapa del proceso F-T es el reformado con vapor de los gases de cola del proceso (CH_4 y C2-C3) para generar gas de síntesis que se recircula al proceso. Por ello, la presencia de un 10 % de CH_4 únicamente aumentaría el tamaño de la etapa de reformado. El menor contenido en CH_4 y C2-C3 se obtuvo con LD-slag, mientras que el mayor se observó con ilmenita. No obstante, este factor no es crítico ya que el reformado de estos elementos se integrará dentro del proceso F-T para la producción de combustibles líquidos.

En cuanto a los parámetros de eficiencia del proceso BCLG, se obtuvieron altas conversiones de biomasa (X_b), con valores superiores al 90 % en todas las condiciones de operación y con los diferentes portadores de oxígeno probados. La ilmenita y el

residuo de acería LD-slag fueron los materiales más destacados, alcanzando conversiones del 98.9 % y 97 %, respectivamente. Por otro lado, los minerales de Fe-Tierga y Mn-Gabón lograron valores alrededor del 94 % bajo las mismas condiciones de operación. Estas diferencias se relacionan con la cantidad de carbono residual existente en las cenizas elutriadas, la cual puede verse afectada por las diferentes propiedades de fluidización de los distintos materiales. Además, las eficiencias de conversión de carbono en el RR (η_{cc}) fueron superiores al 90 % en todos los casos, lo que refuerza la validez del proceso para llevar a cabo la gasificación con bajas emisiones de CO_2. Durante los ensayos con el mineral de Fe-Tierga se obtuvo una eficiencia del 99.3 % bajo las condiciones mencionadas, mientras que el resto de los transportadores de oxígeno alcanzaron valores alrededor del 96 %. No obstante, tanto la conversión de biomasa como la eficacia de conversión de carbono en el RR no resultaron ser factores críticos a la hora de seleccionar un material preferencial.

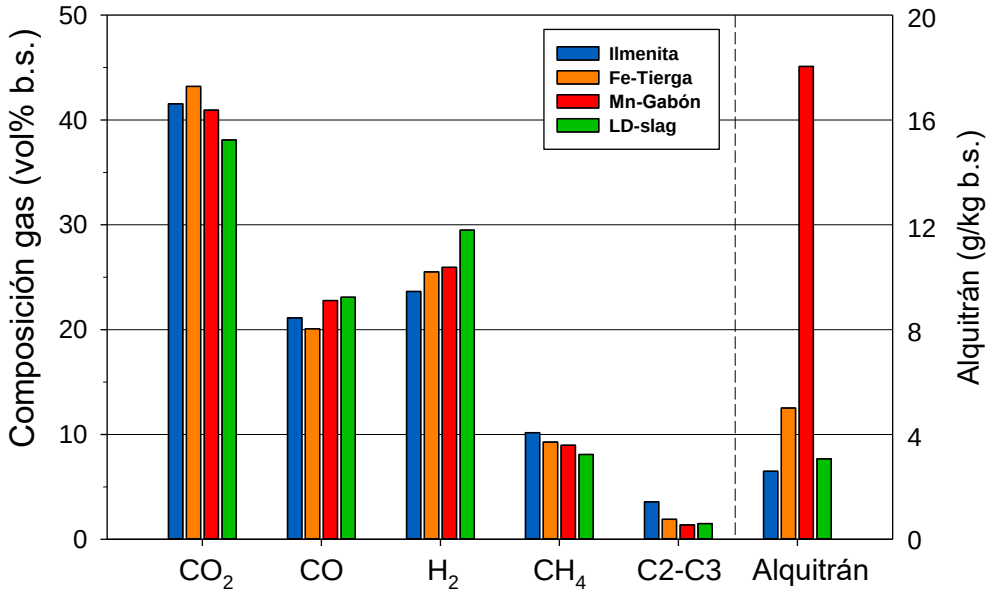


Figura 4.27. Comparación de la composición de gases y contenido de alquitrán normalizados a λ = 0.35, S/B = 0.6 y T = 940 ºC para los diferentes transportadores de oxígeno probados en la unidad BCLG de 1.5 kW_t.

Las eficiencias del gas frío oscilaron alrededor del 65 % para los minerales de Fe-Tierga y Mn-Gabón, y alcanzaron el 70 % para la ilmenita y el LD-slag. En cuanto al rendimiento a gas de síntesis (Y_{sg}), un parámetro clave para evaluar el desempeño de un transportador de oxígeno en el proceso BCLG, el LD-slag demostró ser el más eficaz, seguido del mineral de Mn-Gabón, el mineral de Fe-Tierga y, por último, la ilmenita. Estas variaciones se deben a las diferencias en los flujos de CO y H_2 generados durante el reformado de CH_4 y otros hidrocarburos ligeros (C2-C3) por los distintos transportadores de oxígeno.

Además del rendimiento a gas de síntesis, otros factores críticos en el proceso BCLG incluyen el contenido de alquitrán en el gas de síntesis y la durabilidad del transportador

de oxígeno. Un mayor contenido de alquitrán requeriría una limpieza más intensiva del gas de síntesis, aumentando los costos. El contenido de alquitrán fue significativamente mayor para el mineral de Mn-Gabón en comparación con la ilmenita, que mostró el mejor desempeño con valores de 2-3 g/kg de biomasa seca. El LD-slag también tuvo buenos resultados, con valores de 3-4 g/kg de biomasa seca. En términos de vida útil, la ilmenita se destacó con 630 horas, mientras que el mineral de Mn-Gabón tuvo la menor durabilidad con 160 horas. Este aspecto es crucial, ya que una vida útil más corta implica mayores costos de reposición del transportador de oxígeno debido a las pérdidas por atrición. Sin embargo, el bajo costo de algunos materiales podría compensar el coste asociado a la necesidad de reemplazos más frecuentes.

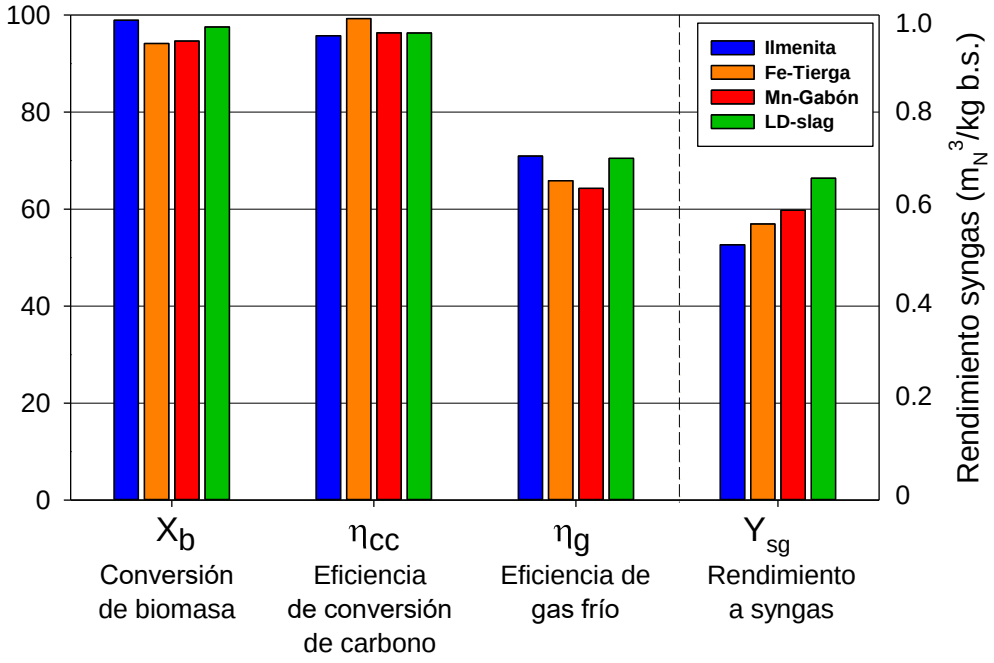


Figura 4.28. Comparación del rendimiento de gasificación normalizado a λ = 0.35, S/B = 0.6 y T = 940 ºC para los diferentes transportadores de oxígeno probados en la unidad BCLG de 1.5 kW_t.

Para seleccionar el transportador de oxígeno más adecuado, es esencial considerar factores que puedan afectar tanto al rendimiento del proceso BCLG como a su economía, incluyendo la composición del gas de síntesis, el rendimiento a gas de síntesis, los costos de limpieza del alquitrán y tratamiento de residuos, así como los costos de reposición del transportador de oxígeno. Así, el mineral de Mn de Gabón presentó los peores resultados, con una vida útil baja y la mayor generación de alquitrán. El mineral de Fe Tierga mostró resultados intermedios tanto en rendimiento de gas de síntesis como en generación de alquitrán y vida útil. El LD-slag logró el mayor rendimiento a gas de síntesis, con aproximadamente 0.7 m_N^3/kg de biomasa seca y baja generación de alquitrán, aunque su vida útil fue corta. La ilmenita, aunque tuvo un rendimiento de gas de síntesis algo menor que el LD-slag, presentó una elevada eficiencia de gas frío (por el relativamente alto contenido en CH_4 y C2-C3), una menor

generación de alquitranes y una vida útil más larga. En conclusión, la ilmenita y el LD-slag se consideran los materiales más prometedores para el escalado del proceso.

4.3. Operación en continuo en planta BCLG a escala de 20 kW_t

El objetivo principal de esta etapa experimental de la tesis fue demostrar la viabilidad del proceso BCLG a una escala superior para proporcionar resultados más representativos y útiles para conseguir el escalado de esta tecnología. Concretamente, según se ha definido en el proyecto CLARA, los datos obtenidos durante esta investigación se utilizaron para facilitar el manejo de una planta piloto BCLG a escala de 1 MW_t localizada en la Universidad Técnica de Darmstadt (Alemania).

Esta campaña experimental se desarrolló en una planta piloto ubicada en el ICB-CSIC diseñada para operar hasta una potencia de 50 kW_t con carbón y transportadores con alta reactividad y capacidad de transporte de oxígeno. La operación en condiciones BCLG se llevó a cabo a una escala de 20 kW_t con distintas biomasas. En lo referente al transportador de oxígeno, como se concluyó en la sección anterior, los dos materiales más prometedores para esta parte de la investigación fueron la ilmenita y el LD-slag. No obstante, debido a la disponibilidad de material al inicio de la experimentación, se seleccionó la ilmenita como transportador de oxígeno. Al igual que en los experimentos realizados en la unidad de BCLG de 1.5 kW_t, también se evaluará la influencia de las principales condiciones de operación sobre los parámetros más indicativos de la eficiencia del proceso. De este modo, se podrá evaluar el desempeño de este mineral durante el proceso BCLG bajo condiciones de fluidización diferentes, es decir, en régimen burbujeante en la planta de 1.5 kW_t o en régimen turbulento, con una mayor velocidad del gas, en la escala de 20 kW_t. En este caso, se utilizarán distintas biomasas en forma de briquetas, como son residuos forestales de pino, paja de trigo y su correspondiente paja torrefactada.

Durante esta campaña experimental, se llevó acabo una evaluación exhaustiva del desempeño de la ilmenita como transportador de oxígeno y su interacción con varios tipos de biomasa basados en paja de trigo y residuo forestal de pino en la planta BCLG de 50 kW_t. Asimismo, se analizó el efecto de diversas variables operativas, tales como la temperatura del reactor de reducción, el tiempo medio de residencia de los sólidos en el reactor de reducción, la relación oxígeno/biomasa (controlada por el oxígeno suministrado al reactor de oxidación) y la velocidad de fluidización en el separador de carbono (SC) sobre la eficiencia del proceso. Además de la composición del gas producido, se evaluaron los mismos parámetros descritos anteriormente, a saber, la conversión de biomasa, X_b, la eficiencia de conversión de carbono, η_{cc}, el rendimiento a gas de síntesis, Y_{sg}, e hidrocarburos, Y_{HCs}, y la generación de alquitrán.

Los experimentos de gasificación se iniciaron utilizando briquetas de paja de trigo (residuo agrícola densificado) como combustible renovable y empleando el diseño original de la planta piloto, el cual estuvo enfocado a condiciones de combustión donde se requiere una elevada toma de oxígeno en el reactor de oxidación. Esta primera etapa se centró en analizar el efecto aislado de las principales variables de operación y la dinámica del proceso BCLG (periodos de transición y estacionarios) con cada cambio

realizado. Estos primeros resultados fueron publicados en el Artículo IV. Tras finalizar esta etapa, se realizaron cambios en el diseño de ciertas partes de la planta con el objetivo de optimizar su manejo. El volumen del reactor de oxidación se disminuyó debido a su sobredimensionamiento inicial y la altura del sifón SS-SC fue ampliado para mejorar la estabilidad de la unidad cuando se operaba con elevadas cantidades de sólidos en el RR.

A continuación, se procedió a evaluar el comportamiento de la ilmenita durante la gasificación de residuo forestal de pino alimentado también en forma de briquetas. Además, se estudió la influencia del tamaño de partícula de la biomasa alimentada comparando los factores de rendimiento del proceso cuando se alimentaba residuo forestal de pino en forma de briquetas o molido a un tamaño de 1-2 mm. Estos resultados fueron expuestos en el Artículo V. Finalmente se planteó realizar el estudio de la influencia del pretratamiento de la biomasa mediante el proceso de torrefacción. Para ello se utilizaron briquetas de paja de trigo torrefactada, cuyos resultados se compararon con los obtenidos inicialmente con las briquetas de paja sin torrefactar con la configuración original de la planta. A parte de esos datos, se repitieron algunos de los experimentos con las briquetas de paja sin torrefactar con la nueva configuración de la planta para poder realizar una comparación más sólida. Estos últimos resultados fueron publicados en el Artículo VI.

Por otro lado, como se mencionó en la sección experimental, esta unidad cuenta con un dispositivo de separación de carbono (SC) que se basa en la diferencia de densidad entre las partículas del transportador de oxígeno y las partículas de char para su separación. En este caso, se evaluó su capacidad para separar las partículas de char cuando el tamaño del combustible (briquetas de biomasa) es mayor que el tamaño para el que fue diseñado inicialmente (combustibles granulados). Asimismo, se estudió el efecto de utilizar dicho dispositivo como gasificador secundario sobre la eficiencia del proceso BCLG en esta unidad.

Además, durante toda esta campaña experimental, se evaluó la evolución de la reactividad de la ilmenita, su comportamiento ante el riesgo de aglomeración debido a los elementos de las cenizas existentes en las biomasas -especialmente respecto a la cantidad de cenizas presente en la paja de trigo- y su vida útil bajo condiciones altamente reductoras.

Con el objetivo de no ir repitiendo los resultados experimentales obtenidos con distintos combustibles en la planta piloto publicados en los diferentes artículos, se hará un resumen de los mismos y una comparación global haciendo énfasis en el efecto de las principales variables de operación sobre la composición del gas de síntesis y los parámetros de eficiencia del proceso. Un análisis detallado de cada caso se encuentra en cada artículo adjunto a esta Tesis Doctoral.

4.3.1. Efecto de la temperatura y el tiempo medio de residencia de sólidos en el RR

La temperatura es un factor conocido que afecta a las velocidades de reacción de los procesos químicos existentes en el RR de una planta BCLG, tales como la gasificación de la biomasa, la evolución de los compuestos gaseosos y alquitranes o la velocidad de transferencia de oxígeno. Sin embargo, tal como se demostró en los experimentos previos realizados en la planta BCLG de 1.5 kW_t, la temperatura tenía un impacto mínimo en la composición del gas de síntesis cuando se utilizó ilmenita como transportador de oxígeno [Artículo I]. La influencia de la temperatura también fue similar cuando se utilizaron otros tipos de materiales basados en Fe y Mn como transportadores de oxígeno en operación continua [Artículos II y III]. No obstante, tanto la velocidad de gasificación del char como el rendimiento a gas de síntesis sí se vieron influenciados por la temperatura de reacción. Por lo tanto, en este apartado se ha evaluado conjuntamente los principalmente factores que pueden afectar a la conversión del char, como son la temperatura y el tiempo de residencia de los sólidos en el RR.

En esta evaluación, se varió la temperatura de gasificación dentro del rango típico de la gasificación en el proceso BCLG, entre 800 y 980 ºC. La conversión de biomasa (X_b) en la unidad CLG varió entre el 60 y el 100 % en todas las pruebas realizadas durante la campaña experimental. La conversión total de carbono en la unidad fue influenciada por la temperatura, ya que ésta afecta directamente la $X_{char,RR}$. A temperaturas más bajas, las velocidades de reacción más bajas en el RR provocaron la acumulación de char durante estados transitorios y, en consecuencia, resultó en valores más bajos de X_b. Además, se encontró que una parte del char no gasificado se estaba acumulando en el SC, como se muestra en la Figura 4.29. Es importante mencionar que en la mayoría de estos experimentos se utilizó N_2 como gas de fluidización en el SC para evitar la gasificación del char en esta etapa y facilitar la interpretación de los resultados obtenidos. Por lo tanto, el char acumulado se interpreta a partir de los balances de materia como biomasa no convertida.

La Figura 4.30 muestra cómo la temperatura y el tiempo medio de residencia del transportador de oxígeno en el RR ($t_{mr,RR}$) afectaron a la conversión de char ($X_{char,RR}$) dentro del RR cuando se utilizaron briquetas de paja de trigo como combustible. Estos resultados se corresponden con la operación en estado estacionario. Se observó que la conversión de char se favoreció a temperaturas más altas, como 940-950 °C y 980 °C, según fuesen los ensayos después y antes de la modificación de la planta. Esto indica que la temperatura es un factor crítico en la eficiencia de la conversión del char debido a su influencia sobre las velocidades de gasificación del char. También se observó que un aumento del $t_{mr,RR}$ incrementa la $X_{char,RR}$ independientemente de la temperatura. Por ejemplo, a 890-910 °C, se alcanza una $X_{char,RR}$ próxima al 80 % con un $t_{mr,RR}$ de alrededor de 500 s, mientras que con un $t_{mr,RR}$ de 150 s se alcanzan conversiones por debajo del 50 %.

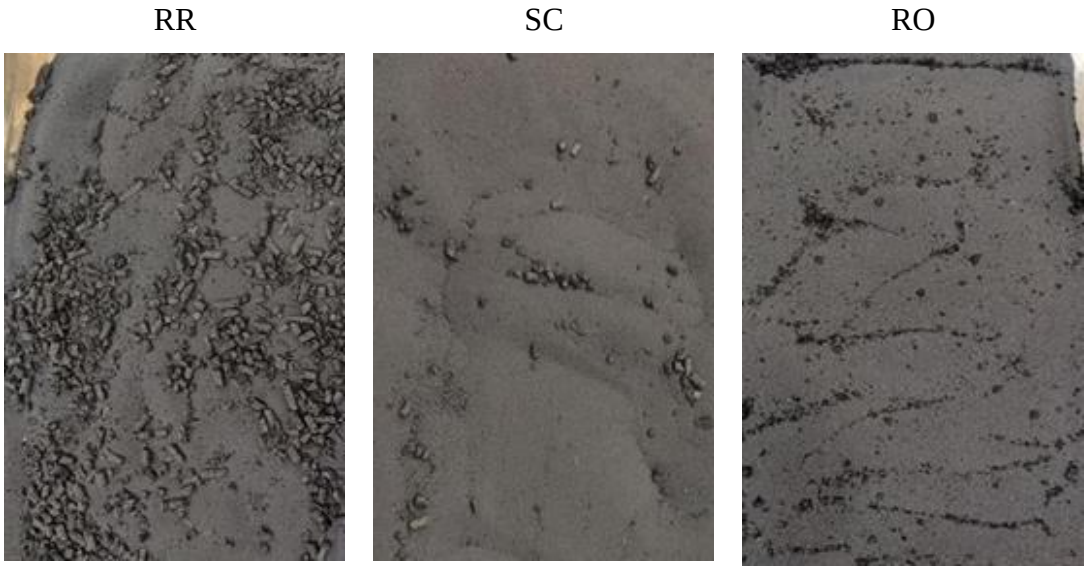


Figura 4.29. Char no convertido en el reactor de reducción (RR) tras abrir la planta, el separador de carbono (SC) y el reactor de oxidación (RO).

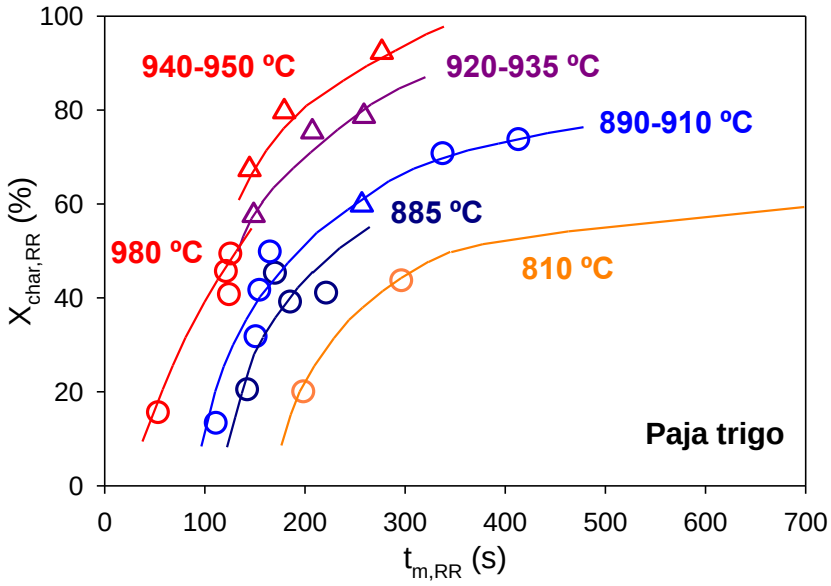


Figura 4.30. Efecto de la temperatura y el tiempo medio de residencia ($t_{mr,RR}$) en la conversión de char en el reactor de reducción utilizando briquetas de paja de trigo. Incluye resultados obtenidos con la configuración original (círculos) y modificada (triángulos) de la planta BCLG de 50 kW_t alimentando N_2 al SC.

El efecto del $t_{mr,RR}$ sobre la conversión del char sugiere que el tiempo de residencia de las partículas de char en el reactor de reducción estaba influenciado por la velocidad de circulación de los sólidos del transportador de oxígeno. El tamaño de las briquetas de biomasa utilizados en este trabajo fue considerablemente grande, por lo que no se esperaba que el char fuera arrastrado al ciclón situado a la salida del RR, considerando la velocidad del gas en el RR. De este modo, el char debería tener tiempo suficiente para poder alcanzar elevadas conversiones de gasificación en cualquier condición. Sin

embargo, tras examinar los sólidos que salían del ciclón del RR, tal y como se muestra en la Figura 4.29, se evidenció el arrastre de las briquetas. Una evaluación más detallada de estos sólidos no reveló la presencia significativa de char en forma de polvo, sino que la biomasa alimentada en forma de briquetas mantuvo su forma cilíndrica inicial tras su gasificación parcial en el RR. Por lo tanto, se concluyó que el arrastre de las partículas de transportador de oxígeno favorecía el arrastre de partículas grandes de char (en forma de briquetas parcialmente convertidas) en el RR.

Durante algunos experimentos, se detectó la presencia de CO_2 en los gases de salida del RO, lo que indicó que algunas partículas de char no convertidas lograron llegar a este reactor, donde se quemaron en contacto con el oxígeno gaseoso del aire alimentado. De hecho, muestras tomadas del RO revelaron la presencia de una pequeña cantidad de partículas finas de char, sin encontrar char en forma de briquetas. Esto sugiere que el char que llegó al RO fue rápidamente consumido por la combustión. Este fenómeno afectó a una de las principales ventajas del proceso CLG asociado al confinamiento de los componentes carbonosos en la salida del RR, que evita la emisión de CO_2 a la atmósfera por el RO. Esta característica se describe mediante la eficiencia de conversión de carbono (η_{cc}) del proceso, aunque también puede interpretarse mediante la fracción de carbono que termina como CO_2 en el RO (C_{RO}). No obstante, este último parámetro resultó ser de mayor interés en la evaluación de los resultados en esta planta, ya que parte del carbono no gasificado se estuvo acumulando en el SC. De este modo, se pudo evaluar las condiciones en las que se minimizaba esta acumulación observando directamente el valor de C_{RO}.

En resumen, tanto la temperatura como el $t_{mr,RR}$ son factores determinantes en la $X_{char,RR}$ en el proceso BCLG, lo que también puede afectar a la conversion de biomasa (X_b) y a la eficiencia de conversion de carbono (η_{cc}). Las temperaturas más elevadas y los tiempos de residencia más prolongados favorecen una mayor $X_{char,RR}$. Estas observaciones son esenciales para identificar las condiciones operativas que aumentan la eficiencia del proceso BCLG en aplicaciones a mayor escala.

4.3.2. Efecto de la relación oxígeno/biomasa

La relación oxígeno/biomasa, λ, es una variable operativa clave que influye significativamente en el rendimiento a gas de síntesis. Esta relación indica la cantidad de oxígeno utilizada en la conversión del combustible, determinando el grado de oxidación parcial de los productos de gasificación. Además, es fundamental para lograr condiciones operativas autotérmicas en el sistema. En este estudio, se ajustó este parámetro mediante el control del flujo de aire introducido al RO y la dilución del aire con N_2 (método de control III), el cual demostró ser un método eficaz y preciso para operar unidades BCLG. Investigaciones previas realizadas a escala de 1.5 kW_t, indicaron que el valor óptimo de λ para alcanzar un proceso BCLG autotérmico y obtener la mejor calidad de gas de síntesis oscila entre 0.3 y 0.4 [Samprón y col., 2021].

Para valorar correctamente la cantidad de oxígeno que reacciona con el transportador de oxígeno en ambos reactores, RR y RO, se introdujeron dos nuevos parámetros: λ_{RO} y λ_{RR}. Estas relaciones de oxígeno/biomasa representan la cantidad exacta o efectiva que

el transportador adquiere o transfiere en el RO o el RR, respectivamente. Ambos parámetros deben ser iguales cuando se alcanza el estado estacionario ($\Phi = \lambda_{RR}/\lambda_{RO} = 1$). Además, en condiciones de estado estacionario, su valor debería ser menor que el valor de λ global (considerando el oxígeno en el aire introducido en el RO) ya que parte del oxígeno alimentado al RO puede reaccionar con el char no convertido arrastrado desde el RR en lugar de ser utilizado para oxidar la ilmenita.

La Figura 4.31 muestra los diferentes experimentos realizados con briquetas de paja de trigo como combustible antes y después de la modificación del diseño de la unidad BCLG. Generalmente, los periodos transitorios se obsevaron cuando se varió alguna condición de operación. Por ejemplo, se registraron valores de $\Phi < 1$ cuando el flujo de aire, y por ende λ, aumentó bruscamente en el RO. En estas situaciones, la ilmenita altamente reducida, proveniente del RR, reaccionó con el exceso de oxígeno, pero tardó un tiempo en transferirse al RR. Por otro lado, valores de $\Phi > 1$ fueron frecuentes cuando la velocidad de circulación de sólidos disminuía debido a una menor demanda transitoria de oxígeno en el RO. Los cambios de temperatura también pueden influir en el valor de Φ al inicio de la operación. Por ejemplo, un aumento en la temperatura implica que una mayor cantidad de char está siendo gasificada, ya sea por una mayor velocidad de gasificación o por un exceso de char acumulado previamente. Esto genera una mayor demanda de oxígeno en el RR debido al incremento en la conversión de la biomasa, utilizando inicialmente el oxígeno de la estructura acumulado en la ilmenita que se consume en el RR.

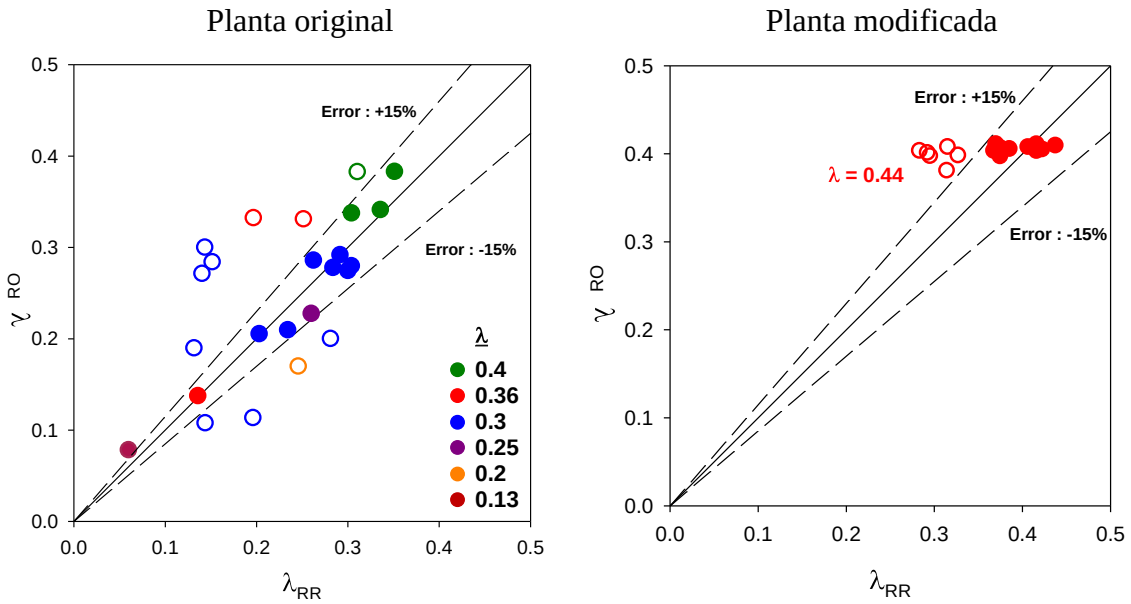


Figura 4.31. Relación entre las relaciones efectivas de oxígeno/biomasa en el RO y RR, λ_{RO} y λ_{RR}, respectivamente. Los puntos sólidos representan condiciones de estado estacionario. Los puntos vacíos representan estados transitorios.

Tras la modificación del diseño de la unidad, se observó una menor dispersión en los resultados experimentales, atribuida a la reducción del inventario de ilmenita dentro de

la unidad y del tiempo de residencia en el RO. Así, la duración de los periodos transitorios se disminuyó favoreciendo el alcance del estado estacionario tras la variación de las condiciones de operación. No obstante, los resultados obtenidos en estado transitorio son válidos evaluando la producción de gas de síntesis en función del oxígeno transferido en el RR, es decir, λ_{RR}. Sin embargo, estos resultados no pueden utilizarse para evaluar la conversión de char en el RR si el balance de carbono no ha alcanzado el estado estacionario.

En cuanto al efecto de λ sobre la eficiencia del proceso, se observó que la relación efectiva oxígeno/biomasa en el RR, λ_{RR}, mostró una influencia directa sobre el rendimiento a gas de síntesis, Y_{sg}. La Figura 4.32 evidencia este efecto para diferentes valores de $X_{char,RR}$. Se observó que, para un valor específico de $X_{char,RR}$, un aumento en la relación λ_{RR} causa una disminución en el Y_{sg}. Esto se debe a que la ilmenita transfiere una mayor cantidad de oxígeno en el RR, ocasionando la combustión de una mayor parte del gas de síntesis producido. Como resultado, la concentración de CO_2 aumenta y las concentraciones de H_2 y CO disminuyen. Este efecto era esperado, ya que como se observó durante la investigación realizada en la planta de 1.5 kW_t, la relación oxígeno/biomasa es el factor con mayor influencia sobre la composición del gas producto. Además, se determinó que tanto la temperatura como el $t_{mr,RR}$ no afectan directamente al Y_{sg}, sino más bien a la conversión de char, $X_{char,RR}$. Por ejemplo, según los resultados mostrados en la Figura 4.30, se pudo alcanzar una conversión de char de en torno al 70 % bien operando a baja temperatura y altos tiempos de residencia (T_{RR} = 900 ºC y $t_{mr,RR}$ = 330 s), o viceversa (T_{RR} = 950 ºC y $t_{mr,RR}$ = 140 s). En ambos casos, el rendimiento a gas de síntesis se mantiene en valores cercanos a 0.6 m_N^3/kg.

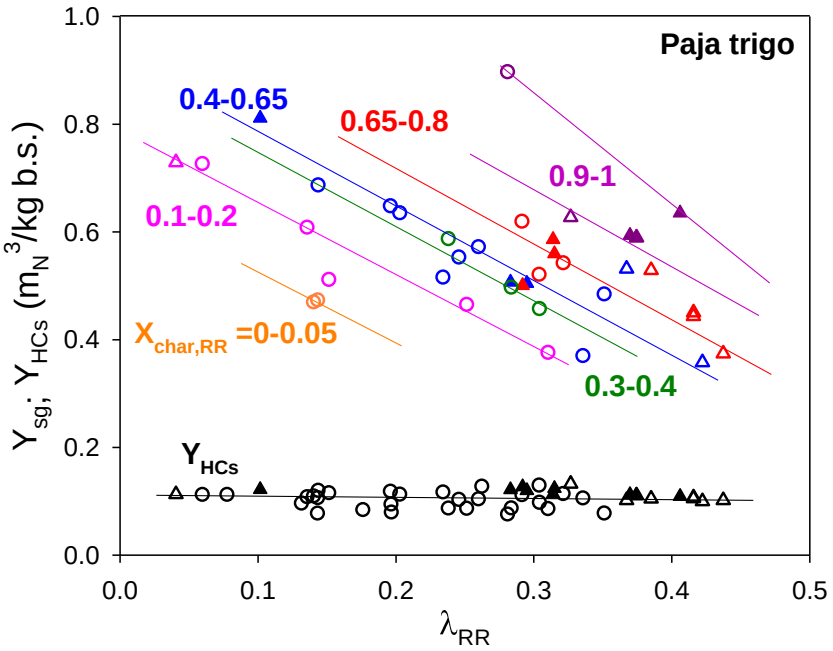


Figure 4.32. Efecto de la relación efectiva de oxígeno/biomasa en el RR, λ_{RR}, sobre el rendimiento a gas de síntesis, Y_{sg}, y el rendimiento a HCs, Y_{HCs}, para diferentes conversiones de char en el RR, $X_{char,RR}$. Puntos vacíos: N_2 al SC. Puntos rellenos: H_2O al SC.

Por otro lado, aunque la relación λ_{RR} tiene una gran influencia en el rendimiento del gas de síntesis, el rendimiento de hidrocarburos ligeros (CH_4 y C2-C3 provenientes de la desvolatilización de la biomasa), Y_{HCs}, apenas se vio afectado por la variación de este ratio, como se observa en la Figura 4.32. De acuerdo con Abad y col. (2011), esto se debe a que la ilmenita muestra una baja reactividad con el metano, que es el componente de referencia para los hidrocarburos ligeros. En el proceso CLG, las condiciones del RR son deficientes en oxígeno y es probable que reaccione principalmente con H_2 y CO en lugar de con los HCs. Tampoco se observó un efecto claro de la conversión de char en el RR sobre la producción de HCs. Por lo tanto, los resultados obtenidos en trabajos previos durante la operación continua en una unidad BCLG de 1.5 kW_t, donde la cantidad de HCs apenas se vio afectada por la cantidad de oxígeno transferida por el transportador de oxígeno al RR (Artículos I, II y III), fueron corroborados en esta investigación a mayor escala.

En las condiciones teóricas para la operación autotérmica de una unidad BCLG (λ = 0.3), es posible alcanzar rendimientos a gas de síntesis superiores a 0.6 m_N^3/kg de biomasa seca. Además, con una alta conversión de char, aproximadamente del 90 %, los rendimientos pueden superar los 0.8 m_N^3/kg de biomasa seca. Para aumentar el rendimiento a gas de síntesis, es crucial operar a altas temperaturas en el RR, asegurando una alta conversión de char y manteniendo valores de λ próximos al valor autotérmico.

Otro aspecto importante es la eficiencia del gas frío, η_g, la cual está directamente influenciada por la relación oxígeno/biomasa y por la composición del gas de síntesis, principalmente por la presencia de hidrocarburos. Una disminución en la calidad del gas de síntesis se traduce en una reducción de su valor calorífico. Esta tendencia se ha observado en los estudios hechos a menor escala, que emplearon el mismo método de control de oxígeno que se utilizó en este trabajo (Artículos I, II y III), así como en otras investigaciones que controlaron el oxígeno variando la alimentación de biomasa [Ge y col., 2016; Wei y col., 2015a]. No obstante, este parámetro frecuentemente utilizado en la evaluación de procesos de gasificación, puede inducir a una valoración inexacta del proceso BCLG ligado a la producción de biocombustibles por F-T. Esto se debe al efecto negativo que tiene la presencia de CH_4 u otros hidrocarburos en la eficacia de gas frío, ya que para una misma cantidad de oxígeno transferida (λ_{RR}) la eficacia de gas frío sería mayor si se hubiese reformado una mayor cantidad de estos hidrocarburos, aunque en este caso el ratio oxígeno a biomasa, λ, debería ser mayor para alcanzar las condiciones autotérmicas [Samprón y col., 2021].

Las pérdidas de carbono en el RO son consecuencia del char no convertido que se transfiere desde el RR. En el RO, este char se quema y simultáneamente el transportador de oxígeno se oxida, lo que genera una competencia entre dos reacciones paralelas por el oxígeno gaseoso. La Figura 4.33 muestra que las pérdidas de carbono en el RO aumentaron con el incremento del valor de λ debido a una mayor disponibilidad de oxígeno en este reactor. Tras la modificación del diseño de la planta, estas pérdidas fueron significativamente menores debido a la reducción del tiempo de contacto en el RO, atribuida a una disminución en el inventario de sólidos y, por ende, en el tiempo de residencia de las partículas de char en dicho reactor. Lo que se observó tras la modificación fue que la conversión de char en el RR se incrementó. Esto pudo ser

debido a que no se obtuvo una combustión completa del char en el RO al tener este reactor un menor volumen, lo que llevaría a recircular char sin convertir al RR donde podría llegar a gasificarse. Este hecho está relacionado con la competencia que existe por el oxígeno entre la reacción con el transportador de oxígeno o el char sin convertir. Se volverá a este análisis en mayor detalle posteriormente, mediante una comparación con los resultados obtenidos en la planta de 1.5 kW_t.

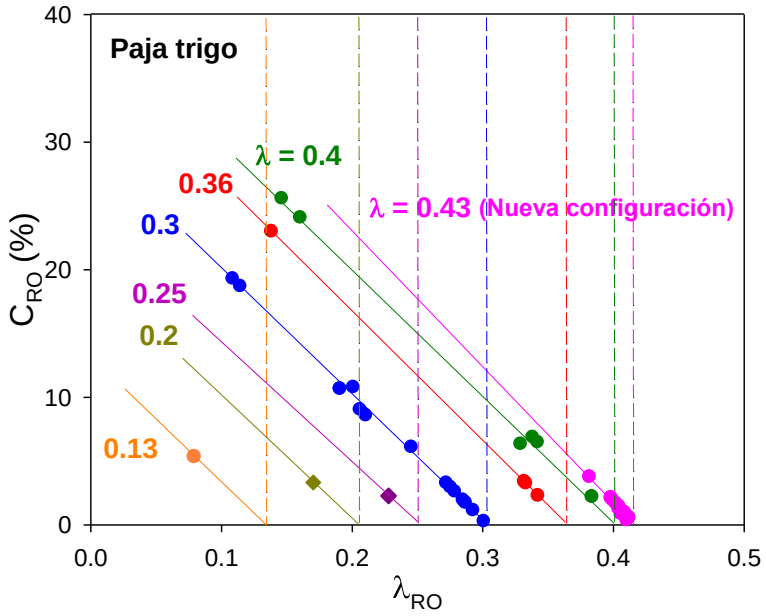


Figura 4.33. Pérdidas de carbono por el reactor de aire en función de λ_{RO}.

4.3.3. Influencia del tipo de biomasa en el proceso BCLG

Después de 86 h de operación bajo condiciones BCLG a escala de 20 kW_t realizadas con el mismo lote de ilmenita, se llevó a cabo una comparación entre los diferentes tipos de biomasa utilizados, a saber briquetas de paja de trigo y de residuo forestal de pino. Así, se analizó el efecto de la materia prima utilizada como combustible biomásico. La Figura 4.34 muestra el efecto del tiempo medio de residencia de los sólidos en el RR sobre la $X_{char,RR}$ a diferentes temperaturas para ambas biomasas. Para una mejor comparación se seleccionaron aquellas pruebas obtenidas al utilizar N_2 como agente fluidificante en el SC. Se observó que con las briquetas de paja de trigo se alcanzó una mayor $X_{char,RR}$ que con el residuo forestal de pino para temperaturas de funcionamiento similares. A modo de ejemplo, se obtuvieron valores de $X_{char,RR}$ del 75 % y 56 % para la paja de trigo y el residuo de pino, respectivamente, para un tiempo de residencia de ~200 s y una temperatura de 930 ºC. Esto indica que las briquetas de paja exhibieron una mayor reactividad que el residuo de pino.

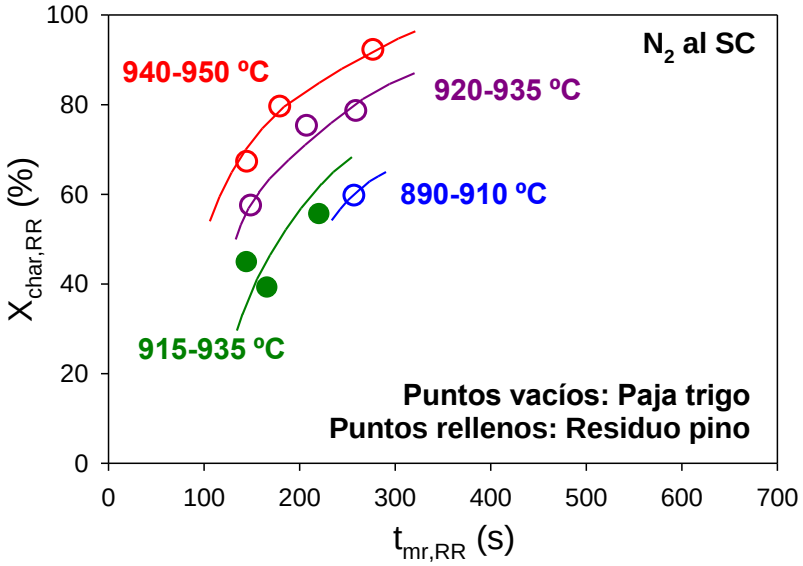


Figura 4.34. Comparación del tipo de combustible para la conversión de char ($X_{char,RR}$)en función del tiempo medio de residencia ($t_{mr,RR}$).

Por otro lado, se analizó el rendimiento a gas de síntesis (Y_{sg}) e hidrocarburos ligeros (Y_{HCs}) conseguidos con ambos tipos de biomasa. La Figura 4.35 muestra estos resultados obtenidos en función de λ_{RR} para diferentes condiciones de conversión de char. Estos datos incluyen pruebas realizadas en condiciones muy diferentes en cuanto a temperatura, tiempo de residencia y relación oxígeno/biomasa. Como se vió anteriormente, el rendimiento a gas de síntesis obtenido fue mayor cuanto menor fue el valor de λ_{RR} para ambas biomasas. Por otra parte, se pudo observar que el efecto de λ_{RR} sobre el Y_{sg} era ligeramente mayor para el caso del residuo forestal de pino, aunque en términos generales se encontraron rendimientos similares para los dos tipos de biomasa considerando el mismo valor de $X_{char,RR}$.

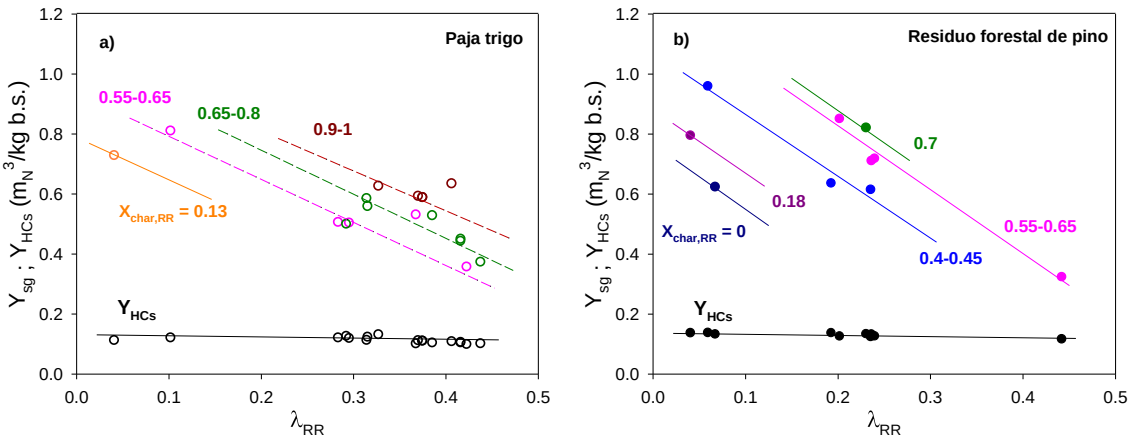


Figura 4.35. Efecto de la relación oxígeno/biomasa efectiva en el RR (λ_{RR}) y la $X_{char,RR}$ sobre el rendimiento a gas de síntesis (Y_{sg}) e hidrocarburos ligeros (Y_{HCs}) para cada tipo de biomasa. a) Paja de trigo; b) Residuo forestal de pino.

En cuanto al rendimiento de hidrocarburos (Y_{HCs}), no se encontró efecto del λ_{RR} para ninguna de las biomasas, alcanzando valores alrededor del 0.10–0.14 m_N^3/kg b.s. en todo el rango de λ_{RR} independientemente de la biomasa utilizada para la gasificación.

4.3.4. Influencia del tamaño de particula de la biomasa

El rendimiento del gas de síntesis está limitado por la $X_{char,RR}$, que está fuertemente influenciada por la reactividad de la biomasa, la temperatura, el tiempo de residencia de los sólidos en el RR y el tamaño de las partículas de la biomasa. Una ventaja clave de utilizar biomasa en forma de briquetas a escala industrial es el transporte más sencillo de la materia prima y una mayor densidad energética, lo que reduce los costes de transporte y aumenta la seguridad durante la manipulación y el almacenamiento. Sin embargo, las principales desventajas incluyen un coste adicional para el proceso BCLG y una mayor resistencia a la difusión de los gases dentro de las briquetas durante la gasificación, lo que provoca una disminución de la velocidad de gasificación del char.

Por ello se pensó evaluar el efecto que podría tener un menor tamaño de partícula de la biomasa sobre la velocidad de gasificación. En este caso, la materia prima utilizada fue el residuo forestal de pino, y se realizó una campaña experimental utilizando briquetas molidas y tamizadas a un tamaño de particula de 1–2 mm, pudiendo comparar los resultados con los obtenidos inicialmente con las briquetas [Artículo V].

La Figura 4.36 evidencia una notable mejora en la conversión de char cuando se empleó biomasa con menor tamaño de partícula. Por ejemplo, a una temperatura de 920 ºC, la $X_{char,RR}$ con briquetas molidas superó la obtenida con briquetas enteras, incluso cuando estas últimos se procesaron a una temperatura más alta (945 ºC) y con un tiempo medio de residencia más prolongado. Claramente, la velocidad de gasificación del char fue significativamente mayor para las briquetas molidas en comparación con las briquetas enteras, debido a la disminución de las restricciones a la reacción provocadas por la difusión en los poros. Un caso destacado fue la alta $X_{char,RR}$ en uno de los experimentos utilizando briquetas molidas a 920 ºC y un $t_{mr,RR}$ de 116 segundos, donde se alcanzó un valor cercano al 90 % que se atribuyó a la mayor relación vapor/biomasa en el RR utilizada en este ensayo.

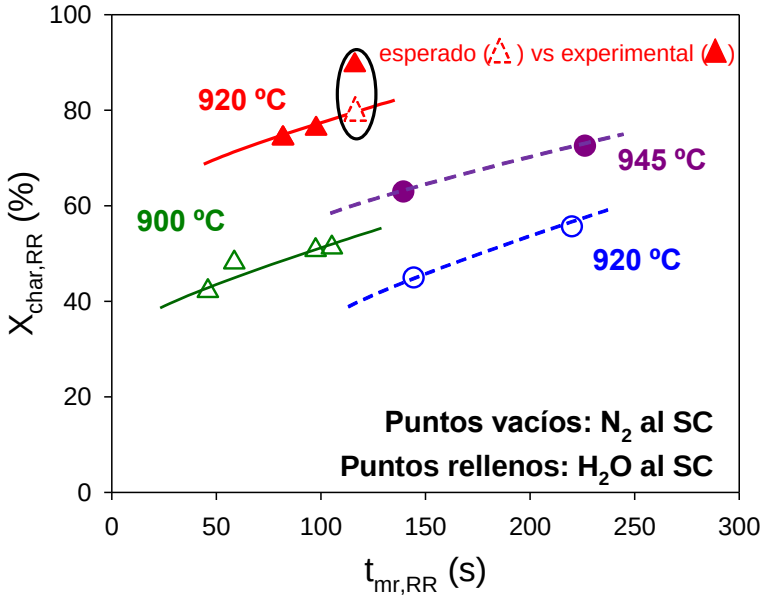


Figura 4.36. Influencia de la temperatura y $t_{mr,RR}$ sobre $X_{char,RR}$, alimentando briquetas enteras (círculos) y briquetas molidas (triángulos) de residuo forestal de pino.

En cuanto al residuo de pino en forma de briquetas, se observaron valores estables de producción de hidrocarburos ligeros, con valores de Y_{HCs} alrededor de 0.13 m_N^3/kg de biomasa seca. En contraste, los briquetas molidas presentaron valores ligeramente superiores, aproximadamente 0.16 m_N^3/kg de biomasa seca. Esta diferencia puede deberse a la velocidad de desvolatilización más lenta de la biomasa en forma de briquetas, que permitió una liberación más uniforme de la materia volátil, facilitando una mayor conversión de hidrocarburos ligeros. Las limitaciones para alcanzar mayores conversiones de hidrocarburos pueden explicarse por la baja reactividad de la ilmenita con el CH_4, como se indicó también en el estudio de Leion y col. (2008). Además, las condiciones deficientes de oxígeno en el proceso BCLG resultaron en un alto nivel de reducción de la ilmenita en el RR, llevando a que ésta reaccionara preferentemente con el H_2 y CO en lugar de con los hidrocarburos [Purnomo y col., 2023].

Llegados a este punto, queda la duda de si la presencia del SC pudiese tener algún efecto sobre la mayor conversión de char debido a su mayor facilidad para poder ser elutriado en el SC, y por lo tanto separada del transportador de oxígeno en esta unidad. Este posible efecto se va a estudiar en el siguiente apartado relacionado con la evaluación del proceso BCLG en presencia del SC.

4.3.5. Influencia y desempeño del separador de carbono (SC)

Una característica particular de esta planta piloto de 50 kW_t es que cuenta con un dispositivo de separación de carbono (SC) situado entre ambos reactores. Originalmente fue diseñado para utilizarse con combustibles alimentados en forma granulada. La separación de las partículas de char y el transportador de oxígeno se basaba en la diferencia de tamaño y densidad, controlando la velocidad del gas en el SC [Abad y

col., 2015]. Así, el char en polvo, caracterizado por partículas de muy baja densidad con una velocidad terminal menor que las partículas de transportador de oxígeno, podría ser arrastrado por el gas de fluidización y recircularse hasta el RR para aumentar su conversión. Una vez separado el char, el transportador de oxígeno seguiría circulando hasta llegar al RO para regenerarse. Sin embargo, el comportamiento del SC cuando se alimenta biomasa en forma de briquetas puede ser diferente al de los combustibles granulados. Por ello, otra variable estudiada en esta investigación fue el caudal de gas alimentado al SC.

Como se observó en la Figura 4.29, las partículas de char resultantes de la gasificación parcial de las briquetas tanto de paja de trigo como de residuo forestal de pino conservaron su forma cilíndrica inicial. Además, se evidenció que el arrastre del transportador de oxígeno promueve el arrastre en conjunto con las briquetas de char en el RR. En el Artículo IV publicado durante esta tesis, se realizó un análisis exhaustivo del paradero del carbono en toda la planta cuando se usaron briquetas de paja de trigo como combustible. Asumiendo que el carbono de la materia volátil se libera en el RR, el destino del carbono dependía de la $X_{char,RR}$. En los casos en los que la $X_{char,RR}$ fue baja, se observaron emisiones de carbono a la salida del RO en forma de CO_2, debido al arrastre de parte del char hasta el RO. Esto redujo la eficiencia de conversión de carbono (η_{cc}) y al mismo tiempo aumentó la conversión de biomasa (X_b) en todo el sistema. Sin embargo, en ciertos casos no hubo conversión completa de la biomasa, es decir, no todo el char era gasificado en el RR o quemado en el RO, lo que daba un balance de carbono incompleto. Esto indicaba que el char puede gasificarse en el RR, quemarse en el RO o acumularse en el RR durante periodos transitorios. Además, también se observó que podría acumularse en el SC, ya que por su diseño podría actuar como una barrera para partículas con elevada velocidad de mínima fluidización, como es el caso de las briquetas. La conversión del carbono en el RR y RO se calculó a partir del análisis de los gases de salida, mientras que el carbono acumulado se estimó por diferencia.

Para evaluar la capacidad del SC de separar el char proveniente de la biomasa en briquetas de la ilmenita, se utilizó N_2 como gas de fluidización inerte, evitando alterar este análisis por una gasificación adicional en el SC. La Figura 4.37 muestra cómo un aumento en la velocidad del gas en el SC, por ejemplo, de 14 (Q_{SC} = 2000 L_N/h) a 35 cm/s (Q_{SC} = 5000 L_N/h), incrementó la cantidad de char que llegaba al RO, causando un aumento en la concentración de CO_2 y una disminución de la η_{cc} desde un 90 % hasta un valor del 75.8 %, respectivamente. Esto promovió el alcance de unos valores de X_b en la unidad CLG cercanos al 100 %, y corroboró la acumulación de char parcialmente convertido en el SC en determinadas condiciones de operación [Artículo IV]. Además, no se observó un aumento en la $X_{char,RR}$, lo que indicó que el SC no era capaz de separar el char en briquetas de la ilmenita y recircularlo al RR. En otras palabras, aunque las partículas de char en forma de briquetas tienen poca densidad, su mayor tamaño aumenta considerablemente su velocidad de transporte y dificulta su separación del transportador de oxígeno incluso con altas velocidades del gas en el SC.

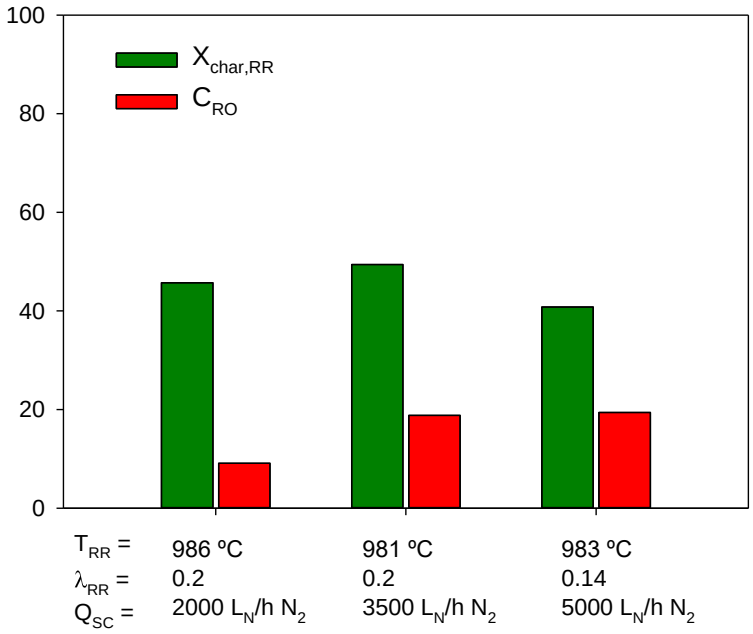


Figura 4.37. Efecto del caudal de nitrógeno alimentado al SC sobre la conversión de char en el reactor de reducción y la concentración de CO_2 en el reactor de oxidación utilizando briquetas de paja de trigo.

El hecho de que las briquetas parcialmente convertidas mantuviesen su estructura inicial y no se deshaciesen en un polvo más fino puede haber tenido un impacto signiticativo sobre estos resultados. Para evidenciar el efecto del tamaño del char, también se realizó el mismo estudio del efecto de la velocidad del gas en el SC comparando resultados obtenidos con las briquetas de pino enteras y molidas a 1-2 mm [Artículo V]. Igualmente, en estos casos, no se apreciaron diferencias significativas en la conversión de char al incrementar la velocidad del gas en el SC, concluyendo que el SC no tiene un efecto relevante sobre la conversión de char si no se utiliza un combustible granulado. Es decir, su diseño original sólo le permite ser eficiente cuando se trabaja con combustibles granulados, tal y como ocurría con carbón molido a 0.1-0.3 mm [Abad y col., 2015].

A raíz de los resultados anteriores en cuanto a la capacidad del SC para separar el char resultante de la gasificación de combustibles con un tamaño de partícula relativamente mayor al polvo, se planteó utilizar este dispositivo como un gasificador secundario sustituyendo la alimentación de N_2 por vapor de agua como gas de fluidización.

Analizando la Figura 4.38, que hace referencia a los experimentos realizados con las briquetas de paja de trigo, se observó una mejora relevante en la $X_{char,RR}$ cuando se utilizó H_2O en el SC en lugar de N_2. Por ejemplo, para una temperatura entre 890–910 ºC y un tiempo medio de residencia de aproximadamente 400 s, al utilizar N_2 como gas de fluidización se alcanzaron valores de $X_{char,RR}$ alrededor del 70 %, mientras que, al sustituirlo por vapor de agua, la $X_{char,RR}$ subió a valores por encima del 80 %. Esta mejora fue evidente en todo el rango de temperatura estudiado [Artículo IV]. De este modo, el valor calculado de $X_{char,RR}$ ahora incluye tanto el char gasificado en el propio RR como en el CS, actuando como un gasificador secundario.

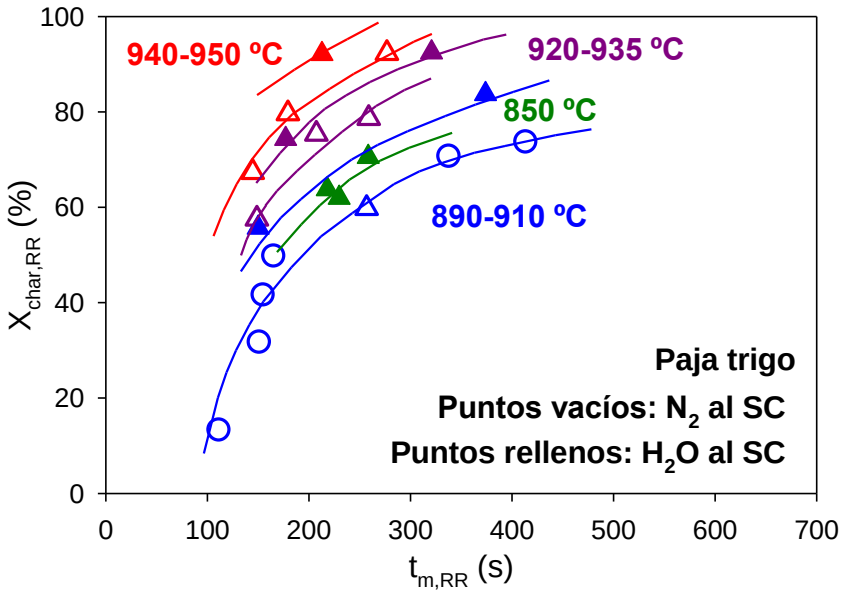


Figura 4.38. Efecto de la temperatura y el tiempo medio de residencia ($t_{mr,RR}$) en la conversión de char en el reactor de reducción con briquetas de paja de trigo, alimentado N_2 (puntos vacíos) o vapor de agua (puntos rellenos) al SC. Incluye resultados obtenidos con la configuración original y modificada de la planta BCLG a la escala de 20 kW_t.

Asimismo, el efecto del aumento de la $X_{char,RR}$ al utilizar el SC como gasificador secundario se comprobó en todos los casos, independientemente del tipo de biomasa utilizada. Otro ejemplo, llevado a cabo con las briquetas de residuo de pino molido, mostró que durante una operación realizada a 907 ºC se alcanzó una conversión del 51.3 % con N_2 en el SC. Sin embargo, operando bajo las mismas condiciones, pero a una temperatura ligeramente superior (916 ºC), la conversión aumentó significativamente a 89.5 % cuando se utilizó vapor en el SC [Artículo V]. En el caso de las briquetas de residuo de pino, para un $t_{mr,RR}$ = 210–220 s, la $X_{char,RR}$ alcanzó un valor de 55.7 % a 920 ºC cuando se alimentó N_2 al SC, pero la conversión aumentó a 60.4 % al alimentar vapor, considerando incluso que la temperatura fue algo menor, 904 ºC [Artículo V].

Este hecho sugiere que la gasificación del char mediante vapor en el SC es relevante para lograr un incremento en la $X_{char,RR}$. En conclusión, cuando se alimenta vapor de agua al SC, éste actúa como un gasificador secundario para las partículas de char no convertidas que escapan del RR, y los gases resultantes del SC se recirculan al RR. Como resultado, antes de alcanzar el RO, la conversión de char se mejora mediante la gasificación del char en el SC, desembocando en un incremento del rendimiento a gas de síntesis tal como se muestra en las Figuras 4.32 y 4.35.

4.3.6. Influencia de la torrefacción de la biomasa

En esta sección se evaluó el impacto del pretratamiento de la biomasa mediante torrefacción, cuyo objetivo es reducir el contenido de materia volátil y humedad de la biomasa y mejorar sus propiedades de uso. La comparación se realizó utilizando briquetas de paja de trigo, con un lote torrefactado y otro sin torrefactar, después de modificar el diseño de la planta BCLG de 50 kW_t. Estos hallazgos se publicaron en el Artículo VI de esta tesis.

Respecto a la conversión del char, $X_{char,RR}$, se observó que el efecto de la temperatura y el tiempo medio de residencia de los sólidos en el RR, $t_{mr,RR}$, seguía una tendencia similar en ambos casos, tal como se muestra en la Figura 4.39. No obstante, un análisis más detallado reveló que las pendientes de las curvas $X_{char,RR}$ versus temperatura eran más pronunciadas para la paja torrefactada, lo que indica que la gasificación del char fue más sensible a la variación de temperatura en la paja torrefactada que en la paja sin tratar. A bajas temperaturas, se obtuvieron valores de $X_{char,RR}$ más bajos para la paja torrefactada, pero esta diferencia se redujo a temperaturas más altas. En general, la $X_{char,RR}$ fue mayor con la paja no torrefactada, aunque se podrían alcanzar valores más altos con la paja torrefactada operando a altas temperaturas y utilizando vapor como gas fluidizante en el SC. Este resultado destacó la importancia del SC como gasificador secundario en la conversión de char, permitiendo lograr valores cercanos al 100 %.

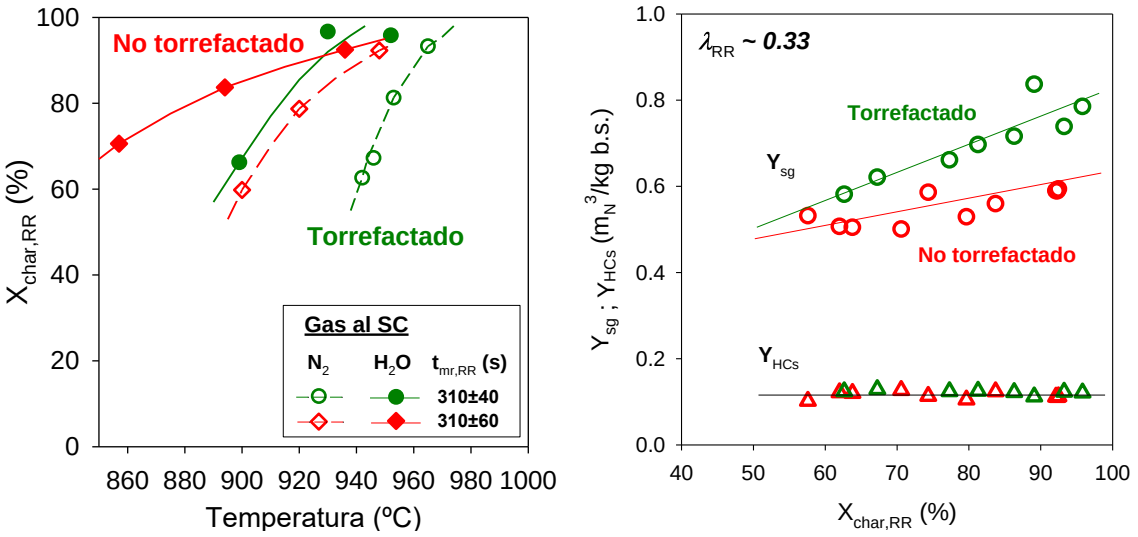


Figura 4.39. Influencia de la torrefacción de las briquetas de paja de trigo sobre la $X_{char,RR}$ y el rendimiento a gas de síntesis, Y_{sg}, e hidrocarburos ligeros, Y_{HCs}.

Por otro lado, el rendimiento a gas de síntesis (Y_{sg}) mostró mayor dependencia y sensibilidad con respecto a $X_{char,RR}$ cuando se utilizó biomasa torrefactada, como se muestra en la Figura 4.39. Esta diferencia se atribuyó a la variación de composición entre los dos tipos de biomasa, donde la paja torrefactada tiene un mayor contenido de carbono fijo y menor contenido de materia volátil. Trabajando en condiciones similares, por ejemplo, con λ_{RR} = 0.3−0.35 y $X_{char,RR}$ = 90 %, es posible conseguir rendimientos a

gas de síntesis del orden de 0.8 m_N^3/kg de biomasa seca utilizando paja torrefactada, mientras que con la paja no torrefactada se mantiene alrededor de 0.6 m_N^3/kg de biomasa seca. Sin embargo, apenas se vieron diferencias en el rendimiento a hidrocarburos ligeros, Y_{HCs}, entre ambos tipos de biomasa, alcanzando valores de 0.11–0.12 m_N^3/kg de biomasa seca. Esto fue algo inesperado teniendo en cuenta la diferencia de contenido de volátiles entre la biomasa torrefactada y sin torrefactar. Así, de acuerdo con Leion y cols. (2008), el principal motivo se atribuyó a la baja reactividad de ilmenita con compuestos similares al CH_4.

En definitiva, el pretratamiento de la biomasa mediante torrefacción parece representar una ventaja y mejorar el rendimiento del proceso BCLG. Además de facilitar su alimentación a los reactores, la mayor densidad y el poder calorífico neto debido a la liberación de humedad y volátiles durante la torrefacción, promueven una mayor fracción de gas proveniente de la gasificación del char en el RR, incrementando así la producción de gas de síntesis. Operando en las condiciones adecuadas también se vieron reducidas las emisiones de CO_2 en el RO.

4.3.7. Presencia de alquitranes

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los principales retos para los procesos de gasificación de biomasa es la generación de alquitranes. Por ello, durante la experimentación en la planta BCLG a escala de 20 kW_t se llevó a cabo el estudio de la cantidad de alquitranes producidos durante la gasificación de los diferentes tipos de biomasa estudiados. Se utilizó un sistema de recogida de alquitranes idéntico al utilizado durante la campaña experimental en la planta de 1.5 kW_t, siguiendo el Protocolo Europeo [Simell y col., 2020]. La composicón se determinó por cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas (GC-MS).

La Figura 4.40 muestra la distribución de compuestos de alquitrán en el gas de síntesis para los diferentes experimentos realizados. El compuesto de alquitrán más abundante en el caso del residuo forestal de pino, tanto para las briquetas enteras como molidas, fue el naftaleno, seguido del benceno y pequeñas trazas de acenaftileno e indeno. Independientemente del tamaño de partícula del residuo forestal de pino, se encontraron contenidos totales en torno a los 4.5 g/kg de biomasa seca (3.2 g/m_N^3 gas de síntesis seco).

En el caso de los experimentos realizados con briquetas de paja de trigo (sin torrefactar), el principal componente encontrado fue el benceno, seguido del tolueno y el naftaleno. Sin embargo, no se observaron valores de contenido total de alquitrán superiores a 3.5 g/kg de biomasa seca (2–3 g/m_N^3 gas de síntesis seco) en ningún caso, siendo menores que a los obtenidos con el residuo forestal de pino. Además, la generación de alquitrán apenas se vio afectada por la temperatura de gasificación.

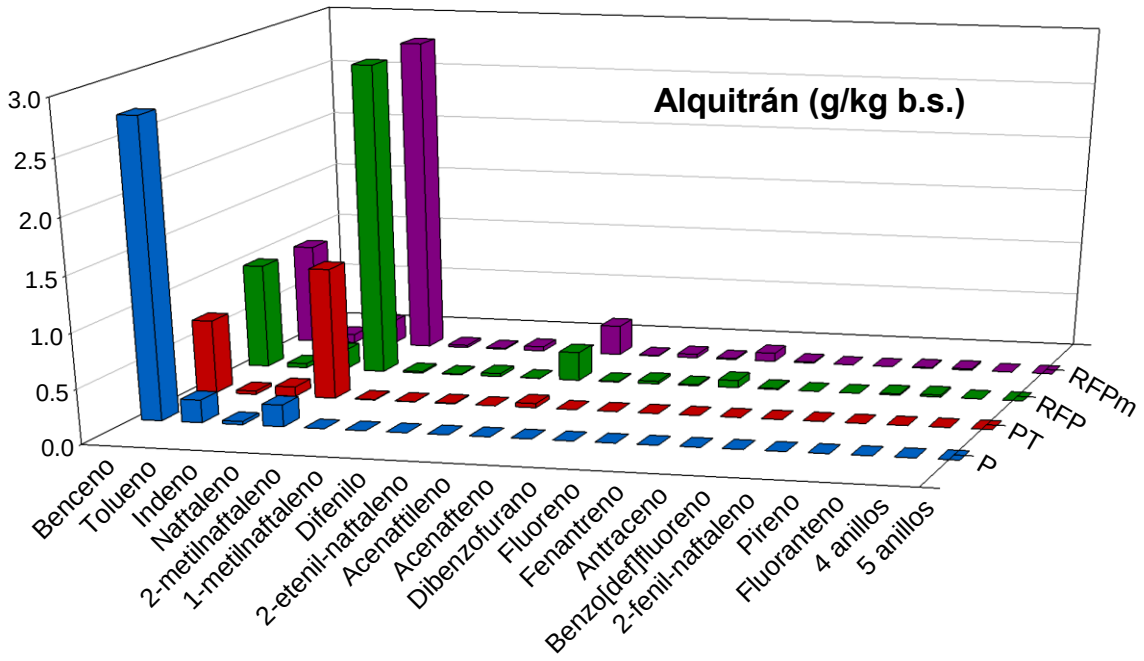


Figura 4.40. Distribución de alquitranes obtenidos con los diferentes tipos de biomasa utilizados: briquetas de paja de trigo sin tratar (P) y torrefactada (PT), briquetas de residuo forestal de pino (RFP) y la correspondiente molida (RFPm). Se incluyen los resultados publicados en los Artículos IV, V y VI.

Por otro lado, cuando se utilizaron briquetas de paja de trigo torrefactadas, el naftaleno se convirtió en el compuesto principal seguido por el benceno y trazas más pequeñas de indeno y tolueno. La cantidad total de alquitranes generados en este caso fue de alrededor de 2 g/kg de biomasa seca (1.4 g/m_N^3 gas de síntesis seco). Esto podría indicar que otra mejora lograda por la torrefacción de la biomasa es la reducción del contenido de alquitrán en el gas de síntesis producido. Estos resultados concuerdan con un trabajo previo llevado cabo en un reactor CLG de lecho fijo donde el uso de madera de eucalipto torrefactada redujo el contenido de alquitrán en un tercio, además de que aumentó la producción del gas de síntesis [Fan y col., 2020].

Por lo tanto, parece que el tamaño de las partículas de la biomasa no afectó al contenido de alquitrán en el gas de síntesis, y esto depende ligeramente del tipo de combustible utilizado. En cualquier caso, estos valores obtenidos en el proceso BCLG fueron inferiores a los obtenidos comúnmente en procesos de gasificación convencional con vapor.

4.3.8. Influencia de la escala y del régimen de fluidización en el RR

El proceso de transferencia de oxígeno, así como la composición del gas de síntesis, podrían estar condicionados por la fluidodinámica del reactor de reducción. Para evaluar su efecto, se requerirían resultados utilizando el mismo transportador de oxígeno y tipo de biomasa tanto en el régimen burbujeante (planta de 1.5 kW_t) como de fluidización turbulenta/rápida (planta de 20 kW_t). Los experimentos que se han seleccionado para

esta comparación fueron aquellos realizados en la planta de 1.5 kW_t con madera de pino con un tamaño de partícula comparable (0.5–2 mm) al de las briquetas molidas de residuo forestal de pino utilizados en la planta a escala de 20 kW_t. La Figura 4.41 compara algunos resultados relevantes obtenidos en ambas unidades BCLG.

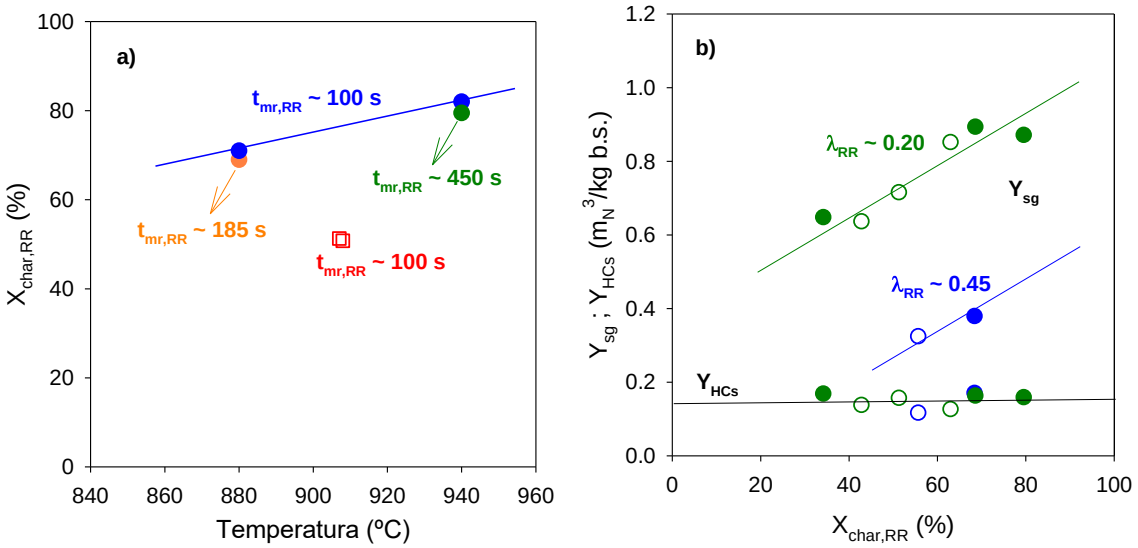


Figura 4.41. Comparación de (a) la $X_{char,RR}$ y (b) el rendimiento a gas de síntesis (Y_{sg}) e hidrocarburos ligeros (Y_{HCs}), obtenidos durante la operación BCLG en las dos plantas piloto con ilmenita: 1.5 kW_t con astillas de pino (puntos rellenos) y a 20 kW_t con briquetas molidas de residuo forestal de pino (puntos vacíos).

En cuanto a la conversión de char, la Figura 4.41 (a) muestra que se obtuvieron valores más altos en la unidad BCLG de 1.5 kW_t. Además, no se observó efecto del tiempo medio de residencia de los sólidos en la conversión de char a la escala más baja. Esto se justificó porque las partículas de char no convertidas en el RR apenas se quemaban en el RO, siendo enviadas nuevamente al RR donde podían seguir gasificándose. Las diferencias en el diseño y las condiciones operativas en el RO entre ambas unidades podrían causar estas diferencias. Por lo tanto, se debe realizar un estudio detallado sobre las condiciones del RO antes de optimizar el diseño de una unidad BCLG para maximizar la conversión de char.

La Figura 4.41 (b) compara los valores del rendimiento a gas de síntesis obtenidos en ambas instalaciones. Esta comparación se realizó a dos valores de λ_{RR}, alrededor de 0.2 y 0.45. En ambos casos, la tendencia del rendimiento de gas de síntesis en función de λ_{RR} y X_{char} es consistente con los resultados discutidos en la en las secciones 4.3.2 y 4.3.3. Se concluyó que, cuando se consideran valores similares de la conversión de char, no se encontraron diferencias relevantes en el rendimiento a gas de síntesis, independientemente de la unidad BCLG utilizada. Por el contrario, se observaron algunas diferencias en el rendimiento a hidrocarburos ligeros, con valores más bajos obtenidos en la planta a escala de 20 kW_t. El mejor contacto entre los gases y los sólidos en el régimen de fluidización turbulenta frente al régimen burbujeante, así como el mayor tiempo de residencia del gas en el RR (estimado en aproximadamente 2 s en la

planta a escala de 20 kW_t y 1 s en la planta de 1.5 kW_t), implicarían una mejora observable en la conversión de materia volátil, siendo relevante para lograr una menor producción de CH_4 y HCs [Abad y col., 2017a; Abad y col., 2017b].

4.3.9. Análisis de la ilmenita e interacción con las cenizas

Tras las campañas experimentales de BCLG con distintos combustibles en la planta a la escala de 20 kW_t, se realizó un análisis de las partículas de ilmenita para evaluar tanto su resistencia en condiciones de operación más severas a las existentes en la planta de 1.5 kW_t (principalmente mayores velocidades de gas), como la interacción con los elementos presentes en las cenizas de la biomasa.

Durante la campaña experimental en la planta de 1.5 kW_t la ilmenita mostró una buena resistencia a la atrición bajo condiciones BCLG y no mostró signos de defluidización o inestabilidad en la circulación de sólidos por la acumulación de finos en los sólidos. La resistencia a la rotura de las partículas disminuyó de 2.2 N a 1.6 N, mientras que el índice de atrición, AJI, se redujo de 0.6 a 0.3, indicando un aumento de la resistencia a la abrasión. La distribución del tamaño de partícula mostró una ligera disminución, evidenciando un ligero desgaste de las partículas durante la operación en planta. Sin embargo, no hubo evidencias de que existiese tendencia a la fragmentación de las partículas.

Otro de los factores de gran importancia para el proceso BCLG son los problemas relacionados con la aglomeración del lecho, lo que conllevaría una fluidización deficiente del material. Este fenómeno puede darse por diversas razones, ya sea por la tendencia a unirse varias partículas durante las reacciones redox, o por la aglomeración originada por el bajo punto de fusión de las cenizas presentes en la biomasa. Cabe destacar que previendo este problema con la paja de trigo, las briquetas proporcionadas por CENER contenían ciertos aditivos con el objetivo de evitar este tipo de aglomeraciones. De este modo, no se encontró ningún signo de aglomeración durante la operación de la planta, ni tampoco hubo indicios de ello tras un estudio detallado de las partículas extraídas de la misma. Este hecho es relevante, ya que la ilmenita no presentó tendencia a la aglomeración incluso bajo las condiciones altamente reductoras existentes en el proceso BCLG.

Asimismo, durante la experimentación realizada en la planta a la escala de 20 kW_t alimentando briquetas de paja de trigo se realizó un estudio de la interacción entre el transportador de oxígeno y las cenizas de esta biomasa. Se tomaron muestras periódicas de la ilmenita durante 40 horas de gasificación continua para realizar un análisis de su caracterización química y estructural y para investigar la posible interacción con las cenizas de la paja de trigo. El análisis preliminar de la muestra final de ilmenita no mostró signos de aglomeración, indicando la efectividad de los aditivos añadidos a las briquetas.

La interacción de la ilmenita con metales como Fe, Ti, Mg, Na, Ca, K y Si, que se encuentran en las briquetas de paja de trigo, se evaluó mediante análisis ICP a lo largo del tiempo. Obviamente, el efecto sobre la acumulación de Fe o Ti no pudo evaluarse al

ser estos los elementos mayoritarios en la ilmenita. Lo mismo puede decirse del Mg y Si, también presentes en un 5 % en masa como impurezas en forma de $MgSiO_3$ [Adánez y col., 2010]. Los resultados, aunque no concluyentes debido a la duración limitada de operación, indicaron la presencia relevante de Ca, K y Si en las partículas finas recuperadas del ciclón del RO, y algo de K retenido en la ilmenita existente en la planta. Para el Na, no se observaron cambios significativos en la distribución ni en la ilmenita ni en los finos. Por otro lado, las muestras de ilmenita se sometieron a análisis SEM obteniendo imágenes de partículas enteras y cortadas. Las imágenes de la Figura 4.42 mostraron una capa externa en las partículas de ilmenita y algunas grietas tras 40 horas de operación BCLG, aunque en general mantenían un buen aspecto.

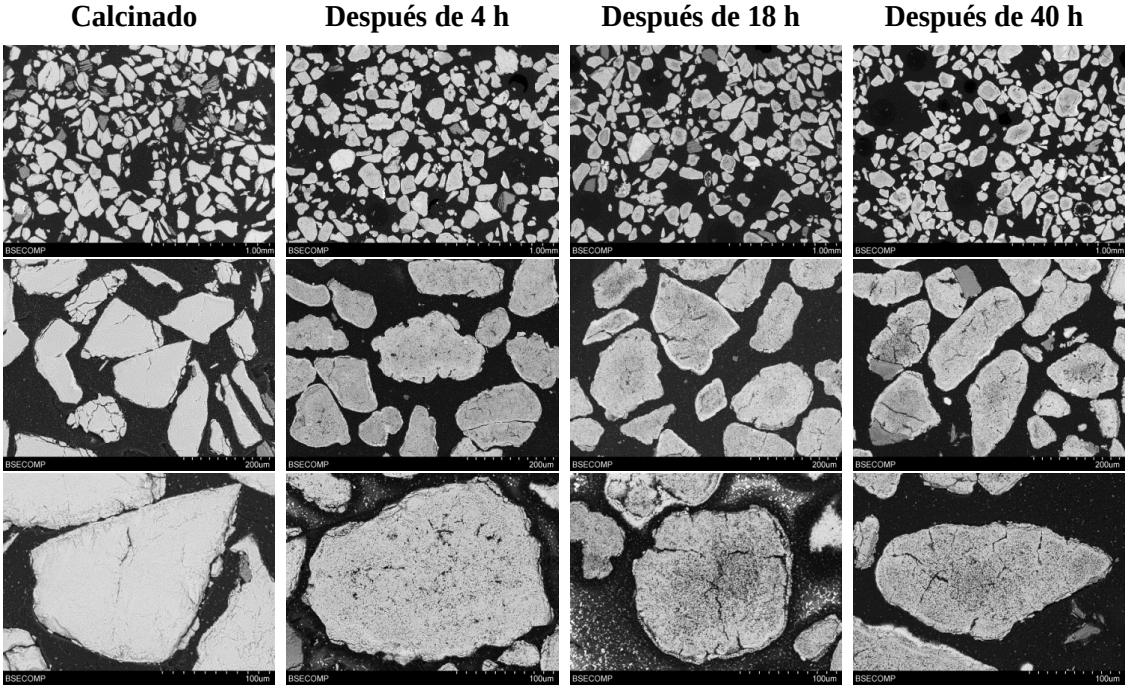


Figura 4.42. Imágenes SEM de la sección interna de las partículas a lo largo del tiempo de operación bajo condiciones de gasificación.

También se determinaron los perfiles lineales correspondientes al Fe, Ti, O, K, Ca y Si mediante análisis SEM-EDX de las partículas cortadas, ver Figura 4.43. Se reveló la migración del Fe hacia la superficie de las partículas después de 18 horas, formando una capa enriquecida en hierro, de forma similar al fenómeno observado en un trabajo previo realizado en procesos CLC con carbón y biomasa [Cuadrat, 2012]. Incluso, en ciertas partículas se observó el desprendimiento parcial de esta capa, lo que podría afectar negativamente a la capacidad de transporte de oxígeno de la ilmenita al ser el hierro el componente activo de la misma.

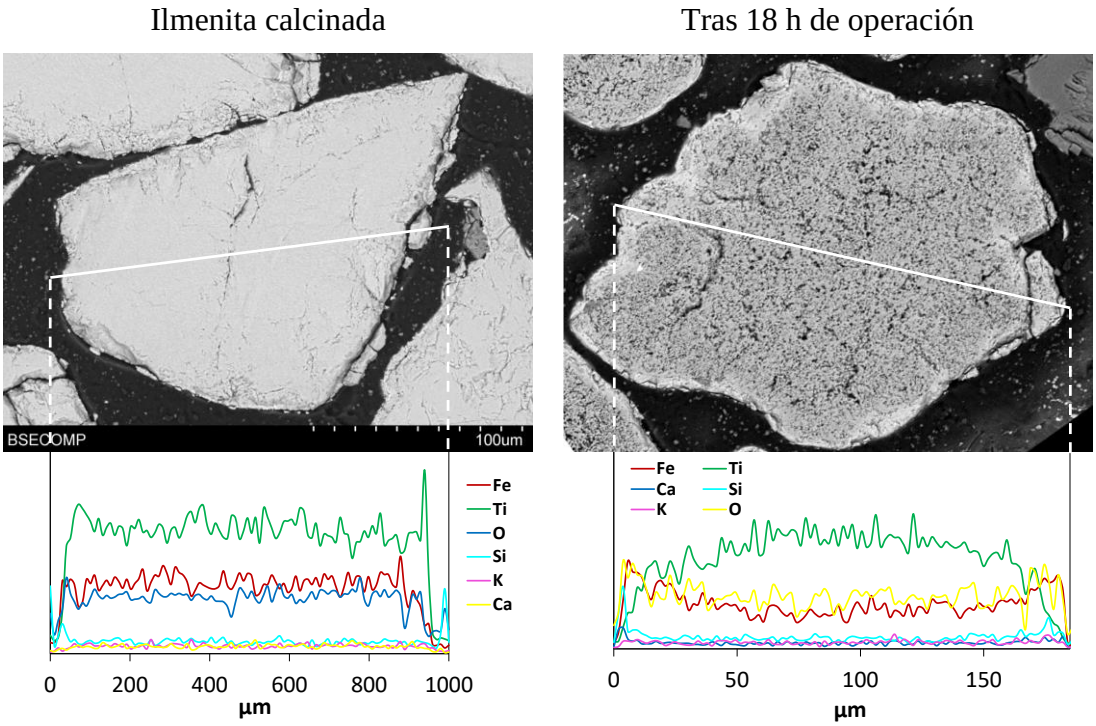


Figura 4.43. SEM-EDX y perfiles lineales de una partícula cortada de ilmenita calcinada y después de la operación BCLG.

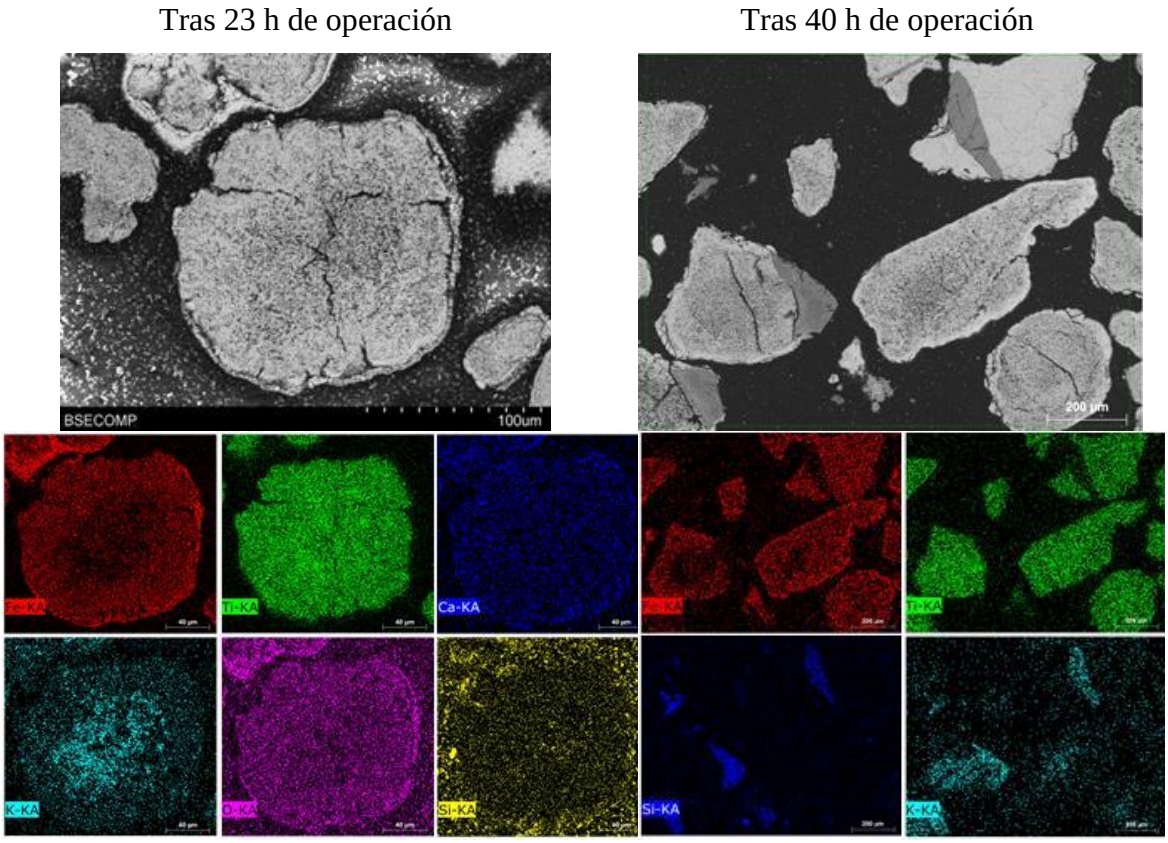


Figura 4.44. Mapeo de las partículas cortadas para la detección de Fe, Ti, K, Ca, Si y O en muestras tomadas después de 23 y 40 h de operación.

Asimismo, para determinar el paradero de los principales metales presentes en las cenizas de la paja, se realizó el mapeo de elementos en partículas cortadas, ver Figura 4.44. Se confirmó la migración del Fe hacia la superficie de las partículas sin presencia de Ti, mientras que el Si y Ca se depositaron preferentemente en la capa externa y el K se enriqueció en zonas con presencia de Si (zonas grises más oscuras). El K incluso llegó a penetrar en el interior de las partículas en presencia de grietas.

Finalmente se estudió la evolución de la reactividad de la ilmenita a lo largo de las horas de operación. Se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA) utilizando una mezcla de gases de referencia: 15 % CO + 20 % CO_2. Se observó que la ilmenita sufrió una activación tras los primeros ciclos redox, ver Figura 4.45. Luego esta reactividad se mantuvo prácticamente constante tras las 40 horas de operación. Sin embargo, se observó una disminución en la capacidad de transporte de oxígeno debido a la pérdida del Fe producida por su migración a la superficie externa de las partículas y su posterior desprendimiento o desgaste.

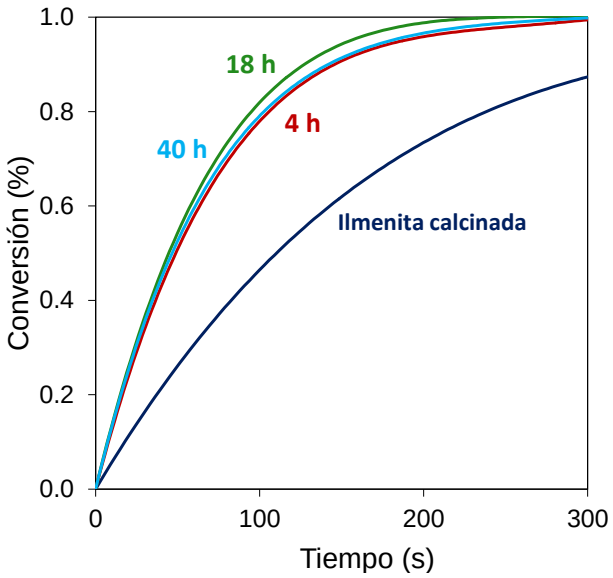


Figura 4.45. Comparación de la reactividad de la ilmenita calcinada y tras 40 h de operación. Condiciones TGA: 15 % CO + 20 % CO_2; T = 950 ºC.

5. Potencial de la tecnología BCLG

5. Potencial de la tecnología BCLG

El proceso *Biomass Chemical Looping Gasification* presenta varias ventajas frente a los procesos de gasificación convencional, especialmente en términos de calidad del gas de síntesis y eficiencia global del proceso. Se ha determinado que el proceso BCLG puede adaptarse al uso de diferentes tipos de biomasa o residuos orgánicos, permitiendo aprovechar diferentes materias primas para su gasificación sin comprometer la calidad del gas de síntesis generado.

El uso de un transportandor de oxígeno evita la necesidad de poner en contacto al combustible con aire o una corriente de oxígeno puro durante el proceso. De esta manera, se genera un gas de síntesis libre de nitrógeno de alta calidad que resulta esencial para la producción de biocombustibles mediante el proceso Fischer-Tropsch. Asimismo, se evita el uso de sistemas costosos de separación de aire (ASU). La elevada pureza del gas de síntesis reduce la necesidad de unidades de acondicionamiento o limpieza del gas, lo que disminuye el consumo energético y los costos operativos, mejorando la eficiencia y la viabilidad económica de la síntesis de biocombustibles líquidos.

El uso de un sistema cíclico, en el que el calor necesario para la gasificación de la biomasa se genera durante la reoxidación del transportador de oxígeno en el RO y mediante la combustión de una parte de la biomasa dentro del propio RR, permite reducir las pérdidas de energía que suelen presentarse en los procesos convencionales contribuyendo a una mayor eficiencia energética. Además, operando bajo condiciones óptimas, el proceso BCLG genera mínimas emisiones de CO_2 a la atmósfera. Todos estos gases se encuentran concentrados junto con el gas de síntesis a la salida del RR y se genera una corriente concentrada de N_2 a la salida del RO.

Por otro lado, como se ha mencionado anteriormente, el proceso BCLG tiene el potencial de alcanzar emisiones negativas de CO_2. La eficiencia de conversión de carbono del proceso BCLG puede alcanzar valores próximos al 100 %, estando una parte como CO_2 presente en el gas de síntesis producido. Este CO_2 puede ser separado del gas de síntesis, comprimirse y almacenarse o utilizarse en otros procesos industriales, maximizando el valor de la captura y mitigando las emisiones de gases de efecto invernadero.

Por otro lado, el proceso BCLG permite obtener un gas de síntesis con bajo contenido de alquitranes. Sin embargo, una de las limitaciones del proceso BCLG observadas durante esta tesis es la presencia de metano e hidrocarburos ligeros en el gas producto. Su presencia reduce el rendimiento a gas de síntesis teórico que se puede alcanzar durante el proceso. Es decir, la producción de H_2 y CO se ve limitada por la cantidad de CH_4 y C2-C3 que queda sin convertir. No obstante, el proceso de reformado de hidrocarburos normalmente es necesario previo a la producción de biocombustibles liquidos mediante síntesis F-T. Así, la integración del proceso de reformado con la síntesis F-T permite aumentar el rendimiento a gas de síntesis. Por poner un ejemplo, para un valor de Y_{sg} ~ 0.6 m_N^3/kg b.s. obtenido con paja de trigo durante la experimentación en la planta piloto a escala de 20 kW_t tras la modificación del RO (~ 940 ºC, λ_{RR} = 0.37, $X_{char,RR}$ ~ 93 %) se espera que tras la etapa de reformado del metano

e hidrocarburos ligeros, el rendimiento a gas de síntesis se incremente hasta $Y_{sg} \sim 1.1$ m_N^3/kg b.s.

En conclusión, el proceso BCLG representa una alternativa muy prometedora a los métodos convencionales de gasificación, destacándose especialmente en aplicaciones que requieren gas de síntesis de alta pureza y en aquellos sistemas donde se desea capturar CO_2 de manera eficiente y con bajo impacto energético, como en la producción de biocombustibles mediante el proceso F-T.

6. Conclusiones

6. Conclusiones

Esta tesis doctoral se llevó a cabo en el marco del proyecto europeo CLARA, centrado en la producción de biocombustibles líquidos a partir de residuos biogénicos mediante su gasificación y el proceso Fischer-Tropsch. El objetivo principal de esta investigación fue estudiar el proceso de gasificación de biomasa con Chemical Looping (BCLG) para la obtención de gas de síntesis de alta calidad, empleando transportadores de oxígeno de bajo costo. Los objetivos específicos incluyeron la selección y cribado inicial de materiales adecuados, su posterior evaluación en una planta piloto de 1.5 kW_t, y, tras identificar el material más adecuado, la ampliación del proceso en una planta a la escala de 20 kW_t utilizando distintos tipos de biomasa. Estos resultados serán de gran importancia para el desarrollo del proceso, ya que contribuirán a una mejor comprensión de la dinámica operativa de una planta BCLG industrial y a su diseño.

Las conclusiones más destacadas obtenidas a lo largo de esta tesis son:

Evaluación y selección de transportadores de oxígeno:

Se estudió la reactividad y capacidad de transporte de oxígeno de distintos materiales frente a gases reductores claves en el proceso BCLG, como el H_2 (presente en el gas de síntesis) y el CH_4 (representativo de los volátiles de la biomasa). Los transportadores de oxígeno evaluados mostraron una mayor reactividad con H_2, destacando los minerales de Mn por encima de los de Fe. Sin embargo, en el caso de la reactividad frente a CH_4, los materiales basados en Fe obtuvieron mejores resultados. Al comparar la relación entre las reactividades con H_2 y CH_4 (IVR_{CH4}/IVR_{H2}), los minerales de Fe presentaron ratios más altos, lo que los hace preferibles para maximizar la conversión de los hidrocarburos emitidos durante la desvolatilización de la biomasa. Tras varios ciclos redox, algunos materiales, como la ilmenita y el LD-slag, aumentaron su reactividad frente al CH_4 debido a la activación durante los ciclos. En cambio, los materiales basados en Mn mostraron una disminución de reactividad tras estos ciclos, mientras que el Mn-Sibelco se mantuvo estable. La clasificación de los transportadores según su relación de velocidad de reacción con CH_4 y H_2 fue: Ilmenita > LD-slag > ElWaleed B > Fe-Tierga > Mn-Sibelco > Mn-Gabón > Mn-SA. Por otro lado, la capacidad de transporte de oxígeno fue alta para la mayoría de los minerales, excepto para el LD-slag, debido a su bajo contenido de hierro. No obstante, esta baja capacidad de transporte de oxígeno no resultaba limitante para su uso en el proceso BCLG.

Se evaluó la resistencia a la atrición de los diferentes materiales midiendo su índice AJI, una propiedad clave para su uso en procesos BCLG, que operan en condiciones muy reductoras y a altas temperaturas en lechos fluidizados. Los resultados mostraron que los minerales de Mn-Gabon y ElWaleed B presentaron valores altos de atrición, con índices AJI de 16.8 % y 8.8 % respectivamente, mientras que otros materiales como la ilmenita y el LD-slag mostraron mejores resultados con valores de 2.4 % y 4.6 %, respectivamente.

Finalmente, se seleccionaron los materiales más prometedores para su uso en una planta piloto de 1.5 kW_t en continuo. Estos incluyen la ilmenita, el mineral de Fe de Tierga, la

escoria LD, y el Mn de Sibelco. Sin embargo, debido a problemas de suministro con este último, se consideró el mineral Mn-Gabón como representativo para los ensayos. No obstante, en general, la ilmenita y el LD-slag resultaron ser los mejores candidatos para el proceso BCLG, tanto por su reactividad mejorada con el CH_4 como por su estabilidad tras múltiples ciclos de oxidación-reducción. Esto sugiere que estos materiales son los más adecuados para su uso en la planta piloto BCLG de operación en continuo.

Operación en continuo en planta de 1.5 kW_t

La investigación realizada en la unidad de operación continua de 1.5 kW_t se centró en evaluar el desempeño de diferentes transportadores de oxígeno en el proceso BCLG y analizar el impacto de diversas condiciones operativas. Durante más de 200 horas de pruebas operativas se evaluaron cuatro transportadores de oxígeno: ilmenita, mineral de Fe de Tierga, LD-slag y mineral de Mn de Gabón. La evaluación se realizó en función de parámetros como la conversión de biomasa (X_b), la eficiencia de conversión de carbono (η_{cc}), el rendimiento a gas de síntesis (Y_{sg}) y la eficiencia de gas frío (η_g).

La temperatura fue variada entre 820 y 940 ºC y no tuvo un impacto significativo en la composición del gas. Sin embargo, afectó a la conversión de biomasa, con valores superiores al 90 % a temperaturas más altas, lo que incrementó ligeramente el rendimiento de gas de síntesis y la eficiencia de gas frío.

El aumento del ratio oxígeno/biomasa, λ, afectó considerablemente a la composición del gas, disminuyendo las concentraciones de CO y H_2, mientras que el CO_2 aumentó significativamente. La conversión de biomasa y carbono también mejoró con un λ más alto, alcanzando valores superiores al 90 % en la mayoría de las condiciones, aunque a costa de una menor calidad del gas de síntesis. El valor de λ debe ajustarse al necesario para operar una unidad BCLG en condiciones autotérmicas. Según la composición del syngas obtenido, el valor de este parámetro se estima en λ = 0.3-0.32.

Un aumento del ratio S/B mejoró la producción de H_2 y CO_2, y redujo la de CO, lo que incrementó la relación H_2/CO del gas de síntesis, siendo beneficioso para la posterior etapa de síntesis de biocombustibles. La adición de vapor también mejoró la conversión de biomasa, especialmente a altas temperaturas, con rendimientos a gas de síntesis y eficiencia del gas frío que aumentaron hasta en un 50 % cuando la relación S/B subió de 0.05 a 0.9. Sin embargo, se observó un efecto limitado en el reformado de CH_4 y otros hidrocarburos. Comparando CO_2 y vapor como agentes gasificantes, se halló que durante la fluidización con CO_2 se disminuyó de forma importante la relación H_2/CO, con lo que se requiere de un ajuste posterior para aplicaciones específicas como la producción de biocombustibles líquidos.

Se investigaron tres tipos de biomasa: madera de pino, cáscara de almendra y hueso de oliva, para evaluar su efecto en el proceso BCLG. Las diferencias en la composición del gas fueron mínimas entre los tipos de biomasa, con la mayor variación en la concentración de CH_4. Las tres biomasas mostraron un rendimiento similar en términos de conversión de biomasa y eficiencia de conversión de carbono, con valores superiores al 92 % y 96 % respectivamente.

Se estudió la generación de alquitranes observando que la temperatura y el tipo de agente gasificante influyen en la cantidad de alquitrán, siendo el CO_2 más efectivo para reducir su concentración al igual que temperaturas más elevadas. El mineral Mn-Gabón produjo la mayor cantidad de alquitrán, mientras que la ilmenita y el LD-slag mostraron menores niveles.

Se evaluó la resistencia a la atrición de los transportadores de oxígeno. La ilmenita mostró la menor tasa de atrición y la mayor vida útil (630 horas), mientras que el mineral Mn-Gabón tuvo la mayor tasa de atrición y la vida útil más corta (160 horas). El LD-slag y el mineral de Fe-Tierga mostraron vidas útiles intermedias y tasas de atrición similares.

Comparando el desempeño de los diferentes transportadores de oxígeno se pueden destacar la ilmenita y el LD-slag, que mostraron mayor rendimiento a gas de síntesis y menor producción de alquitrán, aunque el LD-slag tuvo una vida útil más corta. El mineral de Mn-Gabón mostró los peores resultados en vida útil y generación de alquitrán. El mineral de Fe-Tierga tuvo un rendimiento intermedio y presentó problemas iniciales de circulación. Así, se conluyó que la ilmenita y el LD-slag son los transportadores de oxígeno más prometedores para futuras pruebas a mayor escala, debido a su equilibrio entre rendimiento a gas de síntesis, generación de alquitrán y vida útil.

Operación en continuo a escala de 20 kW_t

Los resultados obtenidos en la planta BCLG a la escala de 20 kW_t demuestran que las principales variables operativas, como la temperatura, el tiempo medio de residencia de los sólidos ($t_{mr,RR}$) y la relación oxígeno/biomasa (λ), juegan un papel fundamental en la eficiencia del proceso de gasificación y en el rendimiento a gas de síntesis.

La temperatura es un factor crítico en la conversión de char ($X_{char,RR}$). Temperaturas elevadas (940-980 °C) permitieron obtener elevados valores de $X_{char,RR}$, los cuales no fueron posibles de alcanzar a temperaturas más bajas (810-850 °C). Asimismo, un aumento del $t_{mr,RR}$ también incrementa $X_{char,RR}$ independientemente de la temperatura. Combinando los mayores valores de $t_{mr,RR}$ y temperaturas elevadas se pudo obtener altos valores de $X_{char,RR}$, lo que a su vez afectó positivamente a la eficiencia global del proceso y la conversión de biomasa (X_b). Estos factores son esenciales para optimizar la conversión de carbono (η_{cc}) y mejorar la eficiencia del proceso.

La tranferencia de oxígeno en el RR, marcado por el ratio λ_{RR}, mostró un impacto significativo en el rendimiento a gas de síntesis (Y_{sg}). Un ratio λ_{RR} más elevado provocó un mayor grado de combustión del gas de síntesis, lo que disminuyó la concentración de CO y H_2, y aumentó la concentración de CO_2. Sin embargo, los hidrocarburos ligeros (HCs) no mostraron una dependencia significativa con respecto al ratio λ_{RR}, probablemente debido a la baja reactividad de la ilmenita con el metano. Para lograr condiciones autotérmicas, es clave operar a un valor adecuado de λ (estimado en λ=0.3-0.32) lo que permite alcanzar rendimientos de gas de síntesis superiores a 0.6 m_N^3/kg de biomasa seca, especialmente con alta conversión de char (~90 %).

La eficiencia del proceso BCLG está altamente influenciada por la temperatura, el $t_{mr,RR}$ y el ratio λ. Las pérdidas de carbono en el RO aumentaron con valores más altos de λ, debido a la combustión de char no convertido. Sin embargo, tras las modificaciones en la planta (reducción del volumen del RO y aumento de altura del sifón SS-SC), estas pérdidas se redujeron considerablemente, mejorando la eficiencia del proceso. Además se favoreció el control de las condiciones operativas y una mayor repetibilidad en los experimentos, así como una menor duración de los periodos transitorios.

El Separador de Carbono (SC) no logró una separación eficiente del char de la ilmenita cuando se utilizó briquetas de biomasa, por lo que no resultó adecuado en este caso, ya que fue diseñado teniendo en cuenta combustibles en polvo. No obstante, el SC puede actuar como un gasificador secundario, promoviendo la conversión del char antes de alcanzar el reactor de oxidación (RO) y, por consiguiente, disminuyendo las emisiones de CO_2 a la atmósfera.

Se observó una mayor reactividad de las briquetas de paja de trigo en comparación con el residuo de bosque de pino, lo que resultó en una mayor $X_{char,RR}$. Sin embargo, las diferencias en el rendimiento de gas de síntesis entre ambos tipos de biomasa fueron mínimas, mientras que el rendimiento de hidrocarburos ligeros (Y_{HCs}) se mantuvo constante independientemente de la biomasa utilizada.

La torrefacción de la biomasa mejoró el rendimiento del proceso BCLG, al reducir el contenido de volátiles y humedad. Aunque la paja no torrefactada alcanzó mayores conversiones de char en condiciones similares, el cambio de composición tras la torrefacción promovió el incremento en la producción de gas de síntesis. El uso de briquetas molidas mejoró significativamente la $X_{char,RR}$ en comparación con los briquetas enteras, debido a la menor resistencia a la difusión interna y una mayor velocidad de gasificación del char. La menor difusión de gas en las briquetas molidas también favoreció una mayor producción de hidrocarburos ligeros en comparación con las briquetas enteras.

El estudio de la generación de alquitranes durante el proceso BCLG en la planta piloto a a escala de 20 kW_t mostró que el contenido total en el gas de síntesis fue inferior a los datos reportados en procesos de gasificación convencional. Se observó que el tipo de biomasa influye en la cantidad y composición de los alquitranes. Las briquetas de paja de trigo sin torrefactar generaron principalmente benceno, con pequeñas trazas de tolueno y naftaleno, alcanzando un contenido total de alquitrán de hasta 3.5 g/kg de biomasa seca. El residuo de bosque de pino generó naftaleno como componente mayoritario, seguido del benceno y pequeñas trazas de indeno y acenaftileno, con un contenido total de alquitrán de hasta 4.5 g/kg de biomasa seca.

La torrefacción de la paja de trigo redujo el contenido de alquitrán hasta 2 g/kg de biomasa seca, en comparación con la biomasa sin tratar, lo que indica que este pretratamiento podría mejorar la calidad del gas de síntesis al reducir la formación de alquitranes. Por otro lado, el tamaño de las partículas de biomasa, analizado con el residuo de bosque de pino, no tuvo un efecto significativo en la emisión de alquitranes. De esta manera, únicamente el tipo de biomasa y su tratamiento previo tuvieron influencia sobre la generación de alquitranes.

Se comparó los resultados obtenidos con ilmenita y madera/residuo de pino en ambas plantas piloto (1.5 y 20 kW_t). En la planta de menor escala se obsevó que el $t_{mr,RR}$ apenas afectaba a la $X_{char,RR}$ debido a que el char sin convertir se recirculaba desde el RO, donde no se producía su combustión completa. Esto le permitió alcanzar valores de $X_{char,RR}$ ligeramente superiores a los de la planta de mayor escala. Por lo tanto, en el diseño del RO debe considerarse la oxidación preferente del transportador de oxígeno frente al carbono del char, lo que podría realizarse limitando la cantidad de sólidos en dicho reactor.

En relación con el rendimiento a gas de síntesis, la comparación de ambas unidades a varios valores de λ_{RR} (aproximadamente 0.2 y 0.45) y $X_{char,RR}$ no mostró diferencias significativas. Sin embargo, se encontraron diferencias en el rendimiento de hidrocarburos (HCs), con valores más bajos en la unidad de 20 kW_t. El régimen de fluidización turbulento a mayor escala y un tiempo de residencia de gas más largo (estimación de 2 segundos en la unidad de 20 kW_t y 1 segundo en la de 1.5 kW_t) mejoraron el contacto gas-sólido, lo que afectó la conversión de la materia volátil, en particular de CH_4 y otros HCs ligeros. De esta manera, estos resultados recalcan la importancia de optimizar el diseño durante el escalado de la tecnología BCLG para mejorar la $X_{char,RR}$ y reducir la presencia de HCs.

Análisis de la ilmenita e interacción con las cenizas:

La ilmenita mostró una buena resistencia a la atrición y no presentó signos de aglomeración tras 40 horas de operación continua, lo que indica que los aditivos añadidos a las briquetas de paja de trigo fueron efectivos para prevenir este fenómeno. A pesar de una leve disminución en la resistencia mecánica de las partículas de ilmenita, el material mantuvo un buen comportamiento durante la gasificación, con una reducción en el índice de atrición y una ligera disminución en el tamaño de partícula debido al desgaste.

El análisis químico mostró que elementos como Ca, K y Si, presentes en las cenizas de la paja de trigo, interactuaron con la ilmenita, principalmente en la capa externa e incluso en el interior de las grietas de las partículas. Se observó migración del Fe hacia la superficie de las partículas, lo que resultó en la formación de una capa rica en este elemento. A pesar de esta migración, la reactividad de la ilmenita se mantuvo estable a lo largo de las 40 horas de operación, aunque se observó una ligera pérdida de capacidad de transporte de oxígeno debido a la pérdida de Fe en la superficie.

Conclusión final

Los resultados obtenidos en TGA y en operación continua a escala de 1.5 kW_t indicaron que el mineral de ilmenita y el residuo de acería LD-slag fueron los materiales con propiedades más adecuadas para usarse en el proceso BCLG, presentando mayores rendimientos a gas de síntesis, buena reactividad y mejor resistencia a la atrición.

Por otro lado, se identificaron las condiciones operativas y el diseño de la planta para mejorar la eficiencia del proceso BCLG a mayor escala, lo que es crucial para su

implementación industrial y para lograr una producción de gas de síntesis más eficiente y rentable. Temperaturas del orden de 950 ºC en el reactor de reducción permiten obtener elevadas conversiones de biomasa. Asimismo, el reactor de oxidación debería diseñarse para minimizar la combustión del carbono en el char sin convertir, minimizando de este modo las emisiones de CO_2. El separador de carbono presenta limitaciones cuando se usa biomasa en forma de briquetas, pero su función como gasificador secundario, junto con el pretratamiento de la biomasa y la reducción del tamaño de las partículas, mejora la eficiencia general del proceso BCLG. Estos hallazgos subrayan la importancia de adaptar el diseño y las condiciones operativas del sistema según el tipo y tratamiento de la biomasa para mejorar la conversión de char y la producción de gas de síntesis.

Los resultados obtenidos indican que el proceso de gasificación con ilmenita como transportador de oxígeno es viable para la conversión de biomasa, con un control efectivo de la emisión de alquitranes y una interacción gestionable entre la ilmenita y las cenizas.

7. Acrónimos, símbolos y nomenclatura

7. Acrónimos, símbolos y nomenclatura

AFOLU	Agricultura, Silvicultura y otros Usos de la Tierra; Agriculture, Forestry and Other Land Use
ASTM	American Society for Testing and Materials
ASU	Unidad de Separación de Aire; Air Separation Unit
BCLG	Biomass Chemical Looping Gasification
BECCS	Bioenergía con Captura y Almacenamiento de CO_2
BET	Brunauer−Emmett−Teller
CAC	Captura y Almacenamiento de CO_2
CDN	Contribuciones Determinadas a Nivel Nacional
CENER	Centro Nacional de Energías Renovables
CHEERS	Chinese-European Emission-Reducing Solutions
CLARA	Chemical Looping Gasification for Sustainable Production of Biofuels
CLC	Chemical Looping Combustion
CLG	Chemical Looping Gasification
CLOU	Chemical Looping with Oxygen Uncoupling
CLR	Chemical Looping Reforming
CMNUCC	Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
CUT	Chalmers University of Technology; Universidad Tecnológica de Chalmers
DAC	Captura Directa del CO_2 del Aire; Direct Air Capture
DFB	Dual Fluidized Bed
DME	Dimetil éter
EB	Lecho arrastrado; Entrained bed
EFG	Entrained Flow Gasifier
F-T	Síntesis Fischer-Tropsch
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GIEC	Instituto de Conversión de Energía de Guangzhou; Guangzhou Institute of Energy Conversion

HCs	Hidrocarburos ligeros (CH_4 y C2-C3)
HFC	Hidrofluorocarbonos
HTW	Gasificador High Temperature Winkler
ICB	Instituto de Carboquímica
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy
IEA	Agencia Internacional de la Energía; International Energy Agency
iG-CLC	In-situ Gasification-Chemical Looping Combustion
IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático
ISO	Organización Internacional de Normalización
LD-Slag	Linz-Donawitz Slag
LF	Lecho fijo
LFB	Lecho fluidizado burbujeante
LFC	Lecho fluidizado circulante
LFT	Lecho fluidizado turbulento
LM	Lecho móvil
LULUCF	Usos de la Tierra, Cambios de Uso de la Tierra y Selvicultura
MITECO	Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico
NDIR	Analizador de infrarrojos no dispersivo
NETs	Tecnologías de Emisiones Negativas
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
NZE	Neutralidad en Emisiones Netas; Net Zero Emissions scenario
OCAC	Oxygen Carrier Aided Combustion
ONU	Organización de las Naciones Unidas
PCG	Potencial de Calentamiento Global
PFC	Perfluorocarbonos
PSA	Pressure Swing Adsorption
REG	Renewable Energy Group
RO	Reactor de Oxidación
RR	Reactor de Reducción
SB	Spouted bed

SC	Separador de Carbono
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido; Scanning Electron Microscope
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
SF6	Hexafluoro de azufre
SS	Sifón de sello o Loop-Seal
SS-D	Sifón de sello doble
SS-OR	Sifón de sello entre el reactor de reducción y el reactor de oxidación
SS-SC	Sifón de sello entre el separador de carbono y el reactor de oxidación
SU	Universidad Southeast de China; Southeast University of China
TGA	Análisis Termogravimétrico
TO	Transportador de oxígeno
TUD	Universidad Técnica de Darmstadt; Technical University of Darmstadt
UE	Unión Europea
UNE	Asociación Española de Normalización
UNEP	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
WGS	Reacción Water Gas Shift
XRD	Difracción de rayos X

λ	Relación oxígeno a biomasa (-)
λ_{RO}	Ratio de transferencia de oxígeno efectivo al transportador de oxígeno en el reactor de oxidación (-)
λ_{RR}	Ratio de transferencia de oxígeno efectivo a la biomasa en el reactor de reducción (-)
η_{cc}	Eficiencia de conversión de carbono (%)
η_g	Eficiencia de gasificación fría (%)
ΔX	Variación de conversion del transportador de oxígeno (-)
Φ	Relación entre los ratios de transferencia de oxígeno efectivos en el reactor de oxidación y de reducción (-)
Ω_b	Demanda de oxígeno estequiométrica para la combustión completa de la biomasa (kg O/kg de biomasa)
AJI	Air Jet Index (%)

C_{RO}	Fracción de carbono perdido en el reactor de oxidación (%)
$F_{C,b}$	Flujo molar de carbono en la biomasa alimentado al reactor de reducción (mol/s)
$F_{C,elut}$	Flujo molar de carbono elutriado del sistema (mol/s)
$F_{C,RO,out}$	Flujo molar de carbono saliendo del reactor de oxidación (mol/s)
$F_{C,RR,out}$	Flujo molar de carbono saliendo del reactor de reducción (mol/s)
$F_{CO2,RO,out}$	Flujo molar de CO_2 saliendo del reactor de oxidación (mol/s)
$F_{C,volátiles}$	Flujo molar de carbono presente en los volátiles de la biomasa (mol/s)
$F_{g,RR,out}$	Flujo molar de gas saliendo del reactor de reducción (mol/s)
$F_{H2O,RR,in}$	Flujo molar de agua alimentada al reactor de reducción (mol/s)
$F_{i,RR,out}$	Flujo molar de gas del componente i saliendo del reactor de reducción (mol/s)
$F_{O_2,RO,in}$	Flujo molar de O_2 alimentado al reactor de oxidación (mol/s)
G_{CO}	Caudal de gas CO saliendo del reactor de reducción (m_N^3/s)
G_{H_2}	Caudal de gas H_2 saliendo del reactor de reducción (m_N^3/s)
$K_{eq,WGS}$	Constante de equilibrio de la reacción Water Gas Shift
K_{exp}	Constante experimental de la reacción Water Gas Shift
m	Masa total del sólido a un determinado tiempo de reacción (kg)
m_{5h}	Masa de finos recogidos durante 5 horas de test AJI (kg)
$\dot{m}_b$	Flujo de biomasa alimentado al reactor de reducción (kg/s)
Mi	Peso atómico o molecular de i (kg/mol)
$\dot{m}_{OC}$	Tasa de circulación de sólidos entre los dos reactores (kg/s)
m_{oxi}	Masa del sólido en su estado oxidado(kg)
m_{red}	Masa del sólido en su forma reducida (kg)
m_{RR}	Inventario de sólidos en el reactor de reducción (kg)
m_s	Masa de muestra cargada al equipo de AJI (kg)
PCI_b	Poder calorífico inferior de la biomasa seca (kJ/kg)
PCI_g	Poder calorífico inferior del gas producido (kJ/mol)
Q_{SC}	Caudal de gas alimentado al separador de carbono (L_N/h)
IVR_i	Índice de velocidad de reacción normalizado con el componente i (%/min)
R_{OC}	Capacidad de transporte de oxígeno (kg O/kg transportador de oxígeno)
S/B	Relación vapor a biomasa (kg H_2O/kg de biomasa seca)

$t_{mr,RR}$	Tiempo medio de residencia de sólidos en el reactor de reducción (s)
T_{RO}	Temperatura del reactor de oxidación (ºC)
T_{RR}	Temperatura del reactor de reducción (ºC)
X_b	Conversión de biomasa (%)
$x_{c,fijo}$	Fracción másica de carbono fijo en la biomasa (%)
$X_{char,RR}$	Conversión de char en el reactor de reducción (%)
x_i	Fracción másica del componente 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 (-)
$Y_{C2\text{-}C3}$	Rendimiento a hidrocarburos C2-C3 (m_N^3/kg de biomasa seca)
Y_{CH4}	Rendimiento a metano (m_N^3/kg de biomasa seca)
Y_{CO}	Rendimiento a CO (m_N^3/kg de biomasa seca)
Y_{H2}	Rendimiento a H_2 (m_N^3/kg de biomasa seca)
Y_{HCs}	Rendimiento a hidrocarburos ligeros (m_N^3/kg de biomasa seca)
Y_{sg}	Rendimiento a gas de síntesis (m_N^3/kg de biomasa seca)

8. Bibliografía

8. Bibliografía

Abad y col., 2011: Abad A, Adánez J, Cuadrat A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion. Chemical Engineering Science 2011; 66(4): 689-702. https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.11.010.

Abad y col., 2012: Abad A, Adánez-Rubio I, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J. Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5kWth continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier. International Journal of Greenhouse Gas Control 2012; 6: 189-200. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.10.016.

Abad y col., 2015: Abad A, Pérez-Vega R, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Adánez J. Design and operation of a 50kWth Chemical Looping Combustion (CLC) unit for solid fuels. Applied Energy 2015; 157: 295-303. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.094.

Abad y col., 2017a: 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. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1170.

Abad y col., 2017b: Abad A, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J. Relevance of plant design on CLC process performance using a Cu-based oxygen carrier. Fuel Process. Technol. 2017; 171: 78–88. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.09.015.

Abad y col., 2024: Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Mendiara T, Gayán P, Adánez-Rubio I, Adánez J. Reviewing the Operational Experience on Chemical Looping Combustion of Biomass at CSIC: iG-CLC vs CLOU. Energy Fuels 2024; 38 (21): 20681–20706. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c02880.

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. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.185.

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. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142980.

Abdulally y col., 2012: Abdulally I, Beal C, Herbert A, Epple B, Lyngfelt A, Lani B. Alstoḿs Chemical Looping Prototypes, Program Update. In: 37th

International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems. Clearwater, FL, USA. 2012.

Adánez, 2015: Adánez J. 12 - Chemical looping combustion of gaseous fuels. [Fennell P, Anthony B (eds.)]. In Woodhead Publishing Series in Energy. Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO_2) Capture 2015: 255-285. https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-243-4.00012-4.

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(17): 6075–6080. https://doi.org/10.1021/ie060364l.

Adánez y col., 2008: Adánez J, Dueso C, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A. Methane Combustion in a 500 Wth Chemical-Looping Combustion System Using an Impregnated Ni-Based Oxygen Carrier. Energy & Fuels 2008; 23(1): 130-142. https://doi.org/10.1021/ef8005146.

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 2010; 24(2): 1402-1413. https://doi.org/10.1021/ef900856d.

Adánez y col., 2012: Adánez J, Abad A, Garcia-Labiano F, Gayan P, de Diego LF. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming Technologies. Prog. Energy Comb. Sci. 2012; 38: 215-282. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001.

Adánez y col., 2018: Adánez J, Abad A, Mendiara T, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F. Chemical looping combustion of solid fuels. Progress in Energy and Combustion Science 2018; 65: 6-66. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.005.

Adánez-Rubio y col., 2018: Adánez-Rubio I, Pérez-Astray A, Mendiara T, Izquierdo MT, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Chemical looping combustion of biomass: CLOU experiments with a Cu-Mn mixed oxide. Fuel Processing Technology 2018; 172: 179-186. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.12.010.

Arena, 2012: Arena U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. Waste Management 2012; 32(4): 625-639. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.025.

Arenales, 2018: Arenales J. Tesis Doctoral 2018: Viabilidad del proceso de gasificación de residuos con alto contenido en material plástico. Universidad de Valladolid. Facultad de Ciencias. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. https://doi.org/10.35376/10324/33067.

Arora y col., 2017: Arora P, Hoadley AFA, Mahajani SM, Ganeshc A. Compartment model for a dual fluidized bed biomass gasifier. Chemical Engineering Research and Design 2017; 117: 274–286. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.10.025.

Arranz y col., 2023: Arranz JM, Burguillo M, Rubio J. The influence of household characteristics on the purchase of clean cars. The case of Spain. Case Studies on Transport Policy 2023; 14: 101100. https://doi.org/10.1016/j.cstp.2023.101100.

ASTM D5757-95: Standard Test Method for Determination of Attrition and Abrasion of Powdered Catalysts by Air Jets, ASTM, Philadelphia, 1995.

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. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126644.

Basu, 2006: Basu P. Combustion and Gasification in Fluidized Beds (1st Edition). CRC Press 2006. Boca Ratón, USA. https://doi.org/10.1201/9781420005158.

Basu, 2010: Basu P. Biomass gasification and pyrolysis. Practical design. Academic Press 2010. https://doi.org/10.1016/C2009-0-20099-7.

Bawadi y col., 2019: Bawadi A, Syed AFSM, Zahra S, Shahrul I, Khairul AK, Azmi NM, Md Maniruzzaman AA. Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2019; 107: 37-50. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.018.

Bayham y col., 2013: Bayham SC, Kim HR, Wang D, Tong A, Zeng L, McGiveron O, Kathe MV, Chung E, Wang W, Wang A, Majumder A, Fan LS. Iron-Based Coal Direct Chemical Looping Combustion Process: 200-h Continuous Operation of a 25-kWth Subpilot Unit. Energy Fuels 2013; 27(3): 1347–1356. https://doi.org/10.1021/ef400010s.

Bayham y col., 2017: Bayham S, Straub D, Weber J. Operation of the NETL Chemical Looping Reactor with Natural Gas and a Novel Copper-Iron Material. United States: N. p., 2017. Doi: 10.2172/1347568.

Berdugo-Vilches y col., 2017: Berdugo-Vilches T, Lind F, Rydén M, Thunman H. Experience of more than 1000h of operation with oxygen carriers and solid biomass at large scale. Applied Energy 2017; 190: 1174-1183. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.01.032.

Berguerand y Lyngfelt, 2008: Berguerand N, Lyngfelt A. Design and operation of a 10 kWth chemical-looping combustor for solid fuels - Testing with South African coal. Fuel 2008; 87: 2713–26. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.008.

Bidwe y col., 2011: Bidwe AR, Mayer F, Hawthorne C, Charitos A, Schuster A, Scheffknecht G. Use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical looping

combustion-batch and continuous dual fluidized bed investigation. Energy Procedia 2011; 4: 433-440. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.072.

Cabello y col., 2016: 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 Proc. Technol 2016; 148: 188-197. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.004.

Canadell y col., 2014: Canadell JG, Schulze ED. Global potential of biospheric carbon management for climate mitigation. Nat. Commun. 2014; 5:5282. doi: 10.1038/ncomms6282.

Cao y col., 2012: Cao Y, Sit SP, Pan WP. The development of 10-kW Chemical Looping Combustion Technology in ICSET, WKU. In: 2nd International Conference on Chemical Looping. Darmstadt (Germany) 2012.

CHEERS, 2024: Chinese-European Emission-Reducing Solutions (CHEERS). Deliverable D6.4: 3MWth CLC demonstration unit testing. 2024. European Horizon 2020 Work Programme 2016 – 2017, 10. 'Secure, Clean and Efficient Energy', under the low-carbon energy initiative LCE-29-2017: CCS in Industry, including BioCCS. https://cheers-clc.eu/results/.

Chen y col., 2015: Chen L, Zhang Y, Liu F, Liu K. Development of a cost-effective oxygen carrier from red mud for coal-fueled chemical-looping combustion. Energy Fuel 2015; 29(1): 305–13. https://doi.org/10.1021/ef501950w.

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. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.04.005.

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.

Comisión Europea, 2021a: European Commission 2021. European Green Deal: Commission proposes transformation of EU economy and society to meet climate ambitions. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/IP_21_3541.

Comisión Europea, 2021b: European Commission. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European and Social Committee and the Committee of the Regions. Pathway to a Healthy Planet for All. EU Action Plan: 'Towards Zero Pollution for Air, Water and

Soil'. https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:a1c34a56-b314-11eb-8aca-01aa75ed71a1.0001.02/DOC_1&format=PDF.

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. https://doi.org/10.1021/ie0705507.

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. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116496.

Crippa y col., 2024: Crippa M, Guizzardi D, Pagani F, Banja M, Muntean M, Schaaf E, Monforti-Ferrario F, Becker WE, Quadrelli R, Risquez Martin A, Taghavi-Moharamli P, Köykkä J, Grassi G, Rossi S, Melo J, Oom D, Branco A, San-Miguel J, Manca G, Pisoni E, Vignati E, Pekar F. GHG emissions of all world countries, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2024. JRC138862. https://data.europa.eu/doi/10.2760/4002897.

Cuadrat, 2012: Cuadrat A. Chemical-looping combustion of coal using ilmenite as oxygen carrier. Doctoral Thesis at the University of Zaragoza. Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 2012. http://hdl.handle.net/10261/48592.

Cuadrat y col., 2011: Cuadrat A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. The use of ilmenite as oxygen-carrier in a 500Wth Chemical-Looping Coal Combustion unit. International Journal of Greenhouse Gas Control 2011; 5(6): 1630-1642. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.09.010.

Cuadrat y col., 2012a: Cuadrat A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez 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. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.10.013.

Cuadrat y col., 2012b: Cuadrat A, Abad A, Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P. Behavior of ilmenite as oxygen carrier in chemical-looping combustion. Fuel Process. Technol. 2012; 94(1): 101–112. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.10.020.

de Diego y col., 2009: de Diego LF, Ortiz M, García-Labiano F, Adánez J, Abad A, Gayán P. Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. Journal of Power Sources 2009; 192(1): 27-34. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.038.

de Diego y col., 2016: de Diego LF, Serrano A, García-Labiano F, García-Díez E, Abad A, Gayán P, Adánez J. Bioethanol combustion with CO2 capture in a 1kWth Chemical Looping Combustion prototype: Suitability of the oxygen carrier. Chemical Engineering Journal 2016; 283: 1405-1413. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.085.

De Richter y col., 2016: de Richter RK, Ming T, Caillol S, Liu W. Fighting global warming by GHG removal: Destroying CFCs and HCFCs in solar-wind power plant hybrids producing renewable energy with no-intermittency. International Journal of Greenhouse Gas Control 2016; 49: 449-472. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.02.027.

de Souza-Santos, 2010: de Souza-Santos ML. Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation, and Equipment Operations Second Edition (2nd ed.). CRC Press 2010. https://doi.org/10.1201/9781420047509.

DGDC, 2024: Dirección General de Divulgación de la Ciencia. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). https://ciencia.unam.mx/leer/1317/especial-emergencia-climatica-los-primeros-pasos-en-la-ciencia-del-clima.

Dieringer y col., 2023a: Dieringer P, Marx F, Lebendig F, Müller M, Di Giuliano A, Gallucci K, Ströhle J, Epple B. Fate of ilmenite as oxygen carrier during 1 MWth chemical looping gasification of biogenic residues. Applications in Energy and Combustion Science 2023; 16: 100227. https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2023.100227.

Dieringer y col., 2023b: 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. International Journal of Greenhouse Gas Control 2023; 127: 103929. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2023.103929.

Directiva 2010/75/UE: DIRECTIVA 2010/75/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 24 de Noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales, https://www.boe.es/doue/2010/334/L00017-00119.pdf.

EEA, 2024: European Envrionmental Agency. Data viewer on greenhouse gas emissions and removals, sent by countries to UNFCCC and the EU Greenhouse Gas Monitoring Mechanism (EU Member States). https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/greenhouse-gases-viewer.

Evans y Milne, 1987: Evans RJ, Milne TA. Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1. Fundamentals. Energy Fuels 1987; 1(2): 123-137. https://doi.org/10.1021/ef00002a001.

Fan y col., 2020: Fan Y, Tippayawong N, Wei G, Huang Z, Zhao K, Jiang L, Zheng A, Zhao Z, Li H. Minimizing tar formation whilst enhancing syngas production by integrating biomass torrefaction pretreatment with chemical looping gasification. Appl. Energy 2020; 260: 114315. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114315.

Fuchs y col., 2019: Fuchs J, Schmid JC, Müller S, Hofbauer H. Dual fluidized bed gasification of biomass with selective carbon dioxide removal and limestone as bed material: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2019; 107: 212-231. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.013.

Fulcrum Bionergy, 2022: Fulcrum Bioenergy. Sierra BioFuels Plant & Feedstock Processing Facility. 2022. https://www.fulcrum-bioenergy.com/sierra-biofuels.

García-Díez y col., 2017: García-Díez E, García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Gayán P, Adánez J, Ruíz JAC. Steam, dry, and steam-dry chemical looping reforming of diesel fuel in a 1 kWth unit. Chemical Engineering Journal 2017; 325: 369–377. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.042.

García-Labiano y col., 2015: García-Labiano F, García-Díez E, de Diego LF, Serrano A, Abad A, Gayán P, Adánez J, Ruíz JAC. Syngas/H2 production from bioethanol in a continuous chemical-looping reforming prototype. Fuel Processing Technology 2015; 137: 24-30. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.03.022.

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. Applied Thermal Engineering 2015; 85: 52-60. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.03.082.

Ge y col., 2016: Ge H, Guo W, Shen L, Song T, Xiao J. Biomass gasification using chemical looping in a 25kWth reactor with natural hematite as oxygen carrier. Chemical Engineering Journal 2016; 286: 174-183. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.092.

Godbole y col., 2021: Godbole V, Pal MK, Gautam P. A critical perspective on the scope of interdisciplinary approaches used in fourth-generation biofuel production. Algal Research 2021; 58: 102436. https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102436.

Gu y col., 2011: Gu H, Shen L, Xiao J, Zhang S, Song T. Chemical Looping Combustion of Biomass/Coal with Natural Iron Ore as Oxygen Carrier in a Continuous Reactor. Energy Fuels 2011; 25(1): 446–455. https://doi.org/10.1021/ef101318b.

Gyimah y col., 2024: Gyimah J, Hayford IS, Nyantakyi G, Adu PS, Batasuma S, Yao X. The era of global warming mitigation: The role of financial inclusion, globalization and governance institutions. Heliyon 2024; 10 (1). https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e23471.

Haider y Levenspiel, 1989: Haider A, Levenspiel O. Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles. Powder Technol 1989; 58(1): 63-70. https://doi.org/10.1016/0032-5910(89)80008-7.

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. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.01.016.

Hanchate y col., 2021: Hanchate N, Ramani S, Mathpati CS, Dalvi VH. Biomass gasification using dual fluidized bed gasification systems: A review. Journal

of Cleaner Production 2021; 280(1): 123148. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123148.

Harb y col., 2020: Harb R, Rivera-Tinoco R, Nemer M, Zeghondy B, Bouallou C. Towards synthetic fuels production from biomass gasification: Tar content at low temperatures. Biomass Bioenergy 2020; 137: 105540. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105540.

Haugen y col., 2023: Haugen NEL, Li Z, Gouraud V, Bertholin S, Li W, Larring Y, Luo K, Szlęk A, Flach TA, Langørgen Ø, Liu X, Yazdanpanah M. Building the world's largest Chemical Looping Combustion (CLC) unit. International Journal of Greenhouse Gas Control 2023; 129: 103975. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2023.103975.

He y col., 2019: He F, Huang Z, Wei G, Zhao K, Wuang G, Kong X, Feng Y, Tan H, Hou S, Lv Y, Jiang G, Guo Y. Biomass chemical-looping gasification coupled with water/CO2- splitting using NiFe2O4 as an oxygen carrier. Energy Conv. Manag. 2019; 201: 122157. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112157.

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., 2019: Hildor F, Mattisson T, Leion H, Linderholm C, Rydén M. Steel converter slag as an oxygen carrier in a 12 MWth CFB boiler – ash interaction and material evolution. Inter. J. GH Gas Control 2019; 88: 321–331. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.06.019.

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. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106576.

Hobbs y col., 1993: Hobbs ML, Radulovic PT, Smoot LD. Combustion and gasification of coals in fixed-beds. Progress in Energy and Combustion Science 1993; 19, 6: 505-586. https://doi.org/10.1016/0360-1285(93)90003-W.

Hsieh y col., 2018: Hsieh TL, Xu D, Zhang Y, Nadgouda S, Wang D, Chung C, Pottimurthy Y, Guo M, Chen YY, Xu M, He P, Fan LS, Tong A. 250 kWth high pressure pilot demonstration of the syngas chemical looping system for high purity H_2 production with CO_2 capture. Applied Energy 2018; 230: 1660-1672. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.104.

Hu y col., 2018: Hu J, Li C, Guo Q, Dang J, Zhang Q, Lee DJ, Yang Y. Syngas production by chemical-looping gasification of wheat straw with Fe-based oxygen carrier. Biorresour Technol 2018; 263: 273-279. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.064.

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; 44(6): 3382-3386. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.147.

Hu y col., 2020: Hu Q, Shen Y, Chew JW, Ge T, Wang CH. Chemical looping gasification of biomass with Fe2O3/CaO as the oxygen carrier for hydrogen-enriched syngas production. Chem. Eng. J. 2020; 379: 122346. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122346.

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. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.055.

Huang y col., 2015: Huang Z, He F, Zhu H, Chen D, Zhao K, Wei G, Feng Y, Zheng A, Zhao Z, Li H. Thermodynamic analysis and thermogravimetric investigation on chemical looping gasification of biomass char under different atmospheres with Fe2O3 oxygen carrier. App. Energy 2015; 157: 546–553. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.033.

Huang y col., 2017: Huang Z, Deng Z, He F, Chen D, Wei G, Zhao K, Zheng A, Zhao Z, Li H. Reactivity investigation on chemical looping gasification of biomass char using nickel ferrite oxygen carrier. Int. J. Hydrog. Energy 2017; 42(21): 14458–14470. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.246.

Huseyin y col., 2014: Huseyin S, Wei G, Li H, He F, Huang Z. Chemical-looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected fluidized bed reactor using Fe2O3/Al2O3 oxygen carrier. Journal of Fuel Chemistry and Technology 2014; 42(8): 922-931. https://doi.org/10.1016/S1872-5813(14)60039-6.

IEA, 2009: International Energy Agency. Bioenergy. Biorefineries: adding value to the sustainable utilisation of biomass. http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Task-42-Booklet.pdf.

IEA, 2022a: International Energy Agency. Bioenergy. Global biorefinery status report 2022. IEA Bioenergy: Task 42 Biorefining in a circular economy. https://task42.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/sites/10/2022/07/IEA-Bioenergy-Task-42-Global-biorefinery-status-report-2022-220712.pdf.

IEA, 2022b: International Energy Agency. Bioenergy. Task 33: Gasification of Biomass and Waste. https://task33.ieabioenergy.com/.

IEA, 2022c: International Energy Agency. World Energy Outlook 2022, IEA, Paris https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022.

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 [Stocker TF, Qin D, Plattner GK, Tignor M, Allen SK, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex V and Midgley PM (eds.)].

Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.

IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team: Lee H and Romero J (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 184 pp., doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.

Ishida y Jin, 1994: Ishida M, Jin H. A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion. Energy 1994; 19(4): 415-22. https://doi.org/10.1016/0360-5442(94)90120-1.

Johansson y col., 2006a: Johansson E, Mattisson T, Lyngfelt A, Thunman H. Combustion of Syngas and Natural Gas in a 300 W Chemical-Looping Combustor. Chemical Engineering Research and Design 2006; 84(9): 819-827. https://doi.org/10.1205/cherd05024.

Johansson y col., 2006b: Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion. Thermal Science 2006; 10(3): 93-107. https://doi.org/10.2298/TSCI0603093J.

Karl y Pröll, 2018: Karl J, Pröll T. Steam gasification of biomass in dual fluidized bed gasifiers: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018; 98: 64-78. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.010.

Kawaguchi y col., 2002: Kawaguchi K, Miyakoshi K, Momonoi K. Studies on the pyrolysis behaviour of gasification and melting systems for municipal solid waste. Journal of Material Cycles and Waste Manage 2002; 4: 102-110. https://doi.org/10.1007/s10163-001-0066-7.

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 Fuel 2014; 28: 3833–3840. https://doi.org/10.1021/ef500369c.

Kim y col., 2013: Kim HR, Wang D, Zeng L, Bayham S, Tong A, Chung E, Kathe MV, Luo S, McGiveron O, Wang A, Sun Z, Chen D, Fan LS. Coal direct chemical looping combustion process: Design and operation of a 25-kWth sub-pilot unit. Fuel 2013; 108: 370-384. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.038.

Kolbitsch y col., 2009: Kolbitsch P, Bolhàr-Nordenkampf J, Pröll T, Hofbauer H. Comparison of Two Ni-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Natural Gas in 140 kW Continuous Looping Operation. Ind. Eng. Chem. Res. 2009; 48(11): 5542–5547. https://doi.org/10.1021/ie900123v.

Lange, 2007: Lange JP. Lignocellulose conversion: An introduction to chemistry, process and economics. Biofuels, Bioprod Biorefin 2007; 1(1): 39-48. http://dx.doi.org/10.1002/bbb.7.

Langørgen y col., 2016: Langørgen Ø, Saanum I, Erland N, L. H. Performance of a 150 kW chemical looping combustion reactor system for gaseous fuels using a copper-based oxygen carrier. In: 4th International Conference on Chemical Looping. Nanjing (China) 2016.

Langørgen y Saanum, 2018: Langørgen Ø, Saanum I. Chemical Looping Combustion of wood pellets in a 150 kWth CLC reactor. In: International Conference on Negative CO2 emissions. Gothenburg (Sweden) 2018.

Leion y col., 2008: Leion H, Lyngfelt A, Johansson M, Jerndal E, Mattisson T. The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. Chem. Eng. Res. Des. 2008; 86(9): 1017−1026. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.03.019.

Lewis y Gilliland, 1954: Lewis WK, Gilliland ER. Production of pure carbon dioxide. S.O.D Company. 1954. Patente: US2665971.

Li y col., 2019: Li Z, Xu H, Yang W, Xu M, Zhao F. Numerical investigation and thermodynamic analysis of syngas production through chemical looping gasification using biomass as fuel. Fuel 2019; 246: 466–475. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.007.

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. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138964.

Lin y col., 2020a: Lin Y, Wang H, Huang Z, Liu M, Wei G, Zhao Z, Li H, Fang Y. Chemical looping gasification coupled with steam reforming of biomass using NiFe2O4: Kinetic analysis of DAEM-TI, thermodynamic simulation of OC redox, and a loop test. Chem. Eng. J. 2020; 395: 125046. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125046.

Lin y col., 2020b: Lin Y, Wang H, Wang Y, Huo R, Huang Z, Liu M, Wei G, Zhao Z, Li H, Fang Y. Review of biomass chemical looping gasification in China, Energy Fuel 2020; 34(7): 7847–7862. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01022.

Lin y Saito, 2016: Lin S-Y, Saito T. Development of Three-Tower (reactors) Technology for Chemical Looping Coal Combustion. In: 4th International Conference on Chemical Looping. Nanjing (China) 2016.

Linderholm y col., 2017: Linderholm C, Schmitz M, Biermann M, Hanning M, Lyngfelt A. Chemical-looping combustion of solid fuel in a 100kW unit using sintered manganese ore as oxygen carrier. International Journal of Greenhouse Gas Control 2017; 65: 170-181. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.07.017.

Lindmüller y col., 2022: Lindmüller L, Haus J, Heinrich S. High Volatile Conversion in a Chemical Looping Combustion System with Three Different

Biomasses. Energy Fuels 2022; 36(17): 9529–9537. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00901.

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. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126803.

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. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.089.

Lüthi y col., 2008: Lüthi D, Le Floch M, Bereiter B, Bluiner T, Barnola JM, Sigenthaler U, Raynaud D, Jouzel J, Fischer H, Kawamura K, Stocker TF. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. Nature 2008; 453: 379–382. https://doi.org/10.1038/nature06949.

Lowry, 1945: Lowry HH. Chemistry of Coal Utilization, Wiley & Sons, Nueva York (EE.UU.) 1945 (1a Edición).

Lyngfelt, 2011: Lyngfelt A. Oxygen carriers for chemical looping combustion - 4000 h of operational experience. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles 2011; 66(2): 161–172. https://doi.org/10.2516/ogst/2010038.

Lyngfelt y col., 2001: 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(10): 3101-3113. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00007-0.

Lyngfelt y col., 2005: Lyngfelt A, Kronberger B, Adánez J, Morin JX, Hurst P. - The grace project: Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor. Editor(s): E.S. Rubin, D.W. Keith, C.F. Gilboy, M. Wilson, T. Morris, J. Gale, K. Thambimuthu. Greenhouse Gas Control Technologies 7, Elsevier Science Ltd 2005: 115-123. https://doi.org/10.1016/B978-008044704-9/50013-6.

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?. International Journal of Greenhouse Gas Control 2019; 88: 38-56. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.05.023.

Lyngfelt y Thunman, 2005: Lyngfelt A, Thunman H. Chapter 36 - Construction and 100 h of Operational Experience of A 10-kW Chemical-Looping Combustor. Editor(s): David C. Thomas. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations, Elsevier Science 2005: 625-645. https://doi.org/10.1016/B978-008044570-0/50122-7.

Ma y col., 2015: Ma J, Zhao H, Tian X, Wei Y, Rajendran S, Zhang Y, Bhattacharya S, Zheng C. Chemical looping combustion of coal in a 5kWth interconnected fluidized bed reactor using hematite as oxygen carrier. Applied Energy 2015; 157: 304-313. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.124.

Ma y col., 2018: Ma J, Tian X, Wang C, Chen X, Zhao H. Performance of a 50 kWth coal-fuelled chemical looping combustor. International Journal of Greenhouse Gas Control 2018; 75: 98-106. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.05.002.

Markström y col., 2013: Markström P, Linderholm C, Lyngfelt A. Chemical-looping combustion of solid fuels – Design and operation of a 100kW unit with bituminous coal. International Journal of Greenhouse Gas Control 2013; 15: 150-162. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.01.048.

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. Applications in Energy and Combustion Science 2023; 16: 100217. https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2023.100217.

Mattisson y col., 2007: Mattisson T, García-Labiano F, Kronberger B, Lyngfelt A, Adánez J, Hofbauer H. Chemical-looping combustion using syngas as fuel. International Journal of Greenhouse Gas Control 2007; 1(2): 158-169. https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00023-0.

Mattisson y col., 2009: Mattisson T, Adánez J, Proell T, Kuusik R, Beal C, Assinkf J, Snijkers F, Lyngfelt A. Chemical-looping Combustion CO2 Ready Gas Power. Energy Procedia 2009; 1(1): 1557-1564. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.204.

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. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.05.027.

Mattisson y col., 2020: Mattisson T, Hildor F, Li Y, Linderholm C. Negative emissions of carbon dioxide through chemical-looping combustion (CLC) and gasification (CLG) using oxygen carriers based on manganese and iron. Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Chang. 2020; 25: 497–517. https://doi.org/10.1007/s11027-019-09860-x.

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. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00263.

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. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2023.103940.

Mendiara y col., 2013: Mendiara T, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Adánez J. Behaviour of a bauxite waste material as oxygen carrier in a 500Wth CLC unit with coal. Int J Greenh Gas Control 2013; 17: 170–82. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.04.020.

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. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.061.

Mendiara y col., 2018a: Mendiara T, García-Labiano F, Abad A, Gayán P, de Diego LF, Izquierdo MT, Adánez J. Negative CO_2 emissions through the use of biofuels in chemical looping technology: A review. Applied Energy 2018; 232: 657–684. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.201.

Mendiara y col., 2018b: Mendiara T, Pérez-Astray A, Izquierdo MT, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Adánez J. Chemical Looping Combustion of different types of biomass in a 0.5kWth unit. Fuel 2018; 211: 868-875. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.113.

MITECO, 2024: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Informe de Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero Edición 2024 (1990-2022). España, Marzo 2024. https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/es-nir-edicion-2024.pdf.

Moldenhauer y col., 2012: Moldenhauer P, Rydén M, Mattisson T, Lyngfelt A. Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming of kerosene in a circulating fluidized-bed 300W laboratory reactor. International Journal of Greenhouse Gas Control 2012; 9: 1-9. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.02.015.

Moldenhauer y col., 2014: Moldenhauer P, Rydén M, Mattisson T, Hoteit A, Jamal A, Lyngfelt A. Chemical-Looping Combustion with Fuel Oil in a 10 kW Pilot Plant. Energy Fuels 2014; 28(9): 5978-5987. https://doi.org/10.1021/ef5014677.

Moldenhauer y col., 2017: Moldenhauer P, Rydén M, Mattisson T, Jamal A, Lyngfelt A. Chemical-looping combustion with heavy liquid fuels in a 10kW pilot plant. Fuel Processing Technology 2017; 156: 124-137. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.10.027.

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. https://doi.org/10.1007/s11027-019-9843-2.

Molino y col., 2016: Molino A, Chianese S, Musmarra D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. Journal of Energy Chemistry 2016; 25: 10-25. http://dx.doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005.

Moranta y col., 2021: Moranta J, Torres C, Murray I, Hidalgo M, Hinz H, Gouraguine A. Transcending capitalism growth strategies for biodiversity conservation. Conservation Biology 2021. https://doi.org/10.1111/cobi.13821.

Nguyen y col., 2021: Nguyen NM, Alobaid F, Epple B. Chemical looping gasification of torrefied woodchips in a bubbling fluidized bed test rig using iron-based oxygen carriers. Renewable Energy 2021; 172: 34-45. https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.03.006.

Niu y col., 2018: Niu P, Ma Y, Tian X, Ma J, Zhao H. 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. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.11.008.

NOAA, 2024. National Oceanic and Atmospheric Administration. Global Monitoring Laboratory 2024. Earth System Research Laboratories. Carbon Cycle Greenhouse Gases. Trends in CO2, CH4, N2O, SF6. https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html.

NRC, 2013: National Research Council. Transitions to Alternative Vehicles and Fuels. Washington, DC: The National Academies Press 2013. https://doi.org/10.17226/18264.

Ohlemüller y col., 2017: Ohlemüller P, Ströhle J, Epple B. Chemical looping combustion of hard coal and torrefied biomass in a 1MWth pilot plant. International Journal of Greenhouse Gas Control 2017; 65: 149-159. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.08.013.

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: UN Climate Change Conference - United Arab Emirates Nov/Dec 2023. UNFCCC Conference of the Parties (COP28) Organización de las Naciones Unidas, Dubai, 2023. https://unfccc.int/cop28.

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. https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122927.

Pans y col., 2015: 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: 736−746. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.07.001.

Pamidimukkala y col., 2023: Pamidimukkala A, Kermanshachi S, Rosenberger JM, Hladik G. Evaluation of barriers to electric vehicle adoption: A study of technological, environmental, financial, and infrastructure factors. Transportation Research Interdisciplinary Perspectives 2023; 22: 100962. https://doi.org/10.1016/j.trip.2023.100962.

Peiseler y Cabrera, 2022: Peiseler L, Cabrera A. How can current German and EU policies be improved to enhance the reduction of CO_2 emissions of road transport? Revising policies on electric vehicles informed by stakeholder and technical assessments. Energy Policy 2022; 168: 113124. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2022.113124.

Pikkarainen y col., 2016: Pikkarainen T, Hiltunen I, Teir S. Piloting of bio-CLC for BECCS. In: 4th International Conference on Chemical Looping. Nanjing (China) 2016.

Pissot y col., 2019: Pissot S, Berdugo Vilches T, Maric J, Cañete Vela I, Thunman H, Seemann M. Thermochemical Recycling of Automotive Shredder Residue by Chemical-Looping Gasification Using the Generated Ash as Oxygen Carrier. Energy Fuels 2019; 33(11): 11552–11566. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02607.

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. https://doi.org/10.3390/en12030494.

Pröll y col., 2009: Pröll T, Mayer K, Bolhàr-Nordenkampf J, Kolbitsch P, Mattisson T, Lyngfelt A, Hofbauer H. Natural minerals as oxygen carriers for chemical looping combustion in a dual circulating fluidized bed system. Energy Procedia 2009; 1(1): 27-34. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.006.

Pröll y col., 2010: Pröll T, Bolhàr-Nordenkampf J, Kolbitsch P, Hofbauer H. Syngas and a separate nitrogen/argon stream via chemical looping reforming – A 140kW pilot plant study. Fuel 2010; 89(6): 1249-1256. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.033.

Purnomo y col., 2021: 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 Processing Technology 2021; 219: 106874. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106874.

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. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127310.

Qasim y col., 2021: Qasim M, Ayoub M, Ghazali NA, Aqsha A, Ameen M. Recent Advances and Development of Various Oxygen Carriers for the Chemical Looping Combustion Process: A Review. Ind Eng Chem Res 2021; 60(24): 8621–8641. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01111

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. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.025.

Rao y Rigaud, 1975: Rao DB, Rigaud M. Kinetics of the oxidation of ilmenite. Oxidation of Metals 1975; 9: 99-116. https://doi.org/10.1007/BF00613496.

RFA, 2024: Renewable Fuels Association. 2024. https://ethanolrfa.org/.

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. https://doi.org/10.1021/bk-1983-0235.ch003.

Rifflart y col., 2011: Rifflart S, Hoteit A, Yazdanpanah MM, Pelletant W, Surla K. Construction and operation of a 10 kW CLC unit with circulation configuration enabling independent solid flow control. Energy Procedia 2011; 4: 333-340. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.059.

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. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.101.

Rydén y col., 2018: Rydén M, Hanning M, Lind F. Oxygen Carrier Aided Combustion (OCAC) of wood chips in a 12 MWth circulating fluidized bed boiler using steel converter slag as bed material. Appl. Sci. 2018; 8(12): 2657. https://doi.org/10.3390/app8122657.

Ryu y col., 2005: Ryu HJ, Jin GT, Yi CK. - Demonstration of inherent CO2 separation and no NOx emission in a 50kW chemical-looping combustor: Continuous reduction and oxidation experiment. Editor(s): E.S. Rubin, D.W. Keith, C.F. Gilboy, M. Wilson, T. Morris, J. Gale, K. Thambimuthu. Greenhouse Gas Control Technologies 7, Elsevier Science Ltd 2005: 1907-1910. https://doi.org/10.1016/B978-008044704-9/50238-X.

Ryu y col., 2010: Ryu HJ, Jo SH, Park YC, Bae DH, Kim S. Long term operation experience in a 50 kWth chemical looping combustor using natural gas and syngas as fuels. In 1st International Conference on Chemical Looping. Marzo 2010: 17-19.

Samprón y col., 2020: Samprón I; de Diego LF; García-Labiano F; Izquierdo MT; 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: 123908. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123908.

Samprón y col., 2021: 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.

Samprón y col., 2022: Sampron 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. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122193.

Samprón y col., 2023: 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. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142919.

Schmitz y Linderholm, 2016: Schmitz M, Linderholm CJ. Performance of calcium manganate as oxygen carrier in chemical looping combustion of biochar in a 10kW pilot. Applied Energy 2016; 169: 729-737. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.088.

Shen y col., 2009a: Shen L, Wu J, Xiao J. Experiments on chemical looping combustion of coal with a NiO based oxygen carrier. Combustion and Flame 2009; 156(3): 721-728. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.08.004.

Shen y col., 2009b: Shen L, Wu J, Xiao J, Song Q, Xiao R. Chemical-Looping Combustion of Biomass in a 10 kWth Reactor with Iron Oxide As an Oxygen Carrier. Energy Fuels 2009; 23(5): 2498–2505. https://doi.org/10.1021/ef900033n.

Shen y col., 2010: Shen L, Wu J, Gao Z, Xiao J. Characterization of chemical looping combustion of coal in a 1kWth reactor with a nickel-based oxygen carrier. Combustion and Flame 2010; 157(5): 934-942. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.10.009.

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. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03111.

Shen y Yoshikawa, 2013: Shen Y, Yoshikawa K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis–A review. Renewable Sustainable Energy Rev. 2013; 21: 371−392. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.062.

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(1):19-38. https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00064-1.

Sirkawar y col., 2017: Sikarwar VS, Zhao M, Fennell PS, Shah N, Anthony EJ. Progress in biofuel production from gasification. Prog Energy Combust Sci 2017; 61: 189-248. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.04.001.

Situmorang y col., 2020: Situmorang YA, Zhao Z, Yoshida A, Abdula A, Guan G. Small-scale biomass gasification systems for poder generation (<200 kW class): A review. Reneweble Sustainable Energy Rev 2020; 117: 109486. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109486.

Slapak y col., 2000: Slapak MJP, van Kasteren JMN, Drinkenburg AAH. Design of a process for steam gasification of PVC waste. Resources, Conservation and Recycling 2000; 30: 81-93. https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00047-1.

Sozinho y col., 2012: Sozinho T, Pelletant W, Gauthier T, and Stainton H. Main results of the 10 kW coal pilot plant operation. In: 2nd Int. Conf. on Chemical Looping. Darmstadt; 2012.

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 169 Potential for Biomass-Derived Syngas. NREL Technical Report 2003. NREL/TP-510- 34929.

Stassen y col., 2002: Stassen HEM, Prins W, van Swaaij WPM. Thermal conversion of biomass into secondary products: The case of gasification and pyrolysis. In Palz W, Spitzer J, Maniatis K, Kwant K, Helm P, Grassi A, editors, Biomass for energy, industry and climate protection: proceedings of the 12th European Biomass Conference. Florence: ETA-Florence Renewable Energies 2002; 38-44.

Störner y col., 2021: Störner F, Lind F, Rydén M. Oxygen Carrier Aided Combustion in Fluidized Bed Boilers in Sweden—Review and Future Outlook with Respect to Affordable Bed Materials. Appl. Sci. 2021; 11: 7935. https://doi.org/10.3390/app11177935.

Ströhle y col., 2015: Ströhle J, Orth M, Epple B. Chemical looping combustion of hard coal in a 1MWth pilot plant using ilmenite as oxygen carrier. Applied Energy 2015; 157: 288-294. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.06.035.

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. http://dx.doi.org/10.3390/en13061528.

Thon y col., 2014: Thon A, Kramp M, Hartge EU, Heinrich S, Werther J. Operational experience with a system of coupled fluidized beds for chemical looping combustion of solid fuels using ilmenite as oxygen carrier. Applied Energy 2014; 118: 309-317. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.023.

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. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.11.007.

UNEP, 2023: United Nations Environment Programme. Emissions Gap Report 2023: Broken Record – Temperatures hit new highs, yet world fails to cut emissions (again). [online]. Available: https://wedocs.unep.org/20.500.11822/43922.

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. Applied Catalysis B: Environmental 2012; 121–122: 214-222. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.005.

Wang y col., 2010: Wang S, Wang G, Jiang F, Luo M, Li H. Chemical looping combustion of coke oven gas by using Fe2O3/CuO with MgAl2O4 as oxygencarrier. Energy Environ. Sci. 2010; 3: 1353-1360. https://doi.org/10.1039/B926193A.

Wang y col., 2020: Wang S, Song T, Yin S, Hartge EU, Dymala T, Shen L, Heinrich S, Werther J. Syngas, tar and char behavior in chemical looping gasification of sawdust pellet in fluidized bed. Fuel 2020; 270: 117464. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117464.

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 Tecnol 2019; 192: 75–86. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.009.

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): 233–241. https://doi.org/10.1021/ef5021457.

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. International Journal of Hydrogen Energy 2015; 40(46): 16021-16032. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.128.

Wei y col., 2017: Wei G, He F, Zhao W, Huang Z, Zhao K, Zhao Z, Zheng A, Wu X, Li H. Experimental Investigation of Fe−Ni−Al Oxygen Carrier Derived from Hydrotalcite-like Precursors for the Chemical Looping Gasification of Biomass Char. Energy Fuels 2017; 31(5): 5174–5182. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00208.

Wei y col., 2022: Wei G, Deng L, Yuan H, Yang X, Huang Z, Zheng A, Xu L. Enhanced chemical looping gasification of biomass coupled with CO2 splitting based on carbon negative emission. Energy Conversion and

Management 2022; 260: 115597. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115597.

Whitty, 2019: Whitty KJ. Integrated Oxygen Production and CO2 Separation through Chemical Looping Combustion with Oxygen Uncoupling (Final Report). Univ. of Utah, Salt Lake City, UT (United States) 2019. https://doi.org/10.2172/1569423.

Wiedenhofer y col., 2021: Wiedenhofer, D, Fishman T, Plank B, Miatto A, Lauk C, Haas W, Haberl H, Krausmann F. Prospects for a saturation of humanity's resource use? An analysis of material stocks and flows in nine world regions from 1900 to 2035. Global Environmental Change 2021; 71: 102410. https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102410

Wu y col., 2020: Wu J, Bai L, Tian H, Riley J, Siriwardane R, Wang Z, He T, Li J, Zhang J, Wu J. Chemical looping gasification of lignin with bimetallic oxygen carriers. Int. J. Greenhouse Gas Control 2020; 93: 102897. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102897.

Wu y col., 2018: Wu Y, Liao Y, Liu G, Ma X. Syngas production by chemical looping gasification of biomass with steam and CaO additive. Int. J. Hydrog. Energy 2018; 43(42): 19375–19383. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.197.

Wu y col., 2023: Wu Y, Chen A, Xiao H, Jano-Ito M, Alnaeli M, Alnajideen M, Mashruk S, Valera-Medina A. Emission reduction and cost-benefit analysis of the use of ammonia and green hydrogen as fuel for marine applications. Green Energy and Resources 2023; 1(4): 100046. https://doi.org/10.1016/j.gerr.2023.100046.

Wu y Ku, 2016: Wu HC, Ku Y. 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. https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.05.0298.

Xiao y col., 2012: Xiao R, Chen L, Saha C, Zhang S, Bhattacharya S. Pressurized chemical-looping combustion of coal using an iron ore as oxygen carrier in a pilot-scale unit. International Journal of Greenhouse Gas Control 2012; 10: 363-373. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.07.008.

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. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.130.

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. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.103.

Yan y col., 2020: Yan J, Sun R, Shen L, Bai H, Jiang S, Xiao Y, Song T. Hydrogen-rich syngas production with tar elimination via biomass chemical looping gasification (BCLG) using BaFe2O4/Al2O3 as oxygen carrier. Chem. Eng. J. 2020; 387: 124107. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124107.

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. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.077.

Yang y col., 2024: Yang J, Han C, Shao L, Nie R, Dong S, Liu H, Ma L. Chemical looping gasification of lignite to syngas using phosphogypsum: Overview and prospects. J Cleaner Prod. 2024; 445: 141329. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141329.

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. https://doi.org/10.3390/en16083385.

Yin y col., 2018: Yin S, Shen L, Dosta M, Hartge EU, Heinrich S, Lu P, Werther J, Song T. Chemical Looping Gasification of a Biomass Pellet with a Manganese Ore as an Oxygen Carrier in the Fluidized Bed. Energy Fuels 2018; 32(11): 11674−11682. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02849.

Yu y col., 2020: Yu L, Zhou W, Luo Z, Wang H, Liu W, Yin K. Developing oxygen carriers for chemical looping biomass processing: challenges and opportunities, Adv. Sustainable Syst. 2020; 4(12): 2000099. https://doi.org/10.1002/adsu.202000099.

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. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00924.

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. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.257.

Zeng y col., 2016: Zeng J, Xiao R, Zeng D, Zhao Y, Zhang H, Shen D. High H2/CO Ratio Syngas Production from Chemical Looping Gasification of Sawdust in a Dual Fluidized Bed Gasifier. Energy Fuels 2016; 30(3): 1764–1770. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02204.

Zeng y col., 2021: 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. https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118846.

Zhang y col., 2023: Zhang W, Fang X, Sun C. The alternative path for fossil oil: Electric vehicles or hydrogen fuel cell vehicles? Journal of Environmental Management 2023; 341: 118019. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118019.

Zhang y col., 2021: Zhang Y, Wang D, Pottimurthy Y, Kong F, Hsieh TL, Sakadjian B, Chung C, Park C, Xu D, Bao J, Velazquez-Vargas L, Guo M, Sandvik P, Nadgouda S, Flynn TJ, Tong A, Fan LS. Coal direct chemical looping process: 250 kW pilot-scale testing for power generation and carbon capture. Applied Energy 2021; 282(A); 116065. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116065.

Apéndice de publicaciones

Artículo I

Chemical Engineering Journal 405 (2021) 126679

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Biomass chemical looping gasification for syngas production using ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kW_{th} unit

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

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

HIGHLIGHTS

- Chemical Looping Gasification of biomass using ilmenite as oxygen carrier is carried out in a continuous unit for 55 h.
- High purity syngas is possible at autothermal conditions without CO_2 emissions.
- A new method for controlling lattice oxygen for gasification is presented.
- Ilmenite behaves well under BCLG conditions although some Fe is lost.
- Tars content below 2 g/Nm^3 represents a relevant advantage of BCLG process.

ARTICLE INFO

Keywords:
Biomass
Syngas
Chemical-looping gasification
Ilmenite
Tars

ABSTRACT

Biomass Chemical Looping Gasification, BCLG, is a promising technology that uses lattice oxygen instead of expensive gaseous oxygen for high quality syngas production without CO_2 emissions. In this work, 55 h of continuous operation in a 1.5 kW_{th} BCLG unit using ilmenite as oxygen carrier and pine wood as fuel is reported. A new method for controlling the oxygen used in the syngas production through the control of the oxygen fed into the air reactor was used by first time in BCLG with satisfactory results. This method allows analysing the isolated effect of each one of the operating conditions: gasification temperature, T_{FR}, steam-to-biomass ratio, S/B, and oxygen-to-biomass ratio, λ. This last parameter, λ, was the main factor affecting syngas production efficiency. Considering the high unconverted hydrocarbons usually obtained, a product gas composed by 37–40 % CO_2; 27–30% H_2; 17–21% CO; 10–12% CH_4; and 2–3% C2-C3 with a syngas yield of 0.65 Nm^3/kg dry biomass could be obtained for autothermal conditions. Tar generation was in the range 1.4–3.0 g/kg dry biomass (1–2.5 g/Nm^3 d.b.), being lower than that reported by other gasification technologies. Despite its high reduction state in BCLG, ilmenite exhibited a good behaviour since remained with high reactivity during operation and no agglomeration problems were produced. However, outward migration of Fe observed in ilmenite decreased lifetime by a half during CLG operation in relation to chemical looping combustion conditions.

1. Introduction

The use of liquid biofuels on the transport sector has been identified as one of the most relevant alternatives to reduce CO_2 emissions to the atmosphere, as implemented by the Paris Agreement on Climate Change. The use of a renewable source as biomass in a gasification process would allow the production of a synthesis gas that may be used for liquid fuels production via Fisher Tropsch (FT) synthesis [1]. There are different commercial available technologies for gasification [2]. However, Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) represents an innovative process with the potential of reducing costs and emissions compared to other gasification technologies [3–6]. In BCLG, a solid oxygen carrier circulates between two interconnected fluidized bed reactors, fuel and air reactors, providing the oxygen needed for partial oxidation of the solid fuel and the heat necessary for the endothermic reactions taking place for syngas production. The main advantage of BCLG is the production of high quality syngas, non-diluted in nitrogen, without using costly pure oxygen and without CO_2 emissions to the atmosphere. In fact, BCLG process can operate at autothermal conditions with all the carbon compounds exiting the system in the fuel reactor stream. The separation and further storage of the CO_2 present in the syngas allows CLG operation without any emission.

* Corresponding author.
E-mail address: glabiano@icb.csic.es (F. García-Labiano).

https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126679
Received 8 July 2020; Received in revised form 9 August 2020; Accepted 13 August 2020
Available online 17 August 2020
1385-8947/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

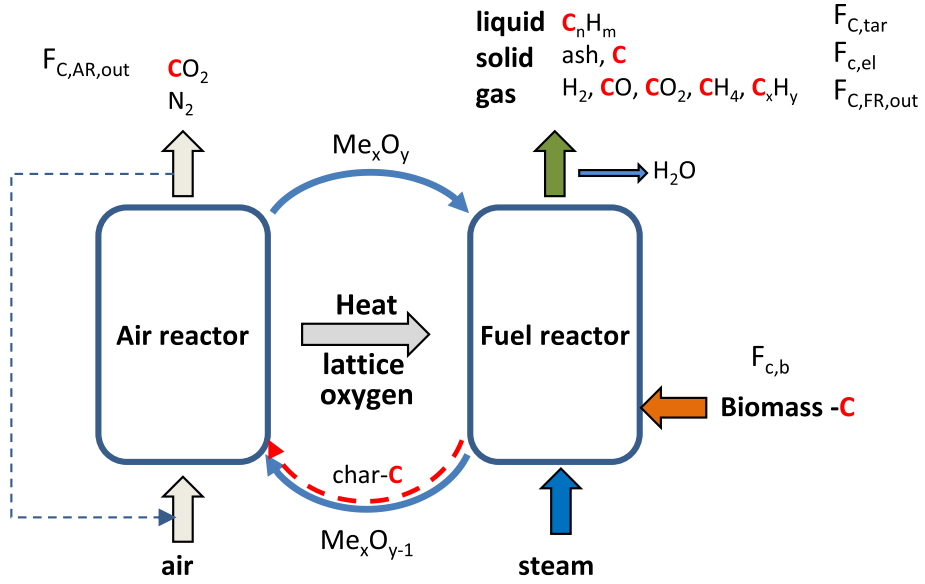


Fig. 1. Schematic illustration of Biomass Chemical Looping Gasification process. Me_xO_y denotes a metal oxide and Me_xO_{y-1} its reduced compound in the oxygen carrier.

The schematic illustration of this process is shown in Fig. 1. The biomass is converted into gaseous (pyrolysis gas), liquid (tar) and solid (char) products in the fuel reactor and then these products may be partially oxidized by the oxygen carrier and the gasifying agent. Thus, solid fuel is converted to synthesis gas and the oxygen carrier is reduced in parallel. The oxygen carrier is denoted by Me_xO_y and Me_xO_{y-1}, where Me_xO_y is a metal oxide and Me_xO_{y-1} its reduced compound. The reduced oxygen carrier goes to the air reactor where it is regenerated in air atmosphere to begin a new cycle. Moreover, the reactions that occur in the air reactor are exothermic, so the required heat for fuel gasification is provided by the circulating oxygen carrier from the air to the fuel reactor.

A key aspect in the development of the BCLG process is the selection of a suitable oxygen carrier. The solid oxygen carrier should have the capability to transport oxygen that is included in the crystal lattice. Many metal oxides based on Fe, Cu, Ni, and Mn have been used as oxygen carriers. Currently there is wide experience on the behaviour of these materials in Chemical Looping Combustion (CLC) processes [7–8]. However, the conditions existing in the fuel reactor in BCLG are quite different to CLC, expecting an oxygen carrier working at more reduced conditions. In this sense, much lower experience exists about the behaviour of oxygen carriers under CLG conditions. Oxygen carriers based on Ni, Cu, Mn and even perovskites have been proposed for BCLG although majority are based on Fe due to the competitive prices and environmental compatibility. To improve properties regarding their use in BCLG, synthetic materials have been manufactured including both pure Fe_2O_3 [9–12] or supported on an inert high-temperature material which can significantly increase the reactivity, durability, and lifetime of oxygen carrier. The use of bimetallic compounds such as Fe-Ni [13–16], Fe-Ni-Al [17], Fe-Cu [18–20], Fe-Ca [21–23] and Fe-Ba-Al [24] has been also studied. In this sense, although synthetic materials could significantly improve the properties of the oxygen carriers, the use of low-cost natural iron ores represents an attractive material for BGCL because of its abundance and low price.

Although laboratory batch fluidized bed reactors and thermogravimetric analysers (TGA) can be useful in the first steps of development, to better know the suitability of an oxygen carrier it is necessary to determine its performance under continuous operation. However, limited number of studies related to BCLG technology in continuous operation units can be found in literature including both synthetic and natural materials. Virginie et al. [25] used olivine impregnated with iron during the operation under indirect gasification process in a 1.5 kW_{th} dual fluidized bed. They found a positive effect on the incorporation of an oxygen carrier in the bed through a reduction in tar generation. Wei et al. [5] and Huseyin et al. [26] assessed the behaviour of a synthetic Fe_3O_4/Al_2O_3 oxygen carrier in a 10 kW_{th} CLG unit. They reported 20 h of continuous operation using sawdust pine as fuel to analyse different operating conditions including temperature and biomass feeding rate. To operate under gasification conditions they used a constant solid circulation rate and increasing biomass feeding rate. Later, Wei et al. [16] used Fe-Ni bimetallic oxygen carriers in the same 10 kW_{th} unit to improve reactivity and therefore the gasification efficiency. Ge et al. [6,27] evaluated the behaviour of two different oxygen carriers, a synthetic NiO/Al_2O_3 and a natural hematite, in a 25 kW_{th} CLG unit. The authors diluted the oxygen carrier with silica sand to maintain constant the fuel reactor temperature and to decrease the amount of lattice oxygen in the process. Finally, Shen et al. [28] investigated the CLG performance of coal in a 5 kW_{th} unit using as oxygen carrier natural hematite alone or blended with silica sand to improve fluidization. They used a two-stage-based circulating bed as fuel reactor to increase gasification performance and reduce CH_4 content. The above works carried out in continuous units used different methods to control the oxygen to fuel ratios. However, these methods did not allow the study of the isolated effect of each operating condition since they were usually linked among them or produced variations in the fluid-dynamic properties of the system.

Regarding oxygen carrier selection, most of the materials used in BCLG have been previously used for CLC [7,8]. One of the most promising low cost materials widely used in CLC is ilmenite, $FeTiO_3$. This material has been tested in CLC continuous units at scales of 0.5 and 50 kW at ICB-CSIC [29–30], 10 and 100 kW at CUT [31–32], 25 kW at TUHH [33], and 1 MW at TUD [34]. Ilmenite has been also used in the called Oxygen Carrier aided Combustion (OCAC) process, where long tests at high scale, 12 MW [35] and 75MW_{th} [36], have been carried out using biomass and municipal solid waste as fuel. However, ilmenite has never been tested in BCLG conditions.

The objective of this work was to study by first time the behaviour of ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kW_{th} BCLG continuous unit to obtain a highly concentrated synthesis gas stream using pine wood as fuel. The work included the analysis of the isolated effect of each one of the operating condition. Thus, the fuel reactor temperature, steam-to-biomass ratio, or oxygen-to-biomass ratio were varied while the rest of

the operating conditions were kept constant. This was possible through the use of a new method for controlling the lattice oxygen used for syngas production that allow maintaining constant the fluid-dynamic properties of the system when using different operating conditions. Ilmenite was selected as oxygen carrier considering the good results obtained previously in other related chemical looping processes such as in-situ gasification CLC (*iG*-CLC) or OCAC. A complete characterization of the ilmenite along the operation time in CLG was carried out and compared to its behaviour at combustion conditions. Finally, a dedicated analysis with respect to tar production at different operating conditions was performed in order to experimentally demonstrate the benefits of BCLG in comparison with other gasification processes.

2. Experimental

2.1. Materials

Ilmenite provided by the Norwegian company Titania A/S was used as oxygen carrier. Ilmenite was extracted from a natural ore mainly composed by iron titanium oxide and it was received in its reduced form $FeTiO_3$. Fresh ilmenite particles underwent a first treatment consisting of calcination at 950 °C in an air atmosphere for 24 h to improve the physical properties and initial reaction rates and to avoid defluidization problems [29]. Table 1 shows the main properties for the calcined ilmenite that were determined by using several characterization techniques such as Hg porosimetry, helium pycnometry, thermogravimetric analysis, etc. A Bruker D8 Advance polycrystalline powder X-ray diffractometer (XRD) was used to carry out qualitative and quantitative analyses of crystalline phases that integrate the oxygen carrier in its reduced and oxidized forms. The XRD analysis of the calcined ilmenite showed that it was mainly composed by Fe_2TiO_5 (pseudobrookite) and TiO_2 (rutile), with lower amount of Fe_2O_3 (hematite). The composition of calcined ilmenite was 54.7 wt% Fe_2TiO_5, 11.2 wt% Fe_2O_3, 28.6 wt% TiO_2 and 5.5 wt% of other inert compounds. The surface morphology and characteristics of the samples were analysed in an SEM-EDX Hitachi S-3400 N with the EDX Röntec XFlash of Si (Li) analyser. Furthermore, it was possible to observe the dispersion of the different compounds (Fe, Ti, O) throughout a cut of the particle.

The oxygen transport capacity for the calcined ilmenite ($R_{O,ilm}$), defined as the mass fraction of the oxygen-carrier that is used for oxygen transfer, was determined in a thermobalance (CI Electronics). A value of 4.03 wt% was obtained that corresponds to the oxygen transferred by the redox pairs $Fe_2TiO_5/FeTiO_3$ and Fe_2O_3/Fe_3O_4. The particle size of the oxygen carrier used during the process was 100–300 μm.

Pine wood biomass from pellets supplied by TU Darmstadt (Germany) was used as renewable solid fuel. The biomass pellets were milled and sieved to obtain a particle size in the range 0.5–2 mm. Table 2 shows the proximate and ultimate analysis of the biomass.

2.2. BCLG reactions with ilmenite

The reactions that occur during the BCLG process when using ilmenite as oxygen carrier are shown below. The difference with the *iG*-CLC process is that the amount of lattice oxygen used in BCLG is lower. In fact, biomass is devolatilized when it is introduced into the fuel reactor producing gases, tar and char, (R1). Then, the carbon present in char is gasified with steam, (R2), or CO_2, (R3), to give syngas. The presence of oxygen carrier inside the fuel reactor introduces new possible reactions. Both the Fe_2TiO_5 and the Fe_2O_3 can react with the gases generated during biomass devolatilization and char gasification to produce CO_2 and H_2O, (R4)–(R6) and (R8)–(R10). Some other gas–gas reactions include the partial oxidation of CH_4 or light hydrocarbons, (R7)–(R11), the methane (light hydrocarbons) reforming with steam and CO_2, (R12)–(R13), or the water gas shift, (R14), which can be catalysed by the iron compounds present in the bed. Some potential reactions of tars have been reported in the literature [26,37–38], the most relevant being tar cracking into smaller molecular weight gases, (R15), tar reforming catalysed by iron, (R16), and even tar combustion with the oxygen carrier, (R17)–(R18).

Table 1
Physical properties of the calcined ilmenite.

XRD composition	Fe_2TiO_5, Fe_2O_3, TiO_2
Particle diameter (μm)	100–300
True density (kg/m^3)	4100
Crushing strength (N)	2.2
Porosity (%)	1.2
BET Surface (m^2/g)	0.8

Table 2
Pine wood biomass composition (wet basis).

Proximate analysis (wt%)	
Moisture	5.6
Ashes	0.6
Volatile matter	78.5
Fixed carbon	15.3
Ultimate analysis (wt%)	
C	49.7
H	6.3
N	0.1
S	0.0
O (by difference)	37.7
Low Heating Value, LHV (kJ/kg)	17,434
Ω_b (mol O/kg wet biomass)	90.85

$$\text{Biomass} \xrightarrow{\text{pyrolysis}} \text{char} + \text{tar} + \text{pyrolysis gas} \quad \text{(R1)}$$

$$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO \quad \text{(R2)}$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \quad \text{(R3)}$$

$$Fe_2TiO_5 + TiO_2 + H_2 \rightarrow 2FeTiO_3 + H_2O \quad \text{(R4)}$$

$$Fe_2TiO_5 + TiO_2 + CO \rightarrow 2FeTiO_3 + CO_2 \quad \text{(R5)}$$

$$4Fe_2TiO_5 + 4TiO_2 + CH_4(C_xH_y) \rightarrow 8FeTiO_3 + CO_2 + 2H_2O \quad \text{(R6)}$$

$$2Fe_2TiO_5 + 2TiO_2 + CH_4(C_xH_y) \rightarrow 4FeTiO_3 + CO + 2H_2 \quad \text{(R7)}$$

$$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O \quad \text{(R8)}$$

$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2 \quad \text{(R9)}$$

$$12Fe_2O_3 + CH_4(C_xH_y) \rightarrow 8Fe_3O_4 + CO_2 + 2H_2O \quad \text{(R10)}$$

$$3Fe_2O_3 + CH_4(C_xH_y) \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO + 2H_2 \quad \text{(R11)}$$

$$CH_4(C_xH_y) + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \quad \text{(R12)}$$

$$CH_4(C_xH_y) + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad \text{(R13)}$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \text{(R14)}$$

$$\text{Tar} \xrightarrow{\text{heat}} CO + H_2 + C_xH_y \quad \text{(R15)}$$

$$\text{Tar} + H_2O/CO_2 \xrightarrow{\text{catalyst}} CO + H_2 \quad \text{(R16)}$$

$$\text{Tar} + Fe_2TiO_5 \rightarrow FeTiO_3 + CO_2 + H_2O \quad \text{(R17)}$$

$$\text{Tar} + 3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2 + H_2O \quad \text{(R18)}$$

The reduced oxygen carrier is sent to the air reactor to be regenerated with air, (R19)-(R20). Some char can also reach the air reactor where it is burnt to give CO_2, (R21), which produces a decrease in the carbon conversion efficiency in the process and produces CO_2 emissions to the atmosphere. These reactions are always exothermic and are the responsible for heat generation that will be transported to

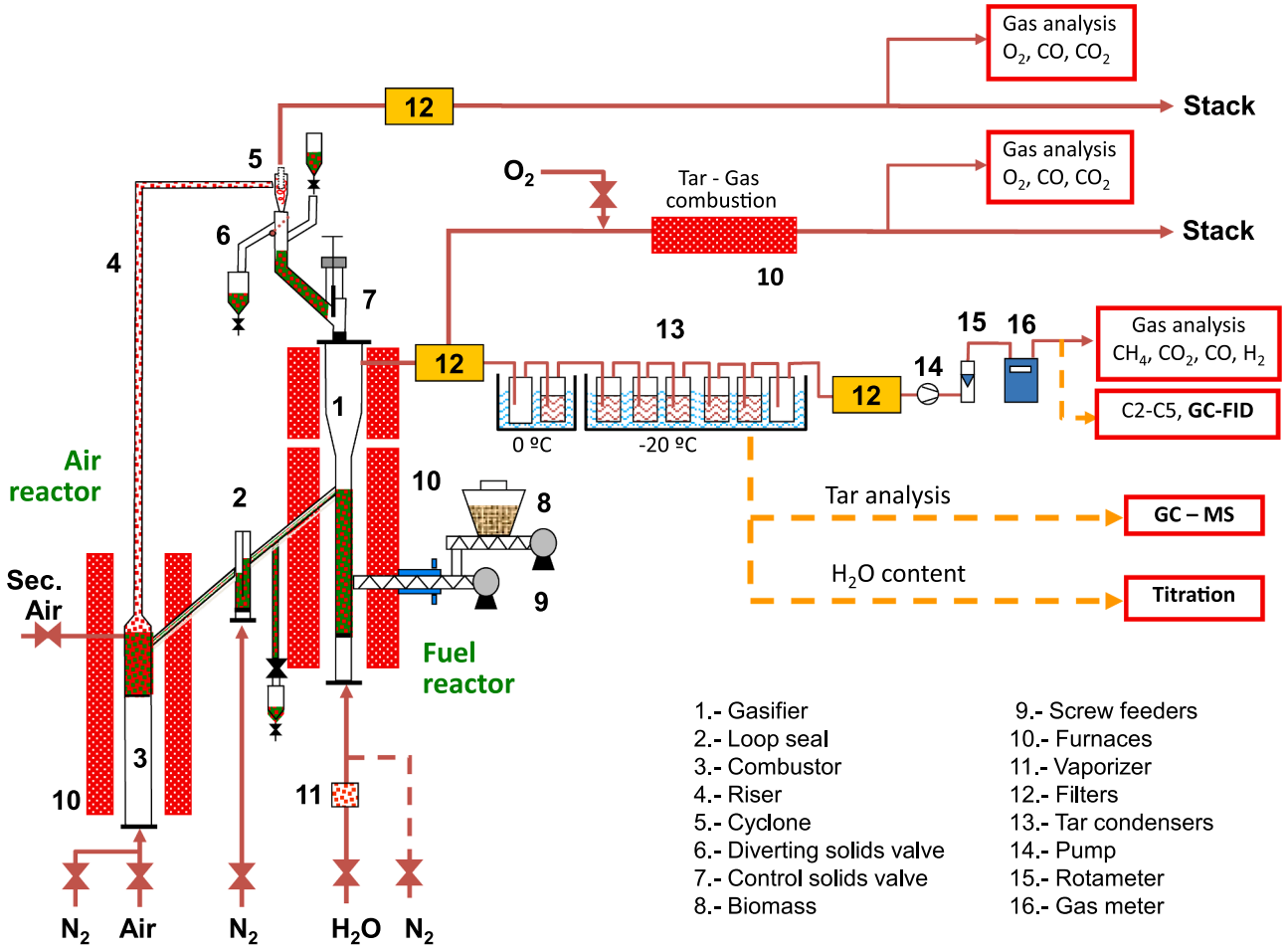


Fig. 2. Scheme of the 1.5 kW_{th} CLG unit at ICB-CSIC.

the fuel reactor for the endothermic gasification reactions.

$$4FeTiO_3 + O_2 \rightarrow 2Fe_2TiO_5 + 2TiO_2 \quad (R19)$$

$$4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6Fe_2O_3 \quad (R20)$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad (R21)$$

2.3. Chemical Looping gasification unit at ICB-CSIC

Fig. 2 shows a diagram of the 1.5 kW_{th} chemical looping unit located at ICB-CSIC used in this work for BCLG. This unit has been previously used for coal and biomass *iG*-CLC using ilmenite as oxygen carrier [29] and for indirect gasification processes using a Fe-olivine material [25]. The unit consists of two bubbling interconnected fluidized beds, fuel (FR) and air (AR) reactors, with solids circulating between them. Two loop seals avoid gas mixing between both reactors. Several furnaces installed in the unit are used to better control the temperature inside the reactors. The biomass is fed to the fuel reactor by means of two screw feeders: the first one controls the biomass feeding by means of a calibrated screw speed rotation controller and the second one introduces the biomass as quick as possible into the reactor to avoid the pyrolysis in the feeding pipe. The reduced solids from the fuel reactor go to the air reactor through a fluidized bed loop seal. The oxygen carrier is oxidized in the air reactor and in the riser, and is recovered by a cyclone to be sent back to the fuel reactor. A small moving bed acts as an upper loop seal. The installation allows a perfect control of the solids circulation rate by means of a solid valve. This solid circulation rate can be also measured by a solids diverter valve.

The oxygen carrier inventory into the facility was kept steady at about 2.5 kg. Steam was used as fluidizing gas in the fuel reactor. The steam flow rate was controlled by means of a water pump that injected a known flow of water into in a vaporizer at 150 °C. A mixture of N_2 and air was fed in the air reactor. This operating method allowed an easy and accurate control of the oxygen used in the fuel reactor for syngas production.

The gas composition at the air reactor outlet stream, CO, CO_2 and O_2, was analysed in an on-line gas analyser (Siemens Ultramat 23, Oxymat 6). The gas obtained at the fuel reactor outlet was split into two heated streams. The first stream was burnt with oxygen in an external reactor. The analysis of the O_2 consumed was used to calculate the oxygen demand by the syngas and helped us to better close the mass balances. CO, CO_2 and O_2 were measured at the outlet. The second stream was sent to a tar recovery system installed according to the European tar protocol [36]. CO, CO_2, H_2, and CH_4 concentrations were measured on-line after gas cleaning. A non-dispersive infrared (NDIR) analyser (Siemens Ultramat 23) was used for CH_4, CO and CO_2 measurements and an analyser based on a thermal conductivity detector (Siemens Calomat 6) for H_2. Moreover, off-line gas analyses were carried out in a gas chromatograph (CLARUS 580 Perkin Elmer) to determine the amount of C1-C5 hydrocarbons in the gas outlet stream of the fuel reactor.

Finally, an off-line method for the sampling and analysis of tars based on the European Tar Protocol [39] was used. The liquid products sampled in isopropanol were used to quantify both the water and tar contents in the gas stream. Water content was determined in a Mitsubishi Karl-Fischer titrator KF-31. Tar determination was carried out with a gas chromatograph GC-2010 Plus coupled to a mass detector QP2020 from Shimadzu. Three standards were used for external

calibration: Benzene 99.8% purity, Naphthalene 99%+ purity and EPA 525 PAH MIX-A certified reference material that contains a total of 13 analytes. Furthermore, standard solutions of four different concentration levels, obtained by suitable dilutions of the standard reference, were prepared to implement the calibration.

To better know the behaviour of the oxygen carriers during the process, solid samples were extracted both from the fuel and air reactors at different operating times. These samples were physically and chemically characterized and were used to obtain information about the oxidation degree of the oxygen carrier in the two reactors, as well as the evolution of the oxygen transport capacity and reactivity with time.

2.4. Control of the oxygen used in the syngas production

Since the control of the oxygen used in the syngas production is an important operating condition in the CLG process, an accurate control of the lattice oxygen reacting in the fuel reactor is necessary. In this sense, several options could be adopted to control the oxygen fed to the fuel reactor, i.e. the oxygen to biomass ratio:

- Method 1. Keeping the circulation rate of oxygen carrier at a constant value and changing the fuel feeding rate below the combustion conditions [5,13,26,28]. This method produces an important change in the specific solid inventory in the fuel reactor (kg of oxygen carrier/MW as input of energy in the biomass) and in the unit for each operating condition, and can make difficult to control the temperatures in the reactors.

- Method 2. Controlling the solid circulation rate and using typical CLC oxygen carriers diluted with an inert for a given solid circulation rate [6,27], or even using oxygen carriers with low oxygen transport capacity. However, the different attrition rates of the materials used in the mixture could affect the composition of the mixture along the time and so the operation.

In the two above methods, the variation in the oxidation degree of the oxygen carriers is almost complete during each redox cycle.

- Method 3. Feeding into the air reactor the fixed amount of oxygen required in the fuel reactor for syngas production. This control system fits for any solid circulation rate since uncouple the heat and mass transference between air and fuel reactors, allowing an easier operation of the plant. To maintain constant the gas velocity in the air reactor at different operating conditions, dilution of the air with N_2 is necessary. This can be achieved by partial recirculation of the air reactor outlet stream, which is usually composed by pure N_2. This method for oxygen control has been satisfactorily used in previous works on Chemical Looping Reforming with both gaseous and liquid fuels [40–42] and used by first time with solid fuels in this CLG work.

The unit was initially fed with 2.5 kg of calcined ilmenite and circulated during several hours at hot conditions in air atmosphere to clean the solids from stuck fine particles. Later, steam, air/N_2 and N_2 were introduced in the fuel reactor, air reactor and loop seal, respectively, to start the operation with biomass feeding. At first, the lattice oxygen present in the 2.5 kg of calcined ilmenite produced the combustion of the biomass obtaining mostly CO_2 and H_2O at the outlet of the fuel reactor. Since a defect of oxygen was being fed in the air reactor, the concentration of CO_2 decreased progressively and the syngas production, CO and H_2, increased until reaching a stable composition. In these conditions, the oxygen carrier was highly reduced both in the fuel and air reactors. The steady state conditions were maintained at least during 2 h for each operating condition. In following days, the CLG unit was cooled and heated under N_2 atmosphere to avoid the oxidation of the oxygen carrier.

2.5. Operating parameters and data evaluation

The main operating parameters affecting the BCLG process are the temperature of the fuel reactor, the steam to biomass ratio, S/B, and the oxygen to biomass ratio, λ. This last ratio considers the oxygen fed into the air reactor with respect to the stoichiometric oxygen needed to fully burn the biomass.

$$\lambda = \frac{2F_{O2,AR,in}}{F_b \Omega_b} \tag{1}$$

where $F_{O2,AR,in}$ is the flow of O_2 fed into the air reactor (mol/h), F_b is the flow of biomass fed into the system (kg/h) and Ω_b the oxygen demand for the full combustion of the biomass (mol O/kg biomass). The total oxygen demand of the biomass is calculated considering the ultimate analysis of the biomass.

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

where x_i is the fraction of component i in the biomass.

The performance of the BCLG unit was evaluated based on solid fuel conversion, carbon conversion efficiency, syngas yield, and cold gas efficiency. Solid fuel or biomass conversion, X_b, is a measurement of the amount of solid fuel converted to gas in the CLG unit, i.e. both in the fuel and air reactors,

$$X_b = \frac{F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}}{F_{C,b}} = \frac{F_{C,b} - F_{C,elut}}{F_{C,b}} \tag{3}$$

being

$$F_{C,b} = \frac{1000}{12} F_b x_C \tag{4}$$

$$F_{C,FR,out} = [F_{CO_2} + F_{CO} + F_{CH_4} + xF_{C_xH_y}]_{FR,out} \tag{5}$$

$$F_{C,AR,out} = F_{CO_2,AR} \tag{6}$$

$$F_{C,elut} = \frac{1000}{12} F_b x_C - (F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}) \tag{7}$$

Note that carbon not present in gaseous compounds corresponds to partially converted char lost by elutriation, $F_{C,elut}$, which was calculated by difference in Eq. (7).

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,

$$\eta_{CC} = \frac{F_{C,FR,out}}{F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}} \tag{8}$$

Syngas yield, Y, indicates the amount of H_2 and CO produced over the dry biomass fed into the system. It can be expressed in Nm^3/kg dry biomass.

$$Y = Y_{H_2} + Y_{CO} \qquad Y_{H_2} = \frac{G_{H_2}}{F_b} \qquad Y_{CO} = \frac{G_{CO}}{F_b} \tag{9}$$

where G_{H2} and G_{CO} are the gas flowrates of H_2 and CO obtained from the fuel reactor (Nm^3/h). H_2/CO ratio considers the ratio between the productions of H_2 and CO in the process. It depends on the gasifying agent used and it is useful to consider the final use of the syngas.

$$H_2/CO = \frac{Y_{H_2}}{Y_{CO}} \tag{10}$$

Cold gas efficiency, η_g, represents the fraction of chemical energy contained in the product gas from the fuel reactor over the total energy of the biomass.

$$\eta_g = \frac{F_{g,FR,out}.LHV_g}{F_b.\ LHV_b}.\ 100 \tag{11}$$

being $F_{g,FR,out}$ the molar flowrate of the gas obtained at the fuel reactor outlet (mol/h), LHV_g the low heating value of the produced gas (kJ/mol), and LHV_b the low heating value of the dry biomass (kJ/kg).

Table 3
Biomass gasification tests carried out in the 1.5 kW_{th} CLG unit. Operating variables: gasification temperature (T_{FR}), steam-to-biomass ratio (S/B), and oxygen-to-biomass ratio (λ). Gasification parameters: solid fuel conversion (X_b), carbon conversion efficiency (η_{cc}), syngas yield (Y), and cold gas efficiency (η_g).

Test	T_{FR}	S/B	λ	Gas composition (dry and N_2 free, vol%)					X_b	η_{cc}	Y	η_g	H_2/CO
	°C	kg/kg	-	CO_2	CO	H_2	CH_4	C_{2-3}	(%)	(%)	(Nm^3/kg)	(%)	
1	820	0.05	0.30	41.8	22.7	18.4	13.0	4.1	79.8	88.4	0.34	54.0	0.8
2	820	0.6	0.27	36.9	19.5	25.7	13.7	4.1	90.6	88.4	0.46	70.4	1.3
3	820	0.6	0.36	42.9	16.0	26.5	10.9	3.7	95.1	91.7	0.48	68.1	1.7
4	820	0.9	0.24	31.1	19.5	32.7	13.2	3.5	99.8	93.0	0.69	91.5	1.7
5	820	0.9	0.48	50.4	13.5	20.7	12.7	2.7	98.8	91.9	0.38	61.0	1.5
6	880	0.05	0.18	19.4	33.2	30.7	13.8	2.8	78.3	93.3	0.65	77.9	0.9
7	880	0.05	0.33	44.9	21.7	18.9	12.0	2.5	86.8	96.0	0.41	57.5	0.9
8	880	0.6	0.18	27.8	20.7	39.7	10.1	1.8	95.4	96.3	0.89	92.9	1.9
9	880	0.6	0.33	41.1	19.0	26.7	10.2	2.7	92.8	97.5	0.55	69.5	1.4
10	880	0.9	0.15	32.3	19.0	33.5	11.6	3.6	98.0	98.1	0.72	92.5	1.8
11	880	0.9	0.30	36.8	19.3	27.7	14.0	2.3	96.6	97.4	0.59	81.0	1.4
12	880	0.9	0.30	39.2	18.7	27.0	12.4	2.7	97.5	97.4	0.57	77.5	1.4
13	880	0.9	0.30	37.2	17.7	30.2	12.3	2.6	94.3	96.3	0.60	78.2	1.7
14	880	0.9	0.46	49.0	15.6	19.4	12.1	3.8	99.2	96.8	0.40	66.8	1.3
15	940	0.05	0.15	16.8	35.7	34.1	11.6	1.9	65.9	97.1	0.66	68.9	1.0
16	940	0.05	0.30	33.4	29.2	25.0	10.8	1.6	81.0	95.4	0.55	61.4	0.9
17	940	0.6	0.15	27.8	21.1	39.9	9.4	1.7	89.5	98.5	0.87	88.0	1.9
18	940	0.6	0.34	42.4	16.9	27.2	10.1	3.4	95.7	98.9	0.55	72.8	1.6

3. Results

A total of 55 h of continuous gasification operation was carried in the 1.5 kW_{th} CLG unit using ilmenite as oxygen carrier for a total of 75 h circulating at hot conditions. During the experimental campaign, the main operating conditions affecting the syngas production were analysed. These include the use of different gasification temperatures, T_{FR}, steam to biomass ratios, S/B, and oxygen to biomass ratios, λ. Table 3 shows the data corresponding to the different experimental conditions used in the tests carried out as well as the main results obtained describing the performance of the BCLG process.

3.1. Effect of gasification temperature

The gasification temperature could have a relevant effect on the BCLG process, since it affects the reaction rates of the reactions taking place inside the fuel reactor. There is no consensus in the bibliography about the effect of temperature on the syngas composition. Some authors [5] observed a very high variation on gas composition with temperature in the range 700–900 °C, meanwhile others found an optimum at 750 °C [6] or 860 °C [27].

In this work, the fuel reactor temperature was varied within the range 820–940 °C that is a typical range used in previous gasification processes. Fig. 3 shows the effect of fuel reactor temperature on the syngas composition using a steam-to-biomass ratio of 0.6 and an oxygen-to-biomass ratio of ≈0.3. It is seen that the gas composition (dry N_2-free basis) is hardly affected by the temperature, which agrees with the thermodynamic predictions. CO_2 was the main component, that comes from the biomass combustion. It has to be considered that some combustion of the biomass is necessary to maintain the heat balance in the whole system. CO and H_2 contents in the range of 17 vol % and 28 vol%, respectively, were obtained. It is also remarkable the high content of hydrocarbons present in the gas phase, being CH_4 the most abundant with amounts about 10%, and the rest, C2-C3, in the order of 1–2%, and 0.1–0.2%, respectively. These compounds came from the devolatilization of the biomass and no hydrocarbons higher than C3 were detected after tar condensation. Similar amounts were obtained by Wei et al. [5,13] in a 10 kW_{th} unit using saw dust as fuel and different oxygen carriers based on Fe and Fe-Ni, and by Ge et al. [27] in their 25 kW_{th} unit using rice husk as fuel and different oxygen carriers based on Ni and natural hematite. However, it should be taken into account that in all these installations the fuel reactor was a bubbling fluidized bed where the contact between the devolatilization gases and the oxygen carrier was not enough to produce the combustion or reforming of these hydrocarbons. Likely these amounts should be lower during operation in BCLG units at higher scale with improved designs. In fact, Shen et al. [28] detected lower amounts of CH_4 during coal gasification in a 5 kW_{th} CLG unit using a two-stage-based circulating bed as fuel reactor.

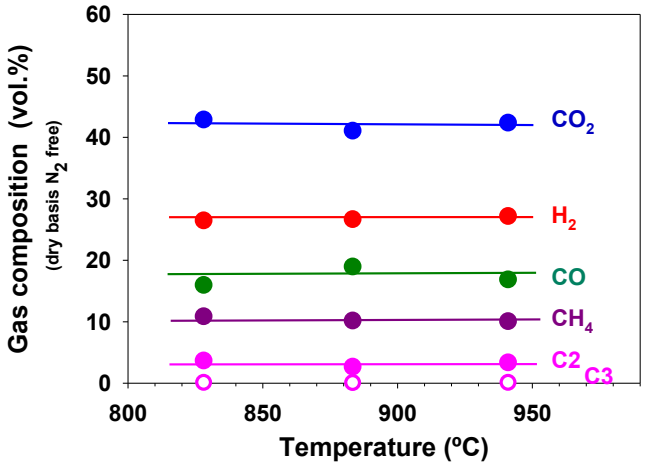


Fig. 3. Effect of the fuel reactor temperature, T_{FR}, on syngas composition. Steam-to-biomass ratio, S/B = 0.6; oxygen-to-biomass ratio, λ ≈ 0.3.

Fig. 4 shows the effect of gasification temperature on the different gasification performance parameters. Except when no water was used for fluidization, S/B ratio of 0.05, biomass conversion was very high, X_b > 90%, in the whole range of temperatures (see Table 3). It can be seen that an increase in the gasification temperature produced an increase in the carbon conversion efficiency, reaching values close to 100% at 940 °C. These values could be even higher in larger scale units implemented with carbon stripper reactors. This result demonstrated that BCLG process would allow zero CO_2 emissions to the atmosphere, one of the advantages of this technology versus the Dual Fluidized Bed Gasification (DFBG) process. Finally, an increase in the temperature increased the values of syngas yield and cold gas efficiency, in the order of 5–10%. This fact can be explained by the increase in the reaction rate of all the reactions taking place in the fuel reactor with increasing temperature.

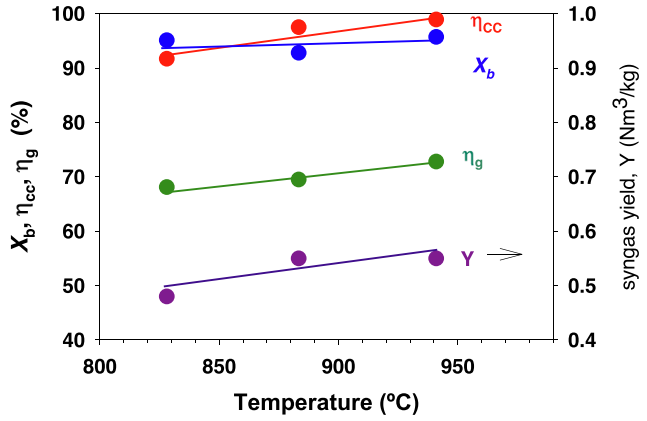


Fig. 4. Effect of the fuel reactor temperature, T_{FR}, on biomass conversion (X_b), carbon conversion efficiency (η_{cc}), cold gas efficiency (η_g), and syngas yield (Y). Steam-to-biomass ratio, S/B = 0.6; oxygen-to-biomass ratio, λ ≈ 0.3.

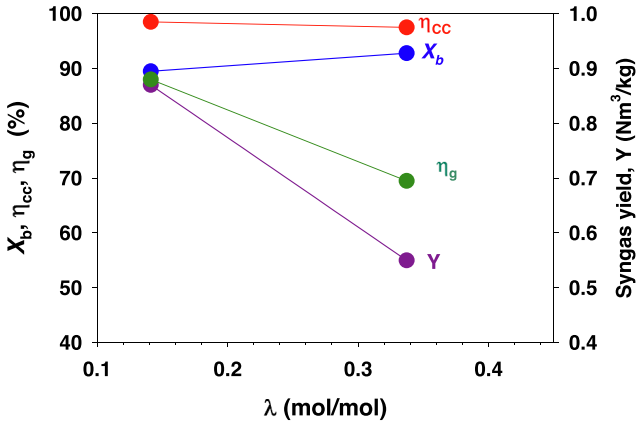


Fig. 6. Effect of oxygen-to-fuel ratio, λ, on biomass conversion (X_b), carbon conversion efficiency (η_{cc}), cold gas efficiency (η_g), and syngas yield (Y). Temperature, T_{FR} = 940 °C; steam-to-biomass ratio, S/B = 0.6.

3.2. Effect of oxygen-to-fuel ratio

The oxygen-to-fuel ratio, λ, is the main operating variable affecting the process since it represents the amount of oxygen used for gasification/combustion and therefore for syngas production. However, this parameter is also very important to fulfil the heat balance in the system, that is, to reach autothermal conditions. As above mentioned, there are several possibilities to control the oxygen-to-fuel ratio, although the used method in this work is the only one that would allow a comparison of this parameter without affecting other fluid dynamics parameters on the CLG unit.

Fig. 5 shows the gas composition as a function of λ, at 940 °C and a steam-to-biomass ratio of 0.6. As can be seen, CO and H_2 concentrations decreased with increasing λ. In contrast, CO_2 concentration significantly increased. This was because more lattice oxygen was available to react with biomass devolatilization and reforming gases, increasing the contribution of the combustion reactions, (R4)-(R6) and (R8)-(R10), over the gasification, R(2)-R(3), partial combustion, R(7), R(11), and reforming ones, R(12), R(13), R(16). Therefore, it is concluded that the best syngas composition was obtained at low λ values.

It is remarkable, in contrast to what happened with the CO and H_2, that the amount of hydrocarbons, C1-C3, remained almost constant with λ. This fact could mean that the contact time or the reaction rate of the ilmenite with these hydrocarbons coming from the biomass devolatilization were not high enough to burn or to reform them. In fact, Abad et al. [43] found a lower reactivity of ilmenite with CH_4 and CO

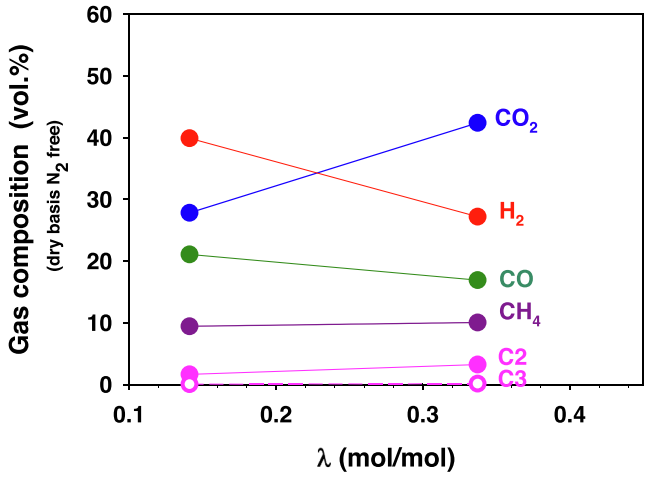


Fig. 5. Effect of oxygen-to-fuel ratio, λ, on gas composition. Temperature, T_{FR} = 940 °C; steam-to-biomass ratio, S/B = 0.6.

than with H_2.

Fig. 6 shows the effect of λ on the gasification parameters obtained at 940 °C and S/B = 0.6. As can be seen in Table 3, similar results were obtained at other temperatures and steam-to-biomass ratios. Almost independently of the λ used, very high values of biomass conversion efficiency, X_b > 90%, were obtained in all cases except when no water was used for fluidization (see below). Most of the carbon contained in the biomass was converted into syngas in the fuel reactor, as can be seen through the η_{cc} parameter, which reached values close to 100% in the majority of conditions. The variation in syngas composition with λ affected especially to the syngas yield, Y, and to the cold gas efficiency, η_g, which decreased with increasing λ. At T_{FR} = 940 °C and S/B = 0.6 the syngas yield and the cold gas efficiency decreased 32% and 15%, respectively, when λ varied from 0.15 to 0.35.

The same tendencies found in this work were obtained by other researchers using other methods for the control of the oxygen used for syngas production [6,27]. An increase of combustion reactions led always to the transformation of CO and H_2 into CO_2 and H_2O. However, the oxygen-to-fuel ratio used is very important to reach autothermal conditions in the global process, as it was previously remarked on. Preliminary heat balances carried out at T_{FR} = 850–950 °C, S/B = 0.15–0.6 and using the typical gas compositions obtained in this work indicated that the autothermic process is reached at oxygen-to-fuel ratios, λ ≈ 0.26–0.30, depending on the operating conditions and temperature of preheated streams. Considering the high unconverted hydrocarbons usually obtained in most of the tests, a syngas composed by 37–40 % CO_2; 27–30% H_2; 17–21% CO; 10–12% CH_4; and 2–3% C2-C3 could be obtained at autothermal conditions (λ = 0.28). This composition would correspond approximately to a syngas yield of 0.65 Nm^3/kg dry biomass and a cold gas efficiency of 76%. These values would improve if hydrocarbons coming from biomass devolatilization could be converted inside the fuel reactor.

3.3. Effect of steam to biomass ratio

In the BCLG process, steam is usually used as gasifying agent and as fluidizing gas in the fuel reactor. It has to be considered that the amount of steam has a strong effect on the gasification and reforming reactions and on the heat balance of the BCLG process since the production of steam consumes a high amount of energy. Fig. 7 shows the effect of the steam-to-biomass ratio on the gas composition at 880 °C and a λ value of ≈0.3. A reference test using pure N_2 for fluidization in the fuel reactor is included. In this test, the steam introduced (S/B = 0.05) corresponded only to the moisture of the biomass. It is observed in the Figure, and in general in the Table 3, that an increase in the S/B ratio from 0.05 to 0.9 produced an increase in the H_2 and CO_2 concentrations

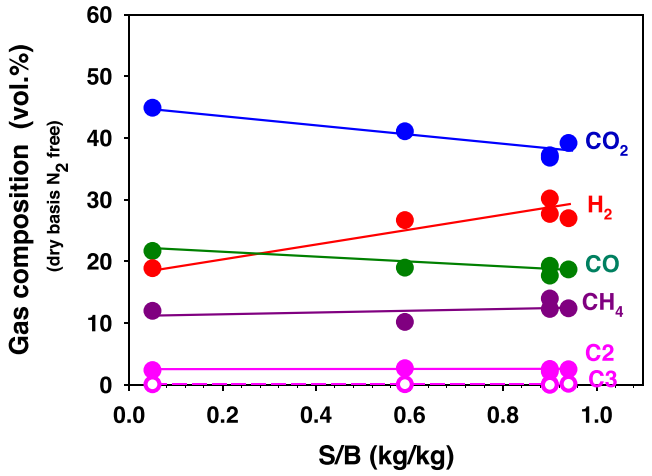


Fig. 7. Effect of steam-to-biomass ratio, S/B, on the syngas composition. Temperature, T_{FR} = 880 °C; oxygen-to-biomass ratio, λ ≈ 0.3.

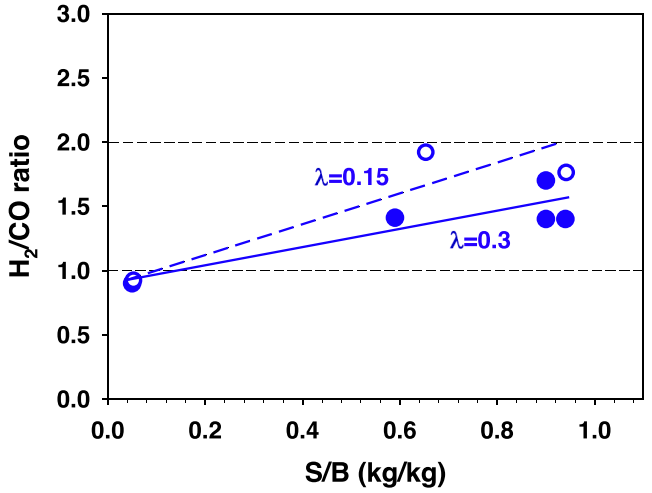


Fig. 8. Effect of steam-to-biomass ratio, S/B, on the H_2/CO ratio. Temperature, T_{FR} = 880 °C; oxygen-to-biomass ratios, λ ≈ 0.15 and ≈ 0.3.

and a decrease in the CO concentration. Obviously, the increase in the S/B ratio produced an increase in the H_2/CO ratio, ranging from ≈1 to ≈1.5 (see Fig. 8). These effects were a consequence of the increase in the char gasification and reforming reaction rates with increasing the S/B ratio but also to the effect of the water gas shift reaction. It has to be mentioned that the tests at S/B = 0.9 were carried out a lower biomass feeding rate in order to maintain the gas velocities inside the fuel reactor and to avoid excessive char elutriation.

Fig. 9 shows the effect of the steam-to-biomass ratio on the gasification parameters. It can be seen that the addition of steam produced an improvement in the biomass conversion, although high values, X_b > 90%, were always obtained, except in the tests where N_2 was used for fluidization. Also, very high carbon conversion efficiencies were obtained in all cases, η_{cc} > 90%, and especially at the highest temperature used (940 °C), η_{cc} > 95%, which meant that a good char gasification reaction took place in the fuel reactor, with low char amount passing to the air reactor.

The most significant effect of the steam addition happened on the syngas yield and cold gas efficiency. In both cases, improvements up to 50% (20 points) were observed when S/B ratio varied from 0.05 to 0.9, since more biomass was gasified in the fuel reactor. However, a small effect of increasing H_2O content on the reforming of CH_4 and other hydrocarbons (C2-C3) was also observed, since similar concentrations of these compounds were found at the fuel reactor outlet at the different

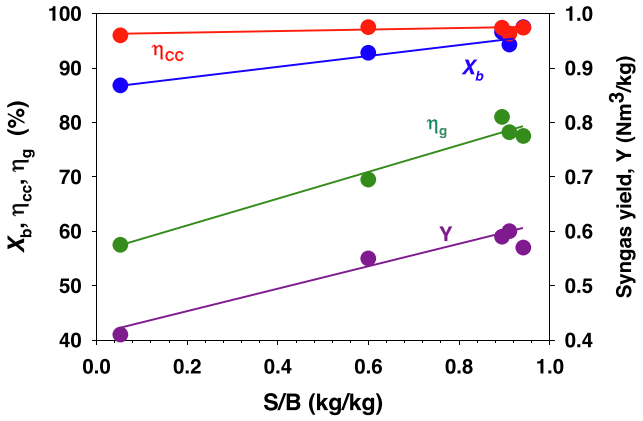


Fig. 9. Effect of steam-to-biomass ratio, S/B, on the biomass conversion (X_b), carbon conversion efficiency (η_{cc}), cold gas efficiency (η_g), and syngas yield (Y). Temperature, T_{FR} = 880 °C; oxygen-to-biomass ratio, λ ≈ 0.3.

S/B ratios (see Fig. 7). This fact should be considered in the mass and heat balance since the heat necessary to evaporate the H_2O could be an important fraction of the heat needed in the global system. In this sense, the possibility to use CO_2 or mixtures H_2O/CO_2 was analysed by Shen et al. [28], although they found that steam was the preferred gasifying agent. In addition, a syngas highly concentrated in CO_2 could be obtained, which can be harmful if this stream is used in a Fischer-Tropsch process.

3.4. Tar content

A relevant aspect of the gasification processes for the production of liquid fuels via Fischer-Tropsch is the cleaning section. The syngas produced by any gasification process should be as clean as possible in order to decrease the energy and economic cost of that section. In this sense, one of the advantages of CLG with respect to other gasification processes is the lower amount of tars produced. It has been demonstrated that the presence of the oxygen carrier contributes not only to the biomass conversion but also to the tar content reduction [25,44,45].

A dedicated study about the tar generation during the CLG process using ilmenite as oxygen carrier was carried out in this work. Fig. 10 shows the amount of tar generated as a function of the steam-to-biomass ratio for several temperatures, including tests with different oxygen-to-fuel ratios. It was observed that an increase in the fuel reactor temperature or in the steam-to-biomass ratio produced always a

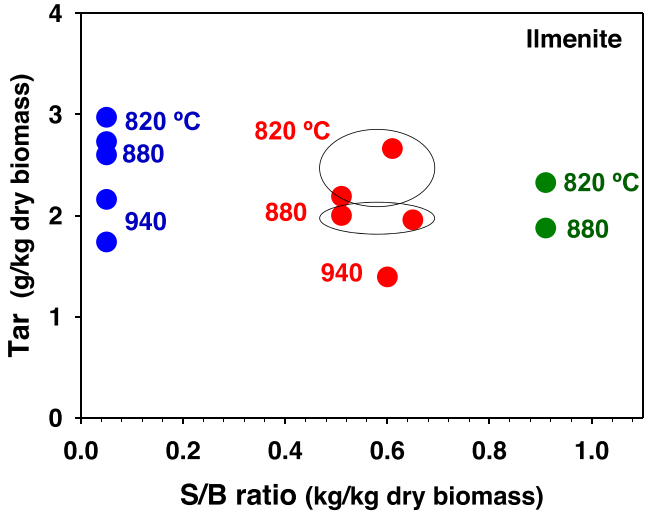


Fig. 10. Tar generation during BCLG process using ilmenite as oxygen carrier.

decrease in the amount of tar generated. In the first case, as a consequence of an increase in the tar cracking, (R15), or tar combustion with the oxygen carrier, (R17)-(R18), and in the second one, due to a higher relevance of the tar reforming reaction, (R16), where oxygen carrier acts as a catalyst.

Up to our best knowledge, no data exist in the literature about tar generation in continuous operation BCLG units. In this work, values below 2.2 g/kg dry biomass were found for typical conditions corresponding to BCLG, which are lower to the previously reported in other gasification processes. Since the gas yield is about 1–1.3 Nm^3/kg dry biomass in the majority of the operating conditions, the above values correspond to tar values below 2 g/Nm^3 dry N_2-free basis, that it is another usual way to represent the tar generation. In a previous work [25], a study about tar formation in biomass indirect gasification (also known as dual fluidized bed gasification, DFBG) of pine wood was carried out in the same installation herein used for the BCLG tests. Silica sand as a reference material, olivine, and olivine impregnated with Fe were used as bed materials. Compared to the ≈17 g/Nm^3 obtained with silica sand, the use of olivine reduced the amount of tar generated to values from 5.1 to 8.3 g/Nm^3, and to 2.6–4.2 g/Nm^3 when using the Fe-olivine material. According to the results showed in Fig. 10, it is demonstrated that the use of an oxygen carrier in BCLG produces a relevant decrease in the amount of tar generation.

Fig. 11 shows the distribution of the different tar compounds determined in all the tests. It is observed that tar compounds distribution was similar for all the tests carried out under different operation conditions. In all cases, the major compounds detected were naphthalene (63%-79%), indene (5%-15%), byphenil (1%-6%) and phenanthrene (1%-3%). Low concentration of benzene was determined (≈0.05 g/kg dry biomass).

3.5. Attrition of ilmenite under BCLG

The fluid-dynamic behavior of the materials used in a fluidized bed represents an important indicator of the suitability of any material to be used in a CLG process. It should be remembered that, according to the method herein used to control the oxygen used in the syngas production, the oxygen carrier is highly reduced in the fuel reactor. This could have relevant consequences in some oxygen carriers if the reduced materials are prone to agglomerate. It is noticeable that no defluidization or agglomeration was observed for any of the experiments carried out with ilmenite as oxygen carrier under CLG conditions.

Another relevant aspect to consider in the CLG process is the attrition behavior and lifetime of the particles considering their special features. Fig. 12 shows the experimental attrition rate of the ilmenite during the 75 h of operation on the CLG continuous unit, 55 of them corresponding at biomass gasification. These values correspond to the fine particles, with a size lower than 40 μm, recovered during operation in the cyclones located downstream the fuel and air reactors. An average attrition rate value of 0.16 wt%/h was obtained, which corresponds to a lifetime of 630 h. In contrast, Cuadrat et al. [46], using the same ilmenite, observed an attrition rate value of 0.064%/h after 40 h of operation under CLC conditions, which corresponds to a lifetime of 1300 h. The more extreme conditions undergone by the oxygen carrier in CLG reduced the lifetime of the particles by a half compared with CLC. This also led a decrease in the oxygen transport capacity of the material, $R_{o,oc}$ from 4.03 in the fresh particles to 3.77 after operation.

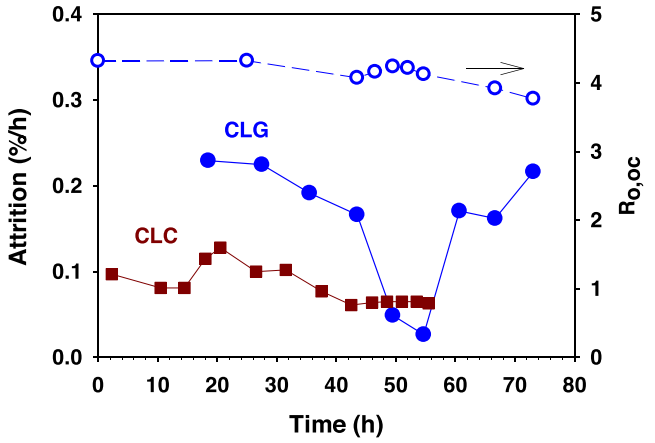


Fig. 12. Comparison of the attrition rate of ilmenite operating under CLC and CLG conditions, and evolution of the oxygen transport capacity, $R_{o,oc}$.

3.6. SEM-EDX characterization

Samples of ilmenite were extracted from the fuel and air reactors during operation in order to know the evolution of the material with operating time. Fig. 13 shows the SEM images of the entire particles, as well as of the internal part of the particles. Although in general the aspect of the entire ilmenite particles was good, some cracks appeared on the outer part of the used particles and, as a consequence, particles with some parts of the external shell broke away after the operation were also observed.

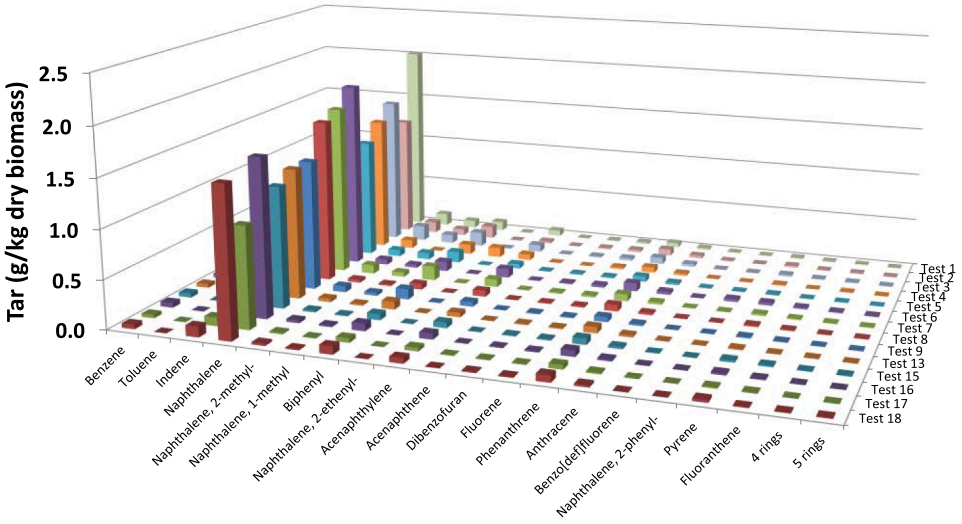


Fig. 11. Tar generation during CLG process using ilmenite as oxygen carrier.

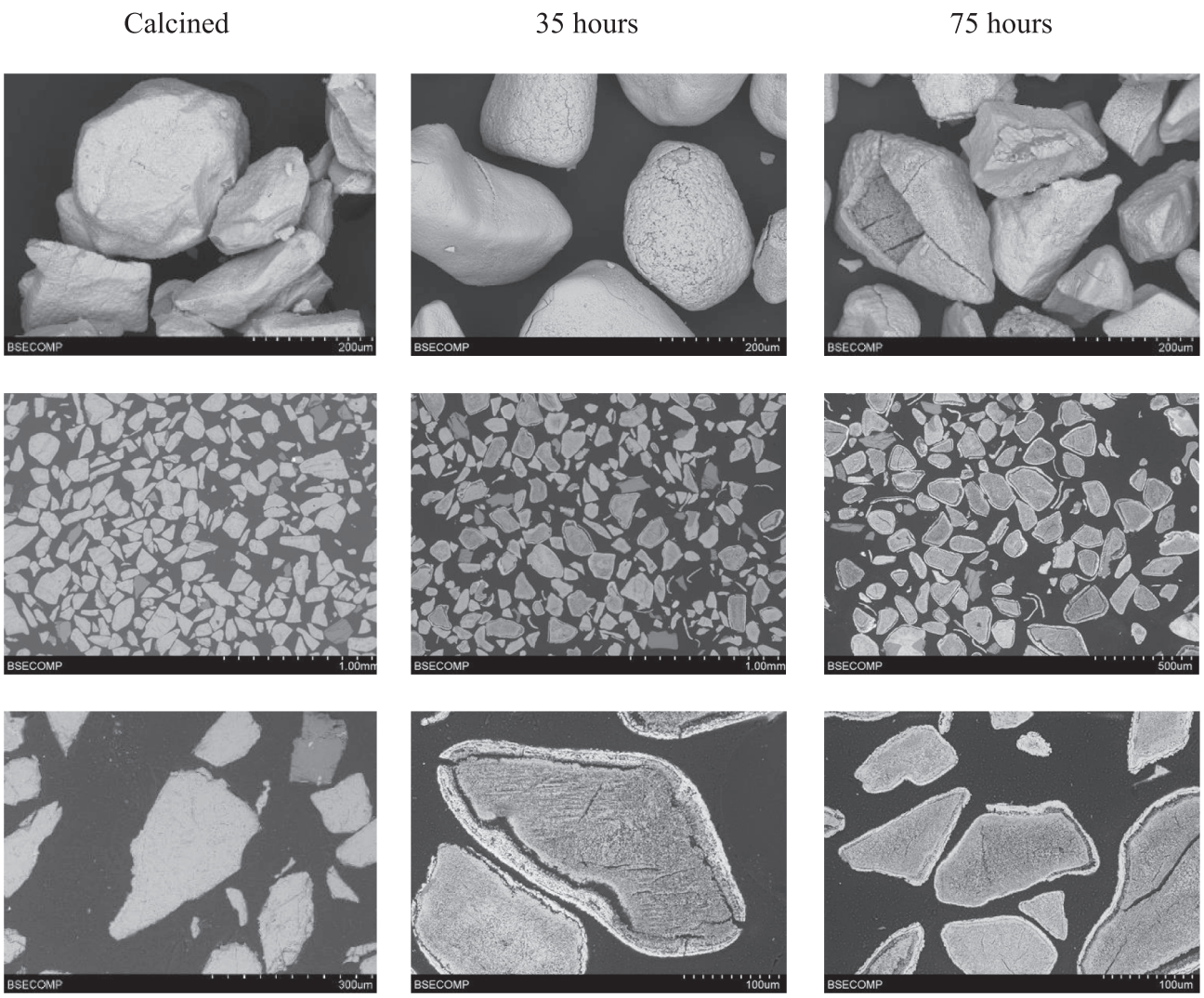


Fig. 13. SEM images of the fresh and used ilmenite particles under BCLG conditions.

The internal view of the cut-off ilmenite particles showed the formation of a layer in the outer part of most of the particles, and, in some cases, these shells were broken away from them during operation in the fluidized bed. A more detailed view of the external part of particles showed the shell growing and how this shell was being separated from the particle after several operating hours. This fact could be explained in terms of the great changes in the structure that the ilmenite particles underwent during the redox reactions.

To determine the reasons for the outer layer formation, an EDX study was carried out to some of the particles (see Fig. 14). The outer layer was not observed in the calcined particles and a good distribution of Fe inside the particles was observed. In contrast, the particles used during 75 h of operation showed that the outer shell was enriched in iron, indicating the migration of this metal from the inner to the external part of the particle during BCLG operation. This fact was also observed in previous studies during the use of ilmenite in CLC processes [46]. This iron migration could be higher in the BCLG process due to the more extreme reducing conditions here existing, which led to an increase in the attrition rate and a lower lifetime of the particles, as above mentioned.

3.7. Solid conversion of ilmenite under BCLG conditions

The high reducing conditions existing in the fuel reactor and the method herein used for the control of the oxygen used for syngas production made necessary to analyse how the ilmenite was present in the system. Therefore, solid samples collected from the fuel and air reactors during operation were analysed by several techniques.

XRD analysis showed that main crystal Fe phases present in the solid were Fe_3O_4, $FeTiO_3$, and Fe_2TiO_4. FeO was found (low concentration) only in test 17 and metallic Fe and Fe_2O_3 were never detected. These results would confirm that the samples extracted from both air and fuel reactors were highly reduced, with Fe_3O_4 and $FeTiO_3$ as the main Fe compounds. $FeTiO_3$ would be the main Fe reduced phase because Fe_2TiO_4 phase was found in lower concentration. These results are referred to the crystalline compounds but all the samples presented about 20% of amorphous, determined by semiquantitative method (S-Q).

In addition, temperature programmed oxidation (TPO) tests were carried out. Fig. 15 shows the oxidation level of the ilmenite as a function of the λ parameter, assuming the limits corresponding to the oxygen carrier fully oxidized (Fe_2TiO_5 + Fe_2O_3) and fully reduced ($FeTiO_3$ + Fe_3O_4).

It can be seen that the ilmenite particles presented a high level of reduction, especially in the fuel reactor, and at low values of λ. Oxidation levels below 35% were detected in most of the samples both in the fuel and air reactors. These phenomena could be responsible of the lower lifetime found for ilmenite under BCLG conditions in relation to its performance in CLC. In spite of this result, ilmenite maintained a high reactivity after the operation and could be considered as a suitable oxygen carrier for BCLG.

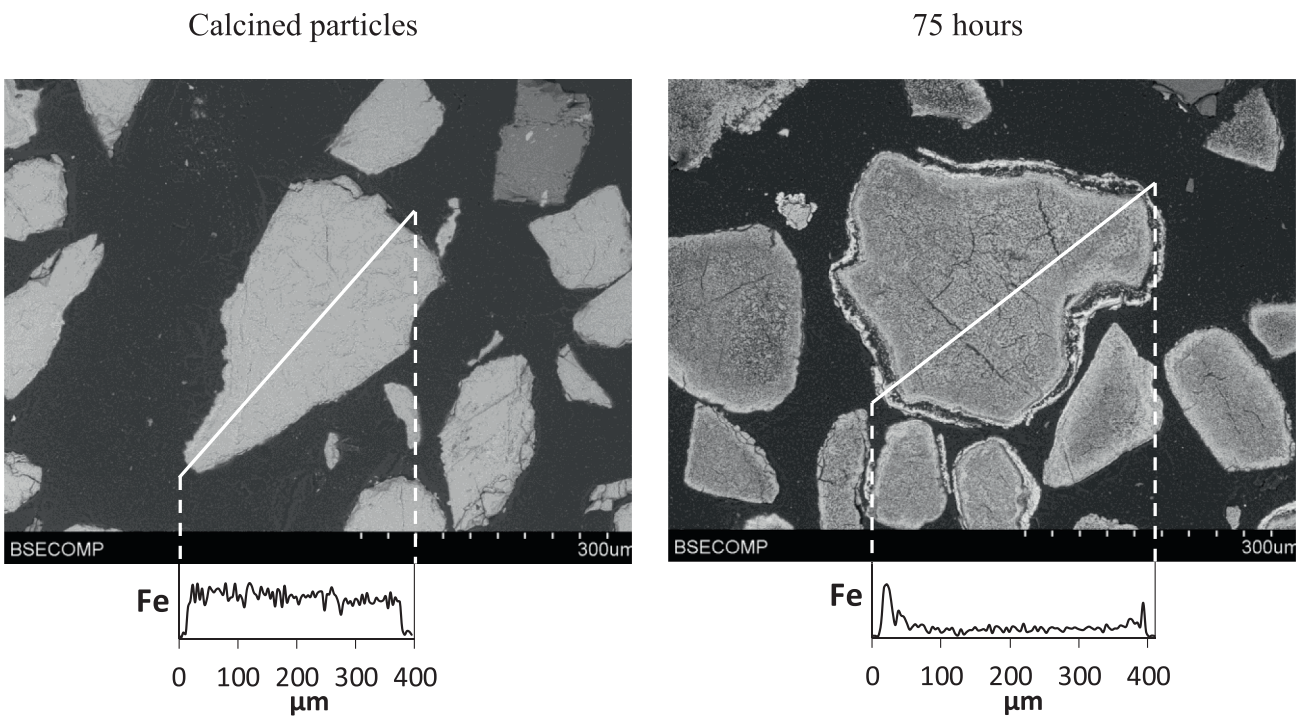


Fig. 14. SEM-EDX images of the ilmenite particles under BCLG conditions.

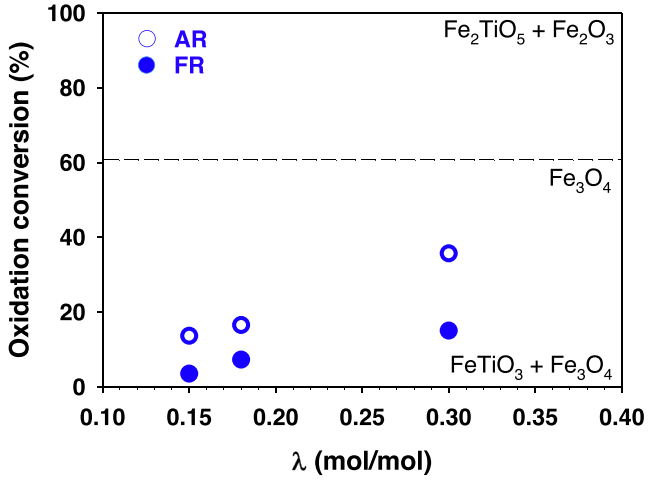


Fig. 15. Oxidation degree of samples extracted from the fuel and air reactors as a function of the oxygen-to-biomass ratio, λ.

4. Conclusions

The behaviour of ilmenite as oxygen carrier for the BCLG process was investigated during 55 h of pine wood gasification in a 1.5 kW_{th} BCLG unit. A novel method for controlling the oxygen fed in the air reactor for ilmenite oxidation has demonstrated to be an accurate method to control the lattice oxygen used for syngas production in the fuel reactor.

The high biomass conversions, $X_b > 90\%$, and carbon conversion efficiencies, $\eta_{cc} > 90\%$, obtained demonstrated the high CO_2 capture inherent to the BCLG processes. The most relevant variable affecting syngas quality and, therefore, the syngas yield and cold gas efficiency, was the oxygen to biomass ratio, λ. Since a compromise between combustion and gasification reactions should be considered to reach autothermal BCLG operation a syngas with high CO_2 content was obtained. CH_4 contents in the order of 10 vol% were also obtained proceeding from the unburnt volatiles although syngas quality will highly improve after hydrocarbons conversion. It is noteworthy the low tar contents generated, below 3 g/kg dry biomass (< 2 g/Nm^3 d.b.), which represents a clear advantage of BCLG with respect to other syngas production processes.

The characterization of ilmenite after BCLG operation showed a reduction of lifetime with respect to CLC conditions mainly due to the highly reduced state of the oxygen carrier in the fuel reactor. Regardless, ilmenite can be considered as a suitable oxygen carrier to be used in BCLG processes for high quality syngas production without CO_2 emissions to the atmosphere.

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 has been supported by the European Union's Horizon 2020 - Research and Innovation Framework Programme under grant agreement No 817841 (Chemical Looping gAsification foR sustAinable production of biofuels - CLARA), and by the AEI/FEDER, UE (ENE2017-89473R).

References

[1] 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.
[2] C. Higman, M., van der Burgt, Second Edition, Elsevier Inc., Gasification, 2008.
[3] T. Mendiara, F. García-Labiano, A. Abad, P. Gayán, L.F. de Diego, M.T. Izquierdo, J. Adánez, Negative CO_2 emissions through the use of biofuels in chemical looping technology: A review, App. Energy 232 (2018) 657–684.
[4] X. Zhao, H. Zhou, V.S. Sikarwar, M. Zhao, A.H.A. Park, P.S. Fennell, L. Shen, L.S. Fan, Biomass-based chemical looping technologies: the good, the bad and the future, Energy Environ. Sci. 10 (2017) 1885–1910.
[5] G. Wei, F. He, Z. Huang, A. Zhen, K. Zhao, H. Li, 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 (2015) 233–241.
[6] H. Ge, L. Shen, F. Feng, S. Jiang, Experiments on biomass gasification using

chemical looping with nickel-based oxygen carrier in a 25 kW_{th} reactor, App. Thermal Eng. 85 (2015) 52–60.
[7] 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.
[8] A. Lyngfelt, Oxygen carriers for chemical looping combustion. 4000 h of operational experience, Oil Gas Sci. Technol. 66 (2011) 161–172.
[9] Z. Huang, F. He, H. Zhu, D. Chen, K. Zhao, G. Wei, Y. Feng, A. Zheng, Z. Zhao, H. Li, Thermodynamic analysis and thermogravimetric investigation on chemical looping gasification of biomass char under different atmospheres with Fe_2O_3 oxygen carrier, App. Energy 157 (2015) 546–553.
[10] Z. Hu, X. Ma, E. Jiang, The effect of microwave pretreatment on chemical looping gasification of microalgae for syngas production, Energy Conv. Manag. 143 (2017) 513–521.
[11] D. Xu, Y. Zhang, T.L. Hsieh, M. Guo, L. Qin, C. Chung, L.S. Fan, A. Tong, A novel chemical looping partial oxidation process for thermochemical conversion of biomass to syngas, App. Energy 22 (2018) 119–131.
[12] Z. Li, H. Xu, W. Yang, M. Xu, F. Zhao, Numerical investigation and thermodynamic analysis of syngas production through chemical looping gasification using biomass as fuel, Fuel 246 (2019) 466–475.
[13] G. Wei, F. He, Z. Zhao, Z. Huang, A. Zhen, K. Zhao, H. Li, 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. Hydrog. Energy 40 (2015) 16021–16032.
[14] Z. Huang, Z. Deng, F. He, D. Chen, G. Wei, K. Zhao, A. Zheng, Z. Zhao, H. Li, Reactivity investigation on chemical looping gasification of biomass char using nickel ferrite oxygen carrier, Int. J. Hydrog. Energy 42 (2017) 14458–14470.
[15] F. He, Z. Huang, G. Wei, K. Zhao, G. Wuang, X. Kong, Y. Feng, H. Tan, S. Hou, Y. Lv, G. Jiang, Y. Guo, Biomass chemical-looping gasification coupled with water/CO_2-splitting using $NiFe_2O_4$ as an oxygen carrier, Energy Conv. Manag. 201 (2019) 122157.
[16] Y. Lin, H. Wang, Z. Huang, M. Liu, G. Wei, Z. Zhao, H. Li, Y. Fang, Chemical looping gasification coupled with steam reforming of biomass using $NiFe_2O_4$: Kinetic analysis of DAEM-TI, thermodynamic simulation of OC redox, and a loop test, Chem. Eng. J. 395 (2020) 125046.
[17] G. Wei, F. He, W. Zhao, Z. Huang, K. Zhao, Z. Zhao, A. Zheng, X. Wu, H. Li, Experimental Investigation of Fe − Ni − Al Oxygen Carrier Derived from Hydrotalcite-like Precursors for the Chemical Looping Gasification of Biomass Char, Energy Fuels 31 (2017) 5174–5182.
[18] Y. Ma, H. Zhao, P. Niu, J. Ma, Using Synthetic Cu-Fe Metal Oxides as Oxygen Carriers in Biomass Chemical-looping Gasification, 4th Int. Conf. on Chemical Looping, Nanjing, China (2016).
[19] 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 108 (2018) 146–156.
[20] X. Tian, P. Niu, Y. Ma, H. Zhao, Chemical-looping gasification of biomass: Part II, Tar yields and distributions, Biomass Bioenergy 108 (2018) 178–189.
[21] Y. Wu, Y. Liao, G. Liu, X. Ma, Syngas production by chemical looping gasification of biomass with steam and CaO additive, Int. J. Hydrog. Energy 43 (2018) 19375–19383.
[22] J. Wu, L. Bai, H. Tian, J. Riley, R. Siriwardane, Z. Wang, T. He, J. Li, J. Zhang, J. Wu, Chemical looping gasification of lignin with bimetallic oxygen carriers, Int. J. Greenhouse Gas Control 93 (2020) 102897.
[23] Q. Hu, Y. Shen, J.W. Chew, T. Ge, C.-H. Wang, Chemical looping gasification of biomass with Fe_2O_3/CaO as the oxygen carrier for hydrogen-enriched syngas production, Chem. Eng. J. 379 (2020) 122346.
[24] 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 $BaFe_2O_4/Al_2O_3$ as oxygen carrier, Chem. Eng. J. 387 (2020) 124107.
[25] 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.
[26] S. Huseyin, G. Wei, H. Li, F. He, Z. Huang, 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 (2014) 922–931.
[27] H. Ge, W. Guo, L. Shen, T. Song, J. Xiao, Biomass gasification using chemical looping in a 25 kW_{th} reactor with natural hematite as oxygen carrier, Chem. Eng. J. 286 (2016) 174–183.
[28] T. Shen, J. Wu, L. Shen, J. Yan, S. Jiang, Chemical Looping Gasification of Coal in a 5 kW_{th} Interconnected Fluidized Bed with a Two-Stage Fuel Reactor, Energy Fuels 32 (2018) 4291–4299.
[29] A. Cuadrat, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, L.F. de Diego, J. Adánez, Relevance of the coal rank on the performance of the in situ gasification chemical-looping combustion, Chem. Eng. J. 195–196 (2012) 91–102.
[30] R. Pérez-Vega, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, L.F. de Diego, J. Adánez, Coal combustion in a 50 kW_{th} chemical looping combustion unit: seeking operating conditions to maximize CO_2 capture and combustion efficiency, Int. J. Greenhouse Gas Control 50 (2016) 80–92.
[31] N. Berguerand, A. Lyngfelt, The use of petroleum coke as fuel in a 10 kW_{th} chemical-looping combustor, Int. J. Greenhouse Gas Control 2 (2008) 169–179.
[32] P. Markström, C. Linderholm, A. Lyngfelt, Chemical-looping combustion of solid fuels – design and operation of a 100kW unit with bituminous coal, Int. J. Greenhouse Gas Control 15 (2013) 150–162.
[33] A. Thon, M. Kramp, E.U. Hartge, S. Heinrich, J. Werther, Operational experience with a system of coupled fluidized beds for chemical looping of solid fuels using ilmenite as oxygen carrier, App. Energy 118 (2014) 307–317.
[34] J. Ströhle, M. Orth, B. Epple, Chemical looping combustion of hard coal in a 1 MW_{th} pilot plant using ilmenite as oxygen carrier, App. Energy 157 (2015) 288–294.
[35] H. Thunman, F. Lind, C. Breitholtz, N. Berguerand, M. Seeman, Using an oxygen-carrier as bed material for combustion of biomass in a 12-MWth circulating fluidized-bed boiler, Fuel 113 (2013) 900–909.
[36] B.A. Anderson, F. Lind, A. Corcoran, H. Thunman, 4000 hours of operation with oxygen carriers in industrial relevant scale (75 MW_{th}), 4th Int. Conf. on Chemical Looping, Nanjing, China (2016).
[37] F. Lind, M. Seemann, H. Thunman, Continuous Catalytic Tar Reforming of Biomass Derived Raw Gas with Simultaneous Catalyst Regeneration, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 11553–11562.
[38] Y. Shen, K. Yoshikawa, Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review, Renew. Sustain. Energy Rev. 21 (2013) 371–392.
[39] 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 large-scale biomass gasifiers. Version 1998, Biomass Bioenerg. 18 (2000) 19–38.
[40] L.F. de Diego, M. Ortiz, F. García-Labiano, J. Adánez, A. Abad, P. Gayán, Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers, J. Power Sources 192 (2009) 27–34.
[41] T. Pröll, J. Bolhàr-Nordenkampf, P. Kolbitsch, H. Hofbauer, Syngas and a separate nitrogen/argon stream via chemical looping reforming – A140 kW pilot plant study, Fuel 89 (2010) 1249–1256.
[42] E. García-Díez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, J.A.C. Ruíz, Steam, dry, and steam-dry chemical looping reforming of diesel fuel in a 1 kW_{th} unit, Chem. Eng. J. 325 (2017) 369–377.
[43] A. Abad, J. Adánez, A. Cuadrat, F. García-Labiano, P. Gayán, L.F. de Diego, Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion, Chem. Eng. Sci. 66 (2011) 689–702.
[44] Z. Huang, F. He, Y. Feng, R. Liu, K. Zhao, A. Zheng, S. Chang, Z. Zhao, H. Li, Characteristics of biomass gasification using chemical looping with iron ore as an oxygen carrier, Int. J. Hydrog. Energy 38 (2013) 14568–14575.
[45] A. Sarvaramini, F. Larachi, Catalytic oxygen less steam cracking of syngas containing benzene model tar compound over natural Fe-bearing silicate minerals, Fuel 97 (2012) 741–750.
[46] A. Cuadrat, A. Abad, J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, Behaviour of ilmenite as oxygen carrier in chemical-looping combustion, Fuel Process. Technol. 94 (2012) 101–112.

Artículo II

energy&fuels

pubs.acs.org/EF

Article

Syngas Production in a 1.5 kW_{th} Biomass Chemical Looping Gasification Unit Using Fe and Mn Ores as the Oxygen Carrier

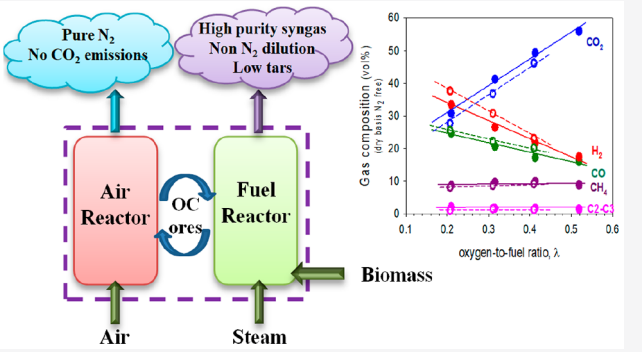
Oscar Condori, Luis Francisco de Diego, Francisco Garcia-Labiano, María Teresa Izquierdo, Alberto Abad, and Juan Adánez*

Cite This: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878

Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations

ABSTRACT: Biomass chemical looping gasification (BCLG) uses lattice oxygen from an oxygen carrier instead of gaseous oxygen for high-quality syngas production without CO_2 emissions. In this work, the effect of the main operating variables, such as oxygen/biomass ratio (λ), gasification temperature, and steam/biomass ratio (S/B), was investigated using two low-cost materials: a Fe ore and a Mn ore. Oxygen fed to the air reactor for oxidation was used as an effective method for controlling the amount of lattice oxygen used for syngas production. The main variable that affected the process performance and the syngas quality was λ, while the fuel reactor temperature and the S/B ratio had a minor effect. Small performance differences found between the ores can be attributed to different degrees of CH_4 and light hydrocarbons reforming in the process. The CO_2 content in the syngas was high (40 −43%) under autothermal conditions because the gasification reactions required the heat to be generated by combustion. CH_4 contents of around 10% were found in syngas, coming from the unburned or unreformed volatiles. Syngas yields around 0.60 Nm^3/kg of dry biomass were found for both ores. Additionally, high biomass conversions (X_b > 94%) and carbon conversion efficiencies (η_{cc} > 95%) were obtained in all cases, showing the capability of the process of avoiding CO_2 emissions to the atmosphere. No agglomeration was found in the bed during the BCLG process, although attrition rates were high, leading to lifetimes of 160 and 300 h for the manganese and iron ores, respectively. Migration of Fe or Mn to the external part of the particle, generating a metal concentrated shell, was observed. Its detachment was responsible for the decrease in the oxygen transport capacity (R_{OC}) of the material with the operating time and the reduced lifetime. The results obtained here allowed the iron ore to be considered as an oxygen carrier suitable for the BCLG process.



Downloaded via CSIC on September 7, 2021 at 10:29:09 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

1. INTRODUCTION

The current situation on climate change and global warming, associated with excessive energy consumption by humans, has promoted scientific efforts in the investigation of processes that can replace the use of fossil fuels with renewable energy sources, reducing emissions of greenhouse gases (GHGs).[1] Additionally, one of the main objectives implemented by the Paris Agreement on climate change is to produce biofuels from renewable sources to replace fossil fuels and mitigate GHG emissions.

In this sense, gasification processes have been widely studied at different scales recently, with the main objective of converting fuels (coal, biomass, heavy condensable hydrocarbons, etc.) into synthesis gas for the production of energy, biofuels (via Fischer−Tropsch synthesis), or chemicals.[2,3]

Biomass is an abundant renewable energy source on Earth that removes CO_2 from the atmosphere during its growth through photosynthesis. If CO_2 formed during combustion is captured and then stored [bioenergy with carbon capture storage (BECCS) technologies], it is possible to achieve net-negative CO_2 emissions into the atmosphere.[4,5]

Biomass gasification is a thermochemical conversion process, which converts biomass into high-energy fuel gas using steam, CO_2, air, or O_2 as gasifying agents.[6,7] This fuel gas produced is usually a mixture of carbon dioxide (CO_2), hydrogen (H_2), carbon monoxide (CO), and methane (CH_4). Synthesis gas (H_2 + CO) is an important intermediate in the production of chemicals (ammonia, H_2, or methanol) and biofuels; therefore, it is important to achieve the highest possible syngas yield during the gasification process.

Special Issue: 2021 Pioneers in Energy Research: Javier Bilbao

Received: June 10, 2021
Revised: August 3, 2021

© XXXX The Authors. Published by American Chemical Society

Conventional gasification processes have the disadvantage of obtaining a fuel gas with a lower energy density as a result of its dilution in N_2 when air is used as the gasifying agent and a higher economic penalty when pure O_2 is used as the gasifying agent as a result of the need for an air separation unit (ASU). In addition, these processes lead to high tar generation, which means lower carbon conversion and increased risk of operational problems. Faced with this problem, dual fluidized bed (DFB) and chemical looping technologies, both based on interconnected fluidized bed reactors, have been studied as a possible solution.[8,9] The DFB process has been studied on a large scale for biomass gasification with a capacity of 5 to more than 100 MW.[10] It has the disadvantage that the heat required for gasification reactions is generated by burning char in the combustion reactor; therefore, the process generates significant CO_2 emissions into the atmosphere.

Biomass chemical looping gasification (BCLG) is an innovative process representing an alternative to conventional processes, allowing for higher efficiencies to be achieved at a lower operating cost.[11] As shown in the schematic illustration of Figure 1, it is based on two interconnected fluidized bed

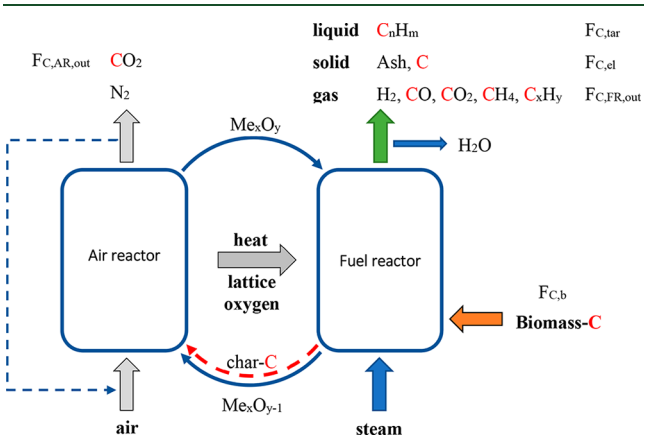


Figure 1. BCLG process diagram.

reactors, where the bed material is a metal oxide (Me_xO_y) that is responsible for transporting lattice oxygen (less than the stoichiometric required for full combustion) and heat from the air reactor (AR) to the fuel or gasification reactor (FR), avoiding the mixture of gases between the reactors.[12] The biomass is fed to the FR, where it decomposes, releasing volatile compounds (pyrolysis gas), tars, and char, which react with the gasifying agent (H_2O or CO_2) and the oxygen carrier, generating a mixture of CO_2, H_2, CO, CH_4, and C_2-C_3. In these reactions, the oxygen carrier is reduced (Me_xO_{y-1}). The reduced oxygen carrier passes to the AR and is regenerated by oxidation with air to continue with a new cycle. In addition, the combustion of the char that can be drawn along with the oxygen carrier to the AR also occurs. The heat generated in the AR by the exothermic reactions is transported by the oxygen carrier to the FR to supply energy to the endothermic reactions.

The main advantages of BCLG with respect to conventional processes are that a high-quality syngas is obtained without diluting in N_2 and without the need for an air separation unit. Furthermore, this process has low CO_2 emissions to the atmosphere, with the potential to achieve net-negative emissions if combined with CO_2 capture and storage technology,[13] and allows for the reduction of the tar in the syngas because the oxygen carrier acts as a catalyst in the cracking of tars.[14]

The chemical looping combustion (CLC) process has reached high technological development during the past decade, and currently, it is considered among the lowest cost technologies for energy production with inherent CO_2 capture.[15] The chemical looping gasification (CLG) process is based on the same principles as CLC technology, although its objective is to obtain synthesis gas instead of heat, but its level of development is much lower. The BCLG technology has been tested in continuous operating units from 1.5 to 25 kW_{th}.[9,12,16−22]

In both CLC and CLG, a key aspect of the process is the selection of the oxygen carrier. There has been extensive experience on the behavior of a wide variety of materials, mainly based on Fe, Mn, Ni, and Cu metal oxides, which have the capacity to transport lattice oxygen, although most of these materials have been studied in the CLC process.[15,23]

Natural and synthetic solid oxygen carriers have been proposed for the CLG process. The former is cheap, and the latter is more expensive, as a result of the preparation cost, but tends to perform better. The most studied synthetic materials for the BCLG process are based on Fe supported on an inert high-temperature material that contributes to increasing the reactivity and durability of the oxygen carrier. Although materials based on Fe as the only active phase have been studied,[16,18,20,24−26] the use of bimetallic compounds based on mixtures of Fe, Ni, Cu, and Ba has also been analyzed to improve the efficiency of the process.[19,27−30] However, most of these materials have only been tested in batch reactors. Working in continuous units, synthetic Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carriers were used by Huseyin et al.[20] and Wei et al.[18] in a 10 kW_{th} unit and Sampron et al.[16] in a 1.5 kW_{th} unit, to assess the behavior of the BCLG process using pine sawdust as fuel. Wei et al.[19] also used a bimetallic Fe_2O_3/NiO oxygen carrier in their 10 kW_{th} unit. Finally, Ge et al.[21,22] evaluated the behavior of different oxygen carriers based on Ni in a 25 kW_{th} CLG unit using rice husk as fuel.

From an economic perspective, natural oxygen carriers are more attractive as a result of their low cost. Fe-based minerals,[17,22,31] Mn-based minerals,[32−34] and even industrial waste, with a considerable content of transition metals, such as Linz−Donawitz (LD) slag,[35] have been proposed for this process. Ge et al.[22] used natural hematite mixed with silica sand to evaluate the gasification of rice husk in a 25 kW_{th} BCLG unit. Our research group analyzed the process behavior using ilmenite as the oxygen carrier and pine wood as fuel in a 1.5 kW_{th} unit. As far as we know, no studies with Mn-based ores in continuous units have been conducted.

In the experimental work performed in continuous units, it was observed that the most important parameter that affected the quality of the synthesis gas was the lattice oxygen transported from the AR to the FR. This parameter was varied through different options: (a) changing the biomass feeding rate and keeping the oxygen carrier circulation flow constant,[18,19] (b) keeping the biomass feeding rate constant and varying the oxygen carrier circulation flow (the total solids circulating flow was kept constant, and the oxygen carrier/silica sand ratio was varied),[21,22] and (c) in the case of our research group,[12,16] keeping constant the biomass feeding rate and the oxygen carrier circulating flow and modifying the amount of oxygen fed to the AR. This method allowed us to vary this parameter, keeping the rest of the operating variables constant.

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX−XXX

Thus, it was possible to analyze the isolated effect of each process variable, such as the FR temperature and steam/biomass and oxygen/biomass ratios, without modifying the rest of the parameters.

This work aimed to study and compare the behavior of two natural ores, from Tierga (Spain) and Gabon, based on iron and manganese, respectively, during continuous operation in a 1.5 kW_{th} BCLG unit, with the effect of the main operating variables (FR temperature and oxygen/biomass and steam/biomass ratios) on the quality of the synthesis gas and the efficiency of the process. The comparison of the minerals was performed under similar operating conditions to attribute the differences in the process performance to the oxygen carrier used, avoiding the influence of other variables. Special emphasis has been considered in the determination of the tar content under steady-state operation at different operating conditions for both oxygen carriers.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials. Two minerals were used as oxygen carriers in this work: Tierga iron ore from a hematite mine in Zaragoza (Spain) provided by PROMINDSA and manganese ore from Gabon provided by Ferroatlantica del Cinca S.L. Iron ore has been previously studied in the CLC process,[36] while less data about manganese ore performance in chemical looping processes are available.

The raw materials were prepared by grinding and sieving to a particle size of 100−300 μm. They were calcined in an air atmosphere for 2 h at 950 °C for the iron ore and 800 °C for the manganese ore to increase the mechanical strength of the particles. Table 1 shows the main properties for the calcined ores used as oxygen carriers in this investigation.

Table 1. Physical Properties of the Calcined Ores Used as Oxygen Carriers

	Tierga Fe ore	Gabon Mn ore
XRD main phases[a]	76.5% Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, CaO, and MgO	8.4% Fe_2O_3, 67.5% Mn_3O_4, and SiO_2
particle diameter (μm)	100−300	100−300
skeletal density (kg/m^3)	4216	3997
crushing strength (N)	5.8	1.8
porosity (%)	26.3	35.7

[a]Quantified by TGA.[36,37]

The crystalline phases in their oxidized oxygen carrier forms (Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, Mn_3O_4, MnO, etc.) were analyzed qualitatively by means of Bruker D8 Advance crystalline powder X-ray diffraction (XRD). The content of the active compounds was determined by thermogravimetric analysis (TGA).[36,37] Calcined samples showed that the iron ore contained 76.5 wt % Fe_2O_3 and manganese ore contained 67.5 wt % Mn_3O_4 and a small fraction of Fe_2O_3 and SiO_2 phases.

The determination of the main elements present in the ores was carried out using an inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP−OES) Xpectroblue-EOP-TI FMT26 (Spectro) spectrophotometer working according to the corresponding ISO, ASTM, and UNE standards. Table 2 shows the results of the spectrophotometry analysis.

The surface morphology of the samples was analyzed on a scanning electron microscopy−energy-dispersive X-ray analysis (SEM-EDX) Hitachi S-3400N variable pressure microscope up to 270 Pa with the EDX Röntec XFlash Si (Li) analyzer. The dispersion of the different compounds (Fe, Mn, etc.) along a section of the particle was also analyzed. Mercury porosimetry measurements were carried out on Micromeritics AUTOPORE V equipment according to ISO 15901

Table 2. Elemental Composition (wt %) of the Fresh Ores Determined by ICP−OES Spectrophotometry

	Tierga Fe ore	Gabon Mn ore
Al	2.1	3.8
Ca	3.8	
Fe	55	5.1
Mn	0.05	46.6
Si	3.8	4.2

(1-2-3). TGA (TGA CI Electronics) using a mixture of 15 vol % H_2 + 20 vol % H_2O as the reducing agent and air for oxidation was performed to determine the evolution of reactivity and oxygen transport capacity of the materials during the operation.[38] Moreover, 15 vol % CH_4 + 20 vol % H_2O was used to simulate reactions of volatile matter with oxygen carriers. The analysis revealed that the oxygen transport capacity (R_{oc}) of fresh iron and manganese ores was 7.7 and 5.6 wt %, respectively, at 950 °C. This was the result of redox reactions involving the redox pair magnetite/wustite (Fe_2O_3/FeO) and hausmanite/manganosite (Mn_3O_4/MnO).

As a renewable solid fuel, industrial wood pellets (IWPs) from Darmstadt (Germany) were used. Table 3 shows the proximate and

Table 3. Main Characteristics of the IWP Biomass

	IWP
Proximate Analysis (wt %, As Received)	
moisture	5.6
ash	0.6
volatile matter	78.5
fixed carbon	15.3
Ultimate Analysis (wt %, Dry Basis)	
C	52.6
H	6.0
N	0.1
S	0.0
O (by difference)	40.7
LHV (kJ/kg of dry biomass), EN 14918	18594
Ω_b (mol of O/kg of dry biomass)	92.5

ultimate analyses of the biomass. The biomass particle size fed to the BCLG unit was 0.5−2 mm; therefore, it was necessary to grind and sieve the raw industrial wood pellets.

2.2. 1.5 kW_{th} Chemical Looping Gasification Unit at ICB−CSIC. The gasification tests were performed in a 1.5 kW_{th} chemical looping unit located at ICB−CSIC (Spain). Figure 2 shows the diagram of the unit. This unit consists of two fluidized beds, fuel and air reactors, interconnected by one loop seal that allows for the solid circulation and avoids the mixture of gases between both reactors. Furthermore, a solid circulation control valve is located at the upper entrance to the fuel reactor. This unit has a fuel supply system consisting of two screw feeders in series. The first screw feeder is connected to the biomass hopper and regulates the feeding rate by modifying the rotation speed of the screw. The second screw feeder is connected to the fuel reactor, and its function is to prevent the pyrolysis of biomass in the feeding pipe operating a high rotation speed.

The oxygen carrier is oxidized in the AR and in the riser with a stream of air diluted in N_2. Solids are separated by a cyclone and returned to the FR through a solid valve that allows for control of the circulation rate. In the FR, the oxygen carrier is reduced when it reacts with the products of biomass gasification and circulates through the fluidized bed loop seal to the AR to start a new cycle. The inventory of solids in the unit was about 2.3 kg for the iron ore and 2.6 kg for the manganese ore.

In the AR, the solids were fluidized with an air/N_2 mixture (2100 NL/h), thus controlling the oxygen supplied to the FR. The loop seal

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX−XXX

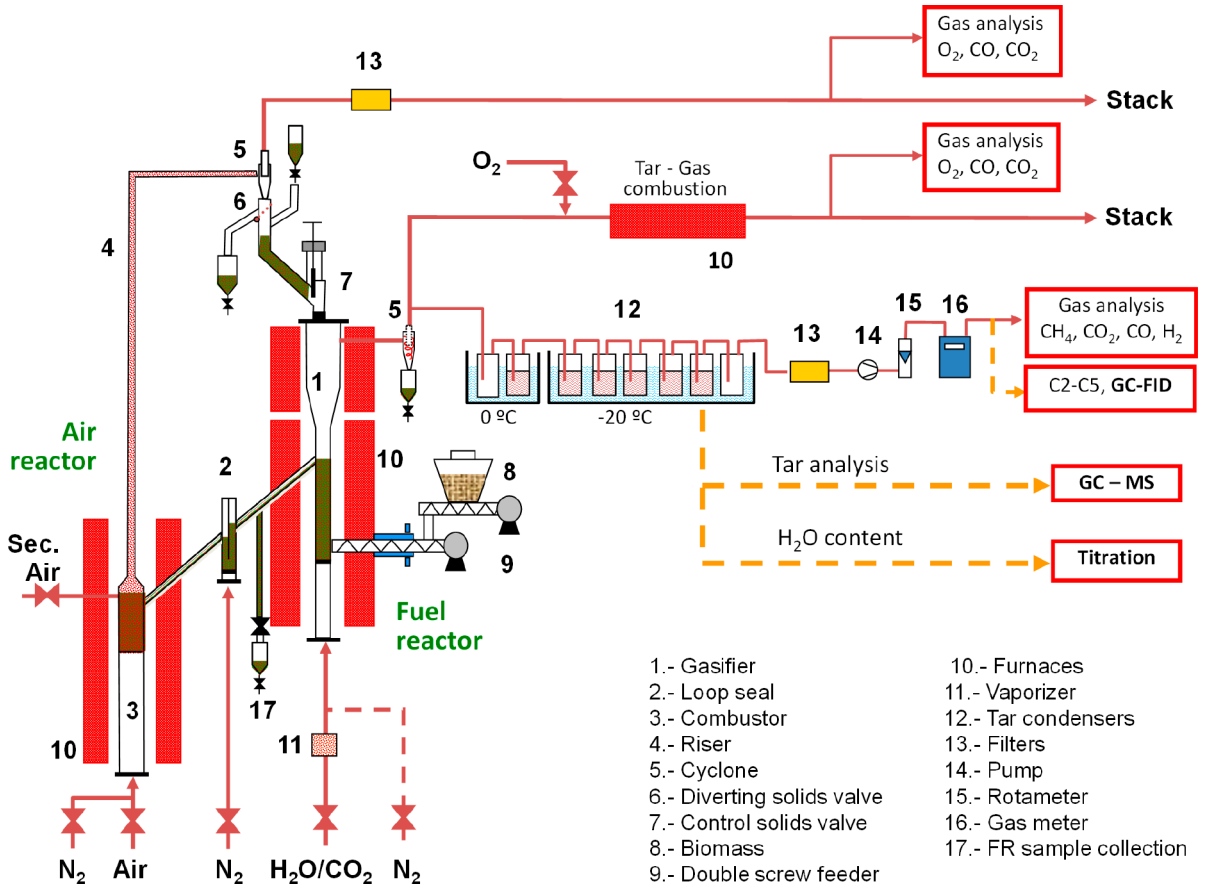


Figure 2. Scheme of the 1.5 kW_{th} CLG unit at ICB–CSIC.

was fluidized with N_2 (90 NL/h). Finally, steam or a mixture of steam and N_2 (a total flow of 130 NL/h) was used as the fluidizing media in the FR. The steam flow rate was controlled by a water peristaltic pump that regulates the flow of water entering a vaporizer that operates at 150 °C. The other gases were fed by mass flow controllers. A more detailed description of the unit and the control of oxygen transferred to the FR was shown by Condori et al.[12] and Samprón et al.[16]

The gas outlet streams from both reactors were continuously analyzed during the process. As seen in the diagram, the FR outflow was divided into two streams. One of them went to a post-combustor, where all of the gas was burned with oxygen and whose composition was subsequently analyzed (Siemens Ultramat/Oxymat 6 for CO_2, CO, and O_2). On the basis of the oxygen consumption and the composition of the post-combustor outlet, a better adjustment of the mass balances was made. The other part of the stream, at the outlet of the FR, was sent to a tar collection system that followed the European Tar Protocol.[39] The water and tar contents of the recovered tar samples were analyzed by titration (Mitsubishi Karl Fischer titrator KF-31) and gas chromatography (GC-2010 with a Shimadzu QP2020 mass detector), respectively. This system cleaned the gas before reaching a paramagnetic O_2 analyzer (Siemens Oxymat 6) and a non-dispersive infrared (NDIR) analyzer for CH_4, CO_2, and CO measurements and a thermal conductivity analyzer for H_2 determination (SICK MAIHAK S710). Moreover, samples of this clean gas were collected and then analyzed in a gas chromatograph (CLARUS 580 PerkinElmer) to know the light hydrocarbon content (C_1–C_5).

For the analysis of the AR output stream, two analyzers (Siemens Ultramat 23 and Oxymat 6) were used to determine the concentration of the gases CO_2, CO, and O_2.

2.3. BCLG Reactions with Oxygen Carriers. Gasification reactions have been widely studied for different types of fuels (coal, biomass, etc.). When the fuel (biomass) is fed to the FR, it is dried and pyrolyzed/devolatilized, generating gases (mainly hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methane, and light hydrocarbons), tars, and char (reaction R1). This is followed by a large number of simultaneous reactions among the different pyrolysis products, the gasifying agent (steam or CO_2), and the solid oxygen carrier, which are shown below.

The char is gasified with steam (reaction R2) or CO_2 (reaction R3) generating CO + H_2 or CO, respectively. Simultaneously, redox reactions take place between the active phases of the oxygen carrier (Me_xO_y) and the gases generated during the biomass pyrolysis and the char gasification (reactions R4–R7). Methane and light hydrocarbons are reformed with steam or CO_2 to give synthesis gas (reactions R8 and R9). Finally, the water–gas shift (WGS) reaction also takes place (reaction R10). The tar removal reactions deserve special attention. Shen et al.[40] compiled the major reactions occurring involving tar, which mainly depend upon the temperature or the presence of a catalyst. These reactions include thermal cracking (reaction R11), hydrocracking/dealkylation (reaction R12), dry reforming, and steam reforming/dealkylation (reaction R13). In addition, reactions between the oxygen carrier and tar also appear during the BCLG process (reaction R14).

$$\text{biomass} \xrightarrow{\text{pyrolysis}} \text{char} + \text{tar} + \text{pyrolysis gas} \quad \text{(R1)}$$

$$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO \quad \text{(R2)}$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \quad \text{(R3)}$$

$$Me_xO_y + H_2 \rightarrow Me_xO_{y-1} + H_2O \quad \text{(R4)}$$

$$Me_xO_y + CO \rightarrow Me_xO_{y-1} + CO_2 \quad \text{(R5)}$$

$$4Me_xO_y + CH_4\,(C_xH_y) \rightarrow 4Me_xO_{y-1} + CO_2 + 2H_2O \quad \text{(R6)}$$

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX–XXX

Table 4. Test Data and Results from 1.5 kW_{th} BCLG Continuous Operation Using "Tierga" Iron and "Gabon" Manganese Ores as the Oxygen Carrier and IWPs as Fuel, with Power at 1 kW

				gas composition (dry and N_2 free, vol %)									
test	T_{FR} (°C)	S/B kg/kg	λ	CO_2	CO	H_2	CH_4	C_2-C_3	X_b (%)	η_{cc} (%)	η_g (%)	Y (Nm^3/kg)	H_2/CO
							Fe Ore						
1	817	0.61	0.31	36.7 ± 1.6	21.3 ± 0.6	29.2 ± 0.7	10.7 ± 0.2	2.12 ± 0.1	90.0 ± 0.1	88.8 ± 0.4	64.8 ± 2.4	0.55 ± 0.02	1.37 ± 0.07
2	818	0.62	0.42	47.5 ± 3.2	16.6 ± 0.9	25.4 ± 1.9	8.9 ± 0.1	1.67 ± 0.1	98.4 ± 1.2	89.4 ± 0.2	56.6 ± 3.6	0.48 ± 0.04	1.53 ± 0.20
3	825	0.57	0.51	53.6 ± 0.8	16.2 ± 0.2	18.0 ± 0.3	9.5 ± 0.2	2.66 ± 0.1	98.1 ± 0.1	90.0 ± 0.2	51.3 ± 1.2	0.36 ± 0.01	1.11 ± 0.03
4	885	0.63	0.31	42.5 ± 0.5	18.6 ± 0.2	27.0 ± 0.2	10.5 ± 0.1	1.41 ± 0.1	92.7 ± 2.7	98.3 ± 0.1	67.2 ± 1.3	0.57 ± 0.01	1.45 ± 0.05
5	870	0.64	0.42	49.9 ± 2.6	16.1 ± 1.7	22.4 ± 1.5	9.6 ± 0.3	1.98 ± 0.1	95.4 ± 1.5	95.6 ± 0.1	56.7 ± 3.0	0.44 ± 0.03	1.39 ± 0.27
6	947	0.05	0.41	45.0 ± 3.3	26.9 ± 1.5	16.8 ± 1.1	8.6 ± 0.4	2.66 ± 0.2	87.7 ± 0.8	96.2 ± 3.1	54.8 ± 4.7	0.44 ± 0.04	0.63 ± 0.07
7	944	0.36	0.41	45.7 ± 2.0	21.5 ± 0.6	20.3 ± 0.7	9.7 ± 0.4	2.87 ± 0.1	88.5 ± 0.4	98.8 ± 0.2	58.0 ± 3.0	0.44 ± 0.02	0.95 ± 0.05
8	947	0.62	0.21	30.8 ± 2.6	24.7 ± 0.8	33.5 ± 1.6	8.7 ± 0.1	2.30 ± 0.2	93.7 ± 1.0	99.5 ± 0.5	83.2 ± 3.9	0.79 ± 0.04	1.35 ± 0.12
9	940	0.58	0.31	41.3 ± 4.8	20.7 ± 1.4	26.5 ± 2.8	9.7 ± 0.3	1.85 ± 0.2	93.6 ± 0.8	99.5 ± 0.5	67.9 ± 7.0	0.59 ± 0.06	1.28 ± 0.24
10	935	0.62	0.41	49.3 ± 1.0	17.2 ± 0.4	21.7 ± 0.3	9.9 ± 0.2	1.80 ± 0.1	92.1 ± 0.3	98.0 ± 0.1	56.1 ± 1.8	0.44 ± 0.01	1.26 ± 0.05
11	938	0.62	0.52	55.9 ± 0.6	16.2 ± 0.3	17.5 ± 0.2	8.8 ± 0.1	1.60 ± 0.1	97.8 ± 0.4	98.9 ± 0.1	50.4 ± 1.1	0.39 ± 0.01	1.08 ± 0.03
							Mn Ore						
1	818	0.66	0.20	27.7 ± 1.1	22.7 ± 0.5	37.8 ± 0.4	9.4 ± 0.1	2.33 ± 0.2	82.2 ± 1.1	87.6 ± 0.1	71.1 ± 2.7	0.68 ± 0.02	1.66 ± 0.06
2	820	0.66	0.31	34.1 ± 1.5	21.7 ± 0.3	32.0 ± 0.8	9.5 ± 0.2	2.77 ± 0.1	86.8 ± 0.2	87.2 ± 0.1	65.4 ± 2.4	0.57 ± 0.02	1.47 ± 0.06
3	817	0.59	0.40	47.3 ± 1.1	17.4 ± 0.4	23.5 ± 0.6	9.2 ± 0.1	2.51 ± 0.1	92.3 ± 0.8	90.4 ± 0.1	54.9 ± 2.0	0.43 ± 0.02	1.35 ± 0.07
4	870	0.60	0.30	35.7 ± 1.6	21.7 ± 0.5	31.8 ± 0.9	9.0 ± 0.2	1.73 ± 0.1	94.6 ± 0.3	92.6 ± 0.1	71.1 ± 2.4	0.67 ± 0.02	1.46 ± 0.08
5	877	0.59	0.40	46.8 ± 2.1	19.0 ± 0.7	23.8 ± 1.1	8.7 ± 0.1	1.68 ± 0.2	93.4 ± 0.6	94.8 ± 0.1	56.2 ± 3.4	0.49 ± 0.03	1.25 ± 0.11
6	922	0.05	0.30	22.1 ± 2.0	39.4 ± 0.9	29.0 ± 0.7	8.6 ± 0.1	0.87 ± 0.3	90.2 ± 1.1	92.0 ± 0.1	71.5 ± 5.7	0.76 ± 0.06	0.73 ± 0.04
7	926	0.31	0.30	31.0 ± 1.1	29.6 ± 0.5	30.5 ± 0.4	8.1 ± 0.1	0.81 ± 0.1	94.4 ± 0.7	95.7 ± 0.1	70.4 ± 4.4	0.75 ± 0.04	1.03 ± 0.03
8	923	0.59	0.21	27.7 ± 0.8	25.5 ± 0.3	37.6 ± 0.3	8.1 ± 0.1	0.99 ± 0.1	90.3 ± 0.4	95.8 ± 0.1	79.7 ± 4.3	0.86 ± 0.02	1.47 ± 0.03
9	925	0.59	0.31	37.8 ± 1.6	22.2 ± 0.9	30.8 ± 1.0	8.7 ± 0.3	1.67 ± 0.1	95.1 ± 0.1	96.5 ± 0.1	73.6 ± 1.3	0.70 ± 0.02	1.39 ± 0.1
10	926	0.64	0.41	46.2 ± 0.7	20.2 ± 2.3	23.1 ± 0.8	9.2 ± 0.1	1.26 ± 0.1	93.4 ± 2.7	96.4 ± 0.1	56.6 ± 1.9	0.50 ± 0.01	1.14 ± 0.2

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX−XXX

$$Me_xO_y + CH_4\ (C_xH_y) \rightarrow Me_xO_{y-1} + CO + 2H_2 \quad (R7)$$

$$CH_4\ (C_xH_y) + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \quad (R8)$$

$$CH_4\ (C_xH_y) + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad (R9)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (R10)$$

$$\text{tar} \xrightarrow{\text{heat}} CO + H_2 + C_xH_y \quad (R11)$$

$$\text{tar} + H_2 \rightarrow CH_4/C_xH_y \quad (R12)$$

$$\text{tar} + H_2O/CO_2 \xrightarrow{\text{catalyst}} CO + H_2 \quad (R13)$$

$$\text{tar} + Me_xO_y \rightarrow Me_xO_{y-1} + CO_2 + H_2O \quad (R14)$$

Finally, the oxygen carrier reduced in the FR (Me_xO_{y-1}) reaches the AR, where it is oxidized with air (reaction R15), being prepared to start a new redox cycle. Another reaction that can occur in the AR is the combustion of the char transferred together with the oxygen carrier from the FR (reaction R16).

$$2Me_xO_{y-1} + O_2 \rightarrow 2Me_xO_y \quad (R15)$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad (R16)$$

In all reactions involving iron and manganese ores, Me_xO_y is Fe_2O_3 or Mn_3O_4 and Me_xO_{y-1} is FeO or MnO.

2.4. Operating Parameters and Data Evaluation. Previous investigations indicated that the main operating variables that affected the BCLG process behavior were the oxygen/biomass ratio, λ, the fuel reactor temperature, and the steam/biomass ratio, S/B.[12]

The oxygen/biomass ratio, λ, represents the amount of oxygen transferred to the FR by the oxygen carrier. It is calculated as the ratio between oxygen fed to the AR and the stoichiometric oxygen necessary for the complete combustion of the biomass.

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

All oxygen fed to the AR reacts there (pure N_2 is obtained at the outlet of the AR). Oxygen reacted with the oxygen carrier is transferred to the FR as lattice oxygen to produce synthesis gas.

The total oxygen demand is calculated from the ultimate biomass analysis using the following equation:

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

The steam/biomass ratio, S/B, is the relationship between the amount of water fed into the fuel reactor, including biomass moisture, and the amount of dry biomass fed into the fuel reactor.

The parameters used to evaluate the performance of the BCLG process were the following:

Biomass conversion, X_b, is defined as the fraction of carbon converted to gas in the fuel and air reactors with respect to the total carbon fed to the unit.

$$X_b = \frac{F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}}{F_{C,b}} \quad (3)$$

$$F_{C,b} = \frac{1}{12}F_bx_C \quad (4)$$

$$F_{C,FR,out} = [F_{CO_2} + F_{CO} + F_{CH_4} + xF_{C_xH_y}]_{FR,out} \quad (5)$$

$$F_{C,AR,out} = F_{CO_2,AR,out} \quad (6)$$

Carbon conversion efficiency, η_{cc}, is the fraction of carbon converted to gas in the fuel reactor with respect to total carbon converted to gas in the whole system.

$$\eta_{cc} = \frac{F_{C,FR,out}}{F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}} \quad (7)$$

Syngas yield, Y (Nm^3/kg of dry biomass), considers the amount of H_2 and CO produced with respect to the dry biomass fed to the unit.

$$Y = Y_{H_2} + Y_{CO} = \frac{G_{H_2}}{F_{b,dry}} + \frac{G_{CO}}{F_{b,dry}} \quad (8)$$

The H_2/CO ratio considers the ratio between the production of H_2 and CO in the process. It depends upon the gasifying agent used, and it is useful to consider the final use of the syngas.

$$H_2/CO = \frac{Y_{H_2}}{Y_{CO}} \quad (9)$$

Cold gas efficiency, η_g, is the fraction of chemical energy contained in the product gas from the fuel reactor over the total energy of the biomass.

$$\eta_g = \frac{F_{g,FR,out}LHV_g}{F_bLHV_b} \quad (10)$$

3. RESULTS

The comparison of the performance of iron and manganese ores, as oxygen carriers for the BCLG process, was carried out by investigating the effect of the main operating variables (fuel reactor temperature and oxygen/biomass and steam/biomass ratios) on biomass conversion, carbon conversion efficiency, syngas yield, cold gas efficiency, and tar generation. A complete study of both materials was performed in the 1.5 kW_{th} CLG unit during 104 h of operation under high-temperature conditions, of which 88 h were under gasification conditions feeding biomass (40 h for Tierga Fe ore and 48 h for Gabon Mn ore). The investigation of the effect of each variable was carried out keeping the rest of the operating conditions constant and close to the autothermal conditions (T = 930−950 °C, S/B = 0.6, and λ = 0.3−0.4) for each oxygen carrier. The control of the oxygen fed to the AR, by diluting the air with N_2, allowed for the study of the effect of the oxygen/biomass ratio, λ, in the CLG process. For the study of the steam/biomass ratio, S/B, the amount of steam introduced to the FR was modified, replacing it with N_2 but keeping the total flow constant and, therefore, the same fluidization velocity in the FR in all cases.

The solid inventories required for filling the pilot plant with iron and manganese ores were 2.3 and 2.6 kg, respectively. Both materials were loaded and circulated at 900 °C in air atmosphere for 8 and 5 h, respectively, to remove fine particles that were not removed during the sieving because they remain stuck to large particles. After that, biomass was fed and the fluidization gases were changed to set the CLG conditions (steam as the gasification agent for the FR and air/N_2 mixture for the AR). At the end of each experimental day, the unit was cooled in a nitrogen atmosphere to maintain the oxygen carrier in the reduced form and prevent its oxidation. In all tests, IWPs (from Darmstadt, Germany) were used as fuel.

Each test involved at least 2 h of operation. More than 1 h was necessary to ensure that the steady state has been reached, and during the following hour, a continuous analysis of the flue gas composition was carried out maintaining steady-state conditions. Additional time was spent in those tests where tar measurements were carried out. Table 4 shows the experimental operating conditions used and results obtained as mean values, which describe the behavior of the BCLG

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX−XXX

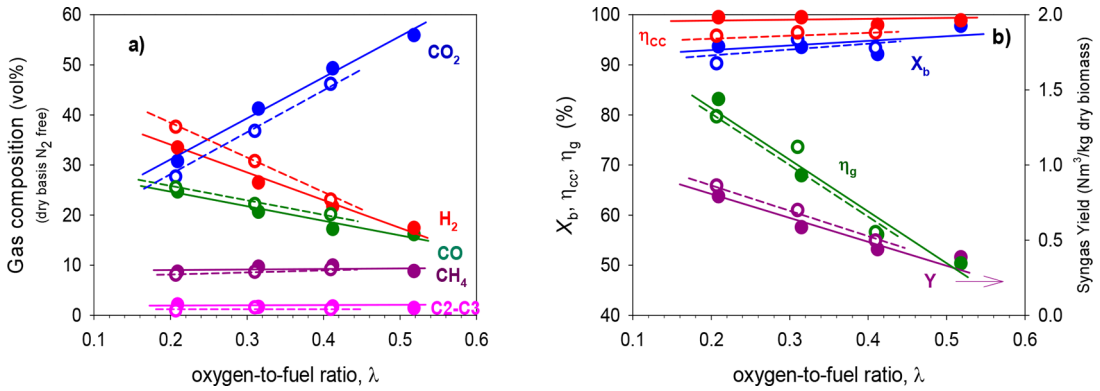


Figure 3. Effect of the oxygen/biomass ratio, λ on (a) gas composition (dry and N_2 free) and (b) biomass conversion, X_b, carbon conversion efficiency, η_{cc}, cold gas efficiency, η_g, and syngas yield, Y. $T \approx 940$ °C, and S/B ≈ 0.6. Iron ore (full dots, continuous lines) and manganese ore (empty dots, dashed lines).

process under different operating conditions for the iron and manganese ores. The standard deviation for each experimental data during steady-state operation is included in the table.

3.1. Effect of the Oxygen/Biomass Ratio, λ. The oxygen/biomass ratio represents the lattice oxygen that is transported by the oxygen carrier from the AR to the FR for the gasification/combustion of the biomass. This was the most relevant operating variable because it directly affects the quality of the syngas produced.[41] Furthermore, the λ value is also very important to achieve the autothermal operating conditions of the system. In this work, this parameter was varied by controlling the oxygen fed to the AR, by diluting of the air with N_2.

Figure 3 shows the effect of the oxygen/biomass ratio on the syngas composition, process efficiencies, and syngas yield at 940 °C and S/B ratio of about 0.6 using both iron and manganese ores.

It can be observed that, with both oxygen carriers, the CO_2 concentration increased with increasing λ values because more lattice oxygen was transported toward the FR, promoting the combustion reactions of the gases generated by gasification and pyrolysis (reactions R1−R3). Furthermore, lower λ values, corresponding to lower lattice oxygen transport, led to the production of higher quality syngas, with higher CO and H_2 concentrations.

The oxygen carrier is reduced in the FR by the gases generated during biomass devolatization and gasification and is oxidized in the AR with oxygen through exothermic reactions. The energy necessary for endothermic reactions that occurs in the FR is supplied by the hot oxygen carrier coming from the AR, avoiding the need for an external energy input. According to the calculations carried out by Sampron et al.,[41] λ values between 0.33 and 0.38 are required to operate under autothermal conditions in the BCLG process.

On the other hand, it was observed that the amount of CH_4 and light hydrocarbons (C_2−C_3) was high (around 10%), and surprisingly, this was hardly affected by the amount of lattice oxygen transported to the FR. This fact means that the reactions between these gases, coming from biomass devolatilization, and the oxygen carrier are not favored as a result of a low reaction rate and contact time in the fluidized bed. Other authors have found similar results using other Fe-based oxygen carriers.[12,16,18,22]

The gas composition obtained with the two ores was similar for the same operating conditions, and both exhibited a similar trend with respect to the variation of λ. It can be seen that slightly higher CO_2 concentrations were achieved with iron ore and, as a result, slightly lower H_2 and CO concentrations. However, the amount of CH_4 and C_2−C_3 obtained with both minerals was quite similar.

From the analysis of the process efficiency, the variation of λ had an important impact on the syngas yield (Y) and the cold gas efficiency (η_g). These parameters were greatly affected because they depended directly upon the composition of the syngas produced. An increase in the value of λ led to a lower syngas yield and cold gas efficiency because syngas was partially consumed in the combustion reactions. Manganese ore from Gabon generated slightly higher syngas yields than Tierga iron ore because it produced slightly higher H_2 and CO concentrations. On the contrary, biomass conversion (X_b) and carbon conversion efficiency (η_{cc}) were hardly affected by the variation of λ. In the best conditions (high temperature and S/B ratios of around 0.6), biomass conversion and carbon conversion efficiency were always above 90 and 96%, respectively, using both ores. It should be noted that iron ore achieved higher carbon conversion efficiencies but with very small differences compared to manganese ore.

In comparison of the results obtained in this work to those obtained by other researchers, it was observed that the main difference with respect to the effect of λ was in the carbon conversion efficiency. In this work, the value of λ hardly affected the carbon conversion efficiency; that is, it hardly affected the CO_2 emissions in the AR. However, other researchers observed an increase in carbon conversion efficiency with increasing λ.[18,22] This difference may be attributed as a consequence of the different method used to control oxygen transferred to the FR. In the unit used in this work, oxygen fed to the AR reacted competitively with the oxygen carrier and with carbon coming from the FR. To decrease the λ value, oxygen fed to the AR was reduced. Therefore, the lower the oxygen concentration, the lower the amount of char burned. However, when the λ value decreased, the amount of oxygen transferred to the FR decreased, and as a consequence, the gasification rate of the char in this reactor was slower, its concentration increased, and more char passed to the AR. Both effects were offset, and carbon conversion efficiencies were practically unaffected by the λ value. It should be noted that, using this method to control oxygen, part of the char that passed to the AR was burned and part was recirculated with the oxygen carrier to the FR. Wei et al.[18]

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX−XXX

investigated the effect of λ by varying the biomass feeding rate and keeping the oxygen carrier circulation rate constant. As the biomass feed rate increased, λ decreased, more carbon passed from the FR to the AR, where it was burned with the air fed to this reactor, and as a consequence, the carbon conversion efficiency decreased. Ge et al.[22] varied the λ value by changing the mass percentage of hematite in the mixture of silica sand and natural hematite used as bed material. As the mass percentage of hematite in the mixture increased (higher λ), the carbon conversion efficiency increased and less CO_2 was emitted in the AR.

3.2. Effect of the Gasification Temperature. The gasification temperature can be another important variable that affects the behavior of the BCLG process, because it affects the devolatilization process and the gasification rate of the char generated after devolatilization. In this work, the influence of the temperature in the FR, in the usual range of temperatures used in gasification processes (820−940 °C), on the efficiency of the process and the composition of the synthesis gas obtained was studied. For this, the rest of the operating variables were kept constant and close to the autothermal conditions ($\lambda \approx 0.3$ and S/B ≈ 0.6).

The experimental operating conditions used and the syngas composition obtained with the two ores are shown in Table 4. It was observed that the temperature did not have a significant impact on gas composition for any ore. Moreover, no differences in the concentration of hydrocarbons, CH_4, and C_2-C_3 were observed with increasing the temperature. The CO_2 concentration was always slightly lower and the H_2 and CO concentrations were slightly higher for the manganese ore that for iron ore, which was reflected in slightly higher syngas yields, as shown in Figure 4. This figure also shows the effect of

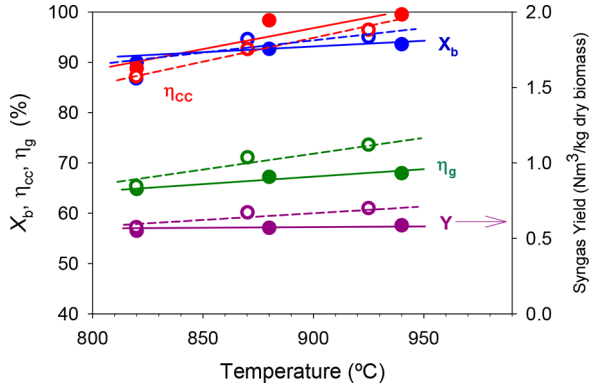


Figure 4. Effect of the fuel reactor temperature on biomass conversion, carbon conversion efficiency, cold gas efficiency, and syngas yield using Fe Tierga (full dots, continuous lines) and Mn Gabon ore (empty dots, dashed lines) as the oxygen carrier. λ = 0.3, and S/B = 0.6.

the temperature on the biomass conversion, carbon conversion efficiency, and cold gas efficiency. No significant differences were observed in the behavior of both ores.

The parameter most affected by the temperature was the carbon conversion efficiency, η_{cc}, with values around 88% at the lowest temperature used, 820 °C, and reaching values higher than 96% with manganese ore and close to 100% with iron ore at the highest temperature used, 940 °C. This fact was due to the improvement of the biomass gasification in the FR when the temperature increased. The biomass conversion was little affected by the temperature in the case of iron ore, reaching a stable value of around 93% from 880 °C. However, with manganese ore, the conversion followed an increasing trend with the temperature reaching a value of around 95% at 930 °C. The syngas yield and cold gas efficiency increased a little with increasing temperature as a result of the higher carbon conversion produced in the FR, reaching values of around 0.6 Nm^3/kg of dry biomass and 68%, respectively, at $T \approx 940$ °C, $\lambda \approx 0.3$, and S/B ≈ 0.6.

Wei et al.[18] analyzed a wider temperature range (670−900 °C) than that used in this work and obtained very similar results to those obtained in this work, even using a different method to control the oxygen transferred from the AR to the FR. Ge et al.[22] also observed that carbon conversion efficiency increased with increasing temperature. However, these researchers found that the optimum temperature for the BCLG process was 860 °C, because at this temperature, the maximum generation of syngas occurred. This maximum was the result of two opposite effects. As the temperature increased, the gasification rate increased and more biomass was converted to H_2 and CO in the fuel reactor, increasing the production of syngas. However, as the temperature increased, the oxygen carrier oxidized more H_2 and CO, reducing the concentration of these gases and reducing the generation of syngas. The greater oxidation of H_2 and CO was a consequence of the greater amount of oxygen transported from the AR to the FR, because in the tests, it was observed that the oxygen concentration in the AR decreased slowly with increasing temperature. Therefore, in the tests carried out by Ge et al.,[22] the increase in the temperature was associated with a small increase in the oxygen/biomass ratio as a result of the method used to control the oxygen transferred from the AR to the FR. That was the cause of the difference between the results found by these researchers and those observed in this work.

3.3. Effect of the Steam/Biomass Ratio, S/B. The steam/biomass ratio, S/B, is another important operating variable to be considered in gasification processes, because steam is commonly used as the gasifying agent and fluidization gas of the FR. Although a higher steam feed could improve the gasification and reforming reactions in the FR, its production also implies an energy penalty that could affect the heat balance of the whole process.

The effect of the steam/biomass ratio, S/B, was investigated in the range of 0.05−0.65 at a gasification temperature in the FR of 930−940 °C and with an oxygen/biomass ratio close to autothermal. In all of the tests, a constant flow of gas was fed to the FR (130 NL/h of steam/N_2) to maintain the fluidization of the solids in the process. The amount of water fed was varied, and the total flow was completed with N_2. In the tests in which no steam was fed, all of the flow was N_2, and the value of the S/B ratio was 0.05 as a result of the moisture of the biomass. The experimental operating conditions used and the syngas compositions obtained with the two ores are shown in Table 4. The variations of the process efficiency parameters, the syngas yield, and the H_2/CO ratio with respect to the S/B ratio for both natural minerals are shown in Figure 5.

In general, with both ores (test 6-7-10 for Fe ore and test 6-7-9 for Mn ore), it was observed that an increase in the S/B ratio produced an increase in CO_2 and H_2 concentrations and a decrease in the CO concentration, which was more significant for the case of the Mn ore as a result of the lower λ used. This effect was mainly due to the equilibrium of the

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX−XXX

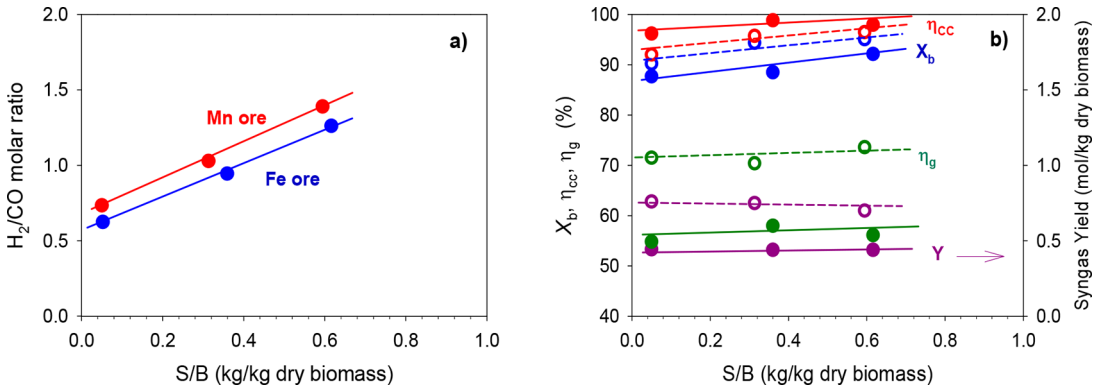


Figure 5. Effect of the S/B ratio on biomass conversion, carbon conversion efficiency, cold gas efficiency, syngas yield, and H_2/CO ratio using Fe Tierga (full dots, continuous lines in b) and Mn Gabon ores (empty dots, dashed lines in b) as the oxygen carrier. $T \approx 940$ °C, and $\lambda \approx 0.4$ for iron ore and 0.3 for manganese ore.

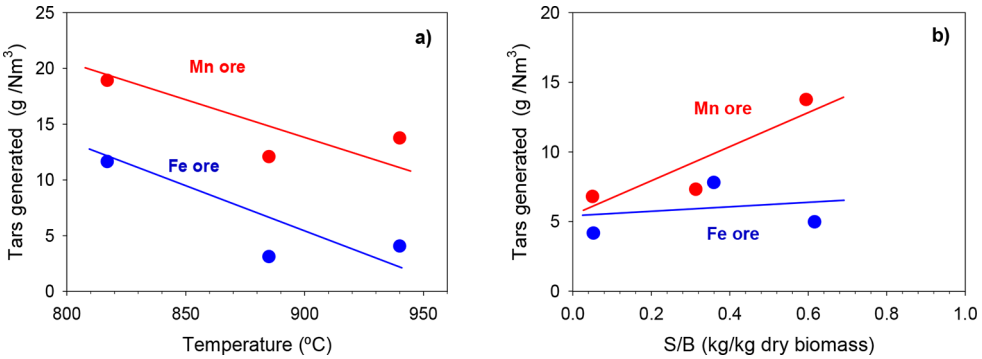


Figure 6. Tar generation during the BCLG process using Fe and Mn ores as the oxygen carrier: (a) effect of the FR temperature, with S/B = 0.6 and λ = 0.3, and (b) effect of the S/B ratio at $T \approx 940$ °C, with λ = 0.4 for Fe ore and 0.3 for Mn ore.

WGS reaction (reaction R10), which was shifted toward the production of CO_2 and H_2 in the presence of a greater amount of water, consuming CO and H_2O. As a consequence of this variation in the gas composition, the most affected parameter for both ores was the H_2/CO ratio, showing an increasing trend as the S/B ratio increased (see Figure 5). However, the reforming reaction rates of methane and light hydrocarbons (C_2-C_3) were hardly affected by the increase of the S/B ratio. The Fe ore reached concentrations close to 10% CH_4 and 2.5% C_2-C_3, while the Mn ore reached concentrations around 8.6% CH_4 and 1.5% C_2-C_3. Other studies also did not show a significant effect of the S/B ratio in reforming of methane and hydrocarbons.[22]

With regard to the parameters that show the efficiency of the process, it was observed that the increase in the S/B ratio produced a slight increase in the conversion of biomass, as a consequence of a higher gasification rate, reaching values between 88 and 92% for Fe ore and between 90 and 95% for Mn ore. The carbon conversion efficiency always reached values above 92%, following an upward trend to 96% for Mn ore. In the case of Fe ore, the carbon conversion efficiency was hardly affected, with values close to 100% (>97%). The small effect of the S/B ratio on these parameters was logically due to the high values obtained even in the most unfavorable conditions (low S/B ratios). Likewise, as a result of the low influence of the S/B ratio on biomass conversion and carbon conversion efficiency, the syngas yield and the cold gas efficiency were hardly affected. With iron ore, syngas yield and cold gas efficiency values of around 0.44 Nm^3/kg of dry biomass and 55%, respectively, were obtained. With Mn ore, the syngas yield and the cold gas efficiency values obtained were around 0.7 Nm^3/kg of dry biomass and 72%, respectively. This considerable difference between the two minerals was mainly due to the difference in λ used for the study of the isolated effect of the S/B ratio.

Ge et al.[22] analyzed the effect of the S/B ratio in the range of 0.6−1.4 by changing the steam flow rate while keeping the biomass feeding rate constant and observed an increase in CO_2 and H_2 concentrations and a decrease in the CO concentration as the S/B ratio increased. However, these researchers found that the biomass conversion reached the maximum at the S/B of 1.0 and that the syngas yield increased first and then remained constant. The maximum biomass conversion at the S/B of 1.0 was explained as a result of two opposite effects. With the increase of the S/B ratio, the biomass gasification rate was promoted and, therefore, its conversion was improved, but the elutriation of fine biomass char particles from the FR was also increased, decreasing the conversion of the biomass. The first effect was predominant for S/B ratios of <1.0, and the second effect was predominant for S/B ratios of >1.0. However, as previously mentioned, in all of the tests carried out in this work, a constant flow of gas was fed to the FR to maintain the fluidization conditions constant in the process. Therefore, in our tests, there was no increase in char particle elutriation with increasing S/B ratio, and thus, the maximum in the biomass conversion was not observed.

3.4. Tar Content. The amount of tar generated during the biomass gasification process was also investigated. An issue in conventional gasification processes is the generation of a large amount of tar that must be removed during the syngas cleaning

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX−XXX

step, which is usually expensive. In addition, if the end use of the syngas is the production of synthetic liquid fuels (via Fischer−Tropsch) or chemicals, it is necessary to minimize both the tar generation in the gasifier and the operation problems.

Previous investigations have shown that the BCLG process represents a good option for syngas production with low tar generation, because the presence of an oxygen carrier in the system helps its reduction.[5,12,16] It was observed that the operational variables with the greatest impact on the tar content were the fuel reactor temperature and the steam/biomass ratio.

The effect of the FR temperature was analyzed in the range of 820−940 °C, keeping the rest of the variables constant (λ = 0.3 and S/B = 0.6) for the two ores. The effect of the S/B ratio was also analyzed at 930 °C with values of λ = 0.4 for iron ore and λ = 0.3 for manganese ore.

For both materials, a lower amount of tar was generated at higher temperatures. Tar contents were always higher using the Mn ore as the oxygen carrier than using the Fe ore, being in the range of 3−12 and 12−19 g/Nm^3 for the iron and manganese ores, respectively. This effect was due to the fact that an increase in the temperature led to an increase in the thermal cracking and combustion reactions of tars with the oxygen carrier. Figure 6 also shows the increase in the tar content with increasing the S/B ratio in a way similar to the results found by Virginie et al.[14] It is well-known that iron in the elemental state has catalytic properties for the tar reforming reaction. However, the thermodynamic and kinetic limitations of the BCLG process usually do not allow for such a state to be achieved. Thus, this effect may be because some of the iron oxide was forced to reach a higher state of reduction when there was a lower concentration of water in the FR (lower S/B ratio) when the reduction potential of gases is higher. In the extreme case, where no water was introduced (S/B = 0.05), values of 4 and 7 g/Nm^3 were reached for iron and manganese ores, respectively.

BCLG studies carried out with other oxygen carriers found the same decreasing tendency with the temperature, reaching values of around 1.5−3.7 g/Nm^3 for ilmenite and 2.3−3.5 g/Nm^3 for LD slag under similar conditions.[12,42] In contrast, it was observed that an increase in the S/B ratio led to an increase in the amount of tars generated using ilmenite.

Anyway, in general, the values found for both ores (iron and manganese) were higher than those found with ilmenite. Only when iron ore was used under optimal conditions, the amount of tar generated was very similar to that observed with ilmenite. In addition, the use of iron ore under optimum conditions (high temperature, λ = 0.3−0.4, and S/B = 0.6) produced less tar amounts than those found in the indirect gasification process (DFBG) using silica sand (17 g/Nm^3) and olivine (5.1 g/Nm^3) as bed materials.[14]

3.5. Fluid Dynamic Behavior of Iron and Manganese Ores. A condition that an oxygen carrier must fulfill to be used as bed material in chemical looping processes is to have high attrition resistance, because it will increase its lifetime in the process. In contrast, a high attrition rate would increase the oxygen carrier makeup in the process and, therefore, the operating costs.

When operating in a circulating bed regime, the oxygen carrier is exposed to the friction between the particles and the collision against the reactor wall. Note that the CLG process subjects the oxygen carrier to more intense chemical stress than the CLC process because it is highly reduced in the fuel reactor; therefore, lower lifetime values are expected.[12]

Attrition was investigated experimentally by collecting the fines released by the particles in cyclones located downstream of the AR and FR. The weight of fines with a size lower than 40 μm elutriated by the unit over the operating time under reducing conditions was quantified. Figure 7 shows the evolution of the amount of fines generated during the CLG process versus the operating time at a high temperature for both ores. As mentioned above, 40 and 48 h correspond to gasification conditions for the Fe and Mn ores, respectively.

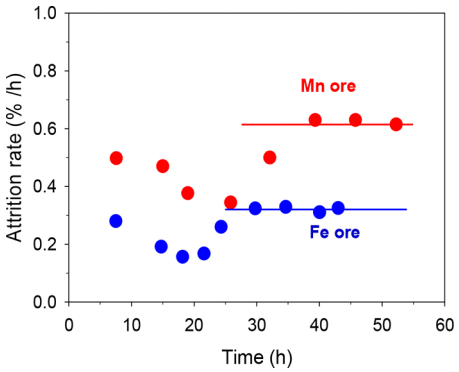


Figure 7. Comparison of the attrition rate of the Fe and Mn ores during BCLG continuous operation.

At the beginning, the iron ore showed some operation difficulties as a result of the large amount of fines stuck to the particles in the fresh material that impeded a correct circulation between reactors. Once they were eliminated, the fluid dynamic behavior was good. The manganese ore did not show these initial problems, although the manganese ore showed a higher attrition rate compared to the iron ore, reaching stable values of 0.62 and 0.33%/h, respectively. These values correspond to a lifetime of 160 h for the Mn ore and 300 h for the Fe ore. In comparison to other studies in the CLC process, it was observed that the lifetime was greatly reduced as a consequence of the reducing conditions of the CLG process. Values of around 2000 h of the lifetime were found for iron ore after 50 h of operation in CLC conditions,[43] much higher than the 300 h found in BCLG conditions. This is an important problem when the bed material is subjected to thermal stress and especially chemical stress by redox cycling under the highly reducing conditions of the CLG process. Nonetheless, no signs of agglomeration were observed in any of the ores.

To perform the oxygen carrier characterization during the operating time under CLG conditions, particle samples were extracted from both reactors. The samples were analyzed with different techniques to observe the integrity and composition of the particles. Figures 8 and 9 show the pictures obtained of the internal structures of the iron ore and manganese ore samples by SEM−EDX analysis. The distribution of the main metals along the internal structure of the particles is also shown in the figures.

Note that the fresh particles of each ore, before being subjected to reducing conditions, had a compact structure with a good distribution of the major components, Fe in the case of the iron ore and Mn in the case of the manganese ore. According to other authors, it was also possible to observe the different phases present in the same particle.[44]

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX−XXX

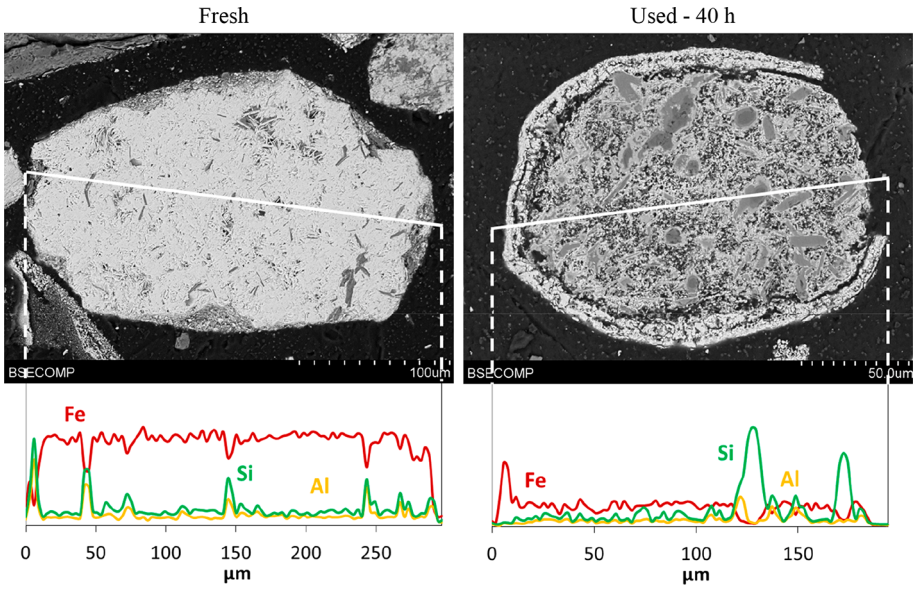


Figure 8. SEM−EDX images of iron ore particles before and after 40 h of continuous operation under CLG conditions.

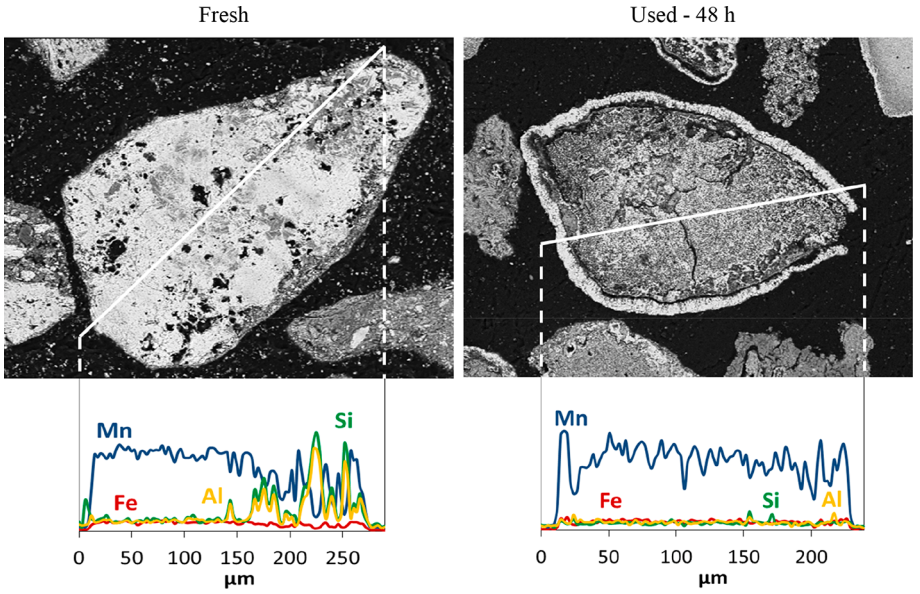


Figure 9. SEM−EDX images of Gabon manganese ore particles before and after 48 h of continuous operation under CLG conditions.

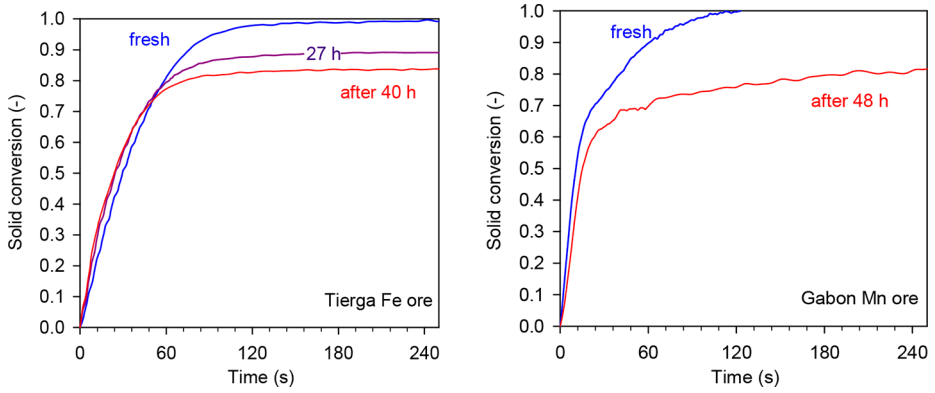


Figure 10. Conversion versus time curves for the reduction of iron and manganese ores as a function of the operation time. Reducing gas = 15 vol % H_2 + 20 vol % H_2O.

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX−XXX

The samples obtained for each ore after completion of the CLG tests showed that, during the redox process, there was some migration of Fe and Mn toward the external surface of the particles for the iron and manganese ores, respectively. Thus, the formation of an external layer enriched in the mentioned metals is clearly visible, and in some cases, it was also observed that parts of the external shell broke away from the particle surface during the operation. This fact could affect the oxygen carrier transport capacity because part of the active phase is lost. In addition, the presence of cracks was observed. Besides that, the absence of agglomeration between particles was also confirmed.

In comparison of both materials, it could be said that both suffer similar effects as a result of thermal, chemical, and physical stress. Even so, the difference in the lifetime observed above could be due to the greater occurrence of cracks in the Gabon ore particles or its lower initial crushing strength. Tests were performed with TGA using a mixture of 15 vol % H_2 + 20 vol % H_2O as the reducing agent and air for oxidation and to determine the evolution of reactivity and oxygen transport capacity of the materials. Figure 10 shows conversion versus time curves for the reduction of the iron and manganese ores. Fe_2O_3/FeO and Mn_3O_4/MnO were the pair redox considered for the calculation.

In good agreement with the SEM analysis, TGAs revealed that both materials suffered a gradual loss of the oxygen transport capacity, as a consequence of the migration of the active phases to the particle surface and the subsequent loss as a result of detachment and attrition. The iron ore showed a loss of the oxygen transport capacity from 7.7% of the fresh sample to 7.1% after 40 h of operation under CLG conditions. In the same way, the manganese ore showed a loss of the oxygen transport capacity from 5.6% of the fresh particles to 4.6% after 48 h of operation under CLG conditions.

The loss of the metals with redox activity was also demonstrated by ICP−OES analysis. The results showed that the iron ore lost about the 10 wt % of Fe present in the fresh material and the manganese ore lost about the 20 wt % of Mn present in the fresh material, while the amount of Fe remained constant. However, it has been observed that the loss of Fe and Mn in the different oxygen carriers did not affect the reactivity of the oxygen carriers in the majority of the conversion range, as shown in Figure 10.

3.6. Comparison of Minerals for BCLG. Most of the research on BCLG has been performed using iron-based oxygen carriers, such as iron oxides or ilmenite. Other investigations using hematite/magnetite as the redox pair were carried out using different experimental systems and ways of controlling the oxygen supplied to the fuel. In this section, a comparison among the performance of three oxygen carriers with data obtained in the same unit and using the same system of control of oxygen supplied to biomass in the fuel reactor was made. Ilmenite data were taken from Condori et al.[12]

Because experimental results were not obtained under identical operating conditions for all oxygen carriers, the experimental results were extrapolated to the same operating conditions of λ = 0.35, S/B = 0.6, and T_{FR} = 940 °C. These correspond approximately to autothermal conditions in a BCLG process.[41] Figures 11 and 12 show the results of syngas composition and process efficiencies that could be obtained under these conditions.

For the three oxygen carriers compared, biomass conversion (X_b) was high, with values taken from 94.1% for iron ore to

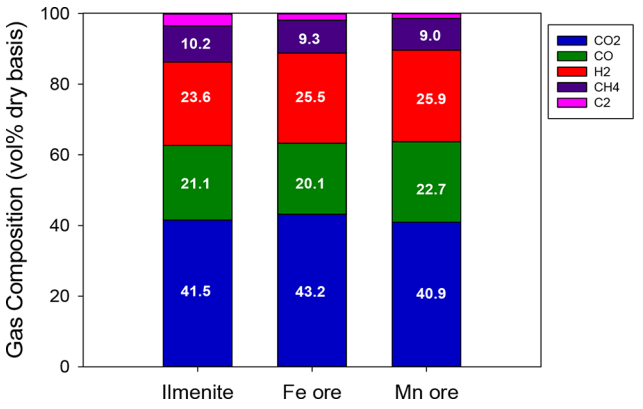


Figure 11. Comparison of the syngas composition obtained with the different oxygen carriers under autothermal conditions. λ = 0.35, S/B = 0.6, and T_{FR} = 940 °C.

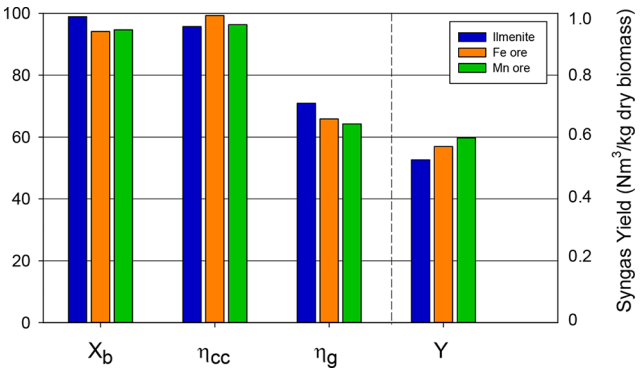


Figure 12. Comparison of the process efficiency parameters (%) obtained with the different oxygen carriers under autothermal conditions. λ = 0.35, S/B = 0.6, and T_{FR} = 940 °C.

98.9% for ilmenite. Moreover, carbon conversion efficiency (η_{cc}) values were higher than 95% for all of the oxygen carriers, reaching a value of 99.3% for the iron ore. Cold gas efficiencies varied from ∼65% for iron and manganese ores to 70.9% for ilmenite, although the syngas yield was higher for iron and manganese ores than for ilmenite. As mentioned before, syngas yield differences can be attributed to the differences in the flow rates of CO and H_2 generated by the reforming of CH_4 and light hydrocarbons by the different ores. The main operating variable affecting the process and the syngas yield was the amount of oxygen supplied for biomass gasification. However, the most significant differences were found in the tar content in syngas and the lifetime of the oxygen carrier. Tar contents were 7 times higher for manganese ore than for ilmenite, indicating that the cleaning step for the manganese ore should be of greater intensity. The lifetime was very short for the manganese ore (160 h), while 600 h of the lifetime were estimated for ilmenite. It is necessary to mention that the lifetimes found in CLG were lower than those found in CLC and can be attributed to the deeper reduction of the oxygen carrier in the fuel reactor that was reduced to FeO, MnO, and $FeTiO_3$ according with the determinations made on reduced samples taken in the fuel reactor. These lifetimes correspond to a higher cost for the makeup flow of the oxygen carrier lost by attrition in the process. The cost of minerals is approximately 200, 100, and 5.6 US$/tonne for ilmenite, iron ore, and manganese ore, respectively.[45] Therefore, although the attrition for the Gabon Mn ore is very high, its low price

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX−XXX

could compensate for the need to replace the material more frequently.

For the selection of the most suitable oxygen carrier for the process, it would be necessary to consider the economy of the process taking into account the syngas composition, the syngas yield, the cost of tar cleaning and waste treatment, and the cost of the oxygen carrier makeup.

4. CONCLUSION

CLG of a wood residue was investigated in a continuous 1.5 kW_{th} unit, using as oxygen carriers an iron ore and a manganese ore during 40 and 48 h, respectively.

High biomass conversions (X_b > 94%) and carbon conversion efficiencies (η_{cc} > 95%) were found for both ores, showing the capability of the BCLG process to avoid CO_2 emissions to the atmosphere.

The main variable affecting to the process performance parameters, such as the syngas yield and the cold gas efficiency, was the oxygen/biomass ratio, λ, which considers the amount of lattice oxygen supplied by the oxygen carrier for the biomass gasification. Small differences found in the performance of the different ores can be attributed to different degrees of CH_4 and light hydrocarbons reforming in the process.

The fuel reactor temperature and the steam/biomass ratio (S/B) had a lower effect of the process performance and the syngas quality, although when the S/B ratio increased the ratio of H_2/CO in the gas product also increased.

Syngas had a high CO_2 content as a consequence of lattice oxygen supplied by the oxidized ore to generate by combustion the heat necessary for the gasification reactions to have an autothermal BCLG process. With the iron and manganese ores, CH_4 contents of the order of 10% were found in syngas, coming from the unburnt or non-reformed volatiles.

Bed agglomeration was never found during the BCLG process with iron and manganese ores as oxygen carriers, although high attrition rates were obtained. Lifetimes of 160 and 300 h were inferred for the manganese and iron ores, respectively.

A migration of Fe or Mn to the external part of the particle was observed during operation in iron and manganese ores, which lead to an external shell highly concentrated on metal. Its detachment was responsible of the decrease in the oxygen transport capacity of the material with the operating time. The characterization of iron and manganese ores after operation allowed for the consideration of iron ore a suitable solid oxygen carrier for the BCLG process.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Juan Adánez − *Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (ICB)−Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 50018 Zaragoza, Spain;* orcid.org/0000-0002-6287-098X; Email: jadanez@icb.csic.es

Authors

Oscar Condori − *Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (ICB)−Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 50018 Zaragoza, Spain*

Luis Francisco de Diego − *Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (ICB)−Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 50018 Zaragoza, Spain*

Francisco Garcia-Labiano − *Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (ICB)−Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 50018 Zaragoza, Spain*

María Teresa Izquierdo − *Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (ICB)−Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 50018 Zaragoza, Spain;* orcid.org/0000-0002-2408-2528

Alberto Abad − *Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (ICB)−Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 50018 Zaragoza, Spain;* orcid.org/0000-0002-4995-3473

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Framework Programme under grant Agreement 817841 [Chemical Looping Gasification for Sustainable Production of Biofuels (CLARA)] and the AEI/FEDER, UE (ENE2017-89473R). The authors also thank PROMINDSA and Ferroatlantica del Cinca S.L. for providing the iron and manganese ores, respectively, used in this work.

NOMENCLATURE

F_b = flow of biomass fed into the system (kg/s)
$F_{b,dry}$ = flow of dry biomass fed into the system (kg/s)
$F_{C,AR,out}$ = molar flow of carbon in gases leaving the air reactor (kmol/s)
$F_{C,b}$ = molar flow of carbon in biomass fed into the fuel reactor (kmol/s)
$F_{C,FR,out}$ = molar flow of carbon in gases leaving the fuel reactor (kmol/s)
$F_{CO_2,AR,out}$ = molar flow of carbon dioxide leaving the air reactor (kmol/s)
$F_{C,tar}$ = molar flow of carbon leaving the fuel reactor as tar (kmol/s)
$F_{g,FR,out}$ = molar flow of gas leaving the fuel reactor (kmol/s)
F_i = molar gas flow of component i (kmol/s)
$F_{O_2,AR,in}$ = molar flow of O_2 fed into the air reactor (kmol/s)
G_{H_2} = gas flow rate of H_2 leaving the fuel reactor (Nm^3/s)
G_{CO} = gas flow rate of CO leaving the fuel reactor (Nm^3/s)
LHV_b = low heating value of the biomass (kJ/kg)
LHV_g = low heating value of the produced gas (kJ/kmol)
R_{oc} = oxygen transport capacity
T = temperature (°C)
x_i = fraction of component i in the biomass
X_b = biomass conversion
Y = syngas yield (Nm^3/kg of dry biomass)
Y_{CO} = CO yield (Nm^3/kg of dry biomass)
Y_{H_2} = H_2 yield (Nm^3/kg of dry biomass)
Ω_b = oxygen demand for the complete combustion of the biomass (kmol of O/kg of biomass)
η_{cc} = carbon conversion efficiency
η_g = cold gas efficiency
λ = oxygen/biomass ratio

Acronyms

ASU = air separation unit

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX−XXX

AR = air reactor
BCLG = biomass chemical looping gasification
BECCS = bioenergy with carbon capture storage
BET = Brunauer−Emmett−Teller
CLC = chemical looping combustion
CLG = chemical looping gasification
DFB = dual fluidized bed
DFBG = dual fluidized bed gasification
FR = fuel reactor
GC−MS = gas chromatography−mass spectrometry
GHG = greenhouse gas
ICP−OES = inductively coupled plasma optical emission spectroscopy
IWP = industrial wood pellet
LD = Linz−Donawitz
NDIR = non-dispersive infrared
OC = oxygen carrier
PSD = particle size distribution
SEM = scanning electron microscopy
TGA = thermogravimetric analysis
WGS = water−gas shift
XRD = X-ray diffraction

REFERENCES

(1) AlNouss, A.; McKay, G.; Al-Ansari, T. Production of syngas via gasification using optimum blends of biomass. *J. Cleaner Prod.* **2020**, *242*, 118499.
(2) Lin, Y.; Wang, H.; Wang, Y.; Huo, R.; Huang, Z.; Liu, M.; Wei, G.; Zhao, Z.; Li, H.; Fang, Y. Review of Biomass Chemical Looping Gasification in China. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 7847−7862.
(3) 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.
(4) Hanchate, N.; Ramani, S.; Mathpati, C. S.; Dalvi, V. H. Biomas gasification using dual fluidized bed gasification systems: A review. *J. Cleaner Prod.* **2021**, *280*, 123148.
(5) Mattison, T.; Hildor, F.; Li, Y.; Linderholm, C. Negative emissions of carbon dioxide through chemical-looping combustion (CLC) and gasification (CLG) using oxygen carriers based on manganese and iron. *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change* **2020**, *25*, 497−517.
(6) Molino, A.; Larocca, V.; Chianese, S.; Musmarra, D. Biofuels production by biomass gasification: A review. *Energies* **2018**, *11*, 811.
(7) Reyes, L.; Abdelouahed, L.; Campusano, B.; Buvat, J. C.; Taouk, B. Exergetic study of beech wood gasification in fluidized bed reactor using CO_2 or steam as gasification agents. *Fuel Process. Technol.* **2021**, *213*, 106664.
(8) Fuchs, J.; Schmid, J. C.; Müller, S.; Hofbauer, H. Dual fluidized bed gasification of biomass with selective carbon dioxide removal and limestone as bed material: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2019**, *107*, 212−231.
(9) Moldenhauer, P.; Linderholm, C.; Rydén, M.; Lyngfelt, A. Avoiding CO_2 capture effort and cost for negative CO_2 emissions using industrial waste in chemical-looping combustion/gasification of biomass. *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change* **2020**, *25*, 1−24.
(10) Larsson, A.; Kuba, M.; Berdugo Vilches, T.; Seemann, M.; Hofbauer, H.; Thunman, H. Steam gasification of biomass—Typical gas quality and operational strategies derived from industrial-scale plants. *Fuel Process. Technol.* **2021**, *212*, 106609.
(11) Zhao, X.; Zhou, H.; Sikarwar, V. S.; Zhao, M.; Park, A. A.; Fennell, P. S.; Shen, L.; Fan, L. S. Biomass-based chemical looping technologies: The good, the bad and the future. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1885−1910.
(12) 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.
(13) 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 CO_2 Emissions. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 4271.
(14) 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.
(15) 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.
(16) 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 Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier in a continuous unit. *Bioresour. Technol.* **2020**, *316*, 123908.
(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*, 4291−4299.
(18) Wei, G.; He, F.; Huang, Z.; Zheng, A.; Zhao, K.; Li, H. Continuous Operation of a 10 kW_{th} Chemical Looping Integrated Fluidized Bed Reactor for Gasifying Biomass Using an Iron-Based Oxygen Carrier. *Energy Fuels* **2015**, *29*, 233−241.
(19) 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.
(20) Huseyin, S.; Wei, G.; Li, H.; He, F.; Huang, Z. 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.* **2014**, *42*, 922−931.
(21) 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. Therm. Eng.* **2015**, *85*, 52−60.
(22) 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.
(23) Lyngfelt, A. Oxygen carriers for chemical looping combustion. 4000 h of operational experience. *Oil Gas Sci. Technol.* **2011**, *66*, 161−172.
(24) 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.
(25) Huang, Z.; He, F.; Zhu, H.; Chen, D.; Zhao, K.; Wei, G.; Feng, Y.; Zheng, A.; Zhao, Z.; Li, H. 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*, 546−553.
(26) Nguyen, N. M.; Alobaid, F.; Epple, B. Chemical looping gasification of torrefied woodchips in a bubbling fluidized bed test rig using iron-based oxygen carries. *Renewable Energy* **2021**, *172*, 34−45.
(27) Huang, Z.; Deng, Z.; He, F.; Chen, D.; Wei, G.; Zhao, K.; Zheng, A.; Zhao, Z.; Li, H. Reactivity investigation on chemical looping gasification of biomass char using nickel ferrite oxygen carrier. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 14458−14470.
(28) Lin, Y.; Wang, H.; Huang, Z.; Liu, M.; Wei, G.; Zhao, Z.; Li, H.; Fang, Y. Chemical looping gasification coupled with steam reforming of biomass using $NiFe_2O_4$: Kinetic analysis of DAEM-TI, thermodynamic simulation of OC redox, and a loop test. *Chem. Eng. J.* **2020**, *395*, 125046.
(29) Niu, P.; Ma, Y.; Tian, X.; Ma, J.; Zhao, H. 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.
(30) Yan, J.; Sun, R.; Shen, L.; Bai, H.; Jiang, S.; Xiao, Y.; Song, T. Hydrogen-rich syngas production with tar elimination via biomass chemical looping gasification (BCLG) using $BaFe_2O_4/Al_2O_3$ as oxygen carrier. *Chem. Eng. J.* **2020**, *387*, 124107.

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX−XXX

(31) Zeng, J.; Xiao, R.; Zeng, D.; Zhao, Y.; Zhang, H.; Shen, D. High H_2/CO Ratio Syngas Production from Chemical Looping Gasification of Sawdust in a Dual Fluidized Bed Gasifier. *Energy Fuels* **2016**, *30*, 1764−1770.
(32) Wang, S.; Song, T.; Yin, S.; Hartge, E. U.; Dymala, T.; Shen, L.; Heinrich, S.; Werther, J. Syngas, tar and char behavior in chemical looping gasification of sawdust pellet in fluidized bed. *Fuel* **2020**, *270*, 117464.
(33) Wang, K.; Yu, Q.; Qin, Q.; Hou, L.; Duan, W. Thermodynamic analysis of syngas generation from biomass using chemical looping gasification method. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 10346−10353.
(34) Yin, S.; Shen, L.; Dosta, M.; Hartge, E. U.; Heinrich, S.; Lu, P.; Werther, J.; Song, T. Chemical Looping Gasification of a Biomass Pellet with a Manganese Ore as an Oxygen Carrier in the Fluidized Bed. *Energy Fuels* **2018**, *32*, 11674−11682.
(35) Hildor, F.; Leion, H.; Linderholm, C. J.; Mattisson, T. Steel converter slag as an oxygen carrier for chemical-looping gasification. *Fuel Process. Technol.* **2020**, *210*, 106576.
(36) Mendiara, T.; de Diego, L. F.; 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.
(37) Mei, D.; Mendiara, T.; Abad, A.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Adánez, J.; Zhao, H. Evaluation of Manganese Minerals for Chemical Looping Combustion. *Energy Fuels* **2015**, *29*, 6605−6615.
(38) Adanez, 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.
(39) Simell, P.; Ståhlberg, P.; Kuerkela, E.; Albrecht, J.; Deutsch, S.; Sjöström, K. Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particules in the gas from large-scale biomass gasifiers. *Biomass Bioenergy* **2000**, *18*, 19−38.
(40) Shen, Y.; Yoshikawa, K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *21*, 371−392.
(41) 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.
(42) 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*, 106963.
(43) Pans, M. A.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; 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*, 736−746.
(44) Hildor, F.; Mattisson, T.; Leion, H.; Linderholm, C.; Rydén, M. Steel converter slag as an oxygen carrier in a 12 MW_{th} CFB boiler—Ash interaction and material evolution. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2019**, *88*, 321−331.
(45) Consensus Economics, Inc. *Energy & Metals Consensus Forecasts*; Pang, C. W., Potts, R., Eds.; Consensus Economics, Inc.: London, U.K., Dec 16, 2019.

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878
Energy Fuels XXXX, XXX, XXX−XXX

Artículo III

Fuel Processing Technology 222 (2021) 106963

Contents lists available at ScienceDirect

Fuel Processing Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuproc

Research article

Biomass chemical looping gasification for syngas production using LD Slag as oxygen carrier in a 1.5 kW_{th} unit

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

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

ARTICLE INFO

Keywords:
Biomass
Syngas
Chemical-looping gasification
LD slag
Oxygen carrier

ABSTRACT

Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) is an autothermic gasification process that provides pure syngas for many applications, including liquid biofuels production. Finding low-cost materials that can be used in the process is a key issue, especially when they come from waste. In this sense, LD Slag is a by-product of the steel industry used as an oxygen carrier in Chemical Looping Combustion with good results. This work investigates the use of LD Slag as oxygen carrier in a continuous 1.5 kW_{th} BCLG unit. The effect of the main operational variables (temperature, oxygen-to-fuel and steam-to-biomass ratios) and the use of CO_2 instead of steam as gasification agent were analysed. LD slag allowed the process with high biomass conversions, $X_b > 90\%$, carbon conversion efficiencies, $\eta_{cc} > 90\%$, and syngas yields, $Y \approx 0.66$ Nm^3/kg of dry biomass, at conditions corresponding to autothermal operation. A lifetime of 300 h under reducing conditions was inferred and agglomeration problems were never detected. LD slag can be considered a suitable material for BCLG since it is possible to obtain high-quality syngas at autothermal conditions from different types of biomass with low tar generation and CO_2 emissions.

1. Introduction

Biomass gasification is one of the promising technologies for producing syngas from renewable energy sources. The syngas has a direct application in many fields including the production of heat and power, biofuels, or chemicals [1]. Today, emerging biofuels represent one of the most important alternatives as an energy source that guarantees environmental and economic sustainability, since it focuses on limiting greenhouse gas emissions [2].

Obtaining a non-nitrogen diluted syngas stream represents a clear advantage in any biofuel production route. Among the different options available, two technologies based on interconnected fluidised bed reactors can solve this problem without using expensive gaseous oxygen for gasification: Dual Fluidized Bed (DFB) [3,4] and Chemical Looping Gasification (CLG) [2,5,6].

Dual fluidized bed uses a reactor for gasification and a second reactor to produce the heat required for the gasification process through the combustion of the char generated in the gasifier. This last process leads to CO_2 emissions to the atmosphere. Larsson et al. [4] have recently compiled relevant results of the 6 large-scale DFB gasifiers existing currently in Europe, ranging from 5 to more than 100 MW and using biomass as fuel.

Chemical looping gasification uses the same principles to Chemical Looping Combustion (CLC) that has reached a high status of development during last years [5,7]. CLG is also based on two interconnected fluidised bed reactors, but the process has several advantages with respect to DFB [2,7,8]: i) the bed material is an oxygen carrier based on metal oxides, which is responsible for transporting oxygen and heat from the air reactor to the fuel or gasification reactor, saving the cost of pure oxygen or large amounts of steam, ii) the heat necessary for the gasification process is generated through the oxidation of reduced oxygen carrier and partial combustion of the biomass, iii) the oxygen carrier has also catalytic properties that improve syngas quality and reduce tar content in syngas. Since the syngas is non-diluted in nitrogen, the gas needing clean-up are reduced, iv) CO_2 is majorly concentrated with the syngas, avoiding CO_2 emissions to the atmosphere. If CO_2 capture and storage technologies are applied, negative emissions can be achieved [9,10], v) corrosion and fouling are avoided in the air reactor since the heat exchangers are free from impurities coming from biomass ashes [11].

* Corresponding author.
E-mail address: glabiano@icb.csic.es (F. García-Labiano).

https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106963
Received 24 February 2021; Received in revised form 16 June 2021; Accepted 12 July 2021
Available online 24 July 2021
0378-3820/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Fig. 1 shows the Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) process diagram. When the biomass enters the fuel reactor it undergoes drying and devolatilisation (reaction R1). Then, a large number of simultaneous reactions occur among the gasification agent (steam or CO_2), the oxygen carrier and the different products of pyrolysis. The char produces synthesis gas or CO when it is gasified with steam (R2) or CO_2 (R3), respectively. Then, redox reactions occur between the active phases of the oxygen carrier (Me_xO_y) and the released gases during the biomass pyrolysis and char gasification (R4)–(R7). In addition, the reforming of methane and light hydrocarbons with steam or CO_2 to give synthesis gas (R8)–(R9) and the Water-Gas-Shift (WGS) (R10) should also be considered.

$$\text{biomass} \xrightarrow{\text{pyrolysis}} \text{char} + \text{tar} + \text{pyrolysis gas} \quad \text{(R1)}$$

$$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO \quad \text{(R2)}$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \quad \text{(R3)}$$

$$Me_xO_y + H_2 \rightarrow Me_xO_{y-1} + H_2O \quad \text{(R4)}$$

$$Me_xO_y + CO \rightarrow Me_xO_{y-1} + CO_2 \quad \text{(R5)}$$

$$4\,Me_xO_y + CH_4 \rightarrow 4\,Me_xO_{y-1} + CO_2 + 2H_2O \quad \text{(R6)}$$

$$Me_xO_y + CH_4 \rightarrow Me_xO_{y-1} + CO + 2H_2 \quad \text{(R7)}$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \quad \text{(R8)}$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad \text{(R9)}$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \text{(R10)}$$

Finally, the reduced oxygen carrier is sent to the air reactor where it is oxidised (R11) to be ready for the new redox cycle. Some of the char can reach the air reactor and it is burnt (R12). Contrary to what happens in DFB, this reaction is not the desired one since it reduces the CO_2 capture in the BCLG process.

$$Me_xO_{y-1} + 1/2O_2 \rightarrow Me_xO_y \quad \text{(R11)}$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad \text{(R12)}$$

The level of maturity of the BCLG process is lower than that of DFB. Although much progress has been made in the last decade [12,13], the work on BCLG continuous units is still scarce. Huseyin et al. [14] and Wei et al. [15,16] assessed the behaviour of two synthetic oxygen carriers, Fe_3O_4/Al_2O_3 and bimetallic Fe—Ni, in a 10 kW_{th} CLG unit. They used sawdust pine as fuel to analyse different operating conditions including temperature and biomass-feeding rate. Ge et al. [8,17] reported the behaviour of two oxygen carriers, a synthetic NiO/Al_2O_3 and a natural hematite, in a 25 kW_{th} CLG unit. Shen et al. [18] investigated the CLG performance of coal in a 5 kW_{th} circulating fluidised bed unit composed of a two-stage-based fuel reactor to reduce CH_4 content and improve gasification performance. They used natural hematite alone as oxygen carrier although a mixture of hematite-silica sand was tested for improving fluidisation in some tests. Later, Samprón et al. [19] and Condori et al. [20] analysed the behaviour of synthetic Fe20Al and ilmenite, respectively, in a 1.5 kW_{th} BCLG unit. They reported satisfactory results using a new method for controlling the lattice oxygen used in the fuel reactor for syngas production through the control of the oxygen fed into the air reactor. Moldenhauer et al. [9] performed gasification tests at 10 kW_{th} scale using high-volatile fuels, i.e., black and wood pellets, and obtained a highly concentrated raw gas containing mostly hydrogen.

A key issue in the BCLG process is the oxygen carrier to be used. The highly reduced conditions existing in the fuel reactor leads to higher attrition rates of the oxygen carrier compared to the behaviour exhibited by the same material under oxidation conditions in CLC [20]. The most common synthetic materials used in BCLG are based on transition metals Fe or Mn [14–16]. The use of oxygen carriers based on Ni or bimetallic Fe—Ni has also been tested due to their good behaviour regarding hydrocarbon conversion although their high price and harmful impact on the environment need to be considered [16,17].

The use of natural ores, their derivatives and industrial wastes as oxygen carriers is preferred by large-scale chemical looping processes because of its availability and low cost compared to synthetic oxygen carriers [12,13]. Among the low-cost materials suitable for use in solids fuelled chemical looping processes, natural materials, such as hematite [8] and ilmenite [20], have been usually considered.

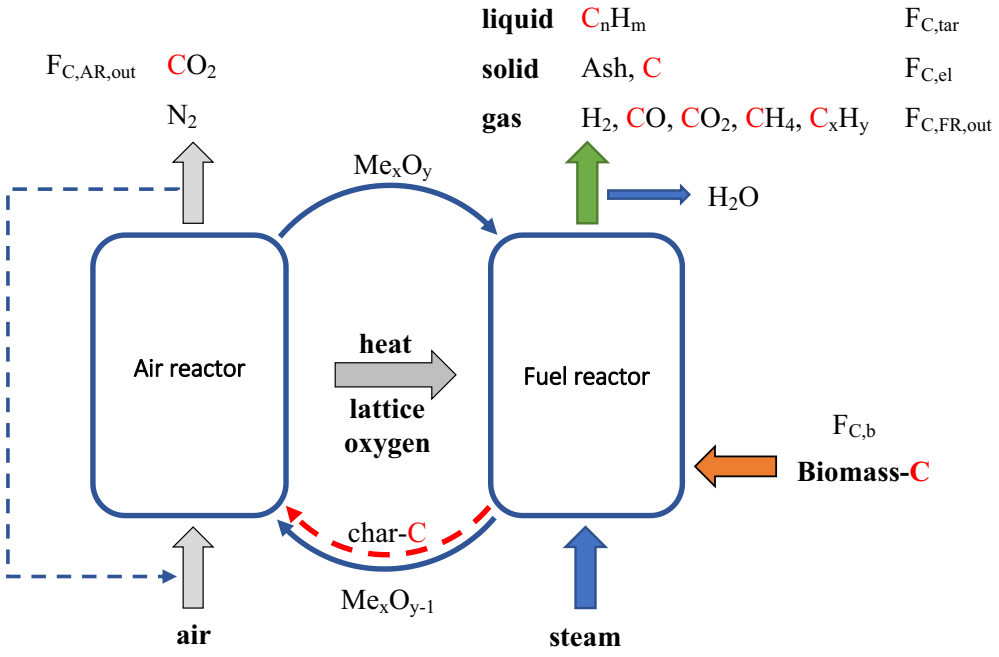


Fig. 1. Biomass chemical looping gasification (BCLG) process.

However, industrial wastes enriched in compounds with redox properties could also been considered suitable oxygen carriers. A good example is the LD slag [21–24]. It is formed by reactions of slag formers (e.g., burned lime), silica, iron and other components during the conversion of carbon-rich molten pig iron into steel in the basic oxygen-blown converter process (Linz-Donawitz process). The molten steel is tapped from the converter at temperatures close to 1600 °C and slag remains in the converter vessel. The molten slag is then poured into a slag pot which, subsequently, discharged outside. Thus, large lumps of slag are formed on cooling and solidification. The resulting slag solid particles has high skeletal density (3500 kg/m^3), but its particulate bulk density in crushed form (1500–2000 kg/m^3) is similar to sand [22]. LD slag is available in high amounts considering that generation of 100–300 kton/year has been reported by a typical steel mill [9], and with prices close to sand due to their low demand for any application [22]. This residue from the steel industry mainly contains Ca and Fe, and minor amounts of others as Mg, Si, Mn, Al and V. The presence of Fe-Mn-Si gives interesting characteristics to this material to be used as an oxygen carrier. In fact, this material has been used in different processes including tar reforming [21] and oxygen carrier aided combustion, OCAC, at large scale in a 12 MW_{th} circulating fluidised bed boiler [22,23], However, the experience in chemical looping gasification [9,11,24] is limited, especially in continuous units operation. In addition, the experimental data available does not consider the isolated effect of the different operating variables as a consequence of the method used for controlling the oxygen used in the process.

This work studied the behaviour of LD Slag as an oxygen carrier in a 1.5 kW_{th} BCLG unit during 60 h of continuous operation. An accurate method for controlling the lattice oxygen used for syngas production allowed us to analyse the effect of the main operating variables (temperature, oxygen-to-biomass ratio, and steam-to-biomass ratio) at steady state and under the same fluid-dynamic conditions for each variable. The overall performance of the process was followed through different parameters including syngas quality and the amount of tar generation. The use of different gasification agents, H_2O or CO_2, and biomasses was also analysed.

2. Experimental

2.1. Materials

Steel conversion slag or “LD Slag” from SSAB Merox (Sweden) was used as oxygen carrier in BCLG due to its favourable properties demonstrated in previous works on Chemical-Looping processes [21–24]. The solid particles obtained after cooling and solidification of the LD slag was subjected to grinding and sieving to obtain a particle size of 100–300 μm. Table 1 shows the main physical characteristics and elemental composition for both the fresh and after reaction material. They were determined using several characterization techniques, including helium pycnometry, Hg porosimetry, and crushing strength.

Thermogravimetric analysis (TGA CI Electronics) revealed that the oxygen transport capacity (R_{oc}) of fresh LD Slag was 1.8 wt% at 950 °C using a mixture of 15% H_2 + 20% H_2O as reducing gas and air for oxidation. This fact is due to the presence of Fe- and Mn- oxides that can suffer redox cycles in the process and has demonstrated to be valid also for the CLG process [25]. It must be considered that the oxygen transport of LD slag is much lower than any other material used as oxygen carrier in chemical looping processes. Some examples for comparison could be ilmenite ($R_{oc} \approx 5.0$), iron ore ($R_{oc} = 2.5$), or other manganese ores ($R_{oc} \approx 5$). The use of materials with high R_{oc} is required in CLC, allowing the use of lower solids circulation rate in the system. However, the transport of oxygen needed in CLG is much lower than in CLC because this ratio should be below the stoichiometric value for combustion. Therefore, the use of materials with high R_{oc} needs to be diluted with an inert when they are used in the CLG process [9,17]. In this sense, the low R_{oc} of the LD slag is therefore an interesting quality of this residue to be used as oxygen carrier in CLG processes.

Table 1
Physical characteristics and composition of the LD Slag.

	Fresh	After used (60 h)
Particle diameter (μm)	100–300	100–300
Bulk density (kg/m^3)	2764	2406
Crushing strength (N)	3.7	1.7
Porosity (%)	14.1	16.5
Oxygen transport capacity, R_{oc} (%)	1.8	1.2
Composition (wt %)		
Ca	30.9	32.0
Fe	15.4	12.5
Si	5.4	6.4
Mg	4.6	4.4
Mn	2.3	1.9
Al	0.72	0.81
XRD phases		
Major phases	Lime (CaO), Larnite (Ca_2SiO_4), Srebrodolskite ($Ca_2Fe_2O_5$), Anthophyllite ($Mg_2Fe_2Si_2O_5$)	Lime (CaO), Larnite (Ca_2SiO_4), Srebrodolskite ($Ca_2Fe_2O_5$)
Minor phases	Braunite ($CaMn_{14}SiO_{24}$), Merwinite ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$), Ringwoodite (Mg_2SiO_4)	$(MgO)_{0.593}(FeO)_{0.407}$, $(MgO)_{841}(MnO)_{0.159}$

The elemental composition of the LD Slag was determined using an ICP-OES Xpectroblue-EOP-TI FMT26 spectrophotometer. The crystalline phases were determined by powder XRD analysis in a Bruker D8 Advance equipment. The fresh LD slag (after calcination) contains a high number of oxide compounds from the interaction of the different elements present in the material. Although the crystal phase assignation was difficult due to the overlapping and uncertain peaks, main and minor phases have been identified as are reported in Table 1 for both fresh sample (calcined) and used. These phases agreed with previous works using LD slag [9,11]. In fact, Hildor et al. [23] determined the presence of 4 major phases: a) a metal oxide containing Fe, Mg, Mn and V, b) a Mg-FeO phase, c) a calcium phase containing Si and other metals, and d) a silicon phase containing Al. Finally, the surface morphology of the samples was analysed in an SEM-EDX Hitachi S-3400 N with the EDX Röntec XFlash of Si (Li) analyzer.

Industrial wood pellets (IWP) from Darmstadt (Germany) were used as fuel in most of the study. In addition, olive stone and almond shells were also selected as representative of agricultural wastes with great availability in Spain. The composition resulting from the proximate and ultimate analyses is shown in Table 2. The fuel particle size fed to the BCLG unit was in all cases in the range 0.5–2 mm, which it was obtained after crushing and sieving the raw materials.

Table 2
Composition of the biomasses (as received).

	IWP	Olive stone	Almond shell
Proximate analysis (wt%)			
Moisture	5.5	9.4	2.3
Ash	0.6	0.8	1.1
Volatile matter	78.5	72.5	76.6
Fixed carbon	15.3	17.3	20.0
Ultimate analysis (wt%)			
C	49.7	46.5	50.2
H	5.7	4.8	5.7
N	0.1	0.2	0.2
S	0.0	0.0	0.0
O (by difference)	38.4	38.3	40.5
LHV (kJ/kg) EN14918	17,434	17,807	18,071
Ω_b (mol O/kg biomass)	87.4	77.8	87.1

2.2. 1.5 kW_{th} chemical looping gasification unit at ICB-CSIC

The gasification tests were carried out in a 1.5 kW_{th} chemical looping unit located at the ICB-CSIC (Spain), whose scheme is shown in Fig. 2. The unit consists of two fluidised bed reactors, fuel and air, interconnected using loop-seals that allow the solids circulation and avoid a mixture of gases between both reactors. A solid valve located at the upper entrance to the fuel reactor allows control of the solids circulation rate in the whole system. The total solid inventory in the unit is 2.4 kg, of which 0.8 corresponds to the fuel reactor.

This unit has a fuel supply system consisting of two screw feeders in series. The first one regulates the feeding of biomass and the second one is a high velocity screw feeder that introduces it into the fuel reactor, preventing in this way the pyrolysis of biomass in the feeding pipe. The oxygen carrier is reduced in the fuel reactor giving lattice oxygen for the gasification process. The unit allows the use of steam or CO_2 as gasification agents. The water was fed using a pump and evaporated before entering the fuel reactor. The rest of gases were fed using specific mass flow controllers. The reduced oxygen carrier is sent to the air reactor where it is oxidised again to be ready for the next cycle. The air reactor was fluidised with a mixture of air and N_2 to perfectly control the lattice oxygen used in the fuel reactor for syngas production. This method has been previously used for the CLG process with good results since allows the study of the different operating variables maintaining constant the fluid-dynamics in the whole unit. Most of the biomass ash, unburned char, and fine oxygen-carrier particles generated by attrition were collected in cyclones and filters located at the outlet of the FR and AR. A more detailed description of the unit and the control method used can be found in previous works [19,20]. A tar collection system that follows the European Tar Protocol [26] was installed at the gas outlet of the FR. According to that, the first two condensers must be at 0 °C to collect water and to avoid pipe blocking due to ice formation. The following 6 condensers must be filled with isopropanol at −20 °C for tars collection. The water and tar contents were determined by means of titration (Mitsubishi KF-31) and gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC-2010 - Shimadzu QP2020).

The off-gas streams from both reactors were continuously analysed during the process. The FR output stream was divided into two streams. One of them went to a post-combustor where all the gas was burnt with oxygen, and subsequently analysed for CO_2, CO and O_2 determination (Siemens Ultramat/Oxymat 6). This measurement increases the accuracy of the mass balance. The other part of the stream was sent to the tar collection system, which also cleaned the gas before reaching the on-line gas analysers including the determination of O_2 (Siemens Oxymat 6), CH_4, CO_2 and CO (NDIR), and H_2 (Sick Maihak S710). Moreover, samples of clean gas were collected and then analysed in a gas chromatograph (Clarus 580 Perkin Elmer) to determine C2-C5 hydrocarbons. In addition, CO_2, CO and O_2 were determined at the AR outlet stream, (Siemens Ultramat 23 and Oxymat 6).

2.3. Operating parameters and data evaluation

The main operational variables analysed in this work were the gasification temperature, the oxygen-to- biomass ratio, λ, and the steam-to-biomass ratio, S/B.

The oxygen-to-biomass ratio, λ, is the variable representing the amount of oxygen transferred to FR through the oxygen carrier. It is calculated as the ratio between the oxygen fed to the AR and the stoi-

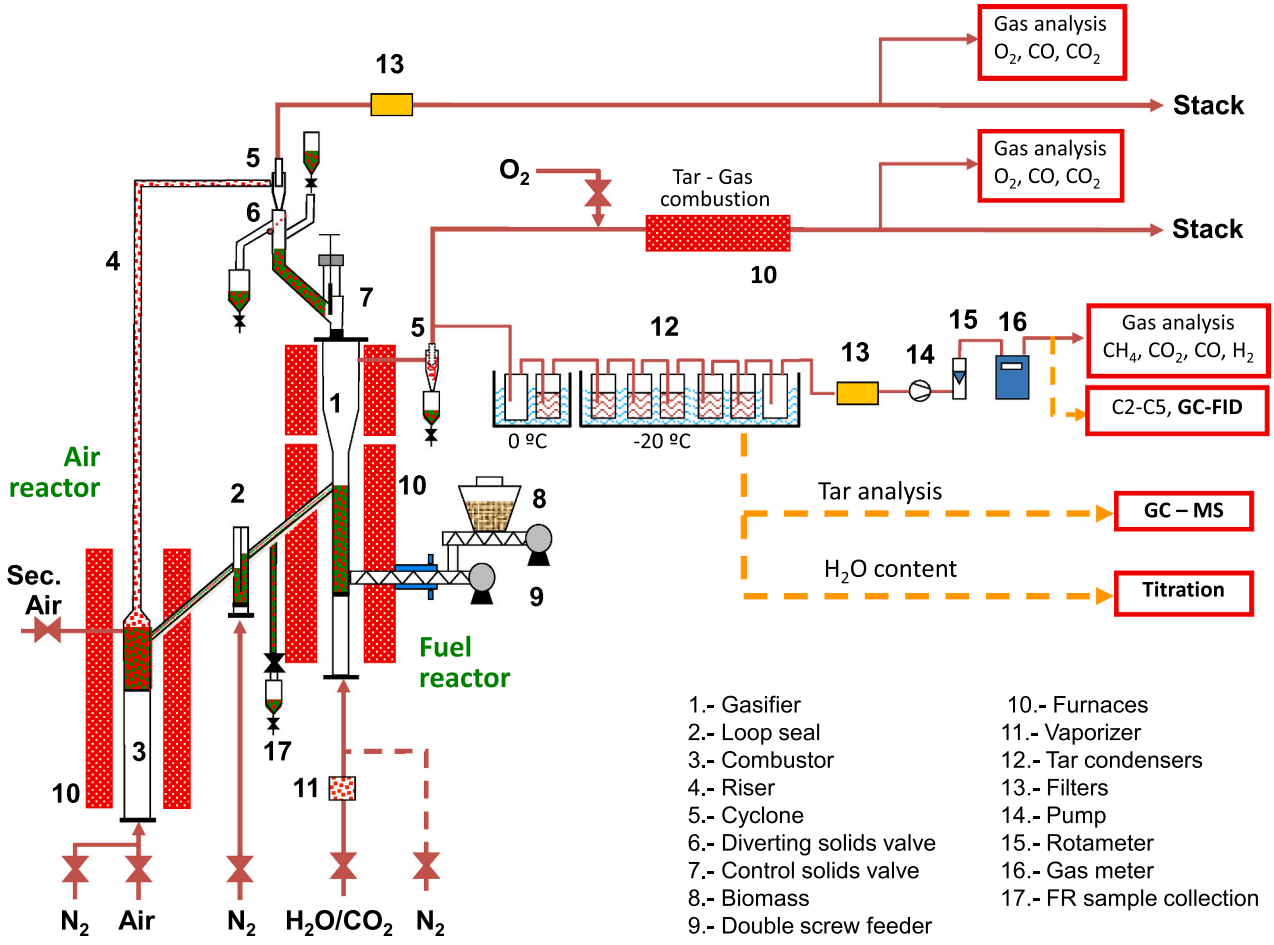


Fig. 2. Scheme of the 1.5 kW_{th} CLG unit at ICB-CSIC.

chiometric oxygen necessary for the full combustion of the biomass.

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

where $F_{O2,AR,in}$ is the flow of O_2 fed into the air reactor (mol/h), F_b is the biomass flow fed into the fuel reactor (g/h) and Ω_b represents the oxygen demand for the full combustion of the biomass (mol O/g biomass). The total oxygen demand of the biomass is calculated considering the ultimate analysis of the biomass, so it depends on the type of biomass used.

$$\Omega_b = \left(x_c \frac{32}{12} + x_H \frac{16}{2} + x_s \frac{32}{32} - x_o\right) \frac{1000}{16} \quad (2)$$

where x_i is the fraction of component i in the biomass. See Table 2 for the value corresponding to each biomass.

The steam-to-biomass ratio, S/B, is the relationship between the amount of water fed into the fuel reactor, including biomass moisture, and the amount of dry biomass fed into the fuel reactor.

The parameters used to evaluate the performance of the BCLG process were the following:

- 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.

$$X_b = \frac{F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}}{F_{C,b}} = \frac{F_{C,b} - F_{C,elut}}{F_{C,b}} \quad (3)$$

where

$$F_{C,b} = \frac{1000}{12} F_b x_C \quad (4)$$

$$F_{C,FR,out} = \left[F_{CO_2} + F_{CO} + F_{CH_4} + x F_{C_xH_y}\right]_{FR,out} \quad (5)$$

$$F_{C,AR,out} = F_{CO_2,AR} \quad (6)$$

$$F_{C,elut} = F_{C,b} - \left(F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}\right) \quad (7)$$

Thus, the char elutriated during the process, $F_{C,elut}$, is not considered as solid converted into gas.

- Carbon conversion efficiency, η_{CC}, is the fraction of the carbon converted to gas in the fuel reactor regarding to the total carbon converted to gas in the whole system.

$$\eta_{CC} = \frac{F_{C,FR,out}}{F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}} \quad (8)$$

- Syngas yield, Y (Nm^3/kg dry biomass), considers the amount of H_2 and CO produced with respect to the dry biomass fed to the unit.

$$Y = Y_{H_2} + Y_{CO} = \frac{G_{H_2}}{F_{b,dry}} + \frac{G_{CO}}{F_{b,dry}} \quad (9)$$

where G_{H2} and G_{CO} are the outlet gas flowrate of H_2 and CO from the fuel reactor (Nm^3/h). H_2/CO ratio considers the ratio between the productions of H_2 and CO in the process. It depends on the gasification agent used and it is useful to consider the final use of the syngas.

$$H_2 \Big/ CO = \frac{Y_{H_2}}{Y_{CO}} \quad (10)$$

- Cold gas efficiency, η_g, is the fraction of chemical energy contained in the product gas from the fuel reactor over the total energy of the biomass.

$$\eta_g = \frac{F_{g,FR,out} \cdot LHV_g}{F_b \cdot LHV_b} \quad (11)$$

where $F_{g,FR,out}$ consider the molar flowrate of the gas obtained at the fuel reactor outlet (mol/h), LHV_g the low heating value of the produced gas (kJ/mol), and LHV_b the low heating value of the biomass (kJ/kg).

3. Results

This study was carried out in a 1.5 kW_{th} CLG unit using LD Slag as the oxygen carrier. A batch of 2.4 kg of LD slag was loaded and circulated for 3.5 h at 900 °C in an air atmosphere to remove fines that were not removed during sieving. Later, the gasification agent and a mixture of air/N_2 were introduced at the fuel and air reactors, respectively, and biomass feeding was started. Under these reducing conditions, LD Slag was gradually reduced until reaching the steady state, which was held for at least 1 h. At the end of the day and the following days, the CLG unit was cooled and heated under N_2 atmosphere to avoid oxidation of the oxygen carrier.

This work has been focused on reaching the steady state operation under different operating conditions, which are valid to know the effect of the different variables. The change from one condition to another was smooth and gradual, with a stabilisation time of about 1 h. After that, the steady state conditions were maintained at least 1 h for each test.

A total of 25 tests were carried out accounting for 60 h of continuous BCLG operation. Table 3 shows a summary of the experimental conditions and performance results obtained under steady state operation. Carbon, hydrogen and oxygen mass balances were checked and, in all cases, deviations <5% for carbon and hydrogen and <8% for oxygen were found. The operational conditions analysed were the oxygen-to-biomass ratio (λ), gasification temperature and steam-to-biomass ratio (S/B) using crushed industrial wood pellets as fuel (Tests 1–13). The effect of each of these operating conditions was analysed independently but keeping the rest of the conditions constant to avoid cross effects. The effect of λ was conducted by controlling the oxygen fed to the AR, which has relevant advantages in the CLG process where sub-stoichiometric conditions are used [20]. In addition, the effect of the gasification agent was analysed to consider the possibility of using steam and/or CO_2 in the CLG process (Tests 14–19). The flow of gasification agent was maintained constant in all cases. The effect of the biomass type on the process performance was extended to the use of other biomasses, almond shell and olive stone, with relevant production in Spain (Tests 20–25).

3.1. Effect of oxygen-to-biomass ratio, λ

The effect of the oxygen-to-biomass ratio on the performance of the BCLG process was performed in the range of values of λ from 0.15 to 0.45, keeping the temperature and the S/B ratio constant at 930 °C and 0.6, respectively. A relevant advantage of the method used in this work to control the oxygen used for the production of synthesis gas is that a variation of the λ is possible without affecting other fluid dynamics parameters, as occurs in other options [19,20]. In fact, other works analyse the effect of λ by varying the biomass feed for the same circulation of solids, or by varying solids circulation rate for a fixed biomass feed [15,17].

Fig. 3 shows the effect of the oxygen-to-biomass ratio (λ) on gas composition and performance parameters of the process (Tests 10–13). It is observed that the concentration of CO_2 increases and the concentrations of CO and H_2 decrease with increasing λ because the amount of lattice oxygen available for combustion reactions, (R4)–(R6), is increased. This trend was also observed in previous studies based on the same oxygen control method to the used in this work [17,18], as well as in other research based on the biomass-feeding variation for controlling oxygen [8,16,17].

Table 3
Tests of biomass gasification carried out in the 1.5 kW_{th} CLG unit using LD Slag as oxygen carrier.

Test	Gasification agent	T_{FR}	S/B, CO_2/B	λ	Gas composition (vol%, dry and N_2 free)						X_b	η_{cc}	η_g	Y	H_2/CO
		°C	kg/kg	–	CO_2	CO	H_2	CH_4	C_2	C_3	%	%	%	Nm^3/kg	
Industrial wood pellets															
1	Steam	820 ± 3	0.58	0.17	28.3	22.0	39.4	8.0	2.3	0.1	87.8 ± 0.4	94.5 ± 0.4	80.9 ± 1.5	0.81 ± 0.02	1.79 ± 0.01
2	Steam	820 ± 4	0.59	0.28	34.8	20.4	34.2	8.1	2.3	0.1	90.6 ± 1.3	92.6 ± 0.8	71.1 ± 2.9	0.67 ± 0.04	1.67 ± 0.03
3	Steam	820 ± 4	0.59	0.37	42.8	17.8	28.8	8.2	2.3	0.0	92.3 ± 1.9	92.7 ± 1.5	61.5 ± 2.5	0.54 ± 0.03	1.61 ± 0.03
4	Steam	880 ± 6	0.58	0.17	26.3	24.9	39.5	8.0	1.4	0.1	92.2 ± 0.9	96.9 ± 0.3	86.8 ± 2.4	0.93 ± 0.03	1.59 ± 0.01
5	Steam	880 ± 4	0.58	0.28	33.1	23.2	34.2	8.1	1.3	0.1	91.5 ± 2.4	95.6 ± 0.6	73.2 ± 2.6	0.75 ± 0.05	1.47 ± 0.03
6	Steam	880 ± 4	0.55	0.36	41.4	20.1	28.2	8.5	1.7	0.1	95.9 ± 1.1	95.6 ± 1.4	65.7 ± 2.2	0.60 ± 0.03	1.40 ± 0.02
7	Steam	880 ± 10	0.55	0.45	46.3	19.4	25.1	8.5	0.7	0.0	92.7 ± 2.8	93.7 ± 1.3	53.5 ± 2.7	0.51 ± 0.06	1.30 ± 0.04
8	Steam	930 ± 4	0.05	0.26	19.6	40.2	31.1	8.4	0.6	0.1	78.6 ± 0.4	92.2 ± 0.5	66.6 ± 1.6	0.74 ± 0.03	0.77 ± 0.02
9	Steam	930 ± 4	0.38	0.26	27.5	30.0	33.7	8.1	0.7	0.1	83.7 ± 0.2	97.5 ± 0.3	71.0 ± 2.0	0.78 ± 0.02	1.12 ± 0.04
10	Steam	930 ± 3	0.58	0.17	22.6	29.8	39.2	7.8	0.6	0.0	96.1 ± 0.2	97.4 ± 0.3	91.7 ± 2.7	1.05 ± 0.04	1.32 ± 0.01
11	Steam	930 ± 7	0.58	0.27	32.4	24.5	33.6	7.9	1.4	0.1	93.2 ± 2.1	97.7 ± 0.9	76.2 ± 3.6	0.78 ± 0.07	1.37 ± 0.03
12	Steam	930 ± 7	0.55	0.36	38.5	22.2	29.2	8.2	1.9	0.1	97.4 ± 1.2	96.5 ± 1.1	70.5 ± 3.3	0.66 ± 0.05	1.32 ± 0.01
13	Steam	930 ± 2	0.55	0.43	45.2	21.0	24.8	8.3	0.6	0.0	99.0 ± 0.3	96.6 ± 0.4	59.2 ± 1.2	0.58 ± 0.02	1.18 ± 0.01
14	CO_2	820 ± 3	1.66[a]	0.32	44.2	33.7	14.5	5.8	1.6	0.0	93.5 ± 1.2	66.7 ± 1.9	77.9 ± 1.9	0.78 ± 0.03	0.43 ± 0.01
15	CO_2	880 ± 2	1.66[a]	0.21	46.2	36.8	11.1	4.8	1.0	0.0	85.9 ± 1.6	98.1 ± 0.2	80.0 ± 2.9	0.87 ± 0.04	0.30 ± 0.01
16	CO_2	880 ± 4	1.49[a]	0.28	51.1	32.1	10.6	5.0	1.1	0.0	92.3 ± 2.2	97.8 ± 0.4	73.2 ± 2.2	0.75 ± 0.03	0.33 ± 0.01
17	CO_2	880 ± 6	1.66[a]	0.42	63.0	23.8	7.4	4.8	1.0	0.0	95.8 ± 0.3	97.4 ± 0.5	60.9 ± 2.1	0.57 ± 0.04	0.31 ± 0.01
18	CO_2	930 ± 2	1.49[a]	0.28	47.8	35.3	11.4	5.0	0.4	0.0	93.5 ± 0.5	97.6 ± 0.2	75.5 ± 2.0	0.84 ± 0.03	0.32 ± 0.01
19	Steam:CO_2	930 ± 3	1.19[a]	0.32	48.2	27.7	17.6	5.9	0.4	0.1	89.0 ± 0.7	98.5 ± 0.2	66.0 ± 2.4	0.71 ± 0.03	0.64 ± 0.01
Almond shell															
20	Steam	930 ± 2	0.62	0.23	28.4	26.0	38.1	6.9	0.6	0.0	90.3 ± 1.0	98.7 ± 0.2	75.5 ± 2.4	0.87 ± 0.03	1.46 ± 0.01
21	Steam	930 ± 2	0.62	0.34	37.3	23.0	31.5	7.5	0.6	0.0	93.2 ± 1.6	98.7 ± 0.2	64.7 ± 2.4	0.70 ± 0.04	1.37 ± 0.01
22	Steam	930 ± 2	0.62	0.45	45.9	21.1	25.1	7.4	0.5	0.0	93.1 ± 0.2	98.7 ± 0.2	52.6 ± 2.1	0.54 ± 0.02	1.19 ± 0.01
Olive stone															
23	Steam	930 ± 1	0.78	0.26	27.6	26.3	38.7	6.6	0.8	0.0	93.0 ± 1.7	97.9 ± 0.2	73.2 ± 3.0	0.91 ± 0.03	1.47 ± 0.05
24	Steam	930 ± 1	0.75	0.39	37.8	22.6	31.7	7.1	0.7	0.0	95.9 ± 1.5	97.7 ± 0.2	60.9 ± 2.1	0.71 ± 0.03	1.40 ± 0.03
25	Steam	930 ± 2	0.78	0.52	48.1	19.3	24.4	7.6	0.6	0.0	95.8 ± 1.0	97.5 ± 0.2	48.4 ± 2.8	0.51 ± 0.03	1.27 ± 0.04

[a] The CO_2/B ratio expressed in moles/kg is equivalent to S/B ≈ 0.6 kg/kg.

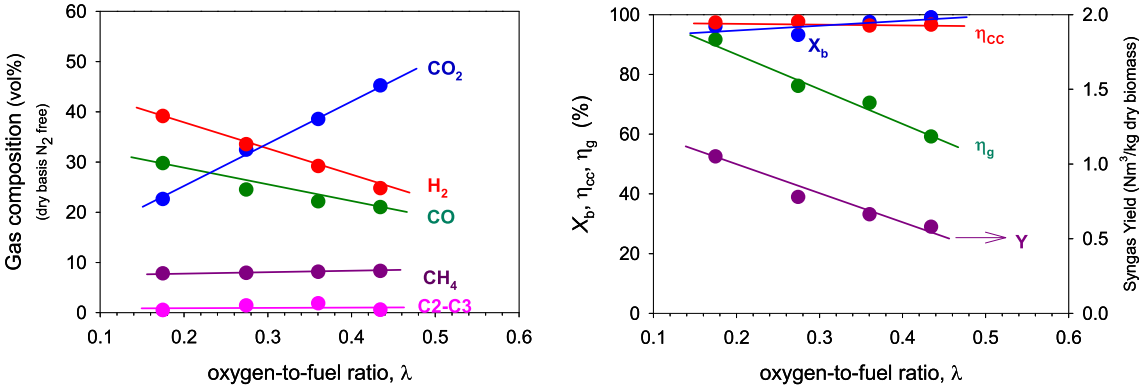


Fig. 3. Effect of oxygen-to-biomass ratio, λ on gas composition and process performance parameters. T_{FR} = 930 °C. S/B ≈ 0.6. (Tests 10–13.)

Although the best synthesis gas was obtained for low values of λ, the partial combustion of the biomass is necessary to maintain the thermal balance in the whole system and to make the process auto thermal. The amount of CH_4 and C2-C3 hydrocarbons remained constant, due to the poor contact between the volatiles generated during the devolatilisation of the biomass and the oxygen carrier. Other works achieve concentrations around 7–13% CH_4 and 0.5–4% C2-C3, which are similar or even higher values to those obtained using LD slag [8,15,19,20].

Regarding the performance of the process, the variation of λ had a low impact on the biomass conversion (X_b) and on the carbon conversion efficiency (η_{cc}), considering the high values obtained for these parameters (above 95%). In contrast, as expected, the cold gas efficiency and the syngas yield were highly dependent on λ. Both parameters followed a decreasing trend as λ increased. Although the tests shown above are useful to know the effect of using various oxygen-to-fuel ratios, the operating conditions normally desired in BCLG will be those that comply with autothermal operation [10]. In a previous work [27], it was determined that autothermic conditions in a BCLG process are reached at λ values between 0.33 and 0.38. Therefore, considering a λ value of 0.35 for the autothermic conditions, a cold gas efficiency of 70.5 ± 3.3, and a synthesis gas yield of 0.66 ± 0.05 Nm^3/kg dry biomass would be obtained. These parameters were slightly better than those obtained in a previous work using ilmenite as an oxygen carrier [20]. In addition, Ge et al. [8] reported 0.74 Nm^3/kg as the best syngas yield obtained at 860 °C and S/B = 1. Wei et al. [15], reported syngas yield values in the range 0.9–1.2 Nm^3/kg at 850 °C. However, no information about autothermal conditions is given in those experimental works.

3.2. Effect of gasification temperature

The effect of gasification temperature was studied in a range from 820 °C to 930 °C, which are typical values in gasification processes, and using λ ≈ 0.36 and a S/B ≈ 0.6, which are representative conditions of the BCLG autothermal process.

As can be seen in Table 3 (Tests 3–6–12), the differences in the gas composition are negligible with respect to the fuel reactor temperature, including the CH_4 and C2-C3 compounds generated from the biomass devolatilisation. The same low effect of temperature on the gas composition was observed in previous works of the group [19,20].

Otherwise, better yields and process efficiencies were obtained at higher temperatures due to the higher gasification reaction rates, as can be observed in Fig. 4. This fact is because better biomass char gasification leads to higher biomass conversion, syngas yield, and cold gas efficiency. In addition, less carbon is transferred from the fuel to the air reactor, which increases the carbon conversion efficiency and therefore less CO_2 is emitted into the atmosphere.

It is worth mentioning the high values of X_b and η_{cc}, reaching values close to 100% at 930 °C. Furthermore, an increase of about 10% was found in the synthesis gas yield and cold gas efficiency values, reaching a value of 0.66 Nm^3/kg dry biomass at 930 °C and conditions close to the autothermal. Other authors found a maximum syngas yield at a given temperature, 750 °C [17], 860–870 °C [8,14]. This fact was a consequence of two opposing factors with increasing temperature: syngas yield increased by the improvement on carbon conversion at lower temperatures, and decreased due to the increase on the oxygen-to-biomass ratio needed to keep temperature constant at higher temperatures. However, note that this was due to the method for controlling the oxygen used in those continuous units, that it was different from the used in this work.

3.3. Effect of steam-to-biomass ratio, S/B

The effect of the steam-to-biomass ratio, S/B, was analysed at 930 °C and using an oxygen-to-biomass ratio close to autothermal conditions, λ ≈ 0.3 (Tests 8–9–11). Steam is normally used as a gasification agent in BCLG, but its use produces a significant energy penalty in the process due to the heat of vaporisation. Therefore, the steam used in the fuel reactor should be high enough for gasification and fluidisation of the biomass, but as low as possible to decrease the energy needs. In this work, the effect of the S/B ratio was analysed using two values, 0.4 and 0.6. In addition, a reference test was conducted using N_2 instead of steam for fluidisation. In the latter case, only the moisture contained in the biomass (5.5% by weight) was considered. The flow of gases introduced into the fuel reactor was kept constant in all cases to avoid variations in the fluid dynamic behaviour of the system.

Fig. 5 shows the effect of the S/B ratio on the main gasification parameters. It can be seen that the worst values were obtained for the reference case operating with N_2 and the BCLG performance improved by increasing the S/B ratio. The increase was especially relevant for

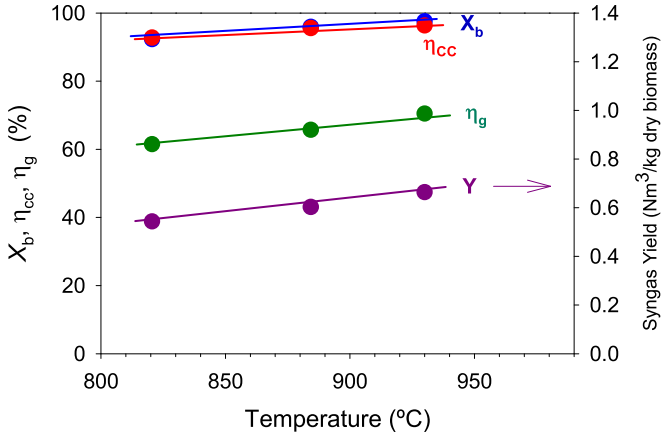


Fig. 4. Effect of the fuel reactor temperature on biomass conversion, carbon conversion efficiency, cold gas efficiency and syngas yield. λ ≈ 0.36. S/B ≈ 0.6. (Tests 3–6–12.)

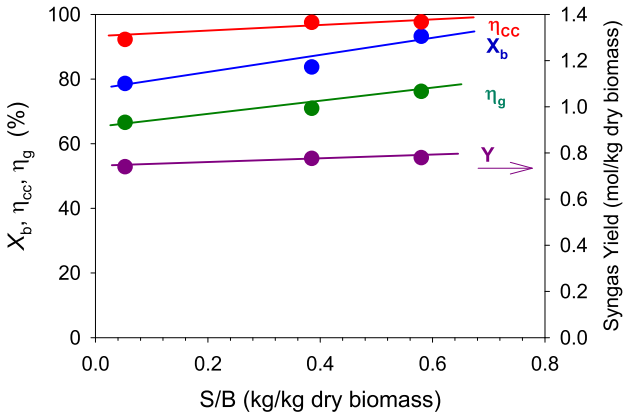


Fig. 5. Effect of S/B ratio on the gasification parameters and the syngas yield. T_{FR} = 930 °C. λ ≈ 0.3. (Tests 8–9–11.)

biomass conversion, X_b, and the carbon conversion efficiency, η_{cc}, due to the contribution of gasification reaction in the process. The improvement in the syngas yield and the cold gas efficiency was also relevant within the values of S/B ratios analysed. In any case, a S/B ratio of 0.6 is considered sufficient to obtain adequate values in the process and without excessive energy penalty for steam production.

Another effect of the use of steam is due to the displacement of the WGS reaction, favouring the formation of H_2. This fact is even favoured by the use of LD slag. In fact, the study of the feasibility of using LD slag as oxygen carrier for BCLG performed by Hildor et al. [24] revealed that this material catalyses the WGS reaction due to the presence of CaO in their composition, and can produce hydrogen through water-splitting due to the presence of wüstite during the experiments. In this study, the increase in the S/B ratio from 0.05 to 0.6 produced an increase in the H_2/CO ratio from 0.7 to 1.4 at these conditions. A similar effect of the S/B ratio on syngas yield was also observed in other BCLG studies in continuous units, even using S/B ratios as high as 1.4, much higher than those used in this work.

However, to meet the stoichiometric requirement for Fischer-Tropsch synthesis (2.05 < H_2/CO <2.15), the raw syngas will need a WGS reactor downstream the CLG system and a carbon dioxide removal process. If this captured CO_2 is further storage, negative emissions could be reached in the BCLG process [9,10]. According to previous works [8], it was also observed that water had a slight effect on the reforming of CH_4 and other hydrocarbons (C2-C3), although the range of S/B values analysed was small. Finally, it should be considered that the excessive increase in the amount of steam introduced to the FR lead to a relevant energetic penalty.

3.4. Effect of the biomass type

Three biomasses were used to analyse the effect of the type of biomass in the BCLG process: crushed industrial wood pellets, almond shell and olive stone. The last two were selected due to their high production in Spain. The effect of the oxygen-to-biomass ratio was investigated for the three types of biomass under similar conditions, T = 930 °C and S/B ≈ 0.6 kg/kg dry biomass (Tests 10–13, 20–22, 23–25). Fig. 6 shows the results obtained regarding gas composition and process performance.

As shown in Fig. 6, small differences in gas composition were obtained for the different biomasses. They followed the same trend as a function of λ, and the gas concentration for each gas was similar. This fact was a consequence of the similar composition of the biomasses despite their different origins. The only difference was the CH_4 concentration, which was 1% lower for olive stone and almond shell compared to pine wood.

The process performance of the biomasses was again similar for all of

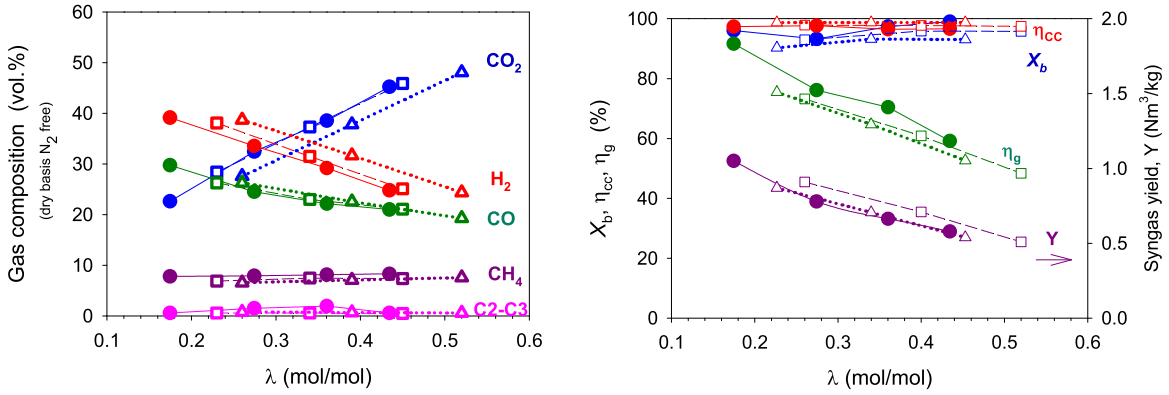


Fig. 6. Effect of the type of biomass on gas composition and process performance: crushed industrial wood pellets (●—), olive stone (□ - -), and almond shell (Δ ····). T_{FR} = 930 °C. S/B ≈ 0.6. (Tests 10–13, 20–22, 23–25.)

them. In fact, high values of biomass conversion (X_b) and carbon conversion efficiency (η_{cc}) were observed, with values above 92% and 96%, respectively, when using steam as gasification agent. All biomasses followed the same tendency regarding syngas yield (Y) and cold gas efficiency (η_g). The small differences observed for some biomass are a consequence of the different CH_4 content in syngas.

3.5. Biomass gasification with CO_2

The use of H_2O increases the cost of the BCLG process due to the energy used in steam production. The use of CO_2 as a gasification agent can help improve the economy of the process, although the reaction rate of dry gasification is normally slower than that of steam gasification. The CO_2 required for gasification could come from the recirculation of the CO_2 separated downstream of the WGS reactor, by a conventional amine absorption process. To analyse the effect of the different gasification agents, H_2O was partially or fully replaced by CO_2 in Tests 14–19, but maintaining the same gas flow in all cases. The study was carried out at three temperatures in the fuel reactor and different oxygen-to-fuel ratios. The temperature in the air reactor was maintained constant at 930 °C. As an example, Fig. 7 shows the effect of λ on the gas composition using CO_2 as a gasification agent, and Fig. 8 shows a comparison of the process performance obtained using pure H_2O, CO_2 or a mixture of H_2O:CO_2.

The oxygen-to-biomass ratio has the same effect as that observed during the operation with water, that is, an increase in λ decreases the quality of the synthesis gas due to the greater relevance of the combustion reaction. Obviously, higher concentrations of CO_2 were observed compared to gasification with steam, and lower concentrations of the other species due to dilution in CO_2. It should be considered that the gas obtained during steam gasification is given after water condensation (see Fig. 3). In addition, the H_2/CO ratio obtained during dry gasification (≈0.3) reaches values up to five times lower than those obtained during gasification with steam (≈1.3), as observed in Fig. 8a. This fact has important consequences for the end use of the syngas. The H_2/CO ratio obtained in dry gasification would be very far from that required in a Fisher-Trospch process for the production of liquid biofuels ($2.05 < H_2/CO < 2.15$). The use of a WGS reactor located downstream of the fuel reactor would be necessary to achieve the desired H_2/CO ratio. In any case, the use of H_2O:CO_2 mixtures could be used to obtain different H_2/CO ratios for several end uses.

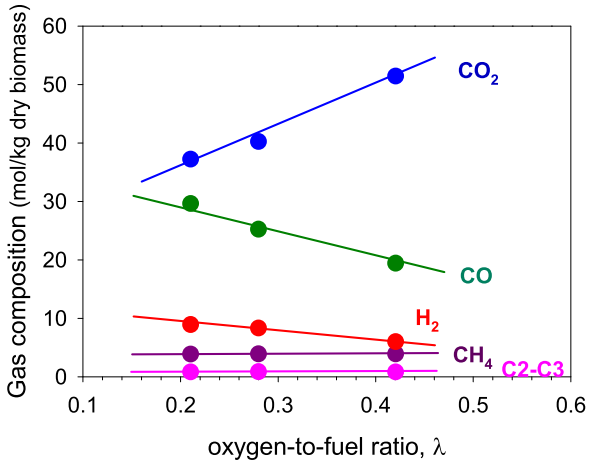


Fig. 7. Effect of oxygen-to-biomass ratio, λ, on gas composition using CO_2 as gasification agent. T = 880 °C. CO_2/B ≈ 1.6 kg/kg dry biomass. (Tests 15–16–17.)

The process efficiency parameters are represented in Fig. 8b. It was observed that, despite the large difference observed in gas composition, the cold gas efficiency and the syngas yield were similar during the operation with steam, CO_2 or a mixture of both. This result is surprising considering the lower reactivity of char with CO_2 compared to its reactivity with H_2O.

Another effect observed in the BCLG process when using LD slag as an oxygen carrier and CO_2 as a gasification agent was the result obtained when working at low temperature in the fuel reactor. Fig. 9 shows the composition of the gas obtained in the fuel and air reactors, as a function of the fuel temperature and maintaining constant the air reactor temperature at 930 °C. A significant decrease in CO_2 concentration and an increase in H_2 were observed in the fuel reactor when operating at 820 °C in the fuel reactor. Simultaneously, a high increase in CO_2 concentration was observed at the outlet of the air reactor, which produced a relevant decrease in the CO_2 capture. This fact would weaken one of the advantages of the BCLG process where all the CO_2 generated in the system is present together with the syngas in the fuel reactor outlet stream, ready for capture and sequestration [10,11].

This fact did not follow the usual trend that is followed when using steam as a gasification agent or other oxygen carriers [19,20]. The reason behind cannot be attributed to a decrease in biomass gasification derived from the lower reactivity of biomass char with CO_2, which would increase the amount of carbon passing from the fuel to the air reactor, since similar biomass conversion efficiencies were obtained for steam and CO_2 (see Tests 11 and 18 for comparison). The reason was attributed to the presence of calcium compounds in the oxygen carrier (30.1 wt%). Hildor et al. [24] determined that calcium is present in LD slag as different compounds (calcium silicates and srebrodolskite) and only a few percentage corresponds to free calcium, including CaO, Ca$(OH)_2$ and $CaCO_3$. In their sample, that it was similar to the used in this work, they determined that free calcium was approximately 4 wt% for heat-treated samples. The distribution between $CaCO_3$ and CaO depends on the temperature and partial pressure of CO_2.

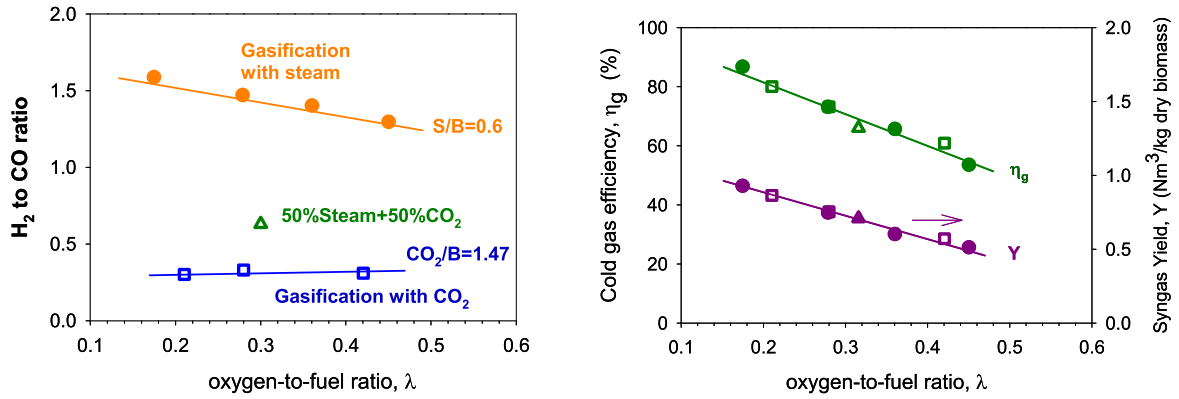


Fig. 8. Effect of gasification agent on the process performance. H_2O (circle), CO_2 (square) at 880 °C and H_2O:CO_2 = 50:50 (triangle) at 930 °C.

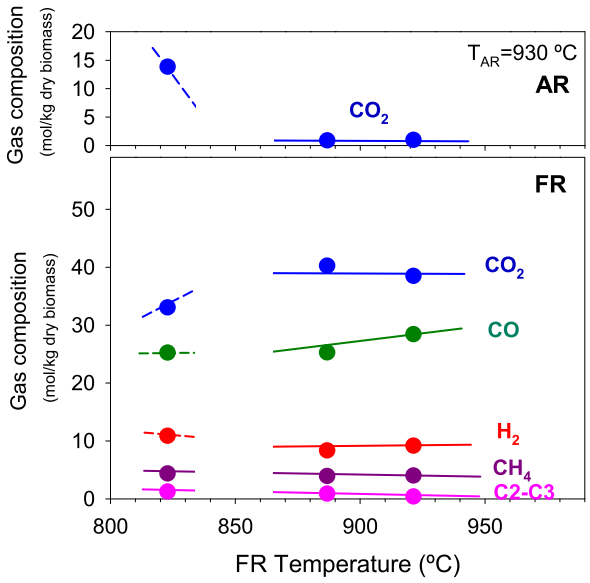


Fig. 9. Effect of temperature on the gas composition during gasification with CO_2 in the fuel and air reactors. λ ≈ 0.3 mol/mol. T_{AR} = 930 °C. (Tests 14–16–18.)

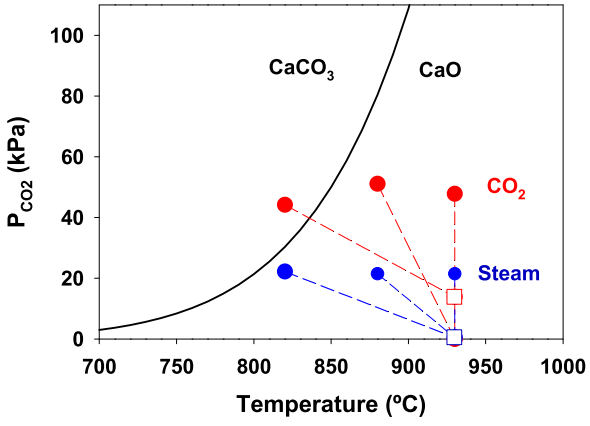


Fig. 10. Equilibrium curve of the calcination/carbonation reaction, and conditions existing in the FR (circle) and AR (square) using CO_2 and H_2O as gasification agent.

$$CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2 \quad \text{(R13)}$$

Fig. 10 shows the theoretical equilibrium curve for the calcination/carbonation process as a function of temperature and CO_2 partial pressure. The points corresponding to the tests carried out at different temperatures using CO_2 (Tests 14–16–18) or H_2O (Tests 2–5–9) as the gasification agent were also plotted.

Hildor et al. [24] performed calcination/carbonation studies of LD slag in a thermobalance and compared the results to the equilibrium of the reaction (R13). They found that the LD slag followed the same trend as the equilibrium curve, but the partial pressure of CO_2 required for carbonation was higher. Other authors have also observed the deviation from the thermodynamic curve of the CO_2 values needed for calcination [28].

It is observed in Fig. 10 that all tests performed using steam as gasification agent and those using CO_2 and temperatures above 850 °C would correspond to calcination conditions. In such cases, CaO is the calcium compound that is present in the LD slag both in the fuel and air reactors. However, conditions existing in Test 14 allow the calcination-carbonation reactions during the presence of the LD slag in the air and fuel reactors, respectively. Therefore, the carbonation of CaO in the fuel reactor produced a displacement of the water gas shift reaction towards the production of more H_2, similar to what happens during the sorption enhanced reforming process [29]. Later, the $CaCO_3$ formed is calcined in the air reactor that operated at higher temperature (930 °C) and produced a release of CO_2 to the atmosphere. In any case, the improvement observed in the syngas yield when operated with CO_2 (0.8 g/Nm^3, Test 14) with respect the use of steam (0.67 g/Nm^3, Test 2) does not compensate the CO_2 emissions observed when operating at low temperatures in the fuel reactor.

3.6. Tar content

A problem found in conventional gasification processes is the generation of tars that penalise the overall economy of the process due to syngas-cleaning requirements. However, the presence of an oxygen carrier in the BCLG process contributes to reducing tar generation [11,19,20]. Experience about tar removal using LD slag is limited. Keller et al. [21] compared the capacity of different synthetic and natural materials for tar removal in biomass–derived gasification gas. They demonstrated that the LD slag exhibited a low catalytic conversion of C_2H_4 used as tar surrogate compared to any other material. However, it is well known that the presence of calcium and magnesium reduces tar generation in biomass gasification [30].

In this work, an exhaustive study of the tars generated during the BCLG process using LD slag as an oxygen carrier was performed. The effect of various operational parameters, such as temperature or the use of H_2O or CO_2 as a gasification agent, is compared in Fig. 11.

It was observed that an increase in the temperature of the fuel reactor

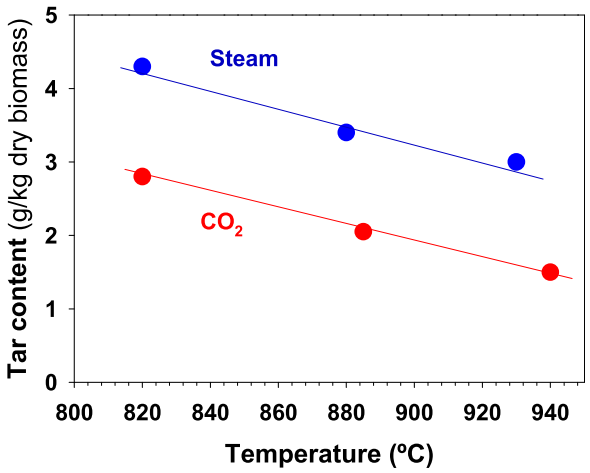


Fig. 11. Effect of temperature and gasification agent on tar generation during the BCLG process using LD Slag as oxygen carrier. $\lambda \approx 0.3$.

decreases the amount of tars generated. The use of high temperatures promotes thermal cracking and combustion of the tars in the presence of an oxygen carrier. This effect was observed regardless of the gasification agent used, H_2O or CO_2. However, the differences between them were critical. In fact, gasification with CO_2 reduced tar content by up to 50%, reaching values as low as 1.5 g/kg dry biomass at 930 °C. In all cases, the H_2O/H_2 and CO_2/CO ratios obtained in the fuel reactor atmosphere were well above the required to obtain metallic Fe during the operation, which is a well-known catalyst in the reforming of tars. Therefore, the reason behind this behaviour is unclear and additional studies would be necessary to determine it.

There are other suitable materials for use in BCLG. In a previous work by the group, the use of ilmenite as an oxygen carrier was analysed in the same BCLG facility [20]. Values from 1.3 to 2.8 g/kg dry biomass were obtained during the gasification with steam in the same temperature range, 820 to 940 °C, to the used in this work. Hence, ilmenite performed better than LD slag when steam was used. However, the improvement observed in the LD slag when using CO_2 led to values similar to those obtained when using ilmenite and steam. Unfortunately, no data are available on the tar values obtained when using ilmenite during dry gasification.

3.7. Characterization of the LD Slag after BCLG operation

One of the properties that a suitable oxygen carrier must have to be used in a chemical looping process is resistance to attrition. It should be considered that the oxygen carrier can suffer from thermal stress when operating at high temperature, chemical stress due to the structural changes suffered during redox cycles, and attrition happening when solid particles strike the reactor wall or collide due to its use in circulating fluidised beds. In addition, the stress suffered in BCLG with respect to CLC is favoured due to the more reducing atmospheres existing in the fuel reactor. In fact, previous studies using ilmenite as an oxygen carrier showed a 2 times shorter life in BCLG (630 h) compared to similar studies in CLC (1300 h) [20].

Attrition fines that are elutriated out of the system make it necessary to increase the make-up flow of solids to keep the total solids inventory constant, which increases the cost of the process. However, it should also be considered that LD slag is a waste and the cost is lower than other synthetic materials. Therefore, the useful lifetime of this oxygen carrier would not be as important as it is with other materials, although excessive fine formation could affect to the fluid-dynamic behaviour inside the interconnected fluidised beds.

In this work, the attrition rate of the solids stabilised after the initial 40 h of operation at a value of approximately 0.3 wt%/h, which corresponds to a lifetime of ~300 h. For this calculation, only fine particles below 40 μm were considered. Fines that are unconverted char were not quantified, but their influence on the total amount of fine production can be considered negligible, considering the small amount of ashes in the biomass and the high biomass conversion reached in the tests. These values are in the same order of the found by Hildor et al. [23] during the 68 h of continuous operation under OCAC conditions in the 12 MW_{th} boiler located at Chalmers and using LD slag as an oxygen carrier. They reported values ranging from 0.3 and 0.66 wt%/h accounting for lifetimes ranging from 333 h to 150. In another work, Moldenhauer et al. [9] estimated an oxygen carrier lifetime of 100–170 h during combustion tests in the 10 kW unit.

Compared with other materials used in CLG processes, the lifetime exhibited by LD slag under different conditions, including CLC, OCAC and BCLG, is lower than that obtained when using ilmenite, [20] and in the same order of magnitude of other synthetic materials based on iron [19].

Another relevant aspect for selecting a suitable oxygen carrier material in CLG is the tendency to agglomerate, especially considering the highly reducing conditions existing in the fuel reactor and the use of biomass as fuel that may contain compounds prone to agglomeration. However, during the entire duration of the experiment under BCLG conditions, agglomeration of the LD slag was never detected. This fact is consistent with the previous experience of using this material in the 12 MW_{th} unit in Chalmers under CLC conditions [23] or under OCAC conditions [22].

Samples of LD slag were regularly taken from the BCLG unit and characterised by different techniques. Thermogravimetric analyses showed that LD slag suffered a gradual loss in the oxygen transport capacity, from 1.8 of the fresh material to 1.2 after 60 h of operation. This fact can be partially attributed to the loss of Fe and Mn in the LD slag during operation, as shown in the ICP analysis (see Table 1). However, it appears that new compounds based on Fe and Mn without redox properties are formed during the operation under reduced conditions that decrease the oxygen transport capacity of the LD slag. It must be considered that the method used here for the control of oxygen leads to the presence of highly reduced particles in both the FR and AR [19,20]. In fact, XRD analysis of the material after 60 h of operation showed $(MgO)_{0.593}(FeO)_{0.407}$, $(MgO)_{841}(MnO)_{0.159}$ as reduced phases.

Fig. 12 shows SEM-EDX photographs of samples taken at several operation times. The samples were embedded in resin and cut to observe the internal structure. Only the EDX corresponding to major phases has been shown in the figure. Fresh particles exhibited a compact structure where it is possible to distinguish among different phases within the same particle, as proposed by Hildor et al. [23]. However, the presence of cracks is visible in the reacted samples. In addition, some accumulation of iron in the surface of the particles or in the surface of the cracks was observed. This fact indicates that there was some migration of iron towards the external parts, and could be the reason for the loss of iron observed in the used particles. The migration of Fe during the CLG process has also been observed in other oxygen carriers used in BCLG, a synthetic Fe-based oxygen carrier [19] or using ilmenite [20]. In any case, the loss of Fe and Mn observed during operation, i.e. in the oxygen transport capacity of the LD slag, did not represent any problem for the operation since the demand for oxygen in the BCLG process is not as restrictive as in CLC.

4. Conclusions

The suitability of using as an oxygen carrier a by-product of the steel industry, LD slag, has been investigated during 60 h of continuous operation in a 1.5 kW_{th} BCLG unit. LD slag allows the process with high biomass conversions, $X_b > 90\%$, carbon conversion efficiencies, $\eta_{cc} > 90\%$, and syngas yields, $Y = 0.66$ $Nm^3/kg_{dry\ biomass}$, at conditions corresponding to autothermal operation. The oxygen-to-biomass ratio, λ, was the most relevant operating parameter affecting syngas yield and

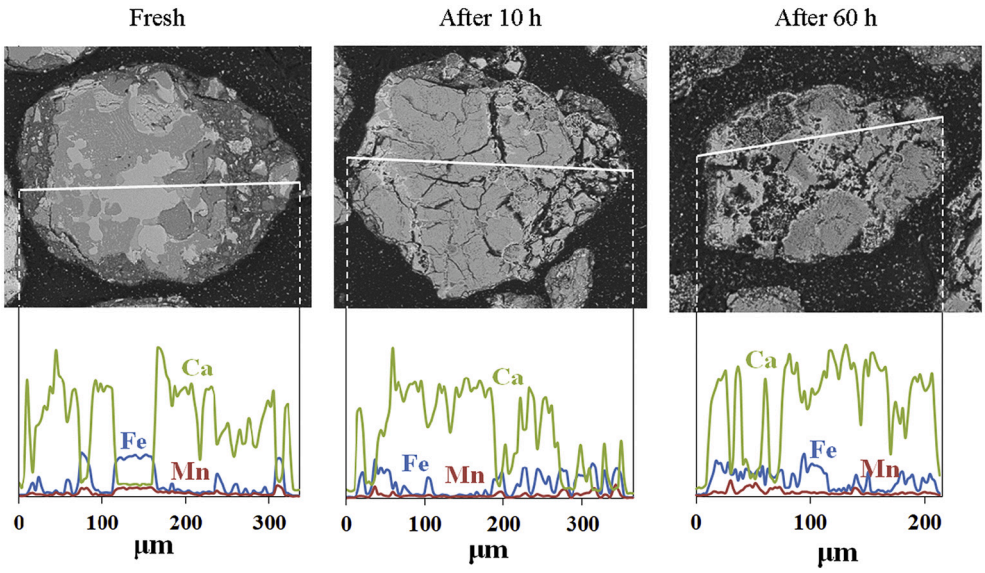


Fig. 12. SEM-EDX photographs of LD slag particles at different operation times.

values similar to other oxygen carriers such as ilmenite were reached. The hydrocarbon content, including CH_4 and C2-C3, was in the order of 10 vol% (dry basis).

It was demonstrated the possibility to use CO_2 as gasification agent instead of steam although the H_2/CO ratio was much lower. Similar yields were obtained for both gasification agents although the gas composition obtained using CO_2 was very far from the needed for Fisher-Tropsch processes. In addition, the calcium present in the LD slag affected to the process at low fuel reactor temperatures. The carbonation of the CaO produced a displacement of the WGS equilibrium towards H_2 formation, similar to the happening in the sorption enhanced reforming process. However, the CO_2 emissions to the atmosphere produced during calcination of $CaCO_3$ in the air reactor did not make advisable the gasification with CO_2 at these low temperatures.

The use of different biomasses, pine or agricultural residues such as olive stone of almond shells, did not show differences in the syngas quality and so all three can be used in the process. Low tar contents were generated in the process, ≈3 g/kg dry biomass at 930 °C, which were half reduced when CO_2 was used as the gasification agent instead of steam.

The fluid-dynamic properties of the LD slag were maintained stable during operation, accounting for a lifetime of about 300 h, and agglomeration problems were never detected. Therefore, LD slag can be considered as a suitable material to be used as oxygen carrier in a BCLG process.

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 has been supported by the European Union's Horizon 2020-Research and Innovation Framework Programme under grant agreement No 817841 (Chemical Looping gAsification foR sustainable production of biofuels - CLARA), and by the AEI/FEDER, UE - ENE2017-89473R.

References

[1] A. Dufour, Thermochemical Conversion of Biomass for the Production of Energy and Chemicals, John Wiley & Sons, Inc, 2016, https://doi.org/10.1002/9781119137696. Print ISBN: 9781848218239 |Online ISBN:9781119137696.
[2] T. Mendiara, F. García-Labiano, A. Abad, P. Gayán, L.F. de Diego, M.T. Izquierdo, J. Adánez, Negative CO_2 emissions through the use of biofuels in chemical looping technology: a review, Appl. Energy 232 (2018) 657–684.
[3] J. Fuchs, J.C. Schmid, S. Müller, H. Hofbauer, Dual fluidised bed gasification of biomass with selective carbon dioxide removal and limestone as bed material: a review, Renew. Sust. Energ. Rev. 107 (2019) 212–231.
[4] A. Larsson, M. Kuba, T.B. Vilches, M. Seemann, H. Hofbauer, H. Thunman, Steam gasification of biomass – typical gas quality and operational strategies derived from industrial-scale plants, Fuel Process. Technol. 212 (2021) 106609.
[5] T. Mattison, M. Keller, C. Linderholm, P. Moldenhauer, M. Rydén, H. Leion, A. Lyngfelt, Chemical-looping technologies using circulating fluidised bed systems: status of development, Fuel Process. Technol. 172 (2018) 1–12.
[6] Y. Lin, H. Wang, Y. Wang, R. Huo, Z. Huang, M. Liu, G. Wei, Z. Zhao, H. Li, Y. Fang, Review of biomass chemical looping gasification in China, Energy Fuel 34 (2020) 7847–7862.
[7] 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.
[8] H. Ge, W. Guo, L. Shen, T. Song, J. Xiao, Biomass gasification using chemical looping in a 25 kW_{th} reactor with natural hematite as oxygen carrier, Chem. Eng. J. 286 (2016) 174–183.
[9] P. Moldenhauer, C. Linderholm, M. Rydén, A. Lyngfelt, Avoiding CO_2 capture effort and cost for negative CO_2 emissions using industrial waste in chemical-looping combustion/gasification of biomass, Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Chang. 25 (2020) 1–24.
[10] P. Dieringer, F. Marx, F. Alobaid, J. Ströhle, B. Epple, Process control strategies in chemical looping gasification—a novel process for the production of biofuels allowing for net negative CO_2 emissions, Appl. Sci. 10 (2020) 4271.
[11] T. Mattisson, F. Hildor, Y. Li, C. Linderholm, Negative emissions of carbon dioxide through chemical-looping combustion (CLC) and gasification (CLG) using oxygen carriers based on manganese and iron, Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Chang. 25 (2020) 497–517.
[12] L. Yu, W. Zhou, Z. Luo, H. Wang, W. Liu, K. Yin, Developing oxygen carriers for chemical looping biomass processing: challenges and opportunities, Adv. Sustainable Syst. 4 (2020) 2000099.
[13] Y. Lin, H. Wang, Y. Wang, R. Huo, Z. Huang, M. Liu, G. Wei, Z. Zhao, H. Li, Y. Fang, Review of biomass chemical looping gasification in China, Energy Fuel 34 (2020) 7847–7862.
[14] S. Huseyin, G. Wei, H. Li, F. He, Z. Huang, Chemical-looping gasification of biomass in a 10 kW_{th} interconnected fluidised bed reactor using Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier, J. Fuel Chem. Technol. 42 (2014) 922–931.
[15] G. Wei, F. He, Z. Huang, A. Zheng, K. Zhao, H. Li, Continuous operation of a 10 kW_{th} chemical looping integrated fluidized bed reactor for gasifying biomass using an iron-based oxygen carrier, Energy Fuel 29 (2015) 233–241.
[16] 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 kW_{th} interconnected circulating fluidised bed reactor, Int. J. Hydrog. Energy 40 (2015) 16021–16032.

[17] H. Ge, L. Shen, F. Feng, S. Jiang, Experiments on biomass gasification using chemical looping with nickel-based oxygen carrier in a 25 kW_{th} reactor, App. Thermal Eng. 85 (2015) 52–60.
[18] T. Shen, J. Wu, L. Shen, J. Yan, S. Jiang, Chemical looping gasification of coal in a 5 kW_{th} interconnected fluidized bed with a two-stage fuel reactor, Energy Fuel 32 (2018) 4291–4299.
[19] 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 Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier in a continuous unit, Bioresour. Technol. 316 (2020) 123908.
[20] 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 kW_{th} unit, Chem. Eng. J. 405 (2021) 126679.
[21] M. Keller, H. Leion, T. Mattisson, H. Thunman, Investigation of natural and synthetic bed materials for their utilization in chemical looping reforming for tar elimination in biomass-derived gasification gas, Energy Fuel 28 (2014) 3833–3840.
[22] M. Rydén, M. Hanning, F. Lind, Oxygen Carrier Aided Combustion (OCAC) of wood chips in a 12 MW_{th} circulating fluidized bed boiler using steel converter slag as bed material, Appl. Sci. 8 (2018) 2657.
[23] F. Hildor, T. Mattisson, H. Leion, C. Linderholm, M. Rydén, Steel converter slag as an oxygen carrier in a 12 MW_{th} CFB boiler – ash interaction and material evolution, Inter. J. GH Gas Control 88 (2019) 321–331.
[24] F. Hildor, H. Leion, C.J. Linderholm, T. Mattisson, Steel converter slag as an oxygen carrier for chemical-looping gasification, Fuel Process. Technol. 210 (2020) 106576.
[25] S. Wang, T. Song, S. Yin, E.U. Hartge, T. Dymala, L. Shen, S. Heinrich, J. Werther, Syngas, tar and char behavior in chemical looping gasification of sawdust pellet in fluidised bed, Fuel 270 (2020) 117464.
[26] P. Simell, P. Ståhlberg, E. Kuerkela, J. Albrecht, S. Deutsch, K. Sjöström, Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particules in the gas from large-scale biomass gasifiers. Version 1998, Biomass Bioenergy 18 (2000) 19–38.
[27] 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) 12031.
[28] L.F. de Diego, M. de las Obras-Loscertales, F. García-Labiano, A. Rufas, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, Characterization of a limestone in a batch fluidised bed reactor for sulfur retention under oxy-fuel operating conditions, Int. J. Greenhouse Gas Control 5 (2011) 1190–1198.
[29] B. Li, S. Wang, X. Yang, Q. Wu, Y. He, Thermodynamic evaluation of sorption-enhanced chemical looping gasification with coal as fuel, Int. J. Hydrog. Energy 45 (2020) 21186–21194.
[30] J. Corella, J.M. Toledo, G. Molina, Performance of CaO and MgO for the hot gas clean up in gasification of a chlorine-containing (RDF) feedstock, Bioresour. Technol. 99 (2008) 7539–7544.

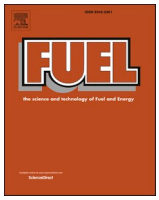
Artículo IV

Fuel 344 (2023) 128059

Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel



Assessment of the chemical looping gasification of wheat straw pellets at the 20 kW_{th} scale

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

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

ARTICLE INFO

Keywords:
CO_2 capture
Chemical looping
Gasification
Biomass
Syngas
Ilmenite

ABSTRACT

In this work, the Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) process was evaluated for syngas production at the 20 kW_{th} scale using wheat straw pellets as the fuel feedstock and ilmenite as the oxygen carrier. The effect of different operational variables –namely the fuel reactor temperature, the mean residence time of solids in the fuel reactor, the oxygen-to-biomass ratio (controlled by the oxygen fed into the air reactor) and the gas velocity in the carbon stripper– on the process performance and the syngas yield was analyzed. Interestingly, smooth operation of the CLG unit was observed and no agglomeration issues detected. In addition, char produced during devolatilization still retained its initial pellet shape and unconverted char pellets were elutriated from the fuel reactor mixed with the finer oxygen carrier particles. Both steady-state and transition periods were evaluated to have a complete overview of the process. Transition periods were characterized by a different oxygen transfer rate in the air and fuel reactors. Steady state was reached when the oxygen transference rate was the same in both reactors. In this sense, the oxygen transference rate in the fuel reactor was the main factor affecting the syngas yield and the cold gas efficiency. Also, the temperature and mean residence time of solids in the fuel reactor showed a considerable effect on the char conversion and, consequently, on the syngas yield. However, operating conditions hardly affected the production of light hydrocarbons (CH_4 and C_2-C_3) and tar, which were maintained roughly constant throughout the experimental campaign.

1. Introduction

Gasification processes using biomass as feedstock have been established as one of the most promising processes to reduce CO_2 emissions with direct applications in the production of heat and energy [1], syngas/H_2 [2], biofuels [3] or chemicals [1]. By using carbon–neutral biomass as fuel, even net negative emissions could be achieved if the gasification process is combined with CO_2 storage, namely bioenergy with carbon capture storage (BECCS) technologies [4].

Different commercial technologies are available for biomass gasification [1]. These technologies are mainly based on the combustion of a fraction of the fuel to generate the energy required for the gasification process. Heat may be generated in a side-process, which involves the emission of CO_2, or the partial combustion in the gasifier with oxygen, which requires the oxygen separation from air and the inevitable loss of energy efficiency. For example, the Dual Fluidized Bed (DFB) technology has been studied as a possible route for biomass gasification, even reaching large scales between 5 and 100 MW [5]. In this case, a fraction of char is burned in a combustor reactor, generating CO_2 emissions into the atmosphere.

Among the different rising technologies proposed for the gasification process, Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) represents an innovative process allowing the generation of non-nitrogen diluted synthesis gas under autothermic conditions, with low tar content and the potential of avoiding CO_2 emissions [4,6,7]. The schematic illustration of this process is shown in Fig. 1. The BCLG process is based on two interconnected fluidized bed reactors, air and fuel reactors (AR and FR, respectively), using a solid oxygen carrier as bed material circulating between both reactors. In BCLG, the biomass fuel is introduced into the fuel reactor, where it is dried and pyrolyzed/devolatilized, generating gases (mainly hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methane, and light hydrocarbons), tar and char. The carbon present in the char is gasified with steam, which is used as fluidizing media and gasifying agent. Alternatively, recycled CO_2 may be also used as fluidizing gas. A

* Corresponding author.
E-mail address: abad@icb.csic.es (A. Abad).

https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128059
Received 3 October 2022; Received in revised form 9 February 2023; Accepted 3 March 2023
0016-2361/© 2023 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

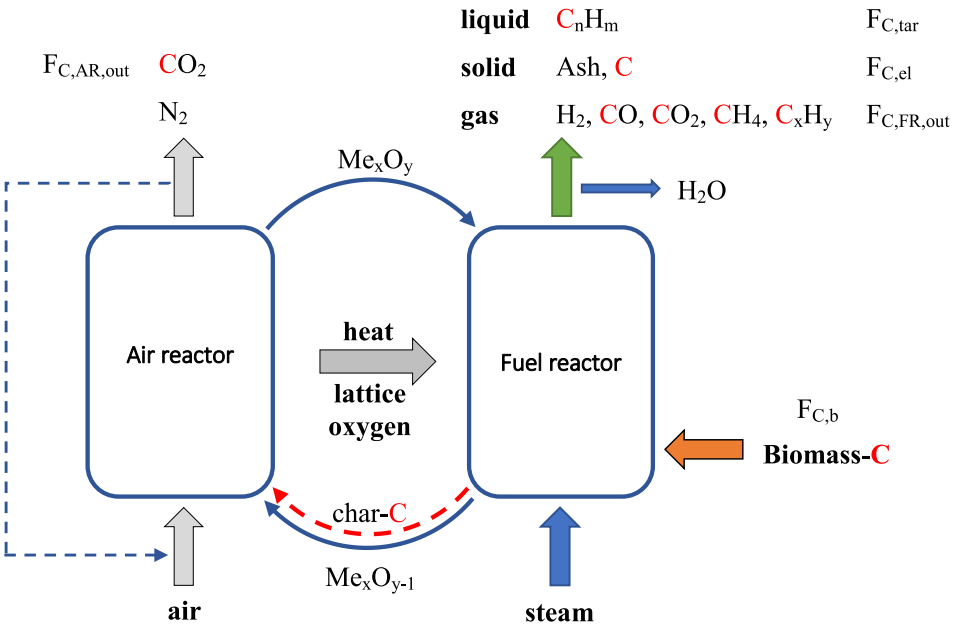


Fig. 1. Biomass chemical looping gasification (BCLG) process diagram.

partial combustion of the fuel must be performed in the fuel reactor in order to support the BCLG process under auto-thermal condition [8]. Then, gaseous products are partially oxidized by the oxygen carrier while the oxygen carrier is reduced in parallel. In the air reactor, the reduced oxygen carrier is regenerated by the exothermic oxidation with air. Thus, the oxygen carrier-based mainly on metal oxides- transports oxygen from the air reactor to the fuel reactor. In this way, the mixture of gases between both reactors is avoided. In addition, the oxygen carrier also transports the heat required for the endothermic reactions taking place in the fuel reactor for the syngas production. In contrast to the DFB gasification process, heat is generated by oxidizing the reduced metal oxide with air, as well as char by-passed to the air reactor should be minimized to avoid CO_2 emissions. Therefore, the BCLG requires maximizing the char conversion in the fuel reactor in order to have as much carbon from fuel in gases from the fuel reactor as possible.

Several studies have been carried out regarding suitable oxygen carriers for BCLG in continuously operated units at different scales from 1.5 to 25 kW_{th} [4,9] using both natural ores, industrial residues or synthetic oxygen carriers. Synthetic materials includes particles based on Fe [10–14] and Ni [15–17]. These materials are expensive due to the costs associated with the preparation process. Therefore, the use of natural ores or industrial residues, with good availability and low price, is economically attractive for the BCLG process. Low cost materials tested for BCLG includes iron ore (hematite) [18,19], manganese ore [18], steel converter waste (LD Slag) [20] and ilmenite [21]. In general, these materials were able to transfer the required oxygen for the partial oxidation of biomass, but some hydrocarbons from volatile matter, mainly methane, was present in the product gas, which decreased the syngas yield. The hydrocarbon conversion and syngas yield was improved with Ni-based materials due to the catalytic effect of metallic Ni. However, Ni is highly expensive, is toxic and has a strong negative environmental impact. Among oxygen carrier tested for BCLG, ilmenite has shown promising results in terms of reactivity and lifetime of the oxygen carrier. Besides, ilmenite has been widely studied as promising oxygen carrier for chemical looping combustion (CLC) [22,23], and there is a deep knowledge in aspects related to kinetics, durability and ash interaction [24]. The performance of ilmenite with synthetic biomass volatiles has also been studied in continuous CLG operations at a 0.3 kW_{th} scale [25]. Also, it was confirmed that the oxygen transference occurred though the redox pairs $Fe_2TiO_5/FeTiO_3$ and Fe_2O_3/Fe_3O_4. A comprehensive overview of the main reactions involved in the BCLG process with ilmenite is shown in the Supplementary Material (SM).

Most of the operational experience on CLG –not only with biomass but also with coal– were performed by controlling the partial oxidation of the fuel by modifying the solids circulation rate of the oxygen carrier. This kind of oxygen transference control may cause unstable operation if the oxygen carrier circulation varies with time. To solve this issue, a new method for controlling the lattice oxygen used for syngas production in the fuel reactor was demonstrated at the 1.5 kW_{th} scale, based on the control of the oxygen fed to the air reactor [12,21]. Dieringer et al [26] concluded that this method facilitates the control of the oxygen transference and de-couples the heat and oxygen transport between the air and fuel reactors. Thus, this method would allow to operate under auto-thermal conditions with lower air ratios, thus improving the syngas yield [8],

Despite the experience gained in the operation of BCLG units, to the best of the authors' knowledge there is not a comprehensive work evaluating the effect of the main operating conditions on the process performance under relevant conditions for the industrial application. Several kind of biomass fuels have been proposed to be used in CLG, including pine wood, almond shells, olive stones, rice husk, rice straw, wheat straw, corn stalk, peanut shell, coffee grounds and microalgae [9,20]. Usually, these materials are finely ground to be tested at the small lab-scale, which allows the good mixing with the oxygen carrier particles. Some tests have been performed with pelletized biomass, namely rice husk [27] and sawdust [28]. For the industrial use, pelletized biomass has several benefits compared to ground biomass in terms of higher energy density, lower transport cost and lower risk during management, storage and feeding of the fuel. However, it could suppose an additional cost for the process depending on pelletizing costs. The conversion of pelletized biomass in CLG may differ from that of ground biomass due to different conversion kinetics (both devolatilization and gasification) and fluid dynamic behavior.

The objective of this work was to investigate the effect of the main operating variables in the CLG process on the generation of syngas. Both, the oxygen transference from the oxygen carrier –ilmenite– and the conversion of wheat straw pellets in a CLG unit were investigated as a function of the temperature in the fuel reactor, the residence time of solids in the fuel reactor and the oxygen-to-biomass ratio. Steady state conditions were achieved to evaluate the potential of the CLG process to produce syngas, but transition periods offered also highly interesting

Table 1
Physical properties of the calcined ilmenite and ilmenite activated in the CLG unit.

	Calcined	Activated
Oxygen transport capacity, R_{OC} (%)	4.0	3.7
Skeletal density (kg/m^3)	4100	4200
Crushing strength (N)	2.2	2.0
Porosity (%)	1.2	18
BET Surface Area (m^2/g)	0.8	0.4

Table 2
Composition of the wheat straw pellets (with additives).

Proximate analysis (wt%)		Ultimate analysis (wt%)	
Moisture	10.3	C	41.4
Ashes	6.2	H[(1)]	5.2
Volatile matter	69.8	N	0.4
Fixed carbon	13.7	S	0.1
		O (by difference)	36.4

(1) H does not include hydrogen in H_2O.

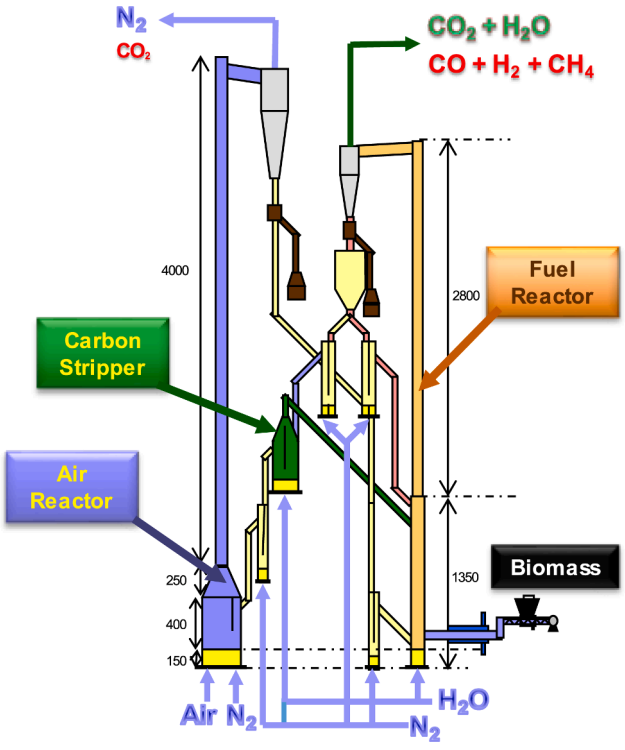


Fig. 2. Scheme of the BCLG unit at ICB-CSIC (units in mm).

results to understand the dynamics of a CLG unit.

2. Experimental

2.1. Oxygen carrier

The ilmenite used as oxygen carrier in this work was a concentrate from a Norwegian natural ore from Titania AS with a purity of 94.3% [22]. It was mainly composed by iron titanium oxide and it was received in its reduced form $FeTiO_3$. The raw material was crushed and sieved to obtain a sand-type material with particle size of + 100–300 μm. Then, fresh ilmenite particles were pre-oxidized in air at 950 °C during 24 h before its use in the continuous unit to improve the physical properties [29] and to avoid defluidization during its first use [30]. The composition of calcined ilmenite, determined by XRD analysis, was 54.7 wt% pseudobrookite (Fe_2TiO_5), 11.2 wt% hematite (Fe_2O_3). 28.6 wt% rutile (TiO_2) and 5.5 wt% of other inert compounds. Table 1 shows the main properties for the calcined ilmenite. The oxygen transport capacity, R_{OC}, was defined as the mass fraction of the oxygen carrier that is used for oxygen transfer –Eq. (1)–, and it was determined by thermogravimetric analysis (5 vol% H_2 and 40 vol%H_2O at 950 °C in TGA); see ref. [31] for additional information.

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

being m_{ox} the mass of oxidized ilmenite to Fe_2TiO_5 and Fe_2O_3 and m_{red} the mass of reduced ilmenite to $FeTiO_3$ and Fe_3O_4.

2.2. Biomass fuel

Biomass from wheat straw provided by CENER (Pamplona, Spain) has been used as renewable solid fuel in this work. The proximate and ultimate analysis of the biomass are shown in Table 2. The lower heating value was 17200 kJ/kg. The biomass was received and used as pellets with a diameter of 6 mm and average length of 17 mm. The fuel feeding system of the CLG unit allows the biomass pellets to be fed as received; so, there was no need to mill or sieve the fuel.

2.3. Chemical looping gasification unit

The experimental campaign was carried out in a 50 kW_{th} CLG unit, shown in Fig. 2, which was originally designed and erected at ICB-CSIC for CLC with solid fuels [32]. This unit is based on two interconnected fluidized bed reactors, the air (AR) and fuel (FR) reactors, with a carbon stripper (CS) between them. The pelletized biomass is fed directly to the bottom of the FR by means of two screw feeders: the first one controls the biomass feeding and the second one, which has a water cooling system, introduces the biomass as quick as possible into the FR to avoid the pyrolysis in the feeding pipe. Steam was used as fluidizing media and gasification agent in the FR and a mixture of nitrogen and air was used in the AR. The dilution of air with nitrogen was required to have a proper gas velocity in the air reactor and it is an accurate methods to control the oxygen-to-fuel ratio for syngas production [21].

A cyclone is located at the outlet of both FR and AR to separate entrained particles from the gas stream. Solids circulation rate was measured by two solids diverted valves located below the cyclones. Below the fuel reactor cyclone, there is a double loop-seal system (LS-D) designed to control the solids circulation rate by sending one part of the particles to the FR. However, solids recirculation from LS-D to the FR was not used in this study. Alternatively, the solids circulation rate was controlled by the gas velocity into the air reactor. Two additional loop-seal system are included before the solids entering the AR and FR to avoid mixing of gases between these reactors. All loop-seals were fluidized with N_2.

Some unconverted char particles could be in the circulating solids stream from the FR to AR. The CS was designed to separate the lighter and/or smaller char particles from the oxygen carrier particles. Thus, biomass conversion in the FR would increase avoiding solid carbon reaching the air reactor. However, pelletized biomass was used in this study. It was found that the integrity of the pellets was maintained after the devolatilization process occurring in the FR, and unconverted pellets were entrained with the oxygen carrier particles; see SM. The estimated terminal velocity for these pellets was ca. 10 m/s [33], being much higher than the nominal gas velocity in CS, namely 0.2–0.7 m/s [32]. Therefore, it may be expected that CS will not fulfil its function and it would not be suitable for the industrial scale-up of the CLG process. In order to avoid additional char gasification in the CS, it was fluidized with N_2.

Several furnaces installed in the unit are used to better control the

Table 3
Operating variables, performance parameters and gas composition for the experimental campaign in the CLG unit.

	Operating variables							Performance parameters								Gas composition (vol.%)				
Test	T_{FR}	λ	m_{FR}	m^{*}_{FR}	$\dot{m}_{OC}$	Q_{CS}	$t_{mr,FR}$	λ_{FR}	Θ	X_b	$X_{char,FR}$	C_{AR}	Y_{sg}	Y^{t}_{sg}	η_g	CO_2	CO	H_2	CH_4	C_2-C_3
	°C	–	kg	kg/MW	kg/h	LN/h	s		–	%	%	%	Nm^3/kg	Nm^3/kg	%					
1.1	827	0.40	4.1	224	50	2000	296	0.34	0.98	87.9	43.7	6.5	0.37	0.87	39.2	47.3	15.5	25.5	8.8	3.0
1.2	882	0.40	3.6	196	70	2000	185	0.34	0.90	86.8	39.2	6.9	0.46	0.91	44.5	41.6	18.5	29.6	8.4	2.0
1.3	891	0.20	4.3	234	70	2000	221	0.25	1.44	83.8	41.1	3.3	0.55	1.02	51.2	35.5	20.7	33.7	8.3	1.8
2.1	911	0.40	5.6	308	150	1000	135	0.31	0.81	74.6	16.2	2.3	0.38	0.76	38.2	45.9	15.2	28.8	8.5	1.6
2.2	909	0.40	6.4	352	150	1000	154	0.35	0.92	83.0	41.7	2.3	0.48	0.83	43.5	42.6	19.1	30.3	6.7	1.3
2.3	915	0.30	7.5	411	180	1000	151	0.28	1.02	80.1	31.8	2.7	0.50	0.90	45.3	38.8	19.9	32.1	7.4	1.8
2.4	912	0.25	6.9	375	150	1000	165	0.26	1.14	85.7	49.8	2.3	0.57	1.05	52.8	35.9	20.5	33.7	8.2	1.7
2.5	915	0.36	6.6	362	215	1000	111	0.25	0.76	74.8	13.4	3.5	0.47	0.85	43.7	38.3	19.2	32.8	8.2	1.5
2.6	803	0.36	8.0	435	67	1000	430	0.20	0.59	68.2	−6.3	3.3	0.38	0.84	37.7	38.7	17.3	31.8	8.7	3.5
3.1	810	0.30	9.6	525	37	1000	936	0.30	1.11	99.6	80.1	6.2	0.52	1.14	51.7	41.1	17.0	30.2	8.8	3.0
3.2	984	0.30	6.5	354	43	1000	542	0.26	0.92	110.8	127.1	1.8	0.93	1.48	79.6	28.3	25.7	37.3	7.8	0.9
3.3	897	0.30	4.9	268	43	3000	413	0.29	1.00	92.5	73.8	1.2	0.62	1.13	56.6	36.4	20.6	33.3	8.1	1.7
3.4	910	0.30	7.4	406	79	3000	337	0.30	1.11	93.3	70.8	3.0	0.54	1.06	52.6	40.0	18.9	30.6	8.7	1.7
4.1	801	0.30	10.2	560	72	3000	516	0.14	0.52	71.2	3.0	3.3	0.47	1.00	45.1	33.6	17.5	36.4	9.1	3.4
4.2	797	0.30	7.7	419	79	3000	349	0.14	0.48	68.0	2.4	0.3	0.47	0.99	44.9	33.1	18.4	36.2	8.9	3.4
4.3	801	0.30	11.0	602	200	3000	198	0.15	0.53	75.6	20.1	2.0	0.51	1.07	48.0	33.9	17.2	36.7	8.7	3.5
4.4	945	0.30	7.8	429	79	2000	358	0.28	1.40	107.2	89.0	10.8	0.90	1.23	68.6	27.5	28.0	38.9	4.9	0.8
5.1	891	0.29	5.4	282	114	2000	170	0.23	1.11	90.5	45.3	8.6	0.52	1.07	50.1	36.1	20.4	31.6	9.1	2.7
5.2	986	0.29	5.0	265	150	2000	121	0.20	0.99	91.1	45.7	9.1	0.64	1.13	59.5	30.0	24.4	35.1	9.5	1.1
5.3	981	0.29	5.2	273	149	3500	125	0.20	1.72	102.0	49.4	18.8	0.65	1.16	60.9	29.7	23.9	35.5	9.7	1.2
5.4	983	0.29	5.1	270	149	5000	124	0.14	1.33	99.8	40.8	19.4	0.69	1.21	63.4	26.6	24.3	38.2	9.8	1.2
5.5	809	0.29	6.2	328	160	2000	140	0.13	0.69	71.7	−18.0	10.7	0.47	0.89	46.2	29.3	22.7	35.9	10.6	1.5
5.6	813	0.29	12.6	664	65	5000	700	0.10	−0.56	122.3	19.7	48.8	0.45	1.17	49.4	30.9	20.1	31.5	12.7	4.7
6.1	978	0.36	6.4	339	438	5000	53	0.14	0.98	95.1	15.6	23.1	0.61	1.08	56.6	27.4	23.3	38.3	9.8	1.2
6.2	879	0.13	3.9	208	100	5000	142	0.06	0.76	79.1	20.5	5.4	0.73	1.24	62.5	22.0	24.5	43.0	8.5	2.0

temperature inside the reactors. The BCLG unit was designed for research purposes and auto-thermal operation was not possible because its small scale and big heat losses compared to its thermal power. Therefore, this unit requires the heat supply from external furnaces to maintain the desired temperature in the reactors. However, auto-thermal BCLG would be possible at industrial scale, as it was discussed by Samprón et al. [8].

Further, the unit includes a system of pressure and temperature sensors distributed throughout the reactors. This allows knowing the pressure difference between different points, being mainly useful for the quantification of the amount of solids present in each reactor.

The gas composition at the air reactor outlet stream (CO_2, CO and O_2) was analysed in an on-line gas analyser. The gas composition at the FR outlet (CO_2, CO, H_2 and CH_4) was also measured online after gas cleaning, which consisted of a tar collection system installed according to the European Tar Protocol [34]. Moreover, off-line gas analyses were carried out in a gas chromatograph to determine the amount of light hydrocarbons (C_2-C_3) in the gas outlet stream.

2.4. Procedure and operating conditions

The oxygen carrier inventory at the facility was kept constant at about 80 kg. It is well-known that ilmenite is quickly activated during the firsts hours of operation in a chemical looping unit. During the activation process, porosity and reactivity increased [35]. After activation, ilmenite reactivity was maintained constant. In this work, ilmenite activation was performed in the pilot plant itself during 10 h of operation. These results were not considered here as ilmenite properties were not constant. Therefore, only results with activated ilmenite are presented and discussed. Main properties of activated ilmenite are shown in Table 1.

Then, CLG operation started by setting the required overall air ratio in the AR, λ, which defines the fraction of oxygen in air regarding the stoichiometric oxygen for the complete fuel combustion.

$$\lambda = \frac{M_{O_2} F_{O2,AR,in}}{\dot{m}_b \Omega_b} \tag{2}$$

where $F_{O2,AR,in}$ is the molar flow of O_2 fed into the AR, M_{O_2} is the molecular mass of O_2, $\dot{m}_b$ is the mass flow of biomass fed and Ω_b the oxygen demand for the full combustion of the biomass ($\Omega_b = 1.16$ kg oxygen/kg biomass).

Several operating conditions were varied, namely fuel reactor temperature (T_{FR}), air ratio (λ), solids inventory in the fuel reactor (m_{FR}) and solids circulation rate ($\dot{m}_{OC}$). The mean residence time of solids in FR, $t_{mr,FR}$, was calculated as:

$$t_{mr,FR} = \frac{m_{FR}}{\dot{m}_{OC}} \tag{3}$$

The experimental campaign was carried out for 6 days, which was indicated by the first number of the experimental test; see Table 3. Fuel feeding rate was maintained roughly constant, and corresponded to thermal power values of 18.3 kW_{th} for days 1–4 and 19.0 kW_{th} for days 5 and 6. The steam to biomass ratio was S/B = 0.7 kg H_2O/kg dry biomass. The N_2 flow to the CS was also varied to evaluate the char-oxygen carrier mixing or segregation in this device. In some tests, the overall air ratio was lower than that theoretically required for auto-thermal operation. But these results may offer interesting information about the effect of this parameter on the process performance. In addition, the temperature in the air reactor during tests was about 50 °C above the temperature in the fuel reactor. In some cases, this temperature may be lower than that required in a CLG industrial unit [8]. But it is believed that this would have lower effects on the performance of the process. In fact, oxygen in air is fully consumed in these tests, as it is expected at industrial scale.

2.5. Data evaluation

C, O and H balances were done to evaluate the flow of these elements in the inlet and outlet streams, as well as reacting rates in each reactor. The effective oxygen transferred from air to the oxygen carrier in the air reactor and to the fuel in the fuel reactor was calculated by Eqs. (4) and (5). Thus, the oxygen ratio in the air reactor, λ_{AR}, may differ from overall air ratio, λ, because some oxygen may exit from the reactor or react with by-passed char to the air reactor instead the oxygen carrier. Also, the oxygen transferred in the fuel and air reactors –defined by oxygen ratio in fuel and air reactors, i.e. λ_{FR} and λ_{AR}– may be different during transitory periods prior to the establishment of the steady state. Thus, oxygen transference ratio, Θ, is defined by Eq. (6) to evaluate the steady state for the oxygen transference, which is considered when Θ = 0.9–1.1.

$$\lambda_{AR} = \frac{M_{O_2}\left[F_{O2,AR,in} - \left(F_{O2,AR,out} + F_{CO2,AR,out}\right)\right]}{\dot{m}_b \Omega_b} \tag{4}$$

$$\lambda_{FR} = \frac{M_{O_2}\left[\left(F_{CO2,FR,out} + 0.5F_{CO,FR,out} + 0.5F_{H2O,FR,out}\right) - 0.5F_{H2O,FR,in}\right] - x_O \dot{m}_b}{\dot{m}_b \Omega_b} \tag{5}$$

$$\Theta = \frac{\lambda_{FR}}{\lambda_{AR}} \tag{6}$$

The fuel conversion in the BCLG unit was evaluated based on several indicative parameters:

- The total carbon conversion, X_b, is a measurement of the fraction of carbon in biomass converted to gas in the CLG unit, including fuel and air reactors.

$$X_b = \frac{M_C\left[F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}\right]}{x_C \dot{m}_b} \tag{7}$$

$F_{C,FR,out}$ and $F_{C,AR,out}$ in Eq. (7) considers the whole carbon present in gaseous compounds at the fuel and air reactor exit, respectively. This was compared with the carbon in biomass, being x_C the carbon fraction in biomass. Unconverted carbon may have been escaped from the cyclone or accumulated somewhere in the CLG unit.

- The char conversion in the fuel reactor, $X_{char,FR}$, represents the fraction of fixed carbon converted to gas in the fuel reactor. Thus, the amount of carbon coming from char gasification was calculated by subtracting the carbon present in the volatiles, $F_{C,volat}$, from all the carbon present in gaseous compounds in the fuel reactor, $F_{C,FR,out}$:

$$X_{char,FR} = \frac{M_C\left[F_{C,FR,out} - F_{C,volat}\right]}{x_{C,fix}\dot{m}_b} = \frac{M_C F_{C,FR,out} - \left(x_C - x_{C,fix}\right)\dot{m}_b}{x_{C,fix}\dot{m}_b} \tag{8}$$

- The carbon losses by the air reactor, C_{AR}, represent the fraction of carbon present in the biomass that was released to the atmosphere with the exhaust air.

$$C_{AR} = \frac{M_C F_{C,AR,out}}{x_C \dot{m}_b} \tag{9}$$

- The syngas yield, Y_{sg}, shows the amount of H_2 and CO produced over the dry biomass fed to the system, expressed in Nm^3/kg of dry biomass.

$$Y_{sg} = Y_{H_2} + Y_{CO}Y_{H_2} = \frac{0.0224F_{H_2}}{(1 - x_{H_2O})\dot{m}_b}Y_{CO} = \frac{0.0224F_{CO}}{(1 - x_{H_2O})\dot{m}_b} \tag{10}$$

- The cold gas efficiency, η_g, is the fraction of chemical energy contained in the product gas from the fuel reactor over the total energy of the biomass. The chemical energy was calculated considering the

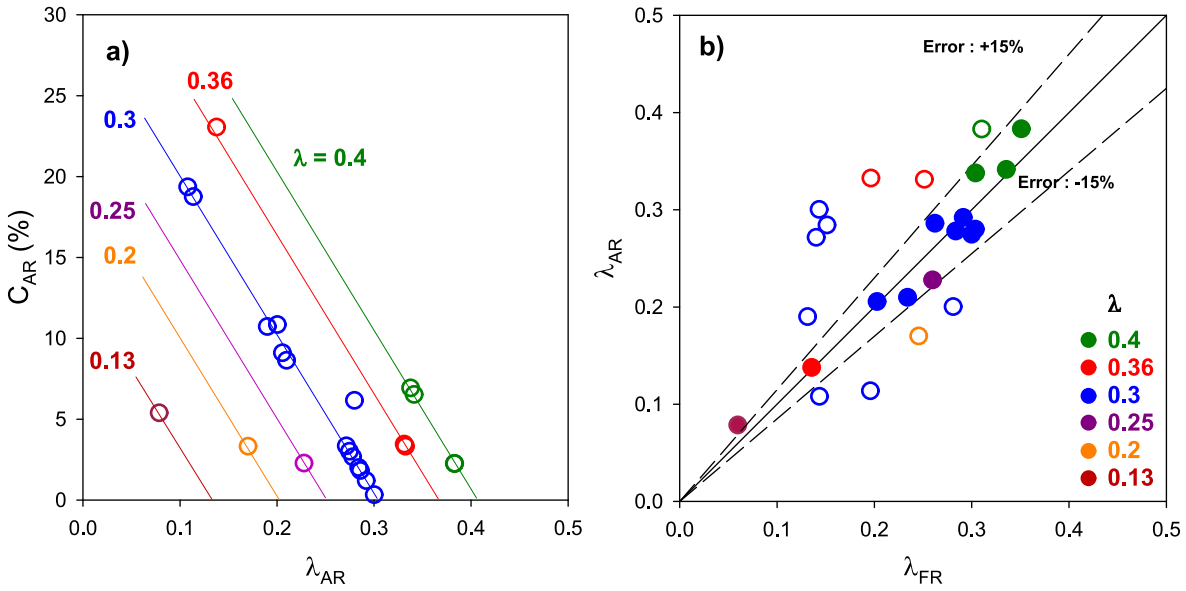


Fig. 3. Relationship between the air ratio transferred in the AR, λ_{AR}, and (a) the fraction of carbon by-passed to the AR, C_{AR}; and (b) effective oxygen-to-biomass ratio in FR, λ_{FR}. Solid symbols: steady state conditions: Empty symbols: transitory periods.

lower heating value for every gas compound *i* exiting the FR, LHV_i, and the biomass, LHV_b.

$$\eta_g = \frac{\sum F_{i,FR,out} \cdot LHV_i}{\dot{m}_b \cdot LHV_b} \tag{11}$$

3. Results

This work reports around 40 h of continuous operation in a CLG unit located at ICB-CSIC (Spain) using ilmenite as oxygen carrier, wheat straw pellets as solid fuel and steam as gasifying agent into the fuel reactor. Interestingly, smooth operation of the CLG unit was observed and no agglomeration issues were detected.

The study focuses on analyzing the effect of the most relevant variables in the CLG process performance, such as the FR temperature, the mean residence time of solids in the FR and the oxygen-to-biomass ratio (controlled by the air flow to the air reactor). Relevant results are shown in Table 3. The variation of the operating conditions had a significant effect on the process performance. An overview of the evolution during the experimental campaign of the conditions, performance parameters and gas composition is shown in Fig. S1 in the SM. It was observed that a proper evaluation of the results should be done considering the conditions used in the previous test. Thus, the CLG unit can go through transitory periods of different duration until reaching the steady state. To fully understand the behavior of the CLG unit, an evaluation of the effect of each change in the operating conditions during experimental campaign was carried out. Table S1 in SM shows the relevant conclusions after analyzing the oxygen and carbon balance, which are useful for the following discussion.

3.1. Evaluation of steady state operation by the oxygen balance

The overall air ratio, λ, is crucial for the objective of achieving auto-thermal operating conditions in the system [8]. The optimal value of λ to achieve the auto-thermal process with the higher quality of the synthesis gas was between 0.33 and 0.38. To evaluate the effect of this parameter on the CLG performance, the air ratio was varied between 0.13 and 0.4 by controlling the air flow to the air reactor. However, it was observed that the oxygen transference from air to fuel was lower because part of the oxygen fed to the AR reacted with the unconverted char coming from the FR instead of being used for ilmenite oxidation. Fig. 3(a) shows a clear trend between the oxygen transferred in the AR (λ_{AR}) decrease and the carbon by-pass to AR (C_{AR}) increase. Only when the char by-passed to AR was low, λ_{AR} was close to λ. Note that carbon in char arriving the AR was not converted in the FR and it was not separated or accumulated in the CS. This question will be later discussed.

Steady state operation is achieved when the oxygen ratio transferred to the oxygen carrier in the AR (λ_{AR}) is equal to the oxygen ratio transferred from the oxygen carrier to the fuel in FR (λ_{FR}), and therefore $\Theta = \lambda_{FR}/\lambda_{AR} = 1$; see Fig. 3(b). Otherwise, transitory periods are characterized by a different oxygen transference rate in the AR and FR, i.e. $\lambda_{AR} \neq \lambda_{FR}$. In these cases, the oxygen transferred in the FR was lower ($\Theta < 1$) or higher ($\Theta > 1$) than oxygen transferred to the oxygen carrier in the AR.

Transitory periods were usually observed when some operating condition were varied until steady state was reached. For example, $\Theta < 1$ values were observed when the air flow, and therefore λ, was suddenly increased in the AR. In this case, highly reduced ilmenite reacts with the excess of oxygen but some time was necessary to transfer it to the FR. Also, temperature changes may affect the Θ value during transitory periods. An increase in the temperature meant that a greater amount of char was being gasified, due either to an increase in the gasification rate or to an excess of char caused by previous accumulation. Thus, there was a higher oxygen demand in the fuel reactor due to the increase in fuel conversion that was initially taken from the accumulated lattice oxygen and being consumed in the FR causing that $\Theta > 1$. However, at the low temperature of 800 °C the ilmenite reactivity highly decreased causing the decrease in the oxygen transference in the FR ($\Theta < 1$).

In more detail, every change of the operating conditions affected to the oxygen balance. When the overall air ratio, λ, decreased, accumulated oxygen in ilmenite particles during the operation at the previous higher λ is now consumed. The transition period with $\Theta > 1$ may be quite long due to the relatively high solids inventory in the whole CLG unit as the air reactor was oversized [32]. However, stepwise decrease from 0.4 to 0.3 and 0.25 allowed achieving steady state in a shorter time; see Tests 2.2, 2.3 and 2.4. On the contrary, oxygen was accumulated in the ilmenite when λ was increased; thus, a period with $\Theta < 1$ was observed before steady state was reached, i.e. until the increase in the oxygen reacted in FR, λ_{FR}, was also observed. In addition, very low oxygen transference rate was observed at the low temperature of 800 °C, likely by low ilmenite reactivity. In most of the cases at this low temperature, values of $\Theta < 1$ were observed. By comparing Tests 1.1 and 2.6, it was

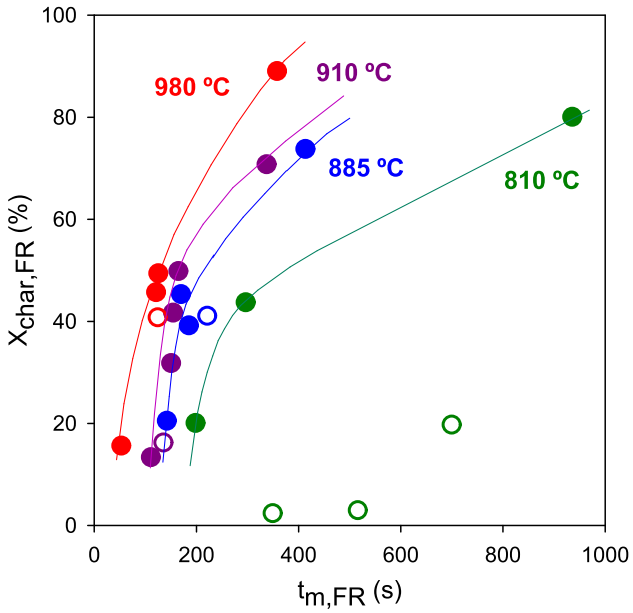


Fig. 4. Effect of temperature and mean residence time of solids in FR on char conversion, $X_{char,FR}$. Solid symbols: steady-state for carbon in FR; Empty symbols: transitory period for carbon in FR.

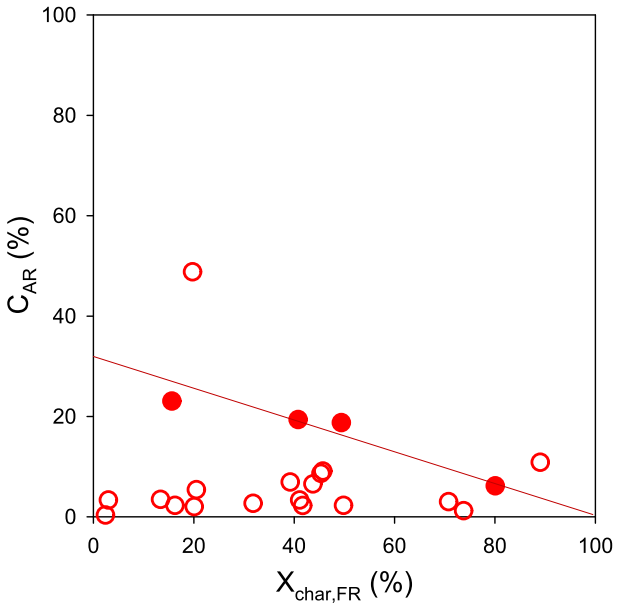


Fig. 5. Effect of char conversion in FR on the carbon by-passed to AR. Tests in which complete biomass conversion was achieved in the CLG unit are highlighted with solid symbols.

observed that relatively high oxygen transference in the FR in Test 1.1 was achieved as well as higher char conversion. These effects could be distorted by the initial high oxidation degree of the oxygen carrier in the CLG unit, which progressively was reduced with the operating time. At this low temperature, long time period would be required (30 min Test 2.6 + 135 min Test 3.1) to achieve steady state. However, high char conversion values could be achieved by increasing the mean residence time of solids in FR to ca. 1000 s. Trying to achieve steady state with lower values of mean residence time was unsuccessfully; see tests day 4.

The evaluation of the FR performance may be done considering the parameter λ_{FR} even during the transient periods. Note that these conditions would correspond to a steady state condition if the air flow was modified in order to fulfill $\lambda_{AR} = \lambda_{FR}$. Henceforth, the evaluation of the FR will be carried out using the λ_{FR} parameter.

3.2. Carbon balance and char conversion in the fuel reactor

In general, biomass conversion in the CLG unit was higher than 70% –based on the carbon balance–, and complete conversion was achieved in some tests. Assuming carbon in volatile matter is released in the FR, the carbon balance in the system is a function of the char conversion in FR; i.e. conversion of fixed carbon. Complete char conversion in the FR would be desired to maximize syngas yield. However, some carbon was emitted as CO_2 in AR. Note that the fraction of char by-passed to AR, C_{AR}, was burned to CO_2 by air, reducing the carbon capture efficiency of the process. However, the carbon balance showed that not all unconverted carbon reached the AR. The presence of the CS disturbed this analysis. Thus, carbon in char may be gasified in FR, combusted in AR, or accumulated in the CLG facility, e.g. in CS or FR during transient periods. When carbon was not accumulated in the FR, the steady state operation of the FR was reached. The fate of carbon in char is now discussed.

3.2.1. Identification of steady state operation: Char accumulation in the FR

Char conversion was mainly affected by the temperature and the mean residence time of solids in the fuel reactor, which also affected to the char accumulation in the FR. A discussion about the tests were char is accumulated in the FR is found in Table S1 in SM. Usually, char was accumulated in the FR at low temperature (ca. 800 °C) due to low gasification rate. During these transient periods, low char conversion values were found; see Fig. 4. In these cases, gasification rate was low and char was accumulated in the FR until the steady state was achieved. Thus, char concentration in the bed would be increased when FR operated at low temperature until the flow of carbon in the fed biomass was equal to carbon at the reactor exit, including carbon in volatile matter, carbon from char gasification and carbon in unconverted pellets.

In addition, transient periods were evident after a sudden increase in the temperature if char was accumulated in the previous test. In this case, the carbon flow from char conversion was highly increased by improving the gasification rate at higher temperature until the new steady state condition was achieved.

3.2.2. Char gasified in the fuel reactor

Fig. 4 shows the effect of temperature and mean residence time of the oxygen carrier in the FR on char conversion for steady state operation considering the carbon balance in the FR. In these cases, conversion of char in the FR increased with the mean residence time of the oxygen carrier. This fact suggested that the residence time of char particles in the FR was affected by the solids circulation rate of the oxygen carrier.

Considering a stable mean residence time, an increase in temperature promotes a higher char conversion as consequence of the increase of the gasification rate. Alternatively, the same char conversion was obtained at different temperatures by modifying the mean residence time of solids. As can be seen in Fig. 4, the mean residence time of solids in the FR must be 300–400 s at 910 °C in order to have char conversion values as high as 70–80, while values in the order of 1000 s would be required at 800 °C. However, this time is greatly reduced to 200 s when operating at 980 °C. Thus, excellent performance regarding char conversion and oxygen transference was achieved at high temperature and mean residence time values in the fuel reactor, e.g. in Test 3.2 at 984 °C and $t_{mr,FR}$ = 542 s. However, the decrease in the mean solids residence time caused a decrease in the char conversion even at this high temperature; see Tests 5.2, 5.3, 5.4 and 6.1.

The size of the biomass pellets was quite large, and entrainment of the produced char to the cyclone would not be expected considering the gas velocity in the FR. However, entrainment of pellets was evident after an examination of the solids leaving the FR cyclone; see Fig. S2 in SM. A more detailed evaluation of solids leaving the FR did not show the

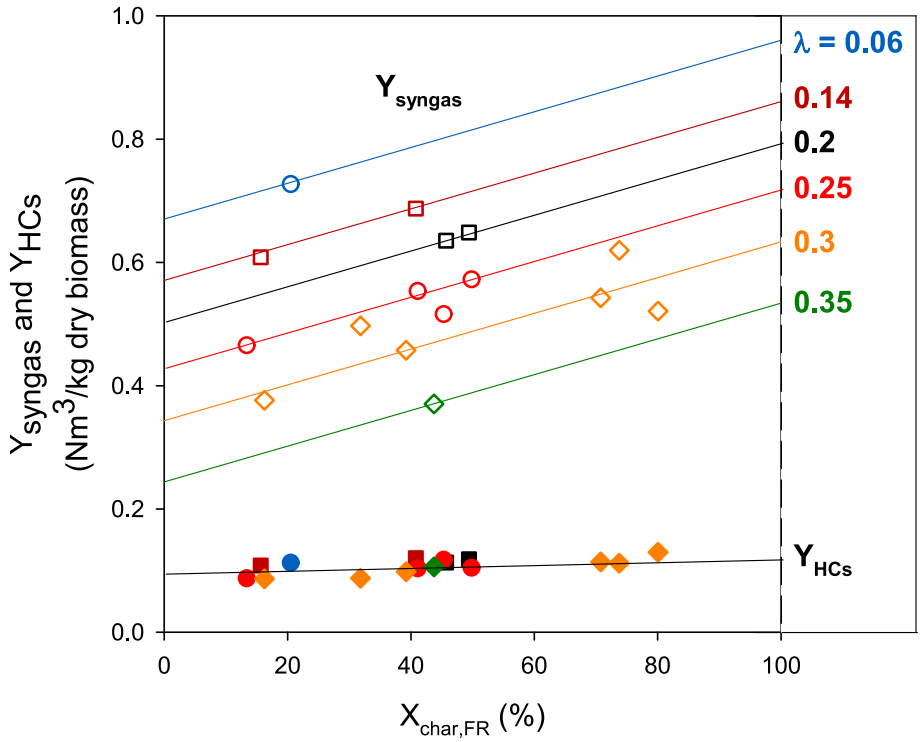


Fig. 6. Effect of the char conversion in the FR, $X_{char,FR}$, and the oxygen-to-biomass ratio in the FR, λ_{FR}, on the yield of syngas (Y_{sg}: open symbols) and HCs (Y_{HC}: solid symbols) for tests performed at different average temperatures in FR: 820 °C (◇), 900 °C (○), and 980 °C (□).

presence of a relevant amount of char as powder; thus, pelletized biomass retained the initial cylindrical shape of the biomass pellets after its partial gasification in the FR. Therefore, it was concluded that the entrainment of oxygen carrier particles promotes the entrainment of large char particles.

3.2.3. Char burned in the air reactor

Fig. 5 shows the variation of carbon by-passed to AR as a function of the char conversion in the FR. In some tests, complete biomass conversion was achieved in the CLG unit, which meant that all the carbon in char was either gasified in the FR or burned in AR. Then, carbon there is an evidence that the fuel reactor cyclone was highly efficient recovering char in the pellet form; i.e. char was no escaping from the CLG unit with the gaseous streams. In addition, the amount of unconverted char in solids from the AR was residual (Fig. S2 in SM) or even it was not observed in most of cases. Therefore, char was either gasified in the FR or burned in AR.

The results obtained with complete biomass conversion were in line with the logical trend between two ends: (1) C_{AR} is the fraction of carbon as fixed carbon when $X_{char,FR} = 0$; and (2) $C_{AR} = 0$ when all carbon was gasified in FR, i.e. $X_{char,FR} = 1$. In this sense, it is highly interesting the results showed in Test 3.1 where the complete conversion was achieved in the CLG unit despite the relatively low temperature in the FR, with a value of char conversion in FR of 80 % and a carbon fraction burned in the AR of 6.2 %. On the contrary, in the long lasting Test 6.1 at high temperature (980 °C), low char conversion in the FR ($X_{char,FR} = 15.6$ %) was obtained due to the low mean residence time of solids in this reactor. The unconverted char in the FR was burned in the AR ($C_{AR} =$ 23.1%).

In the cases that C_{AR} was lower than expected, carbon was accumulated in CS and biomass conversion was lower than 100%. Anyway, these tests were valid to evaluate the FR performance. In some cases, C_{AR} was higher than expected, corresponding to tests in which char accumulated in the FR in the previous test was suddenly gasified achieving biomass conversion values higher than 100 %. These tests are not valid to evaluate the FR performance as the carbon concentration in the bed varies with time.

3.2.4. Char accumulation in the carbon stripper

Char accumulation in the CS was also relevant, mainly at intermediate temperatures (900 °C) and low gas flow to the CS; see Fig. S2 in SM. Carbon conversion in FR and AR was calculated from the analysis of the gases from these reactors. However, accumulated carbon could not be calculated, and it was estimated by difference.

The behavior observed during the transition of Tests 3.3 to 3.4 is noteworthy to evaluate the effect of the presence of the CS. In this case, the mean residence time of solids in FR was roughly constant, but modifying both the solids inventory and circulation rate. Similar performance on oxygen transference and char conversion was achieved, but the carbon reaching the air reactor increased with the solids circulation rate. Thus, the effect of operating conditions in CS on by-passed char to AR should be evaluated under similar values of solids inventory and circulation rate, as well as fuel reactor temperature.

A dedicated study was done in Tests 5.2–5.3–5.4 and 5.5–5.6 to evaluate the effect of the presence of the CS in the CLG unit. In general, high gas flow to CS reduced the accumulation of unconverted char in this device. However, there was not observed an increase in the char conversion indicating that the char (in form of pellets) was not separated from the oxygen carrier in the CS, but rather unconverted char from the FR was burned in the AR. Thus, the presence of the CS in this CLG unit was irrelevant, as char in the pellet shape could not be separated from the oxygen carrier.

Low flow in CS (i.e. 1000 L_N/h, $u_{g,CS} = 0.07$ m/s) should be avoided in order to minimize the char accumulation in this device and to maximize the fuel conversion in the CLG unit. For example, in the long lasting Test 6.1 at high temperature (980 °C), high solids circulation rate and high N_2 flow to the CS (0.34 m/s), steady state was reached and no char accumulation was observed ($\Theta = 1$ and $X_b = 100\%$).

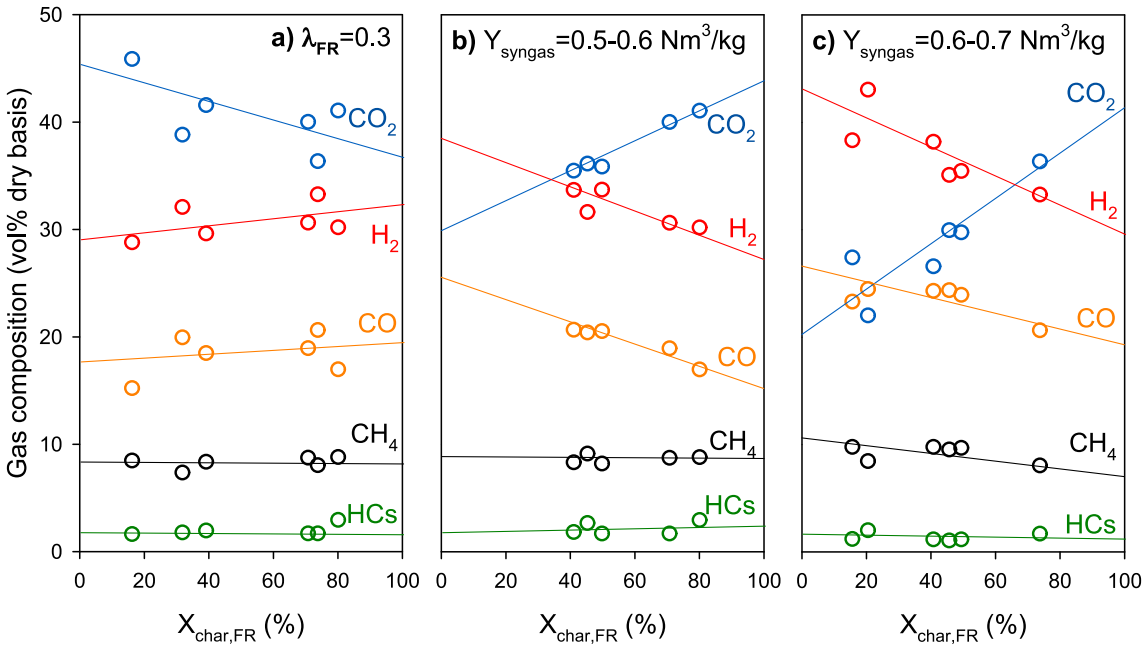


Fig. 7. Gas composition and main results obtained for selected BCLG tests.

3.3. Syngas yield

The operating and design conditions should be selected in order to maximize char conversion in the FR, which is required to maximize the syngas yield, and at the same time, improves the CO_2 capture efficiency. Therefore, the effect of operating conditions on the relation between char conversion and syngas yield should be evaluated.

By knowing the char conversion, $X_{char,FR}$, and the oxygen ratio in the FR, λ_{FR}, the theoretical yield of syngas may be calculated by doing a mass balance and assuming biomass conversion to CO, H_2, CO_2 and H_2O; see Y^t_{sg} in Table 3. However, the presence of hydrocarbons, such as CH_4, C2s, C3s or tar, decreased the syngas yield. Thus, the evaluation of experimental results was required to know the CLG performance regarding the syngas yield (Y_{sg}) and the hydrocarbon yield (Y_{HC}). Considering the reliable tests on carbon balance, Fig. 6 shows that syngas yield increased by improving char conversion or decreasing the oxygen-to-biomass ratio in the FR, λ_{FR}. Obviously, a higher amount of char being gasified increased the amount of produced syngas. Fig. 6 shows the projections for the expected syngas yield if biomass was fully converted in FR. For a given char conversion value, an increase in λ_{FR} caused a decrease in the syngas yield since a higher part of the syngas produced was burned to CO_2 and H_2O. In addition, the syngas yield was not directly affected by the temperature in the fuel reactor; but temperature had an indirect effect on syngas yield due to the char conversion increase.

None of the variables evaluated –namely temperature, char conversion or oxygen transferred in FR– had a significant effect on the HC yield, with values around 0.1 Nm^3/kg in all cases. Thus, light hydrocarbons (CH_4 and C_2-C_3 coming from biomass devolatilization) were hardly converted in the FR. It is well known that ilmenite shows low reactivity with CH_4 [31], which may difficult its conversion. These results agree with those obtained in previous works at a lower scale (1.5 kW_{th}) and different fluidization regime (bubbling) where the amount of HCs were hardly affected by the amount of lattice oxygen transported to the FR [18,20,21]. Therefore, the change to turbulent or fast fluidization regime at the 20 kW_{th} scale had not a relevant effect on conversion of HCs from volatile matter, although it would be expected an improved gas–solid contact and volatiles conversion. The expected improvement was previously observed during CLC operation [36]. In CLG, the conditions of the FR are deficient in oxygen and it was likely to react mainly with H_2 and CO in syngas rather than with light hydrocarbons.

Finally, operating conditions affected to gas composition. Fig. 7 shows the gas composition for selected test in Fig. 6, considering results either with $\lambda_{FR} = 0.3$ -Fig. 7(a)- or similar syngas yield -Fig. 7(b) and 7 (c). First, the increase of the char conversion at $\lambda_{FR} = 0.3$ caused an increase in the H_2 and CO concentration at the expense of a lower CO_2 fraction. This was expected as more gasification products were generated. Note that different values of char conversion were here achieved by modifying the temperature or mean residence time of solids in the fuel reactor. However, λ_{FR} barely affected the char conversion.

Second, results with similar syngas yield are compared. For such condition, note that λ_{FR} should be higher as char conversion increased. The increase in the oxygen-to-biomass ratio led to a decrease of H_2 and CO yield and to an increase in the CO_2 content. Obviously, the H_2 and CO content were increased with the syngas yield, which is clearly observed by comparing results in Fig. 7(b) and (c). The effect on CH_4 and HCs was no significant, and when it was observed, it was mainly related with the dilution with other gases. In addition, temperature had little effect on syngas composition, in agreement with previous results carried out at 1.5 kW_{th} scale [18,20,21].

The cold gas efficiency, η_g in Table 3, was directly related with the syngas composition and char conversion. As an example, at a high char conversion value of 74 % (Test 3.3) a value of $\eta_g = 57$ % was achieved with $\lambda_{FR} = 0.3$. This value would be increased to $\eta_g = 62$ % if $X_{char,FR} = 1$. Note that the quality of the syngas was affected by the presence of HCs, which decreases its calorific value compared with what would be expected if HCs were converted to CO and H_2, e.g. by reforming reactions in the FR. However, the evaluation of the presence of HCs on the cold gas efficiency of the CLG process was quite complicated and out of the scope of this work. A proper evaluation would require the optimization of the enthalpy balance in the system.

The main consequence of the presence of HCs was that a lower air-to-biomass ratio, λ, would be necessary to support the auto-thermal operation of the CLG unit. The presence of HCs (mostly CH_4) decreases the potential to produce $CO + H_2$, but also decreases the energy required to convert biomass into a mixture of $CO + H_2 + CH_4$. This is logical, as the methane reforming is an endothermic reaction. A detailed discussion on this issue was done by Sampron et al. [8].

In addition, this work was developed inside EU H2020 CLARA Project [37], whose objective is the production of liquid fuels for

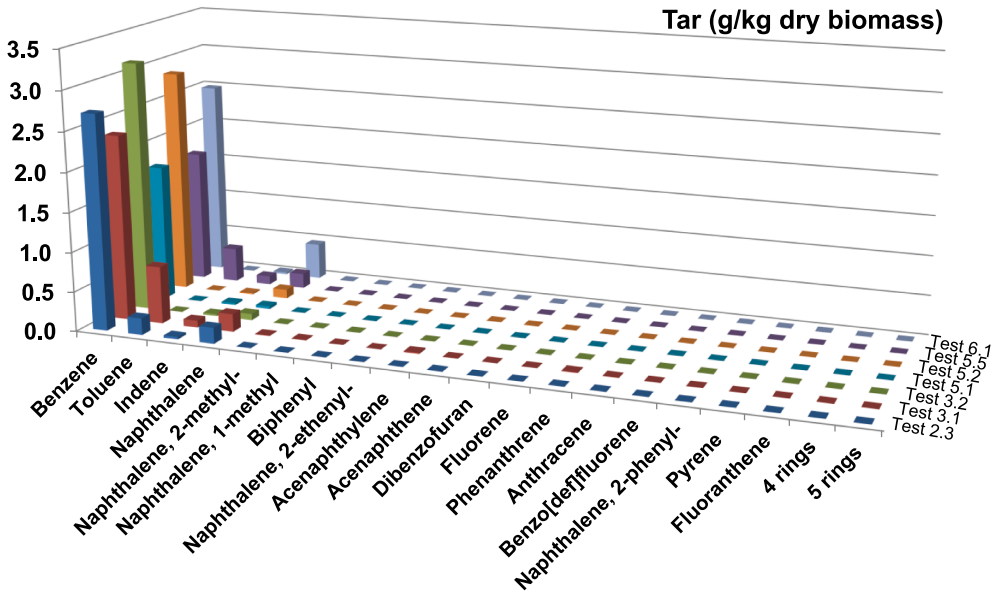


Fig. 8. Distribution of tar compounds for different tests carried out with wheat straw pellets.

aviation from the products of biomass gasification. Considering the integration of the BCLG unit with the Fischer-Tropsch process, maximizing the syngas yield is desired. In this sense, the presence of HCs would not represent a big problem, but the integration of these compounds in the reformed before the Fischer-Tropsch synthesis would be required. However, the reforming of these gases would consume some amount of energy.

3.4. Tar emissions

Tar generation during the gasification process in the fuel reactor was carried out using a tar collection system according to the European Tar Protocol. Fig. 8 shows the tar distribution determined by gas chromatography coupled to mass spectroscopy in the synthesis gas for different tests carried out with wheat straw pellets. The main component found was benzene, followed by toluene and naphthalene. However, total tar content values higher than 3.5 g/kg dry biomass were not observed in any case. In addition, the tar generation was hardly affected by the gasification temperature.

4. Conclusions

The use of ilmenite as oxygen carrier for the BCLG process was investigated during 40 h using wheat straw pellets as fuel in a 50 kW_{th} unit. The ilmenite showed a good behaviour, being feasible to obtain nitrogen non-diluted syngas with high values of CO_2 capture.

The temperature and solids residence time of solids in the fuel reactor showed a main impact on the char conversion of the fuel reactor, $X_{char,FR}$, since char gasification was enhanced. Eventually, unconverted char was burned in the air reactor. Conditions to achieve high char conversion in the fuel reactor were identified, which included high temperature operation (>950 °C) and/or values of mean residence time of solids above 400 s.

The oxygen-to-biomass ratio, λ, was the most relevant operating variable affecting the syngas production. However, unconverted char in the fuel reactor decreased the availability for oxygen in the fuel reactor, as a fraction of oxygen in air was consumed burning char in the air reactor. Steady state could be achieved by using a temperature in the fuel reactor higher than 850 °C. At a lower temperature, ca. 800 °C, limited oxygen transference in the fuel reactor was observed. Hydrocarbons were always observed in the product gases, mainly CH_4. The achievement of the theoretical syngas yield was conditioned by the presence of these compounds, which were insensitive to the variation of the operating conditions.

CRediT authorship contribution statement

Oscar Condori: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Visualization. **Alberto Abad:** Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing – review & editing, Visualization, Supervision. **María T. Izquierdo:** Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation. **Luis F. de Diego:** Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Project administration, Funding acquisition. **Francisco García-Labiano:** Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Project administration, Funding acquisition. **Juan Adánez:** Writing – review & editing, Supervision, Project administration, 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.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

This work has been carried out in the framework of the European Union's Horizon 2020 – Research and Innovation Framework Programme under grant agreement No 817841 (Chemical Looping gsification foR sustainAble production of biofuels – CLARA), and by the AEI/FEDER, UE (ENE2017-89473R).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.

org/10.1016/j.fuel.2023.128059.

References

[1] Dufour A. Thermochemical Conversion of Biomass for the Production of Energy and Chemicals. John Wiley & Sons Inc 2016. Print ISBN: 9781848218239; Online ISBN: 9781119137696; 10.1002/9781119137696.

[2] AlNouss A, McKay G, Al-Ansari T. Production of syngas via gasification using optimum blends of biomass. J Clean Prod 2020;242:118499.

[3] Sikarwar VS, Zhao M, Fennell PS, Shah N, Anthony EJ. Progress in biofuel production from gasification. Prog Energy Combust Sci 2017;61:189–248.

[4] Mendiara T, García-Labiano F, Abad A, Gayán P, de Diego LF, Izquierdo MT, et al. Negative CO_2 emissions through the use of biofuels in chemical looping technology: a review. Appl Energy 2018;232:657–84.

[5] Hanchate N, Ramani S, Mathpati CS, Dalvi VH. Biomas gasification using dual fluidized bed gasification systems: A review. J Cleaner Prod 2021;280:123148.

[6] Zhao X, Zhou H, Sikarwar VS, Zhao M, Park A-H, Fennell PS, et al. Biomass-based chemical looping technologies: the good, the bad and the future. Energ Environ Sci 2017;10(9):1885–910.

[7] Moldenhauer P, Linderholm C, Rydén M, Lyngfelt A. Avoiding CO_2 capture effort and cost for negative CO_2 emissions using industrial waste in chemical-looping combustion/gasification of biomass. Mitig Adapt Strateg Glob Chang 2020;25(1):1–24.

[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.

[9] 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):7847–62.

[10] 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 Fe_2O_3/Al_2O_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 kW_{th} Chemical Looping Integrated Fluidized Bed Reactor for Gasifying Biomass Using an Iron-Based Oxygen Carrier. Energy Fuels 2015;29(1):233–41.

[12] 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.

[13] 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_{th} biomass chemical looping gasification unit. Fuel 2022;309:122193.

[14] Nguyen NM, Alobaid F, Epple B. Chemical looping gasification of torrefied woodchips in a bubbling fluidized bed test rig using iron-based oxygen carries. Renew Energy 2021;172:34–45.

[15] 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. App Thermal Eng 2015;85:52–60.

[16] 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):9460–9.

[17] 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 kW_{th} interconnected circulating fluidised bed reactor. Int J Hydrog Energy 2015;40:16021–32.

[18] Condori O, de Diego LF, Garcia-Labiano F, Izquierdo MT, Abad A, Adánez J. Syngas Production in a 1.5 kW $_t$h Biomass Chemical Looping Gasification Unit Using Fe and Mn Ores as the Oxygen Carrier. Energy Fuels 2021;35(21):17182–96.

[19] 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;286:174–83.

[20] 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 kW_{th} unit. Fuel Process Technol 2021;222:106963.

[21] 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.

[22] Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. Solid fuels in chemical-looping combustion. Int J Greenhouse Gas Control 2008;2(2):180–93.

[23] 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.

[24] Bartocci P, Abad A, Flores AC, de las Obras Loscertales M. Ilmenite: A promising oxygen carrier for the scale-up of chemical looping. Fuel 2023;337:126644.

[25] Hedayati A, Soleimanisalim AH, Mattisson T, Lyngfelt A. Thermochemical conversion of biomass volatiles via chemical looping: Comparison of ilmenite and steel converter waste material as oxygen carriers. Fuel 2022;313:122638.

[26] 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 CO_2 Emissions. Appl Sci 2020;10:4271.

[27] Yin S, Shen L, Dosta M, Hartge E-U, Heinrich S, Lu P, et al. Chemical Looping Gasification of a Biomass Pellet with a Manganese Ore as an Oxygen Carrier in the Fluidized Bed. Energy Fuels 2018;32(11):11674–82.

[28] Wang S, Song T, Yin S, Hartge E-U, Dymala T, Shen L, et al. Syngas, tar and char behavior in chemical looping gasification of sawdust pellet in fluidized bed. Fuel 2020;270:117464.

[29] Adánez J, Cuadrat A, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F. Ilmenite activation during consecutive redox cycles in chemical-looping combustion. Energy Fuel 2010;24(2):1402–13.

[30] Pröll T, Mayer K, Bolhàr-Nordenkampf J, Kolbitsch P, Mattisson T, Lyngfelt A, Hofbauer H, Natural minerals as oxygen carrier for chemical looping combustion in a dual circulating fluidized bed system. GHGT-9. Energy Procedia 2009;1:27–34.

[31] Abad A, Adánez J, Cuadrat A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion. Chem Eng Sci 2011;66(4):689–702.

[32] Abad A, Pérez-Vega R, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Adánez J. Design and operation of a 50 kW_{th} Chemical Looping Combustion (CLC) unit for solid fuels. App Energy 2015;157:295–303.

[33] Haider A, Levenspiel O. Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles. Powder Technol 1989;58(1):63–70.

[34] 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.

[35] Cuadrat A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. Relevance of the coal rank on the performance of the in situ gasification chemical-looping combustion. Chem Eng J 2012;195–196:91–102.

[36] Abad A, Mendiara T, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Bueno JA, et al. Comparative Evaluation of the Performance of Coal Combustion in 0.5 and 50 kW_{th} Chemical Looping Combustion Units with Ilmenite, Redmud or Iron Ore as Oxygen Carrier. Energy Procedia 2017;114:285–301.

[37] 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.

Artículo V

Journal of Cleaner Production 436 (2024) 140434

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Cleaner Production

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jclepro

Parametric evaluation of clean syngas production from pine forest residue by chemical looping gasification at the 20 kW_{th} scale

Oscar Condori, Alberto Abad *, Francisco García-Labiano, Luis F. de Diego, MaríaT. Izquierdo, Juan Adánez

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

ARTICLE INFO

Handling Editor: Panos Seferlis

Keywords:
Chemical looping
Gasification
Biomass
Syngas
Ilmenite

ABSTRACT

In the framework of the EU H2020 CLARA project, jet biofuel production via Fischer-Tropsch synthesis is intended from syngas generated by Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG). BCLG is based on the lattice oxygen transference between a solid oxygen carrier and the biofuel to energetically support the biomass gasification. This process produces low tar and nitrogen-free syngas under autothermal conditions, and at the same time includes an intrinsic separation of carbon compounds from nitrogen in air, avoiding future carbon capture costs. This work evaluates the syngas production from pine forest residue (PFR) through the BCLG process with ilmenite as the oxygen carrier. The effects of several key operating variables, including temperature, oxygen-to-biomass ratio and mean residence time of solids, on the performance of the BCLG process were analyzed at 20 kW_{th} scale. The syngas yield depended on the oxygen-to-biomass ratio and improved with the char conversion in the fuel reactor. Temperature and mean residence time of solids in the fuel reactor were identified as the primary factors affecting char conversion. A dedicated study was performed to assess the impact of the biomass size on char conversion, as well as the relevance of a carbon stripper unit on the improvement on char gasification due to its role either as a secondary gasifier or as a char-oxygen carrier separator. Higher char conversion values were achieved with the lowest biomass particle size (1–2 mm vs. pellets 6 mm Ø) due to lower restrictions to gas diffusion inside the particles. The carbon stripper may act as a secondary gasifier, thus improving the char conversion, but it was not able to take away the unconverted char particles from ilmenite in any case due to it was designed for powdered fuels. Besides, the generation of light hydrocarbons was hardly affected by any operating variables. The tar content remained below 4.5 g/kg dry biomass. The ilmenite showed a good performance during the continuous operation without signs of defluidization.

1. Introduction

Syngas production from clean sources like biomass is a key area of study, with applications ranging from heat and power generation to biofuels and chemicals (Alnouss et al., 2019). Liquid biofuels, produced through Fischer-Tropsch synthesis from syngas obtained via biomass gasification, are particularly promising for reducing GHG emissions in the transport sector (Sikarwar et al., 2017).

Traditional biomass gasification methods use air or oxygen, but they have drawbacks such as obtaining low-quality syngas or requiring an air separation unit (ASU), leading to increased energy and economic costs. The Dual Fluidized Bed (DFB) technology, operating with two interconnected fluidized bed reactors, offers an alternative but emits CO_2 into the atmosphere (Hanchate et al., 2021). On the other hand, Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) is an innovative, autothermic process that produces nitrogen-free syngas from biomass, achieving low tar content (Goel et al., 2022). Unlike conventional gasification, BCLG eliminates the need for an ASU and intrinsically separates CO_2 from nitrogen (Moldenhauer et al., 2020), preventing CO_2 emissions to the atmosphere. By combining BCLG with CO_2 storage, the concept aligns with bioenergy with carbon capture storage (BECCS), potentially achieving net negative CO_2 emissions (Mattisson et al., 2020). The BCLG process, similar to DFB, utilizes two interconnected fluidized bed reactors, with a unique mechanism using metal oxides (Me_xO_y) as an oxygen carrier to avoid CO_2 emissions when completely converting biomass in the fuel reactor.

As shown in the schematic illustration in Fig. 1, in the BCLG process the biomass is directly fed into the fuel reactor (FR) where it is

* Corresponding author.
E-mail address: abad@icb.csic.es (A. Abad).

https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140434
Received 29 August 2023; Received in revised form 21 November 2023; Accepted 26 December 2023
Available online 28 December 2023
0959-6526/© 2023 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/).

decomposed into volatile gases, tars and char. The char is gasified with the gasifying agent that also acts as fluidizing gas for the FR. Next, partial oxidation of the different product gases occurs by a gas-solid reaction with the oxygen carrier. The whole biomass conversion process is endothermic. The re-oxidation of the oxygen carrier occurs in the air reactor (AR) with air during the highly exothermic oxidation reaction with air. Note that the oxygen carrier is continuously circulating between both reactors, so both oxygen and heat produced in the exothermic regeneration is transported by the solid oxygen carrier from the AR to the FR to start a new cycle.

The CLG process has been studied at different scales, fuels and oxygen carrier materials. Continuous operations in units between 1.5 and 25 kW_{th} must be externally heated, and they cannot demonstrate the autothermal operation (Goel et al., 2022). Auto-thermal CLG operation were demonstrated at higher scale, e.g. 1 MW_{th} (Marx et al., 2023) and 2–4 MW_{th} (Pissot et al., 2019). In general, these studies focused on investigating the impact of various operating variables on the behavior of the fuel conversion and the syngas quality during continuous operation. The variables examined primarily include temperature, oxygen-to-biomass ratio, steam-to-biomass ratio and the choice of fluidizing gas (H_2O or CO_2). Different designs of the CLG units have been used, which includes the fuel reactor either in the bubbling or the turbulent regime; see Table 1.

Regarding the effect of the operating conditions, syngas yield and biomass conversion increased with temperature, but the CH_4 content was relatively high (about 10 vol% CH_4 dry basis) and low sensitive to temperature. A comprehensive examination of the influence of operating conditions on the behavior of the CLG process were performed at ICB-CSIC at the 1.5 kW_{th} and 20 kW_{th} CLG units with different oxygen carriers; see Table 1. In all cases, the effect of temperature, oxygen-to-biomass ratio and steam to biomass ratio on the CLG performance was analyzed.

The degree of oxidation of the fuel increased with the oxygen-to-biomass ratio (λ). Remarkable findings were obtained from experiments conducted at Chalmers University of Technology using a dual fluidized bed (DFB) gasifier operating at a scale of 2–4 MW_{th}. The study involved the utilization of automotive shredder residue as the feedstock and employing the resulting ashes as the oxygen carrier (Pissot et al., 2019). The oxygen-to-fuel ratio was in the 0.24–0.28 interval by adjusting the solids circulation rate. These values were insufficient to support the gasification temperature in the FR without fuel feeding in the AR. Note that an oxygen-to-fuel ratio above $\lambda > 0.36$ is required to operate a CLG unit under auto-thermal conditions if the CH_4 yield is low (Samprón et al., 2021). Nevertheless, acceptable λ values as low as 0.3 may be used if the CH_4 content in syngas was relatively high.

An easier control of the fuel oxidation degree by adjusting the air flow fed into the AR, was a more accurate method than those used by others, e.g. controlling the solids circulation rate (Dieringer et al., 2020).

Table 1
Main CLG units operated with different oxygen carriers and fuels.

Research center	Power	FR regime	Oxygen carrier	Fuel	Reference
GIEC	10 kW_{th}	Bubbling	Synthetic Fe/Al	Pine sawdust	Wei et al. (2015a)
			Synthetic Fe–Ni/Al	Pine sawdust	Wei et al. (2015b)
SEU	5 kW_{th}	Bubbling (2-stages)	Natural hematite	Coal	Shen et al. (2018)
	25 kW_{th}	Bubbling	Synthetic Ni	Rice straw	Ge et al. (2015)
			Natural hematite	Rice husk	Ge et al. (2016)
CUT	10 kW_{th}	Bubbling	LD-slag	Wood pellets	Moldenhauer et al. (2020)
	2-4 MW_{th}	Bubbling	Fuel ash	Automotive shredder	Pissot et al. (2019)
ICB-CSIC	1 kW_{th}	Bubbling	Ilmenite	Pine sawdust	Condori et al. (2021a)
			Iron ore	Pine sawdust	Condori et al. (2021b)
			Manganese ore	Pine sawdust	Condori et al. (2021b)
			LD-slag	Pine sawdust	Condori et al. (2021c)
			Synthetic Fe/Al	Pine sawdust	Samprón et al. (2020, 2022a)
			Synthetic Cu/Al	Pine sawdust	Samprón et al. (2023)
ICB-CSIC	20 kW_{th}	Turbulent	Ilmenite	Wheat straw pellets	Condori et al. (2023)
TUD	1 MW_{th}	Turbulent	Ilmenite	Industrial wood pellets	Dieringer et al. (2023)
			Ilmenite	Pine forest residue	Marx et al. (2023)

GIEC: Guangzhou Institute of Energy Conversion (China).
CUT: Chalmers University of Technology (Sweden).
SEU: SouthEast University (China).
ICB-CSIC: Institute of Carboquimica (CSIC, Spain).
TUD: Technical University of Darmstadt (Germany).

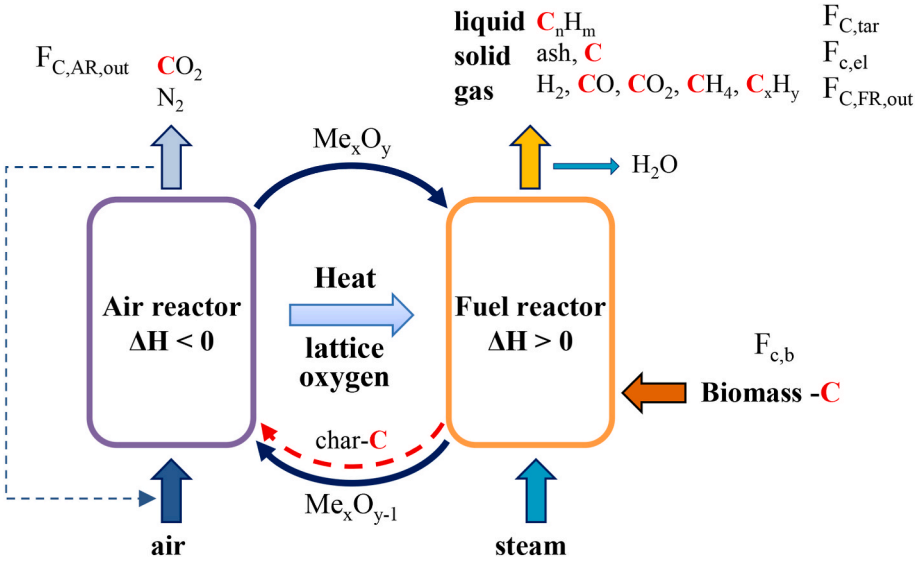


Fig. 1. Schematic diagram of the Biomass chemical looping gasification (BCLG) process.

This control method has been broadly used in CLG units at ICB-CSIC (Spain), both at 1.5 kW_{th} and 20 kW_{th} scale; see Table 1. Also, it is remarkable the groundbreaking research conducted by Dieringer et al. (2023), who showcased the pioneering achievement of autothermal operation in a 1 MW_{th} CLG unit. They used a well-suited control concept, based on the recirculation of the AR flue gases, to achieve precise adjustment of the oxygen-to-fuel ratio, setting the stage for potential large-scale implementation of this technology.

The oxygen carriers used in CLG units can be classified as: a) expensive synthetic materials which can be customized to improve some properties such as the lifetime or catalytic properties; or b) low-cost oxygen carriers based on natural ores or industrial by-products that promote the circular economy, with predetermined properties and lifetimes commonly shorter than synthetic materials. No relevant differences in the syngas characteristics were reported by using both synthetic materials, e.g. using either the Fe-based (Wei et al., 2015a) or the Fe–Ni bimetallic (Wei et al., 2015b) oxygen carriers, or low-cost materials such as LD-slag (Moldenhauer et al., 2020). Only materials with remarkable catalytic properties caused an improvement in the syngas quality. Usually, Ni-based oxygen carriers showed a higher reactivity and capacity to transport oxygen than hematite and it is remarkable its high catalytic properties (Samprón et al., 2022b). Contrary to tests performed with hematite (Ge et al., 2016), the CH_4 content in syngas decreased as temperature increased with a synthetic Ni-based material (Ge et al., 2015). Thus, a higher oxidation degree of the fuel was achieved with lower syngas and CH_4 yields. However, nickel is normally discarded when a solid fuel is considered because of its high cost and toxicity (Adánez et al., 2018). Also, lower CH_4 content (<5 vol%) and higher syngas yield were achieved with a Cu-based material due to this oxygen carrier showed some catalytic properties for methane reforming (Samprón et al., 2022b). Furthermore, the attrition rate of this Cu-based oxygen carrier was considerably decreased operating under CLG conditions compared to CLC operation (Cabello et al., 2022). With the exception of the synthetic Cu-based material, ilmenite has showed the best performance on CLG, with a relatively high expected lifetime of 630 h, which is higher than those obtained for other materials.

In addition, the syngas yield was improved by modifying the FR design. Thus, the use of a two stage FR in a 5 kW_{th} CLG unit improved the syngas yield by an efficient upper part where gases could react with the just oxidized oxygen carrier (Shen et al., 2018). Thus, CH_4 content was lower compared to tests performed in other CLG units. This difference may be also due to the use of coal instead of biomass, which has a lower volatile matter content. In this case, authors reported that hematite showed agglomeration issues during CLG operation.

It was also found that the syngas yield may be limited by the biomass conversion in the FR. This effect was especially relevant when wheat straw pellets were used in a 20 kW_{th} CLG unit (Condori et al., 2023). The char conversion with pelletized biomass was lower than expected because the pellets retained its shape after devolatilization, slowing down the gasification rate due to diffusional effects. Both conversion of char and syngas yield depended primarily on the temperature and the mean solids residence time in the FR. The oxygen-to-biomass ratio also affected the syngas yield. CH_4 (<10 vol%) was observed in the syngas with little sensitivity to operating conditions. However, the achievement of a steady state condition after a modification of the operating conditions took long time due to the oxygen carrier acted as an oxygen storage medium. Therefore, the steady state was only reached for a few experimental tests. This effect was also observed in a recent work performed at 1 MW_{th} scale (Marx et al., 2023).

Anyway, it is difficult to perform a comparison of the results with different oxygen carriers or fuels because the differences among the different CLG units and operating conditions used. For example, a FR operated in the turbulent regime could enhance the gas-solid contact compared to the bubbling regime (Abad et al., 2017a), as well as improved oxidation conversion of the fuel, including the oxidation of volatile compounds such as methane (Abad et al., 2017b). However, currently it is not possible to evaluate the effect of the FR fluidization regime in the CH_4 content because there are not comparable results.

Considering the knowledge acquired from operating CLG units, several aspects require a more detailed study.

(1) Syngas yield is limited by the char conversion, which is strongly influenced by the biomass reactivity, temperature, solids residence time in the FR and particle size of the biomass. One key advantage of utilizing biomass in pellet form at industrial scale is the easier transportation of the raw material and higher energy density, reducing the carrying costs and increasing the safety during handling and storage. However, the main drawbacks include an additional cost to the CLG process and increased resistance to internal diffusion, causing a decrease in the char conversion rate. In addition, for CLG units with a carbon stripper, challenges arise in the low separation efficiency of this element. To do an evaluation of the advantage vs. drawbacks, it is necessary to assess the influence of the fuel particle size on the CLG performance.
(2) Enhancements in char conversion can be achieved by employing a carbon stripper (CS). However, the carbon stripper was not effective with pelletized biomass (Condori et al., 2023). To enhance the char conversion, the use of a smaller fuel particle size or even the use of the CS as a secondary gasifier was suggested with the purpose of increasing the syngas yield.
(3) The oxygen transference process as well as the syngas composition could be conditioned by the fluid dynamic of the fuel reactor. To evaluate its effect, results using the same oxygen carrier and fuel in both bubbling and turbulent/fast fluidization regimes would be required.

The main objective of this work was to advance in the knowledge of the above mentioned gaps in the BCLG research, namely the impact of the fuel particle size, the implementation of a carbon stripper and the fluid dynamics of the FR on the BCLG performance. For that, tests in a continuous BCLG unit at 20 kW_{th} scale, with the FR being operated in the turbulent regime, and using ilmenite as oxygen carrier and pine forest residue (PFR) as fuel. In this way, the main innovation that this work brings lies as follows.

a) Testing in the CLG unit another biomass residue than in a previous work. Thus, modified wheat straw pellets were previously used (Condori et al., 2023), and agglomeration problems due its ash content could be avoided by using additives to the biomass. Now, the CLG process is evaluated with a fuel with low ash content and without additives, such as PFR.
b) An increase in the biomass conversion compared to previous results was intended by implementing two different strategies: (1) by using a smaller biomass particle size; or (2) by operating the carbon stripper as a secondary gasifier.
c) The design of the CLG unit was modified to facilitate the achievement of steady state conditions. Thus, the air reactor volume was decreased to ca. 1/3 of the original volume in the previous work. As a result of this modification, most of the results presented were under steady state conditions.
d) Test in this work with PFR at the 20 kW_{th} scale were obtained in the turbulent regime. Thus, we can obtain reliable results that can be compared with tests previously obtained in the bubbling regime at a lower scale, namely 0.5 kW_{th} (Condori et al., 2021a).

This study also aimed to assess the influence of some of the key operating conditions in a BCLG unit. Thus, temperature in the fuel reactor was varied, as well as different oxygen-to-biomass ratio were used. Also, the mean residence time of solids in the FR were modified by changing either the solids circulation rate or the FR solids inventory.

2. Experimental

2.1. Materials: oxygen carrier and biomass

Ilmenite particles, a low cost natural ore supplied by Titania AS (Norway) and comprised predominantly of iron titanium oxide, was the oxygen carrier used in this work. The raw material, existing in its reduced form as $FeTiO_3$, underwent a milling and sieving process to obtain +100–300 μm particles. Next, a calcination step at 950 °C for 24 h in an air atmosphere was applied to the fresh ilmenite particles to enhance their physical-chemical properties and prevent defluidization problems (Pröll et al., 2009). The primary physical and chemical characteristics of calcined ilmenite particles are presented in Table 2. It was found that ilmenite was fully oxidized, and the main crystalline phases were pseudo-brokite (54.7 % Fe_2TiO_5), hematite (11.2 % Fe_2O_3) and rutile (28.6 % TiO_2). Furthermore, the oxygen transport capacity was R_{OC} = 4.0 wt% -Eq. (1)-, corresponding to the oxygen fraction of the solids being transferred under CLR conditions, i.e. reduction of Fe_2TiO_5 to $FeTiO_3$ and Fe_2O_3 to Fe_3O_4 (Adánez et al., 2010).

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

It is widely recognized that ilmenite undergoes a quickly reactivity increase during the activation period in a chemical looping unit until the ilmenite particles reach a stable reaction rate. These particles are commonly referred to as "activated" ilmenite particles (Adánez et al., 2010). For this work, "activated" ilmenite particles - whose properties are shown in Table 2- were used, since they were activated during previous CLG tests (40 h) using wheat straw pellets as biomass (Condori et al., 2023).

The biomass used in this work was pelletized (6 mm diameter, 15 mm average length) pine forest residue (PFR) supplied by CENER (Pamplona, Spain). In addition, in a previous work it was suggested that the performance of the CLG process could be improved by decreasing the biomass particle size (Condori et al., 2023). To assess the influence of the biomass particle size, pellets were also milled to 1–2 mm. Table 3 shows the proximate and ultimate analysis of the PFR, the lower heating value (LHV) and the oxygen demand of the fuel (Ω_f) for its complete combustion.

The batch of pine forest residue pellets showed certain differences in terms of their length, so the particle size also varies. Although there could be some differences between using pellets of different lengths (with the same diameter) during continuous operation, it would be expected that the main characteristic length of the pellets affecting to the reactivity of fluid dynamic properties was the pellet diameter.

2.2. Chemical looping gasification unit

The chemical looping unit operated in CLG mode was initially engineered and erected at ICB-CSIC to investigate the combustion of solid fuels up to a power capacity of 50 kW_{th} (Abad et al., 2015). Fig. 2 shows the arrangement of the chemical looping unit. The air reactor (AR) and the fuel reactor (FR) were circulating fluidized bed reactors. A carbon stripper (CS) was also included in this unit in the stream-line of solids from the FR to the AR with the purpose of separating and recirculating char particles from the oxygen carrier particles. These reactors are linked by loop-seals, which facilitate particle circulation while preventing undesired mixing of gas between reactors. At the outlet of each reactor, cyclones are located to separate the circulating solid particles from the gas stream.

Previous CLG experience in this facility with wheat straw pellets showed that the AR was oversized, thus requiring a high amount of solids in the CLG unit to be operated (Condori et al., 2023). The high amount of solids caused that achieving steady state condition was a slow process. Thus, the design of the bottom part of the AR was modified in order to reduce its volume. As a consequence, the oxygen carrier inventory necessary to fill and operate the facility was reduced from 80 to 45 kg. In addition, the diameter of the AR riser was decreased from 102 to 80.9 mm to reduce the required gas flow in the AR for the solids entrainment. The dimensions of the reactors and the main devices of this CLG unit are shown in Table 4.

Further, this unit has a double loop-seal system (LS-D) that allows an independent control of the solids circulation rate. In this work, the LS-D was operated without internal recirculation, so that all the solids exiting the FR were sent to the CS. Alternatively, the gas velocity into the AR was utilized to control the solids flowrate. The flow of solids to AR and FR cyclones, i.e. the solids circulation rates, may be measured using the respective solids diverting valves positioned below the cyclones.

Operating temperature control in the FR, AR, and CS was achieved through the utilization of multiple furnaces. In addition, the unit was equipped with a system of pressure taps, enabling the measurement of pressure differences between various points. This system was particularly valuable for monitoring the unit's operation and quantifying the quantity of solids in each reactor.

On-line gas analysers were used to know the O_2, CO_2, CO, H_2 and CH_4 concentration in the gas streams. In addition, light hydrocarbons (C_1–C_3) were analyzed offline by gas chromatography. Also, the presence of tar was determined using the European Tar Protocol (Simell et al., 2000) to collect them and analyzed by gas chromatography coupled to mass spectroscopy. The steam concentration in the gases was also determined by determining water content condensed together the tar sample. The determination of water content is carried out through volumetric Karl-Fischer titration using the KF-31 Moisture Meter equipment (Mitsubishi Chemical Analytech).

2.3. Procedure and operating conditions

The solid fuel was fed by means of a two screw system: the first screw feeder was responsible for controlling the fuel feeding rate, while the second one was designed to swiftly introduce the fuel into the FR to prevent the fuel pyrolysis within the screw feeder. The biomass was fed just above the distributor plate of the FR where it was devolatilized and gasified. Steam was employed as fluidizing gas, which also promotes the biomass gasification in the FR. A steam-to-biomass ratio of S/B_{FR} = 0.5 kg/kg dry biomass was used in most of tests.

Solids entrained from the FR, which include oxygen carrier particles

Table 2
Physic-chemical characteristics of the calcined and activated ilmenite particles.

	Calcined ilmenite	Activated ilmenite
XRD composition	Fe_2TiO_5, Fe_2O_3, TiO_2	Fe_2TiO_5, Fe_2O_3, TiO_2
R_{OC} (%)	4.0	3.7
True density (kg/m^3)	4100	4200
Crushing strength (N)	2.2	2.0
Porosity (%)	1.2	18
BET surface (m^2/g)	<1	<1

Table 3
Analysis of the pine forest residue (PFR).

Proximate analysis (wt%)	
Moisture	3.3
Ashes	1.3
Volatile matter	77.2
Fixed carbon	18.3
Ultimate analysis (wt%)	
C	51.5
H[a]	5.8
N	0.3
S	0.0
O (by difference)	37.8
LHV (kJ/kg)	17941
Ω_f (kg oxygen/kg biomass)	1.46

[a] Hydrogen in H_2O is not included.

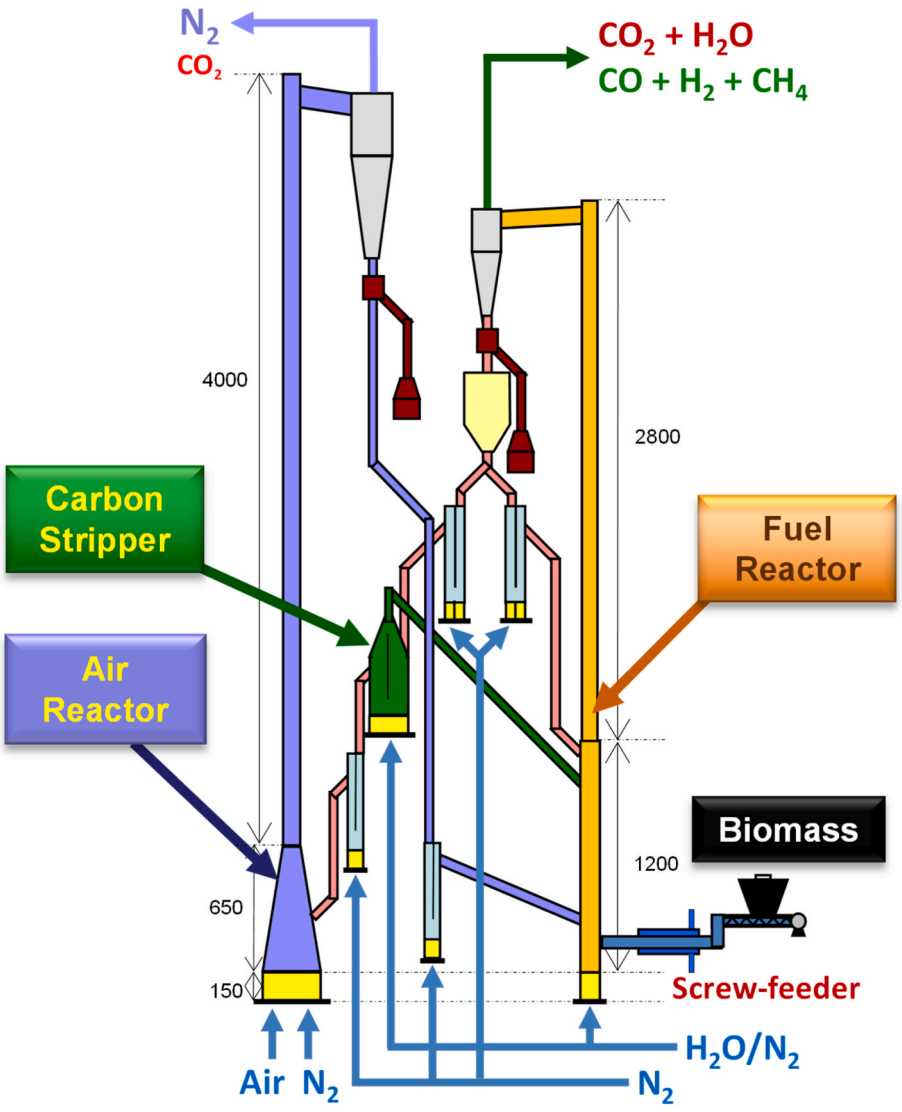


Fig. 2. Scheme of the 50 kW_{th} BCLG unit at ICB-CSIC.

Table 4
Main dimensions of the CLG unit.

	FR	Old AR	New AR	CS
Height (m)	4.00	4.65	4.65	0.35
Bottom diameter (m)	0.10	0.30	0.30	0.15
Height of cylindrical section at the bottom (m)	1.20	0.40	0.05	–
Height of conical section at the bottom (m)	–	0.25	0.40	–
Riser diameter (m)	0.08	0.10	0.08	–
Riser height (m)	2.80	4.00	4.20	–

but also unconverted char particles, were sent to the CS. The CS was designed for powdered fuels, being possible to elutriate light and small unconverted fuel particles from bigger and denser oxygen carrier particles. However, a previous work concluded that the CS did not fulfill the function of separating char particles when wheat straw pellets were used as fuel because pellets retained its form after devolatilization and partial gasification (Condori et al., 2023). Although these particles have lower density, their higher size led to a higher terminal velocity than the ilmenite particles. Consequently, unconverted char particles could not be separated from the oxygen carrier particles in the CS. In fact, a fraction of the char particles could be accumulated in the CS instead of being by-passed to the AR.

The main consequence of using pellets was that conditions in the FR would require high temperature (>950 °C) and high solids residence time (>500 s) to achieve high (>90 %) biomass conversion. In order to enhance the char conversion, it was suggested that the CS could be used as a secondary gasifier by introducing steam or CO_2 as fluidizing gas, and, at the same time, a lower biomass particle size could be used to improve its conversion.

Considering the previous experience on BCLG, this work aims to evaluate the influence of several operational variables on the process performance to advance in the determination of the optimal operating conditions that could maximize the biomass conversion and the production of syngas. The following operating conditions were modified.

(1) The FR temperature, T_{FR}: it was varied between 900 and 950 °C.
(2) The overall oxygen-to-biomass ratio, λ: it considers the oxygen supplied by air relative to the stoichiometric oxygen for the complete biomass combustion; see Eq. (2). It was controlled by regulating the air flow into the AR, and it was varied between 0.21 and 0.44. Additional N_2, simulating recirculation of the AR exhaust gas, was added for helping the solids entrainment from the AR.

$$\lambda = \frac{M_{O_2} F_{O_2,AR,in}}{\dot{m}_b \Omega_f} \quad (2)$$

(3) The mean residence time of solids in the FR, $t_{mr,FR}$: it was determined from the FR solids inventory (m_{FR}, calculated from the FR pressure drop) and the solids circulation rate ($\dot{m}_{OC}$, experimentally measured); see Eq (3).

$$t_{mr,FR} = \frac{m_{FR}}{\dot{m}_{OC}} \quad (3)$$

(4) The particle size of the biomass fed to the FR: tests were done both with pelletized PFR (6 mm Ø) and minced PFR with a lower particle size (1–2 mm) in order to facilitate the separation of char in the CS and/or increase the gasification rate. Note that the gasification rate of pelletized biomass is relatively low due to diffusional effects in the pores of the pellet.

(5) The fluidizing gas in the CS: to avoid disturbances due to char gasification in the CS, only N_2 was used in a previous work as fluidizing gas in the CS. Now, the effect of using the CS as a secondary gasifier was also assessed by comparing the results obtained using either N_2 or steam as fluidizing medium.

Table 5 presents the most significant outcomes alongside the primary operational parameters. The experimental campaign comprised the continuous gasification of PFR for 20 h in the BCLG unit, operating at 21 kW_{th}. Ilmenite was employed as the oxygen carrier. Tests 1.X and 2.X were done with raw pellets (6 mm Ø, as received) and minced PFR (d_p = 1–2 mm), respectively. For every test, average values during, at least, 30 min were taken to evaluate the CLG process at different operating conditions. The effect of different fuel oxidation degrees was evaluated through the calculation of the effective oxygen-to-fuel ratio in FR, λ_{FR}. First, tests 1.1–1.3 and 2.1–2.4 were carried out with N_2 in the CS with different $t_{mr,FR}$ values to evaluate the capability of the CS to separate the unconverted char from the oxygen carrier. Second, steam was used in the CS in tests 1.4–1.8 and tests 2.5–2.7 to evaluate the potential of the CS to be used as a secondary gasifier. The effect of $t_{mr,FR}$ and T_{FR} was also investigated in these tests.

2.4. Data evaluation

To better understand the behavior of the BCLG unit, different key performance indicators (KPIs) were considered which were calculated based on the elemental mass balance for the FR and AR reactors (considering carbon, oxygen and hydrogen). The KPIs were the total carbon conversion (X_b), the char conversion by gasification (X_{char}), the carbon proportion lost in the AR (C_{AR}), the syngas and hydrocarbons yield (Y_{syngas}, Y_{HCs}) and the cold gas efficiency (η_g).

- The total carbon conversion, X_f, considers the carbon fraction in the fuel being converted to gaseous compounds within the CLG unit, including carbon in tar. It should be noted that carbon not found in gaseous compounds from FR and AR represents unconverted char that may be lost through elutriation or accumulated somewhere in the BCLG unit (Condori et al., 2023).

$$X_f = \frac{M_C \left[F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}\right]}{x_C \dot{m}_f} \quad (4)$$

- The char conversion by gasification, X_{char}, quantifies the proportion of fixed carbon transformed into gas by the gasification reaction in relation to the total fixed carbon introduced via biomass. Therefore, the carbon content found in volatile compounds within the biomass ($F_{C,volat}$) was discounted for the calculation of this parameter.

Table 5
Operating variables, key performance indicators and gas composition in the BCLG tests with PFR.

Test	T_{FR}	λ	m_{FR}	$\dot{m}_{FR}$	$\dot{m}_{OC}$	Q_{CS}	S/B_{CS}	$t_{mr,FR}$	λ_{FR}	Θ	X_f	$X_{char,FR}$	C_{AR}	Y_{sg}	Y^f_{sg}	η_g	CO_2	CO	H_2	CH_4	C_xH_y
	°C	–	kg	kg/MW	kg/h	LN/h	kg/kg	s	–	–	%	%	%	Nm^3/kg	Nm^3/kg	%					
Pellets of PFR																					
1.1	916	0.44	8.2	380	204	2000	0.00	144	0.06	0.15	84.2	45.0	3.7	0.96	1.75	82.9	19.8	26.4	43.7	8.1	2.0
1.2	920	0.44	12.5	579	204	5000	0.00	220	0.44	1.22	91.7	55.7	7.4	0.32	1.14	40.8	54.5	17.1	16.3	9.7	2.3
1.3	935	0.25	5.7	265	190	5000	0.00	108	0.24	1.08	81.1	39.3	2.6	0.62	1.39	60.3	33.5	23.2	32.1	9.3	2.0
1.4	947	0.25	7.7	359	124	1244	0.24	139	0.20	1.08	92.8	63.0	6.0	0.85	1.63	75.3	28.6	23.6	38.6	7.8	1.5
1.5	944	0.25	6.9	319	109	1991	0.38	226	0.23	0.97	90.7	72.5	0.5	0.82	1.65	74.4	32.3	20.1	38.1	8.0	1.6
1.6	899	0.25	6.3	292	109	1991	0.38	208	0.24	1.00	85.8	58.7	0.5	0.72	1.53	65.6	34.5	19.1	36.5	7.8	2.1
1.7	904	0.25	6.5	299	109	1991	0.38	212	0.24	1.00	86.7	60.4	0.7	0.71	1.55	66.3	34.4	19.3	35.9	8.2	2.2
1.8	849	0.25	6.4	295	109	1991	0.38	210	0.19	0.83	80.8	42.8	1.1	0.64	1.49	61.0	34.2	18.2	35.9	8.7	3.0
Minced PFR																					
2.1	907	0.21	5.9	277	203	5000	0.00	105	0.16	0.87	85.9	51.3	3.2	0.72	1.62	71.5	28.8	23.1	35.3	10.6	2.2
2.2	908	0.21	5.5	257	203	3000	0.00	97	0.14	0.77	86.0	50.8	3.5	0.74	1.65	73.3	27.4	23.5	36.3	10.6	2.3
2.3	892	0.21	3.3	156	263	5000	0.00	46	0.12	0.65	82.0	42.2	2.5	0.72	1.61	71.6	26.6	23.7	36.5	10.8	2.4
2.4	897	0.21	4.3	199	263	7000	0.00	59	0.12	0.66	84.5	48.1	2.9	0.75	1.66	73.9	26.3	23.9	36.8	10.7	2.4
2.5	916	0.21	6.7	312	207	4978	0.96	116	0.14	0.77	100.0	89.5	3.8	1.04	1.95	91.4	27.6	19.2	43.6	8.1	1.5
2.6	917	0.21	6.2	291	207	4733	0.72	98	0.20	0.95	92.5	76.1	1.0	0.82	1.74	78.1	32.5	17.5	39.1	9.2	1.7
2.7	923	0.21	2.9	136	128	4733	0.72	82	0.17	0.83	91.5	74.1	0.7	0.90	1.76	82.8	29.0	20.6	40.2	9.0	1.3

$$X_{char} = \frac{M_C\left[F_{C,FR,out} - F_{C,volat}\right]}{x_{C,fix}\dot{m}_f} = \frac{M_C F_{C,FR,out} - \left(x_C - x_{C,fix}\right)\dot{m}_f}{x_{C,fix}\dot{m}_f} \quad (5)$$

Char gasification mainly happens in the FR, but it may also occur in the CS, especially when it was fluidized by H_2O or CO_2.

- The fraction of carbon lost in the AR, C_{AR}, refers to the proportion of the fuel carbon that is emitted in the outlet stream of the AR. In an industrial unit, this carbon would not be captured as it is emitted to the atmosphere.

$$C_{AR} = \frac{M_C F_{C,AR,out}}{x_C \dot{m}_b f} \quad (6)$$

- The syngas and HCs yield, Y_{syngas} and Y_{HCs} (Nm^3 per kg of dry biomass), respectively, shows the amount of syngas (H_2 and CO) or hydrocarbons (mainly CH_4 but also some C2 and C3 hydrocarbons produced in the CLG unit.

$$Y_{syngas} = Y_{H_2} + Y_{CO} = \frac{0.0224 F_{H_2}}{(1 - x_{H_2O})\dot{m}_f} + \frac{0.0224 F_{CO}}{(1 - x_{H_2O})\dot{m}_f} \quad (7)$$

$$Y_{HCs} = \frac{0.0224(F_{CH_4} + 2F_{C2} + 3F_{C3})}{(1 - x_{H_2O})\dot{m}_f} \quad (8)$$

- The cold gas efficiency, η_g, quantifies the portion of chemical energy contained in the product gas from the FR relative to the total energy content of the biomass.

$$\eta_g = \frac{\sum F_{i,FR,out} LHV_i}{\dot{m}_f LHV_f} \quad (9)$$

where $F_{i,FR,out}$ and LHV_i are the molar flow rate and the lower heating value of each compound at the outlet of the FR, respectively. Further, LHV_b (kJ/kg) is the lower heating value of the biomass.

3. Results

CLG tests were conducted with raw pellets or minced PFR following the procedures described in the previous section and using the experimental conditions showed in Table 5. The primary focus of this study was on investigating the effects of the FR temperature (T_{FR}), the mean residence time of solids in the FR ($t_{mr,FR}$) and the effective oxygen-to-biomass ratio in the FR (λ_{FR}), as the main operating conditions. Also, the effect of using the CS as a secondary gasifier was evaluated in order to improve the fuel conversion in the BCLG unit. A detailed description of the results is presented below. In general, similar effects of T_{FR}, $t_{mr,FR}$ and λ on the process performance were found to those described in a previous work introducing pelletized wheat straw in the same BCLG facility (Condori et al., 2023). However, the reduction in solids inventory in the CLG unit, resulting from the modification of the AR, has significantly decreased the duration of transition periods required to reach the steady state after a change in operating conditions. This reduction in transition period duration is highly relevant for this work since it allows reaching a greater number of tests under steady state. This result is also very important and useful for the proper design of new CLG units. First, the tests carried out at steady state condition were identified through an oxygen balance to the air and fuel reactors. Then, the impact of the main operating conditions on the process performance was assessed.

3.1. Oxygen transference from air to fuel

The process by which oxygen is transferred from the air to the fuel reactor is evaluated in this section. The relevance of the oxygen in the air flow is characterized by the overall oxygen-to-biomass ratio parameter, λ, which consider oxygen in air in AR. This parameter is an indication of the expected combustion degree of the supplied fuel in the FR. According to a previous study (Samprón et al., 2021), its optimum value to reach auto-thermal conditions may be between 0.26 and 0.44, and its determination is essential in an industrial system to maximize the syngas yield. The solids circulation rate was sufficiently high to guarantee that all oxygen in air could be transported as lattice oxygen by ilmenite to the FR. However, the presence of unconverted char particles in the AR or the existence of transient periods disturbed this analysis.

To investigate the impact of the λ parameter, this study was conducted over a wide interval between 0.21 and 0.44, using the aforementioned control method, i.e. modifying the air flow into the AR.

During the experimental campaign it was observed some CO_2 from the AR, which can be attributed to a reaction between a portion of the oxygen from the air supplied to the AR and the unconverted char that entered the AR mixed with the oxygen carrier particles. Therefore, the quantity of oxygen available to react with ilmenite was lower than that in air. The oxygen transferred from the air to the oxygen carrier in the AR is defined as the effective oxygen-to-biomass ratio in the AR, λ_{AR}.

$$\lambda_{AR} = \frac{M_{O_2}\left[F_{O_2,AR,in} - \left(F_{O_2,AR,out} + F_{CO_2,AR,out}\right)\right]}{\dot{m}_f \Omega_f} \quad (10)$$

Fig. 3(a) shows the impact of the carbon combustion occurring in the AR (C_{AR}), which was observed as CO_2 at the AR outlet, on the amount of oxygen picked up by the oxygen carrier, i.e. λ_{AR}. As the unconverted char bypassed from the FR increased, the fraction of oxygen from the air reacting with the ilmenite in the AR, λ_{AR}, decreased for a fixed λ value. This trend was observed for different values of λ whether feeding pellets or minced PFR. Therefore, only when the amount of char bypassed to the AR was low, the effective oxygen-to-biomass ratio in the AR, λ_{AR}, was similar to λ.

It is important to note that the oxygen provided to the fuel is not affected by the by-pass of char to the AR: the only difference is that some carbon is oxidized in the AR by air instead of being oxidized in the FR by the oxygen carrier. Thus, char by-passed to the AR causes a loss in the CO_2 capture efficiency, as carbon in the off-gas stream from the AR is diluted in N_2 and, therefore, is not captured. Also, char by-passed to the AR causes that $\lambda_{AR} < \lambda$. Therefore, although some, but small, effect on the enthalpy balance to the CLG unit would be expected, the syngas yield eventually produced in the FR would be barely affected by the presence of char escaping to the AR. This effect will be later discussed in Section 3.4.

Under steady state operation, the amount of oxygen picked up by the ilmenite in the AR should be equal to the lattice oxygen released by the ilmenite into the FR for partial oxidation of biomass. However, they may be different during transient periods. So, the effective oxygen-to-biomass ratio in the FR, λ_{FR}, was also calculated. Thus, the combustion degree of the fuel in the FR was characterized by λ_{FR}, and it can be easily regulated by adjusting the air flow in the air reactor.

$$\lambda_{FR} = \frac{M_{O_2}\left[\left(F_{CO_2,FR,out} + 0.5F_{CO,FR,out} + 0.5F_{H_2O,FR,out}\right) - 0.5F_{H_2O,FR,in}\right] - x_O \dot{m}_f}{\dot{m}_f \Omega_f} \quad (11)$$

The ratio between the effective oxygen-to-biomass ratio in the fuel and air reactors, Θ, was defined to identify the steady state, which is characterized by $\Theta = 1$.

$$\Theta = \frac{\lambda_{FR}}{\lambda_{AR}} \quad (12)$$

Fig. 3(b) shows that most of results are obtained close to steady state conditions with an error of ±15 %. However, some tests presented a higher difference between λ_{AR} and λ_{FR}, which correspond to the transition periods after the variation of some operating variable until a new

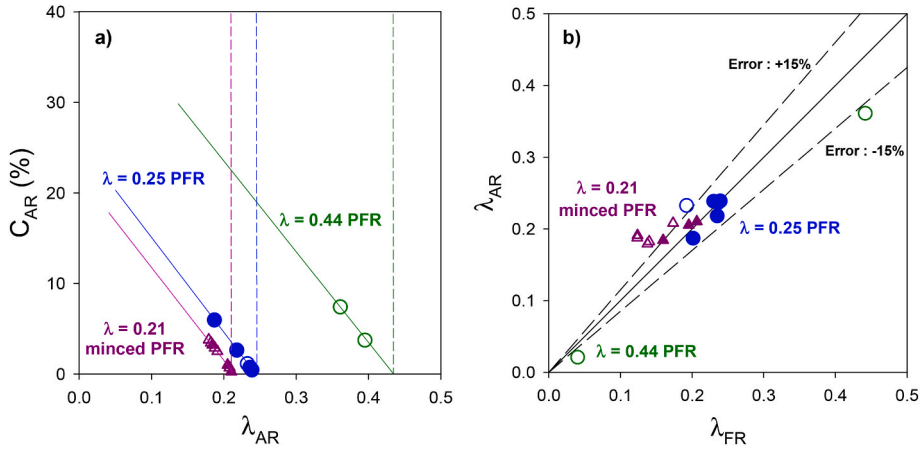


Fig. 3. Relationship between the effective oxygen-to-biomass ratio in the AR, λ_{AR}, and (a) the portion of carbon burnt into the AR, C_{AR}, for several overall λ, and (b) the effective oxygen-to-biomass ratio in FR, λ_{FR}. Symbols: circles = pellets of PFR; triangles = minced PFR; filled dots = steady state conditions; empty dots = transitory periods.

steady state condition was achieved. For example, the oxygen transference in the AR was higher than in the FR ($\Theta < 1$) when the λ was modified by increasing the air flow supplied to the AR. Thus, the highly reduced ilmenite reacted with a greater amount of oxygen in the AR while it took some time to transfer this lattice oxygen to the FR. Likewise, a decrease in FR temperature to 800 °C produced a decrease in the reactivity of the ilmenite, reducing the oxygen transference in the FR while it remained constant in the AR. As a consequence, the process moved away from the steady state ($\Theta < 1$).

Moreover, there was a greater oxygen transfer in the FR than in the AR ($\Theta > 1$) when the FR temperature increased, increasing the char gasification rate and generating a higher oxygen demand. In some cases, previous char accumulation had even occurred due to low operating temperatures, which further increased the oxygen demand with increasing temperature.

Anyway, transitory periods were also considered in this work to evaluate the performance of the FR. For this, λ_{FR} was considered a suitable parameter to evaluate the effect of the oxygen-to-biomass ratio on the FR performance (Condori et al., 2023), as it would be equal to λ_{AR} under steady state condition.

3.2. Char gasification

The gasification of char by steam fed to the FR represents a crucial factor for assessing the performance of the BCLG process. Thus, the gasification temperature and the mean residence time of solids in the FR, which was modified by changing the solids circulation rate or the solids inventory in the FR (see Table 5), exhibited a significant impact on the conversion of char; see Fig. 4. Note that char may be also gasified in the CS if it is fluidized by steam. The amount of solids in the CS remained approximately constant at 10 kg; thus, the mean residence of solids in the CS was about 330 s in tests with pellets of PFR and about 175 s with minced pellets, except in test 2.7 where it was higher (~280 s) due to a lower solids circulation rate.

Fig. 4(a) shows the effect of gasification temperature within the range of 850–950 °C in the FR when using pellets of PFR. Considering the obtained results, there is enough number of tests with steam being fed both in FR and CS for $t_{m,FR}$ and $t_{m,CS}$ values of 215 s and 330 s, respectively, to assess the influence of the temperature on char conversion. The rise in gasification temperature leads to an augmentation in char conversion from ca. 40–70 % due to an enhanced gasification rate. In these cases, char could be gasified both in FR and CS and note that the temperature in CS was about 50 °C lower than in FR. Thus, most of char may be gasified in FR, but char gasification could also happen in the CS in some extension. A discussion about char gasification in the CS will be done in detail in the next section.

In general, the influence of the mean residence time of solids in the FR may be evaluated from results showed in Fig. 4(b). It should be noted that the mean residence time may be varied by changing either the solids circulation rate or the solids inventory in the FR. For example, at the highest temperature the difference observed between tests 1.4 and 1.5 was due to a decrease in the solids circulation rate; see Table 5. Thus, an increase of the mean residence time from 139 s at 947 °C (test 1.4) to 226 s at 944 °C (test 1.5) caused the increase in the char conversion from 63.0 % to 72.5 %.

Also, the same mean residence time may be achieved for different circulation-inventory pairs. The situation closest to this condition was found by comparing the results obtained in tests 2.6 and 2.7. In these

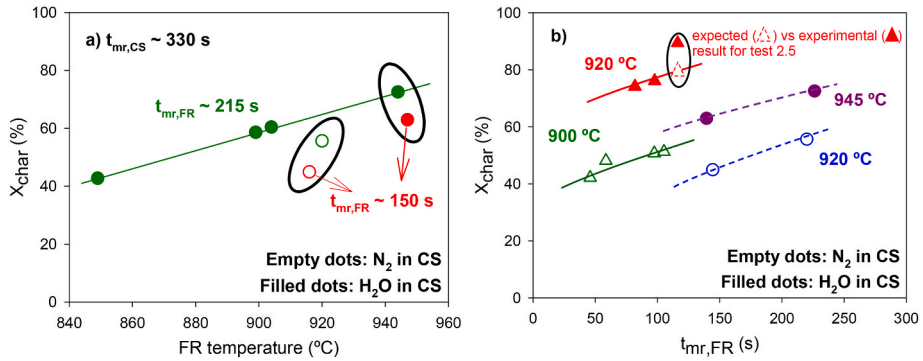


Fig. 4. Influence of temperature and mean residence time on conversion of char gasification. Symbols: circles = pellets of PFR; triangles = minced PFR.

cases, the solids circulation varied from 207 kg/h to 128 kg/h and the solids inventory in the FR varied from 6.2 kg to 2.9 kg, respectively, while the mean solids residence time and temperature barely changed (98 s, 917 °C and 82 s, 923 °C, respectively). As a consequence, the char conversion was almost equal (76.1 and 74.1 %, respectively).

Fig. 4(b) shows a great improvement in char conversion when using minced PFR with a smaller particle size than the pellets. For example, the char conversion obtained at ca. 920 °C with minced PFR was higher than that obtained with the pellets, even when the last ones were carried out at higher temperature (ca. 945 °C) and mean residence time values. Obviously, char gasification rates have a high increase for small particles with respect to the pellets due to restrictions to the reaction due to diffusion in the pores are reduced. In addition, the inclusion of a carbon stripper also could benefit the char conversion. A more detailed discussion on the impact of the carbon stripper is presented in the following section.

In addition, the tests with minced PFR were carried out varying the S/B_{FR} ratio, being 0.35, 0.44 and 0.54 for tests 2.7, 2.6 and 2.5, respectively. It seems that char conversion with the highest S/B_{FR} ratio (test 2.5) was higher than expected following the general trend of other results with the mean residence time of solids; see Fig. 4(b). In fact, it is remarkable the high char conversion in test 2.5 -close to 90 %- with minced PFR at 916 °C and $t_{mr,FR} = 116$ s.

3.3. Relevance of the carbon stripper on char conversion

The biomass particles retained their initial shape for both the pellets of PFR and the minced PFR and, despite the high terminal velocity of these particles ($u_{t,pellet} \approx 10$ and $u_{t,minced} \approx 4$ m/s), unconverted char particles were entrained from the FR with the two fuels. As an example, Fig. 5(a) shows the appearance of solids exiting the FR with pellets of PFR, resulting in the partial gasification of the biomass in the FR. Likely, char particles were dragged by the ilmenite particles which were easily entrained at the FR conditions ($u_{g,FR} \approx 4$ m/s, $u_{t,ilmenite} \approx 1.5$ m/s). It was deduced that the circulation of the oxygen carrier favored the entrainment of the char particles, thereby directly influencing the mean residence time of the char particles in the FR based on the circulation rate of solids in the unit. As a conclusion, a higher oxygen carrier circulation ratio promotes a higher entrainment of unconverted char particles, which implies a lower residence time of the char in the FR and, leading to a corresponding decrease in the char conversion, as it was previously discussed; see Fig. 4(b).

The solids leaving the FR were dispatched to the CS, which design allows to separate char particles from the oxygen carrier using powdered fuels due to their differences in terminal velocity (Abad et al., 2015). Thus, only the char particles would be entrained from the CS and recirculated to the FR, facilitating high char conversions in the FR and achieving low carbon losses in the AR and high CO_2 capture rates. To evaluate the CS performance, tests 2.1–2.4 were carried out at 900 °C varying the gas flow rate in the CS from 0.20 to 0.47 m/s. Nitrogen was used as fluidizing agent to avoid interference due to char gasification in the CS; therefore, char gasification only happened in the FR. The results for these series are shown in Fig. 4(b). The increase in the gas velocity in CS would improve the char separation, thus observing a higher char conversion in the FR. However, no relevant differences were found in the char conversion when the gas velocity was varied, aside from the anticipated variation attributable to the increased mean residence time of solids. Therefore, it can be deduced that the separation of char particles from the oxygen carrier particles was not accomplished in the CS in these cases, i.e. either using pellets or minced PFR. As it was observed in Fig. 5(a), they retained their relatively large size, with the terminal velocity of these particles being higher than suitable gas velocity in the CS. Thus, the presence of the CS would have not a relevant effect on char conversion, even in the case of minced PFR.

In addition, the CS may also be used as a secondary gasifier by using steam as fluidization medium. To evaluate this option, results from tests by feeding either inert N_2 or gasifying H_2O were compared. Note that results with N_2 in CS may be similar to what would happen if the CS was removed from the CLG unit. A relevant enhancement in the char conversion in the FR was observed when H_2O was used in the CS instead of N_2, both with pellets and minced PFR; see Fig. 4. For example, Fig. 4(a) shows that for pellets of PFR and $t_{mr,FR} = 210$–220 s the char conversion reached a value of 55.7 % at 920 °C (test 1.2) when nitrogen was fed to the CS, but char conversion increased to 60.4 % by feeding steam to the CS, even though the FR temperature was somewhat lower (904 °C, test 1.7).

Fig. 4(b) shows that higher char conversion values were also achieved for minced PFR with H_2O instead of N_2 in the CS; but higher FR temperatures were used in the case of steam feeding to the CS, which may disturb this analysis as it is expected higher char conversion at higher temperature. However, a general analysis of Fig. 4(a) shows that the increase in the char conversion solely due to the increase in temperature was lower than that observed in Fig. 4(b). This fact suggests that the char gasification by steam in the CS is relevant for the char conversion. More in detail, test 2.1 shows that char conversion in the FR was 51.3 % at 907 °C and N_2 fed to the CS; but it increased greatly to 89.5 % in test 2.5 when steam was used in the CS and a temperature in FR of 916 °C, while other operating conditions were maintained constant (gas flow in CS, S/B_{FR}, mean solids residence time).

Then, it is concluded that the CS acts as a secondary gasifier for the unconverted char particles escaping from the FR, and the resulting gases from the CS were recirculated to the FR. As a result, prior to reaching the

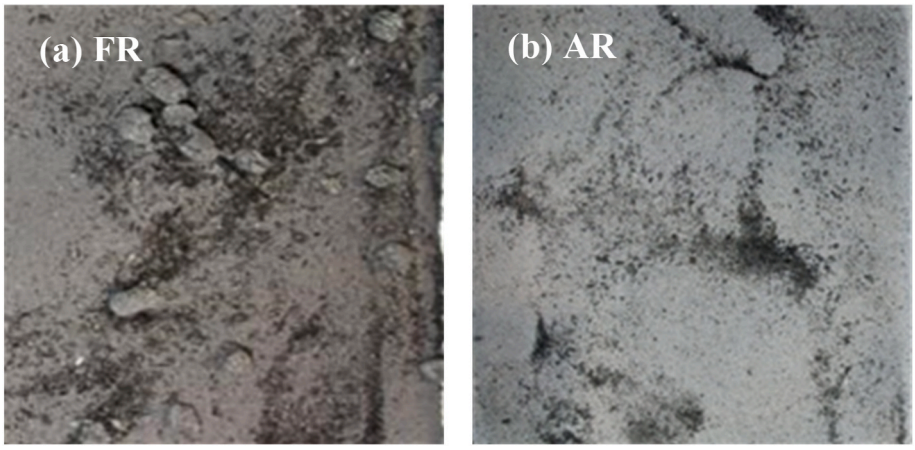


Fig. 5. Appearance of the solid extracted at the exit of the FR and AR with pellets of PFR, where it can be seen: (a) unconverted pellets in solids from the FR; and (b) some dark fine char particles in solids from the AR.

AR the char conversion was improved by the char gasification in the CS. In addition, the biomass conversion, X_b, was below 100 % in the majority of the cases; see Table 5. As low amount of char was found in the gas stream escaping the cyclones, it is believed that unconverted biomass was accumulated in the CS, as it was previously found by Condori et al. (2023).

Eventually, some of the char particles reached the AR, where most of them were burnt by air as CO_2 was present in the AR exhaust gas. Note that only a minor fraction of powdered char was found in the solids at the exit of the AR –see Fig. 5(b) –, which was subsequently reintroduced into the FR alongside the oxidized oxygen carrier. In a previous work involving a larger AR, char was not observed in this stream (Condori et al., 2023). Thus, an oversized AR could promote the char combustion versus the oxidation of the oxygen carrier.

In short, most of char was converted in the FR, CS and AR, or it remained in the CS. As the char conversion is limited by the mean residence time of solids in the FR, it is suggested to introduce a secondary gasifier between the FR and AR. This can increase the syngas yield as consequence of an enhanced char conversion. In the CLG unit used in this work, the CS acts as the secondary gasifier when it is fluidized by steam.

3.4. Syngas yield

The overall goal of obtaining a high quality synthesis gas makes the syngas yield one of the most relevant parameters for the BCLG process. This parameter depends mainly on the char conversion by gasification and the quantity of lattice oxygen used for the biomass gasification process in the FR. The latter implies a greater or lesser oxidation degree of the synthesis gas to CO_2 and H_2O, and it was evaluated through the effective oxygen-to-biomass ratio in the FR, λ_{FR}, since this supposes the exact amount of oxygen directly reacting with the biomass, regardless the test was under steady state or during a transitory period.

Fig. 6 illustrates the influence of char conversion, X_{char}, on the syngas yield for different values of λ_{FR}. As expected, syngas yield increased with the char conversion as more CO and H_2 are produced by char gasification. When considering the impact of the char conversion, it is crucial to point out that it was affected by the temperature, the mean residence time of solids in the FR and the size of biomass particles. Thus, these operational variables did not exert a direct influence on the syngas yield, but they showed an indirect effect by affecting the char conversion.

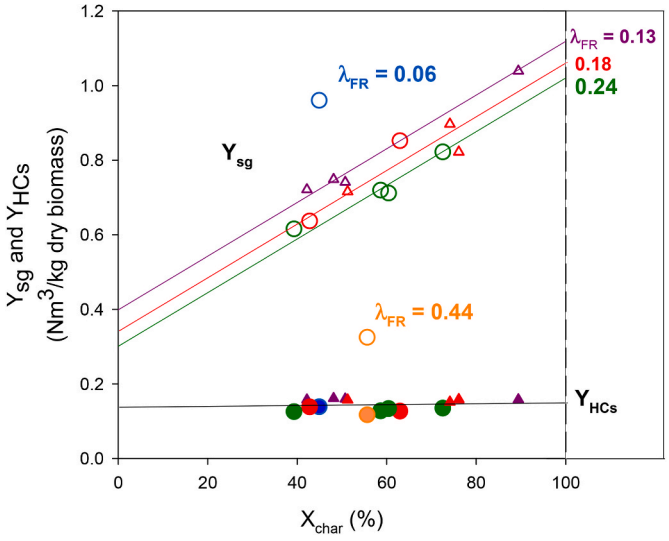


Fig. 6. Effect of the oxygen-to-biomass ratio in the FR, λ_{FR}, and the char conversion by gasification, X_{char}, on the syngas (Y_{sg}: empty symbols) and HCs (Y_{HCs}: filled symbols) yields including tests performed with pellets (circles) and minced PFR (triangles).

Furthermore, for the same char conversion conditions, the syngas yield decreased as λ_{FR} increased because the increased lattice oxygen transference into the FR led to the combustion of a greater amount of the syngas produced. As a result, there was an increase in the CO_2 concentration, accompanied by a decrease in the concentrations of H_2 and CO.

In addition to the formation of CO and H_2 during the biomass gasification, it has been observed the presence of methane, light hydrocarbons (C2–C3) and tars generated during the devolatilization process. The presence of these products restricts the syngas yield below the theoretical values expected for a specific oxygen-to-biomass ratio; as indicated in Table 5. It was observed that the yield to light hydrocarbons, Y_{HCs}, resulting from biomass devolatilization exhibited minimal sensitivity to variations in λ_{FR} or the char conversion; see Fig. 6. In the case of PFR as pellets, stable values were observed around 0.13 Nm^3/kg dry biomass while in the case of minced PFR slightly higher values were observed around 0.16 Nm^3/kg dry biomass. Likely, the slower devolatilization rate of the biomass as pellets allowed a more uniform release of volatile matter, thus achieving a higher conversion of the light hydrocarbons. The limitations to achieve higher HCs conversions could be explained by the low reactivity shown by ilmenite with CH_4 (Leion et al., 2008). Thus, the oxygen deficient conditions existing in the CLG process led to a high reduction level of the oxygen carrier in the FR (Purnomo et al., 2023), and ilmenite tends to react preferably with H_2 and CO instead of with HCs.

The syngas yield is directly linked to the composition of the gas product from the FR since it depends on the H_2 and CO content. In Fig. 7 it is shown the effect of char conversion by gasification on the gas composition considering several tests performed under similar conditions of λ_{FR} and syngas yield. Fig. 7(a) shows that, for the same λ_{FR} = 0.24, an increase in the char conversion causes higher H_2 and CO content as result of the augmentation of the gasification products, decreasing the CO_2 concentration in parallel.

However, in a real CLG unit λ_{FR} and X_{char} are interrelated parameters, and their effects on the syngas yield as a function of the global air ratio (λ) cannot be explained by Fig. 7(a). Thus, under the steady state operation ($\lambda_{AR} = \lambda_{FR}$) and with full biomass conversion in the unit (X_f = 1), λ_{FR} decreases as the gasified char decreases because unconverted char undergoes combustion in the AR (causing $\lambda_{FR} < \lambda$). However, the syngas yield would be similar if the oxygen supplied to the unit (defined by λ) was constant. Thus, if the global air ratio (λ) was constant, similar syngas yield values may be obtained with different λ_{FR}-X_{char} pairs; see Fig. 6. To show this effect, Fig. 7(b) and (c) are plotted selecting some tests with similar λ and syngas yield values. Paradoxically, it is observed that the decrease in char conversion causes the rise of the concentration of H_2 and CO and the reduction of the CO_2 content. But this effect is not caused by an increase in the syngas yield, as it is constant. This fact is due to unconverted char is eventually converted to CO_2 in the AR, where it does not dilute H_2 and CO in the FR, and causing $\lambda_{AR} = \lambda_{FR} < \lambda$. Otherwise, this CO_2 would be emitted in the FR when char was fully converted in the FR, because the λ_{FR} value would be higher, as $\lambda_{AR} = \lambda_{FR} = \lambda$. This fact causes a diluting effect of CO and H_2 by the presence of more CO_2. Comparing Fig. 7(b) and (c), a higher syngas yield leads to a higher H_2 and CO concentration and lesser CO_2 concentration in the gas product. As expected, no great variation was observed in the concentration of CH_4 and light hydrocarbons, as the ilmenite reactivity with these gases is low. The slight observed variation shown in Fig. 7 was mainly due to a diluting effect in the gases.

Therefore, an enhance on the char conversion by gasification improves the carbon in gases exiting from the FR, i.e. increases the CO_2 capture of the BCLG process. On the contrary, the H_2 and CO syngas is more diluted in CO_2. In addition, the presence of HCs could not be avoided. These issues should be considered in the downstream process, e.g. the Fischer-Tropsch synthesis to produce liquid biofuels. On the contrary, if a more concentrated syngas was desired, this would imply to move towards the indirect gasification process using the Dual Fluidized Bed (DFB) technology, where there is CO_2 emissions from the air reactor

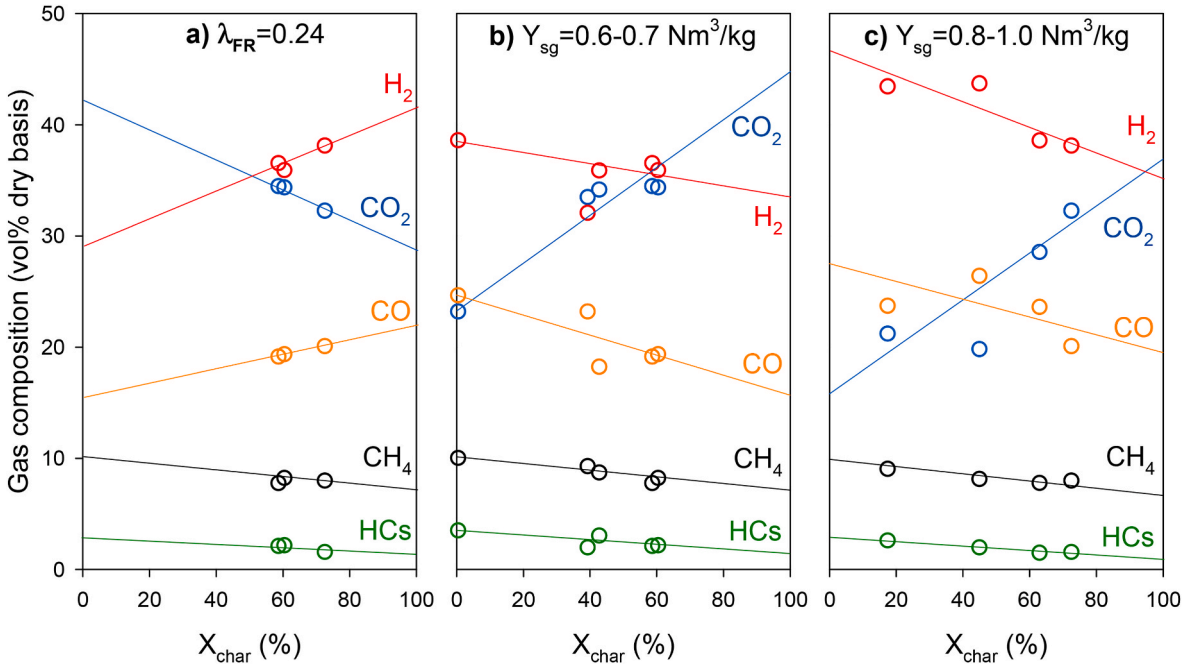


Fig. 7. Influence of char conversion by gasification reaction, X_{char}, on gas composition from specific BCLG tests with pellets of PFR: (a) tests with λ_{FR} constant, but λ and Y_{sg} varied; (b) and (c) tests for constant values of λ and Y_{sg}, but λ_{FR} varied.

because unconverted char should be burnt there in order to supply the energy required for the gasification in the fuel reactor (Hanchate et al., 2021). In this case, an oxygen carrier is not required, and the bed material has only the purpose of transferring sensible heat from the air reactor to the fuel reactor.

Finally, it is worth mentioning that the cold gas efficiency, η_g, is directly affected by those operating variables showing an effect on the composition and syngas yield, such as the char conversion and mainly the oxygen-to-biomass ratio. As shown in Table 5, increasing char conversion while λ_{FR} was constant caused an increase in η_g because a higher amount of syngas is generated. On the other hand, the increase in the effective oxygen-to-biomass ratio in the FR (λ_{FR}) causes a decrease in η_g because of the combustion of a greater amount of the syngas, while reducing its quality.

3.5. Tar emissions

Fig. 8 shows the distribution of tar compounds in the product gas. The most abundant tar compound, both for PFR pellets or minced PFR was naphthalene, followed by benzene and small traces of acenaphthylene and indene. In all cases, the total quantity of tar produced during the BCLG process was low compared to conventional gasification processes, reaching values around 4.5 g/kg dry biomass when PFR was used. These findings can be contrasted with the outcomes from a previous study conducted in the same unit, which employed pelletized wheat straw (WSPa) as the fuel and ilmenite as the oxygen carrier (Condori et al., 2023). In that study, benzene was the predominant component, accompanied by minor amounts of toluene and naphthalene, with concentrations below 3.5 g/kg of dry biomass.

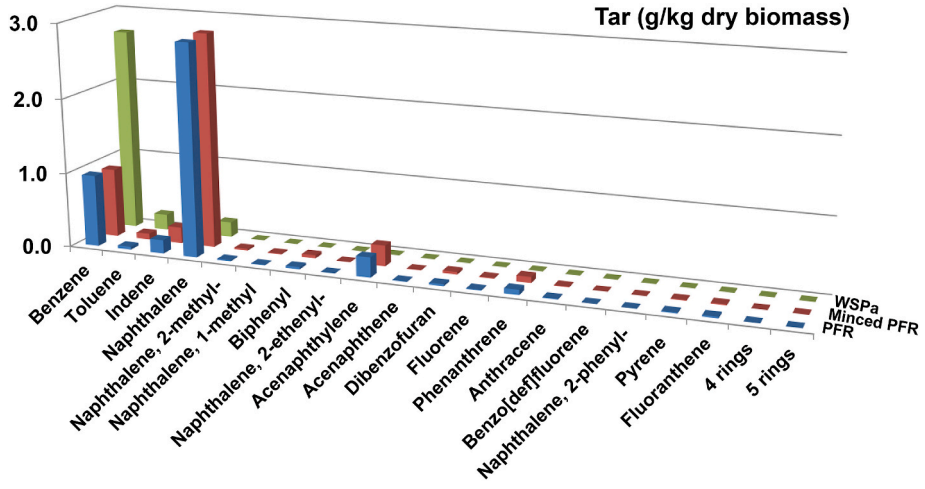


Fig. 8. Tar compounds distribution obtained with pellets of PFR and minced PFR in tests 1.5 (944 °C) and 2.6 (917 °C), respectively. Results previously obtained with wheat straw pellets (915 °C) are also included for comparison purposes (Condori et al., 2023).

3.6. Relevance of the BCLG scale and FR fluid dynamics

Our research group previously investigated the performance of the BCLG process on a smaller scale (1.5 kW_{th}), utilizing the same ilmenite as the oxygen carrier and pine wood with similar characteristics as the fuel, with a similar particle size (0.5–2 mm) than minced PFR used in this work at the 20 kW_{th} scale (Condori et al., 2021a). Fig. 9 compares some relevant results obtained in both BCLG units.

Regarding the char conversion, Fig. 9(a) shows that higher values were obtained in the 1.5 kW_{th} BCLG unit. In addition, no effect of the mean residence time of solids on the char conversion was observed at the lowest scale. This fact was justified because unconverted char particles in the FR were scarcely burnt in the AR, being sent again to the FR where they could be further gasified. Differences on the design and operating conditions in the AR between the 1.5 and 20 kW_{th} units could cause these differences. Therefore, a detailed study on the AR conditions should be done before optimizing the design of a BCLG unit in order to maximize the char conversion.

A comparison of the syngas yield values of selected tests obtained in both facilities is shown in Fig. 9(b). This comparison could be done at two λ_{FR} values, about 0.2 and 0.45. In both cases, the trend of the syngas yield as a function of λ_{FR} and X_{char} is consistent with the results discussed in Fig. 6. It is concluded that not relevant differences on the syngas yield are found regardless the BCLG unit used. On the contrary, some differences could be observed in the hydrocarbon yield, with lower Y_{HCs} values obtained at the 20 kW_{th} scale. The turbulent fluidization regime at 20 kW_{th} scale versus bubbling regime at the 1.5 kW_{th} scale, as well as the longer residence time of gas in the FR (estimated to be about 2 s in the 20 kW_{th} unit and 1 s in the 1.5 kW_{th} unit), would imply an improvement in the gas-solid contact (Abad et al., 2017a), showing an observable effect on conversion of volatile matter, being of relevance for the conversion of CH_4 and light HCs (Abad et al., 2017b).

The operational experience in BCLG showed in this work offers relevant information about the capability of this process to produce a high quality syngas. From these results, and with the assistance of modelling results in the future, it will be possible to reduce the uncertainty in the scale-up of BCLG units for critical issues such as the char conversion and the presence of light hydrocarbons and tars in the product gas.

4. Conclusions

The parametric evaluation of the BCLG process was conducted based on 20 h of operational data obtained from a continuous unit operating at the 20 kW_{th} scale, employing ilmenite as the oxygen carrier and pine forest residue (PFR) as fuel feedstock. In general, smooth operation was observed, obtaining a high quality syngas without nitrogen dilution and low tar content.

The parametric investigation unveiled that most of biomass underwent conversion within the fuel and air reactors. The syngas yield, Y_{sg}, was mainly influenced by the char conversion by gasification, X_{char}, and the effective oxygen-to-biomass ratio in the fuel reactor, λ_{FR}. The char conversion, X_{char}, was found to improve at higher temperatures and with longer mean residence times of solids in the fuel reactor, consequently leading to an increased production of H_2 and CO in the unit. Furthermore, the char conversion was improved using a fuel with a lower particle size or implementing a secondary gasifier to the system before solids reached the air reactor. The carbon stripper proved ineffective in separating the unconverted char particles from the ilmenite particles, thereby rendering it unsuitable for improving char conversion in the BCLG unit. In addition to CO and H_2, the product gas contained traces of CH_4 and light hydrocarbons (C_2–C_3), which demonstrated minimal sensitivity to variations in the operating conditions. The conversion of these compounds were reduced in the operation at the 20 kW_{th} scale, where the fuel reactor functioned as a turbulent regime fluidized bed, in contrast to the operation at the 1.5 kW_{th} scale, where the fuel reactor functioned as a bubbling fluidized bed.

The independent increase of X_{char} leads to an increase in the syngas yield, i.e. H_2 and CO, while simultaneously resulting in a decrease of the CO_2 emitted from the air reactor into the atmosphere. On the contrary, the independent increase of λ_{FR} causes a decrease of the Y_{sg} by burning part of the syngas and generating higher CO_2 content in the product gas. However, λ_{FR} and X_{char} are interrelated parameters due to an increase of X_{char} causes an increase of λ_{FR} as less oxygen reacts in the air reactor with unconverted char. The combined effect of λ_{FR} and X_{char} on the syngas yield, as well as the hydrocarbons yield determined in this work, should be considered to ensure a safe scale-up of the BCLG process.

CRediT authorship contribution statement

Oscar Condori: Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Alberto Abad:** Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Resources, Supervision, Writing – review & editing. **Francisco García-Labiano:** Conceptualization, Investigation, Methodology. **Luis F. de Diego:** Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology. **MaríaT. Izquierdo:** Investigation, Methodology. **Juan Adánez:** Conceptualization, Funding acquisition, Investigation, Project administration, Resources.

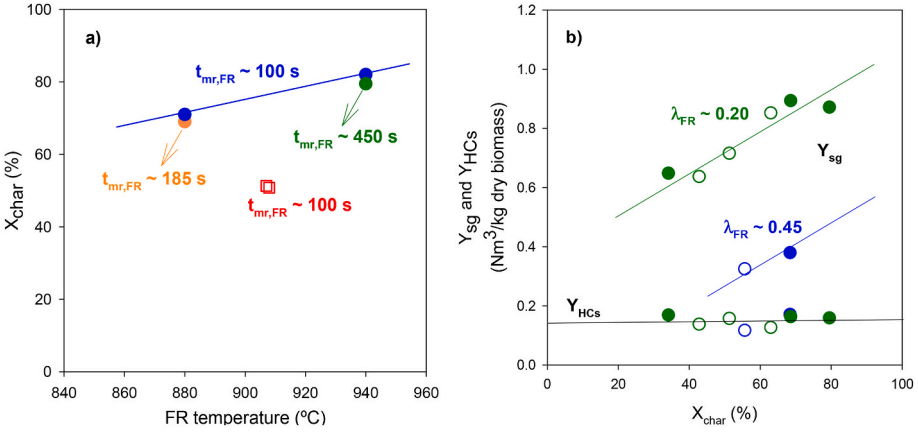


Fig. 9. Comparison of (a) char conversion values and (b) syngas and HCs yield, obtained during the BCLG operation in two units: 1.5 kW_{th} (closed symbols) and 20 kW_{th} (open symbols).

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 conducted in the CLARA project (Chemical Looping gAsification foR sustainAble production of biofuels), which is funded by the European Union's Horizon 2020 - Research and Innovation Framework Programme under grant agreement No 817841.

Nomenclature

C_{AR}	fraction of carbon lost in the air reactor (−)
F_i	molar flow of i compound (mol/s)
m_{FR}	solids inventory in the fuel reactor (kg)
m^*_{FR}	characteristic solids inventory in the fuel reactor (kg/MW)
m_{ox}	mass of the oxidized oxygen carrier (kg)
m_{red}	mass of the reduced oxygen carrier (kg)
M_i	atomic or molecular weight of i (kg/mol)
$\dot{m}_f$	mass flow of fuel fed (kg/s)
$\dot{m}_{OC}$	solids circulation rate between both reactors (kg/s)
Q_{CS}	gas flow in the carbon stripper (LN/h)
R_{OC}	oxygen transport capacity (kg oxygen/kg oxygen carrier)
S/B	steam-to-biomass ratio (kg H_2O/kg dry biomass)
t_{mr}	mean residence time of solids (s)
T_{FR}	Temperature in the fuel reactor (°C)
x_i	mass fraction of element i in the biomass (−)
X_f	total carbon conversion of the fuel in the unit (−)
X_{char}	char conversion (−)
Y_{syngas}	syngas yield (Nm^3 syngas/kg dry biomass)
Y_{HCs}	hydrocarbons yield (Nm^3 hydrocarbons/kg dry biomass)

Symbols

λ	overall oxygen-to-biomass ratio (−)
λ_{AR}	effective oxygen-to-biomass ratio in the air reactor (−)
λ_{FR}	effective oxygen-to-biomass ratio in the fuel reactor (−)
Θ	ratio between the effective oxygen-to-biomass ratio in the fuel and air reactors (−)
Ω_f	oxygen demand for the full combustion of the fuel (kg oxygen/kg biomass)
η_g	cold gas efficiency (−)

Subscripts

AR	air reactor
FR	fuel reactor
in	inlet stream
out	outlet stream

References

Abad, A., Pérez-Vega, R., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Adánez, J., 2015. Design and operation of a 50kW_{th} Chemical Looping Combustion (CLC) unit for solid fuels. Appl. Energy 157, 295–303. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.094.

Abad, A., Mendiara, T., Gayán, P., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Bueno, J.A., Pérez-Vega, R., Adánez, J., 2017a. Comparative evaluation of the performance of coal combustion in 0.5 and 50 kW_{th} chemical looping combustion units with ilmenite, redmud or iron ore as oxygen carrier. Energy Proc. 114, 285–301. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1170.

Abad, A., Gayán, P., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Adánez, J., 2017b. Relevance of plant design on CLC process performance using a Cu-based oxygen carrier. Fuel Process. Technol. 171, 78–88. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.09.015.

Adánez, J., Cuadrat, A., Abad, A., Gayán, P., de Diego, L.F., García-Labiano, F., 2010. Ilmenite activation during consecutive redox cycles in chemical-looping combustion. Energy Fuels 24 (2), 1402–1413. https://doi.org/10.1021/ef900856d.

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. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.005.

Alnouss, A., McKay, G., Al-Ansari, T., 2019. Production of syngas via gasification using optimum blends of biomass. J. Clean. Prod. 242, 118499 https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118499.

Cabello, A., Mendiara, T., Abad, A., Izquierdo, M.T., García-Labiano, F., 2022. Production of hydrogen by chemical looping reforming of methane and biogas using a reactive and durable Cu-based oxygen carrier. Fuel 322, 124250. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124250.

Condori, O., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Izquierdo, M.T., Abad, A., Adánez, J., 2021a. Biomass chemical looping gasification for syngas production using ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kW_{th} unit. Chem. Eng. J. 405 https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126679.

Condori, O., de Diego, L.F., Garcia-Labiano, F., Izquierdo, M.T., Abad, A., Adánez, J., 2021b. Syngas production in a 1.5 kW_{th} biomass chemical looping gasification unit using Fe and Mn ores as the oxygen carrier. Energy Fuels 35 (21), 17182–17196. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01878.

Condori, O., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Izquierdo, M.T., Abad, A., Adánez, J., 2021c. Biomass chemical looping gasification for syngas production using LD Slag as oxygen carrier in a 1.5 kW_{th} unit. Fuel Process. Technol. 222, 106963 https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106963.

Condori, O., Abad, A., Izquierdo, M.T., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Adánez, J., 2023. Assessment of the chemical looping gasification of wheat straw pellets at the 20 kW_{th} scale. Fuel 344, 128059. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128059.

Dieringer, P., Marx, F., Alobaid, F., Ströhle, J., Epple, B., 2020. Process control strategies in chemical looping gasification—a novel process for the production of biofuels allowing for net negative CO_2 emissions. Appl. Sci. https://doi.org/10.3390/app10124271.

Dieringer, P., Marx, F., Michel, B., Ströhle, J., Epple, B., 2023. Design and control concept of a 1 MW_{th} chemical looping gasifier allowing for efficient autothermal syngas production. Int. J. Greenh. Gas Control 127, 103929. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2023.103929.

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. Appl. Therm. Eng. 85, 52–60. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.03.082.

Ge, H., Guo, W., Shen, L., Song, T., Xiao, J., 2016. Biomass gasification using chemical looping in a 25kW_{th} reactor with natural hematite as oxygen carrier. Chem. Eng. J. 286, 174–183. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.092.

Goel, A., Moghaddam, E.M., Liu, W., He, C., Konttinen, J., 2022. Biomass chemical looping gasification for high-quality syngas: a critical review and technological outlooks. Energy Convers. Manag. 268, 116020 https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116020.

Hanchate, N., Ramani, S., Mathpati, C.S., Dalvi, V.H., 2021. Biomass gasification using dual fluidized bed gasification systems: a review. J. Clean. Prod. 280, 123148 https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123148.

Leion, H., Lyngfelt, A., Johansson, M., Jerndal, E., Mattisson, T., 2008. The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. Chem. Eng. Res. Des. 86 (9), 1017–1026. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.03.019.

Marx, F., Dieringer, P., Ströhle, J., Epple, B., 2023. Process efficiency and syngas quality from autothermal operation of a 1MW_{th} chemical looping gasifier with biogenic residues. App. Energy Comb. Sci. 16, 100217 https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2023.100217.

Mattisson, T., Hildor, F., Li, Y., Linderholm, C., 2020. Negative emissions of carbon dioxide through chemical-looping combustion (CLC) and gasification (CLG) using oxygen carriers based on manganese and iron. Mitig. Adapt. Strategies Glob. Change 25 (4), 497–517. https://doi.org/10.1007/s11027-019-09860-x.

Moldenhauer, P., Linderholm, C., Rydén, M., Lyngfelt, A., 2020. Avoiding CO_2 capture effort and cost for negative CO_2 emissions using industrial waste in chemical-looping combustion/gasification of biomass. Mitig. Adapt. Strategies Glob. Change 25 (1), 1–24. https://doi.org/10.1007/s11027-019-9843-2.

Pissot, S., Berdugo Vilches, T., Maric, J., Cañete Vela, I., Thunman, H., Seemann, M., 2019. Thermochemical recycling of automotive shredder residue by chemical-looping gasification using the generated ash as oxygen carrier. Energy Fuels 33 (11), 11552–11566. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02607.

Pröll, T., Mayer, K., Bolhàr-Nordenkampf, J., Kolbitsch, P., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Hofbauer, H., 2009. Natural minerals as oxygen carriers for chemical looping combustion in a dual circulating fluidized bed system. Energy Proc. 1 (1), 27–34. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.006.

Purnomo, V., Staničić, I., Mei, D., Soleimanisalim, A.H., Mattisson, T., Rydén, M., Leion, H., 2023. Performance of iron sand as an oxygen carrier at high reduction degrees and its potential use for chemical looping gasification. Fuel 339, 127310. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127310.

Samprón, I., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Izquierdo, M.T., Abad, A., Adánez, J., 2020. Biomass Chemical Looping Gasification of pine wood using a synthetic Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier in a continuous unit. Bioresour. Technol. 316, 123908 https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123908.

Samprón, I., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Izquierdo, M.T., 2021. Optimization of synthesis gas production in the biomass chemical looping gasification process operating under auto-thermal conditions. Energy 226, 120317. https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120317.

Samprón, I., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Izquierdo, M.T., 2022a. Effect of the Fe content on the behavior of synthetic oxygen carriers in a 1.5 kW biomass chemical looping gasification unit. Fuel 309, 122193. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122193.

Samprón, I., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Izquierdo, M.T., Adánez, J., 2022b. Influence of an oxygen carrier on the CH_4 reforming reaction linked to the biomass chemical looping gasification process. Energy Fuels 36 (17), 9460–9469. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00705.

Samprón, I., Cabello, A., García-Labiano, F., Izquierdo, M.T., de Diego, L.F., 2023. An innovative Cu-Al oxygen carrier for the biomass chemical looping gasification process. Chem. Eng. J. 465 https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142919.

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 (4), 4291–4299. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03111.

Sikarwar, V.S., Zhao, M., Fennell, P.S., Shah, N., Anthony, E.J., 2017. Progress in biofuel production from gasification. Prog. Energy Combust. Sci. 61, 189–248. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.04.001.

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. Biomass Bioenergy 18 (1), 19–38. https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00064-1.

Wei, G., He, F., Huang, Z., Zheng, 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 (1), 233–241. https://doi.org/10.1021/ef5021457.

Wei, G., He, F., Zhao, Z., Huang, Z., Zheng, 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 (46), 16021–16032. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.128.

Artículo VI

energy&fuels

Open Access

This article is licensed under CC-BY 4.0

pubs.acs.org/EF

Article

Effect of Biomass Torrefaction on the Syngas Quality Produced by Chemical Looping Gasification at 20 kW_{th} Scale

Published as part of Energy & Fuels virtual special issue "2024 Pioneers in Energy Research: Juan Adanez".

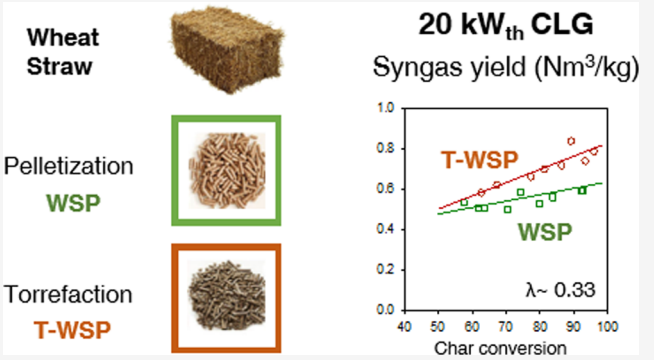
Oscar Condori, Alberto Abad, María T. Izquierdo, Luis F. de Diego, Ibai Funcia, Raúl Pérez-Vega, Juan Adánez, and Francisco García-Labiano*

Cite This: *Energy Fuels* 2024, 38, 11779–11792

Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations

ABSTRACT: The innovative Biomass Chemical Looping Gasification (BCLG) process uses two reactors (fuel and air reactors) to generate nitrogen-free syngas with low tar content under autothermal conditions. A solid oxygen carrier supplies the oxygen for partial oxidation of the fuel. This study investigated the BCLG process, conducted over 25 h of continuous operation at 20 kW_{th} scale, using ilmenite as the oxygen carrier and wheat straw pellets as fuel (WSP). The effect of using torrefied wheat straw pellets (T-WSP) on the syngas quality was assessed. In addition, the impact of several operational variables on the overall process performance and syngas yield was analyzed. The primary factors influencing the syngas yield were the char conversion through gasification and the oxygen-to-fuel ratio. Higher temperatures, extended residence times of solids in the fuel reactor, and using a secondary gasifier led to increased char conversion, enhancing H_2 and CO production. Optimizing the air reactor design could enhance the CO_2 capture potential by inhibiting the combustion of bypassed char. While char conversion and syngas yield with T-WSP were lower than those with WSP at temperatures below 900 °C, T-WSP achieved a higher syngas yield under conditions favoring high char conversion. The presence of CH_4 and light hydrocarbons showed minimal sensitivity to operating conditions variation, limiting the theoretical syngas yield. Overall, the CLG unit operated smoothly without any agglomeration issues.



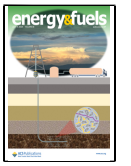
Downloaded via CSIC on July 17, 2024 at 07:48:00 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

1. INTRODUCTION

According to the latest Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) report, net greenhouse gas (GHG) emissions have increased constantly over the past decade in all of the relevant sectors. The main causes were related to the increase of fossil fuel use as a primary energy source due to economic and population growth, urbanization, and increased mobility. Approximately, in 2019, 33% of the total emissions were attributed to the energy sector, 24% to industry, 22% to agriculture, forestry, and other land uses, 15% to transport, and 6% to buildings.[1] The transport sector represents a significant contributor to global GHG emissions into the atmosphere, where road vehicles account for 70% of total direct emissions of this sector, while aviation, shipping, and rail represent 12, 11, and 1%, respectively.[1] To address this issue and mitigate part of the total transport emissions, the use of biofuels coming from renewable energy sources has been identified as an option to replace fossil fuels in sectors with difficulties to replace the use of liquid fuels, such as aviation. This would contribute to the goal of achieving a 6% share of energy as sustainable aviation fuel (SAF) by 2030, as outlined by the European Union in the Renewable Energy Directive (RED II) of 2018,[2] and for keeping the global temperature increase below 2 °C (preferably 1.5 °C) targeted by the Paris Agreement.[3]

To achieve these goals, one potential pathway is through the synthesis of advanced biofuels from biomass-based residues.[4] Synthesis of biofuels from biomass gasification—a widely recognized thermochemical conversion technology—is a relevant option to produce a wide variety of liquid fuels with tunable characteristics depending on its use.[5] Gasification is an endothermic process where the energy demand is provided by the partial combustion of the fuel.[6] Conventionally, either air or oxygen is used for this oxidation. However, in the case of using air, the quality of the resulting syngas is reduced due to

Received: March 7, 2024
Revised: May 23, 2024
Accepted: May 23, 2024
Published: June 13, 2024



© 2024 The Authors. Published by American Chemical Society

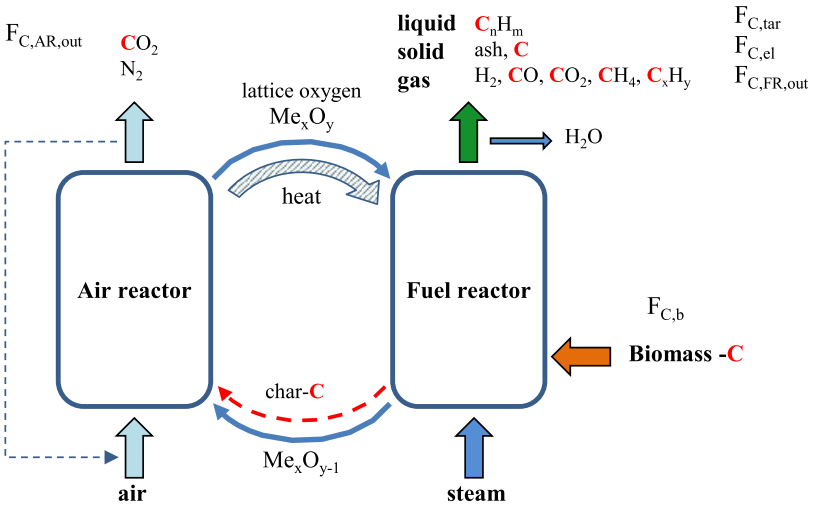


Figure 1. Biomass chemical looping gasification (BCLG) process diagram.

dilution with nitrogen. On the other hand, when using oxygen, the incorporation of an air separation unit (ASU) is necessary, thereby increasing the overall cost of the process in both scenarios.

One of the explored alternatives for biomass gasification, up to capacities of 100 MW, is the dual fluidized bed (DFB) technology that employs two interconnected fluidized bed reactors: the combustion and gasification reactors,[7] enabling the production of high-quality syngas under autothermal conditions without requiring an ASU. The DFB process relies on generating the heat required for gasification by the combustion of part of the fuel char in the combustor and using an inert solid as bed material to transfer sensible heat from the combustion reactor to the gasification reactor. Nonetheless, it is important to note that, although a higher-quality syngas is achieved under autothermal conditions, the exhaust gas from the combustor emits CO_2 into the atmosphere as a consequence of burning part of the fuel, specifically char, to generate the heat necessary for fuel gasification. Another alternative also based on two fluidized bed reactors is the chemical looping gasification (CLG) process. Unlike the DFB process, CLG uses a solid oxygen carrier as a bed material instead of an inert one in order to avoid CO_2 emissions at the combustion reactor, being one of the main advantages of the process. As will be discussed later, in the case of the CLG, the heat required for fuel gasification is generated by the oxidation of the oxygen carrier in an air atmosphere instead of burning part of the char and therefore avoiding CO_2 emissions into the atmosphere.[8]

The biomass chemical looping gasification (BCLG) process is a promising technology that could contribute to the decarbonization of the transport sector by producing syngas for the production of a wide range of biofuels, such as gasoline, diesel, methanol, ethanol, naphtha, etc., from biomass with efficient CO_2 capture.[5,9,10] This process also relies on a pair of interconnected fluidized bed reactors: the air reactor (AR) and the fuel reactor (FR). In contrast to the DFB process, it employs a solid oxygen carrier, mainly composed of metal oxides (Me_xO_y), as the circulating bed material between the reactors. This oxygen carrier performs two functions by transporting lattice oxygen and the necessary heat from the air reactor to the fuel reactor, facilitating the endothermic reactions occurring in the fuel reactor. This design effectively prevents the mixing of gases between the two reactors.[11] As shown in Figure 1, the BCLG process enables the efficient conversion of biomass into high-quality syngas with suitable properties to be further processed into synthetic fuels.

The BCLG process offers several advantages over conventional gasification methods, namely:

(a) Undiluted syngas is produced without the need for an air separation unit (ASU). This means that the syngas produced in the BCLG process is nitrogen-free, which increases the heating value of the produced gas.[8]
(b) The BCLG process has been shown to improve the syngas quality by producing a gas with low tar content.[12]
(c) The syngas yield is improved compared to conventional gasification processes, mainly related to the higher conversion of tar compounds. This means that more syngas, which is a mixture of carbon monoxide (CO) and hydrogen (H_2), can be produced from the same amount of biomass feedstock.[13]
(d) Ideally, no carbon is present in gases from the AR, i.e., gases that will be emitted into the atmosphere. Thus, BCLG helps in confining a fraction of the C-fuel as CO_2 in gases from the FR. By separating this CO_2, which may be a step integrated in the synthesis of the liquid fuel, e.g., the Fischer−Tropsch process, this process follows the bioenergy with carbon capture and storage concept (BECCS), and it could potentially result in net-negative emissions.[9]

The chemical processes involved in BCLG maybe briefly described by reactions R1−R7. First, the biomass fuel is introduced into the FR, where it undergoes drying and pyrolysis/devolatilization, resulting in volatile gases (mainly hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, steam, hydrocarbons, methane, light hydrocarbons, and tars) and solid char; see reaction R1. Subsequently, a series of concurrent reactions take place, involving the gasifying agent, volatilization products of the biomass, and oxygen carrier. The carbon contained in the char is gasified by either H_2O or CO_2, which may be used as the fluidizing gas; reactions R2 and R3. Gaseous products may undergo partial oxidation by the oxygen carrier, while the oxygen carrier undergoes reduction concurrently following reactions R4−R6. Other reactions, not described here, may also happen in the FR modifying the gas composition, namely, reforming, cracking, or water−gas shift reaction.[14]

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01096
Energy Fuels 2024, 38, 11779−11792

Table 1. Experimental Studies Carried Out in Continuous CLG Plants

scale (kW_{th})	oxygen carrier	fuel feedstock	oxygen control method	temperature (°C)	FR fluidization regime	tars (g/kg)	ref
1.5	ilmenite	pine sawdust	OCM-1	820−940	bubbling		14
	Fe ore	pine sawdust	OCM-1	820−940	bubbling		16
	Mn ore	pine sawdust	OCM-1	820−930	bubbling		16
	LD Slag	pine sawdust	OCM-1	820−930	bubbling		17
		olive stone			bubbling		
		almond shell			bubbling		
	20% Fe_2O_3/Al_2O_3	pine sawdust	OCM-1	820−940	bubbling	0.9−3	18
	10% Fe_2O_3/Al_2O_3	pine sawdust	OCM-1	820−940	bubbling		19
	25% Fe_2O_3/Al_2O_3	pine sawdust	OCM-1	820−940	bubbling	1.2−4.5	19
	14% CuO/Al_2O_3	pine sawdust	OCM-1	820−930	bubbling	0.35−3.85	20
5	hematite	coal	OCM-2	865−915	bubbling		21
10	70% Fe_2O_3/Al_2O_3	pine sawdust	OCM-2	670−900	bubbling		22
	70% Fe_2O_3/Al_2O_3	pine sawdust	OCM-2	750−900	bubbling		23
	$Fe-Ni/Al_2O_3$	pine sawdust	OCM-2	760−910	bubbling		24
20	ilmenite	wheat straw	OCM-1	800−990	circulating		25
	ilmenite	pine forest residue	OCM-1	800−950	circulating		26
25	hematite (SiO_2 diluted)	rice husk	OCM-2	800−900	bubbling		27
	NiO-CaO/Al_2O_3 (SiO_2 diluted)	rice husk	OCM-2	650−850	bubbling		28
1000	Ilmenite	industrial wood	OCM-1	700−880	circulating		29
		pine forest residue					

The whole process in the FR is endothermic. The reduced oxygen carrier circulates to the AR where it is regenerated through exothermic oxidation reactions with air; see reaction R7, to start a new cycle. Consequently, lattice oxygen and the heat required for gasification reactions are transported from the AR to the FR by the circulating oxygen carrier, as shown in the process diagram in Figure 1.

$$C_xH_yO_z(s) \xrightarrow{\text{devolatilization}} \text{volatiles}[H_2 + CO + C_nH_m + H_2O + CO_2] + C(s) \quad (R1)$$

$$C(s) + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad (R2)$$

$$C(s) + CO_2 \rightarrow 2CO \quad (R3)$$

$$H_2 + Me_xO_y \rightarrow H_2O + Me_xO_{y-1} \quad (R4)$$

$$CO + Me_xO_y \rightarrow CO_2 + Me_xO_{y-1} \quad (R5)$$

$$C_nH_m + (2n + m/2)Me_xO_y \rightarrow nCO_2 + m/2H_2O + (2n + m/2)Me_xO_{y-1} \quad (R6)$$

$$O_2 + 2Me_xO_{y-1} \rightarrow 2Me_xO_y \quad (R7)$$

This innovative approach allowed the precise adjustment of the oxygen-to-biomass ratio, and it opens the door to the possible widespread adoption of the BCLG technology for syngas production, with high potential to be subsequently utilized in the synthesis of SAF via the Fischer−Tropsch process.[15] However, the main characteristics of this novel process should be carefully investigated before its scale-up. Several studies have been conducted in continuous CLG units with the objective of evaluating the effect of the operating conditions on the CLG performance, primarily marked by fuel conversion and syngas yield. Some of these variables are temperature, oxygen-to-biomass ratio, and gasifying agent used. Relevant works are compiled in Table 1, where it can be seen the variety of oxygen carriers and fuels used. In most studies, pine sawdust has been used as a biomass fuel because it is an abundant and available resource for large-scale biomass gasification applications. Pine forest residue, wheat straw, almond shell, olive stone, and rice husk are another type of biomass resource that have been studied for BCLG processes. Most of these tests have been conducted with low-cost materials as the oxygen carrier and with the FR being a bubbling fluidized bed. However, similar results can be achieved when the FR was a circulating fluidized bed.[26]

The tests performed in the CLG unit can be classified by the method of controlling the oxygen-to-fuel ratio, which eventually determines the oxygen supplied in the FR:[30]

(a) OCM-1: oxygen control method based on supplying the required oxygen by controlling the air flow into the AR. Here, the solids circulation rate is set at high values.

(b) OCM-2: oxygen control method based on controlling the oxygen carrier circulation rate. Here, an excess of air is fed to the AR.

It has been determined that the OCM-1 is more precise and feasible to be up-scaled.[31] In addition to the oxygen-to-fuel ratio, it was observed that the variables with the greatest influence on syngas yield were char conversion, which was dependent on the temperature, and the mean residence time of solids in the FR. This residence time may be varied by modifying either the solid circulation rate or the solid inventory in the FR. Thus, in general, increasing the gasification temperature improved biomass conversion and syngas yield. However, syngas yield was constrained by the presence of CH_4 in the product gas, consistently remaining below 10% and minimally affected by operating conditions.[25] For example, Condori et al.[26] determined that the CH_4 content remained stable at around 10% regardless of the temperature or the oxygen-to-fuel ratio used. The use of Ni- or Cu-based oxygen carriers reduced its concentration below 5%, thanks to their catalytic reforming properties.[20,28] Despite Ni-based materials typically showing superior physicochemical characteristics, they are dismissed due to their high cost and high

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01096
Energy Fuels 2024, 38, 11779−11792

toxicity. After all, the Cu-based material and the ilmenite showed the best performance as a bed material, including a longer lifetime. The low cost and favorable performance of ilmenite prompted further investigation on a larger scale in BCLG processes. Thus, recent studies conducted at a 1 MW_{th} scale successfully demonstrated autothermal operation using the oxygen control method OCM-1, including the recirculation of flue gases from the air reactor.[29,31]

The use of pelletized biomass has some advantages regarding the transport, safety, and handling of the fuel. In a previous work at the 20 kW_{th} scale, it has been determined that the size of the pellets is relevant for the biomass conversion due to the slow gasification of the pellets, attributed to diffusional limitations within the pellets.[26] Char conversion and syngas yield improved when a smaller particle size was used. Also, it was determined that the design of the AR may have a relevant effect on the CO_2 capture of the CLG process. Thus, unconverted char in the FR was more prone to burning in an oversized AR, causing a decrease in the CO_2 capture of the process.[26] Wheat straw pellets were used in a previous work as fuel feedstock using an oversized AR, and only a few tests under steady-state condition were achieved due to the large volume of solids.[25] Then, the AR of the 20 kW_{th} unit was modified in order to reduce its volume, to achieve more easily steady-state conditions, which was tested with pine forest residue as a fuel.[26] Relevant differences in the CLG performance were observed between the use of pine forest residue and wheat straw pellets as the fuel, mainly related to the tar composition and the CO_2 emitted to the atmosphere.[26]

An aspect that has not been previously investigated is the effect of the pretreatment of the raw biomass through drying or torrefaction processes to enhance the performance of the BCLG process and increase the syngas yield. Generally speaking, the torrefaction pretreatment reduces the volatile matter content in the biomass, which may bring some benefits for the syngas quality obtained in the BCLG process in addition to limit the agglomeration phenomena.[32] Thus, it is believed that the tar content in syngas could be reduced when torrefied biomass was used, which would benefit the cleaning step required for the fuel synthesis process.

The primary objective of this study was to expand our understanding of the influence of biomass fuel properties on the CLG performance in order to find suitable fuels to produce high-quality syngas. Thus, the effect of biomass pretreatment through torrefaction on process efficiency was investigated, being a novel contribution to the development of this technology. To achieve this, wheat straw in the form of pellets was used as a fuel feedstock, which was fed either in its raw state (WSP) or torrefied form (T-WSP). Ilmenite was used as a low-cost oxygen carrier in a 20 kW_{th} scale BCLG unit. All tests presented in this work are newly executed, including those with WSP, using the modified BCLG unit with a lower AR volume. The impact of various operating variables was explored, such as gasification temperature in the fuel reactor (FR), mean residence time of solids in the FR, and the oxygen-to-fuel ratio, including the influence of using a carbon stripper (CS) between both reactors as a secondary gasifier.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Oxygen Carrier: Ilmenite. The ilmenite is a natural ore mainly composed of iron titanium oxide, which is usually found in its reduced form, $FeTiO_3$. The mineral was supplied by the company Titania AS (Norway) with a purity of 94.3% as sand-type material. It was selected as oxygen carrier for chemical looping processes due to its good physical-chemical properties such as its mechanical resistance, low tendency to agglomeration, low environmental impact, and low cost.[33] Fresh ilmenite was sieved to obtain a particle size of +100 to 300 μm, which was used during the experimental campaign. In addition, the fresh particles were calcined at 950 °C in air for 24 h prior to the experimentation to improve their initial properties.[34]

The characterization of the ilmenite was carried out using different techniques, as shown in Table 2. XRD analysis, carried out using a

Table 2. Physical Properties of Calcined Ilmenite

XRD composition	Fe_2TiO_5, Fe_2O_3, TiO_2
particle diameter (μm)	100−300
skeletal density (kg/m^3)	4100
crushing strength (N)	2.2
porosity (%)	1.2
BET surface (m^2/g)	0.8
oxygen transport capacity, R_{OC} (%)	4.0

Bruker D8 Advance crystalline powder X-ray diffractometer, showed that the main phases present in the calcined ilmenite were pseudobrookite (Fe_2TiO_5), hematite (Fe_2O_3) and rutile (TiO_2), indicating that it reached its highest oxidation state during calcination. The composition was determined by complementing the XRD analysis and the thermogravimetric analysis (TGA): 54.7 wt % Fe_2TiO_5, 11.2 wt % Fe_2O_3, 28.6 wt % TiO_2, and 5.5 wt % of other inert compounds. The density was determined by helium pycnometry with Micromeritics ACCUPYC II equipment. The crushing strength of the solid particles was evaluated with a Shimpo FGN-5X dynamometer, averaging the results of 20 tests (measured in Newtons). The porosimetry was measured by mercury porosimetry using the Micromeritics AUTOPORE V equipment following the guidelines outlined in ISO 15901 (1−2−3). The determination of specific surface area was carried out through nitrogen physisorption at 77 K using the Micromeritics ASAP 2020 equipment, applying the BET method to the obtained isotherm, in accordance with the ISO 9277 Standard.

The oxygen transport capacity (R_{OC}) is an important characteristic for the oxygen carrier as it represents the mass fraction of the oxygen carrier used for oxygen transfer and depends on the composition of the material and the crystalline phases participating during the redox reactions. It was determined by TGA using a gas mixture of 5 vol % H_2 and 40 vol % H_2O, representing the reducing conditions during BCLG operation.

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

where m_{ox} is the mass of oxidized ilmenite and m_{red} is the mass of reduced ilmenite. The calcined ilmenite showed an experimental R_{OC} = 4.0 wt % corresponding to the theoretical oxygen transferred by the redox pairs $Fe_2TiO_5/FeTiO_3$ and Fe_2O_3/Fe_3O_4, considering the composition of crystalline phases in the oxygen carrier.

2.2. Biomass Fuel. During the experimental campaign, two different types of biomass were used as solid fuel. Both biomasses were based on the same feedstock, wheat straw with additives, supplied by CENER (Sarriguren, Spain). Additives were added to increase the ash melting point. The difference was that one of the types of biomass was previously subjected to a thermochemical treatment in the absence of oxygen, defined as torrefaction, to achieve beneficial changes in the biomass composition, such as the reduction of moisture and volatile matter content and the increase of the calorific value. Torrefaction of biomass was carried out at an average temperature of 240 °C for 70 min (including the heating, drying, and torrefaction stages) at the Biorefinery and Bioenergy Centre (BIO2C) of CENER, specifically in the Torrefaction Continuous Pilot Plant. This unit consists of an indirectly heated cylindrical horizontal reactor using thermal fluid as the heating medium, with the combustible gases from the torrefaction reaction burned in a thermal oxidizer. Further

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01096
Energy Fuels 2024, 38, 11779−11792

description of the torrefaction pilot plant has already been developed elsewhere.[35] The torrefied wheat straw exited the unit at a rate of around 250 kg/h and with a torrefaction grade, defined by anhydrous weight loss (AWL) parameter, of around 18 wt %. Thus, from now on, they will be defined as wheat straw pellets (WSP) and torrefied wheat straw pellets (T-WSP). The two biomasses were received as pellets (D = 6 mm and L = 17 mm), and they were fed into the BCLG unit by means of two-screw feeders allowing continuous feeding. The composition differences were obvious in the proximate and ultimate analysis results including the lower heating value (LHV), as shown in Table 3. Besides, the oxygen demand of the fuel (Ω_f) is another

Table 3. Analyses of the Fuels Used

	WSP	T-WSP	WSP	T-WSP
proximate analysis (wt %)	as received		dry ash free	
moisture (ISO 18134:2016)	10.3	5.9		
ash (ISO 18122:2023)	6.2	6.7		
volatile matter (ISO 18123:2016)	69.8	67.5	83.6	77.2
fixed carbon	13.7	19.9	16.4	22.8
ultimate analysis (wt %)[a]				
C	41.4	47.6	49.6	54.5
H[b]	5.2	5.6	6.2	6.4
N	0.4	0.6	0.5	0.7
S	0.1	0.1	0.1	0.1
O (by difference)	36.4	33.5	43.6	38.3
low heating value, LHV (kJ/kg)[c]	17,200	17,510	20,350	21,584
Ω_f (kg O/kg biomass)	1.16	1.40	1.39	1.60

[a]Determined in a LECO 628 Series equipment (ISO 16948:2015). [b]H does not include hydrogen in H_2O. [c]Determined in a Parr 6400 isoperibolic calorimeter (ISO 18125:2018).

important parameter for the experimental performance, since it represents the stoichiometric moles of oxygen required for biomass combustion as defined by eq 2.

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

where x_i is the fraction of component i in the biomass.

2.3. Chemical Looping Gasification Unit. The experimental development of this work was carried out in a chemical looping unit located at the Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). This unit was designed and sized for 20 kW_{th} chemical looping combustion (CLC) or 50 kW_{th} chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) of powdered solid fuels, such as coal.[36] The versatility of this unit allowed it to be also used for chemical looping gasification (CLG) processes.[25,26]

As shown in the diagram of Figure 2, this unit consists of two circulating fluidized bed reactors: an air reactor (AR) and a fuel reactor (FR). Both reactors are interconnected by means of loop seals whose main objective is to avoid the gas mixing between both reactors, while allowing the solids circulation. The unit also features a double loop-seal system allowing for an independent oxygen carrier circulation in the FR by recirculating a part of the solids leaving this reactor. However, it was not applied in this work obtaining a global solids circulation rate controlled by the gas flow fed to the AR.

Further, the unit includes a carbon stripper (CS) responsible for separating the unconverted char particles, leaving the FR from the solid oxygen carrier particles. Thus, introducing unconverted char in the FR into the AR would be prevented, avoiding the corresponding CO_2 emissions from the AR as char would be burned by air. This device was designed for powdered fuels but could not be used to separate char particles with pelletized fuels. In this case, the use of the CS as a secondary gasifier was demonstrated in a previous work with pine forest residue.[26]

The BCLG unit also includes cyclones located at the outlet of each reactor, allowing for the separation of exhaust gases from the

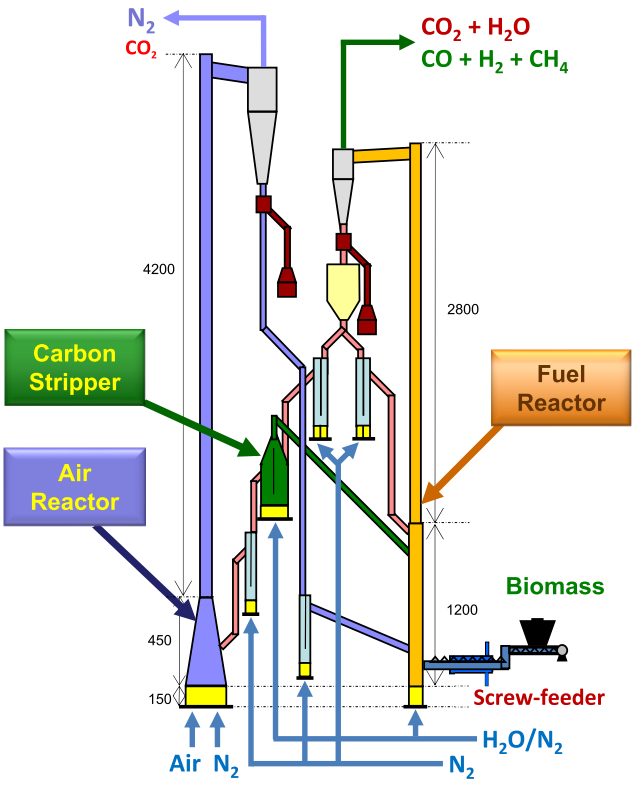


Figure 2. Scheme of the chemical looping unit at ICB-CSIC, used for BCLG at the 20 kW_{th} scale.

circulating solids. It is worth mentioning that this unit incorporates a dedicated system to measure the solid circulation rate.

A CLG campaign with WSP was previously carried out where it was found that an oversize design of the AR caused the use of both high gas flow and high oxygen carrier inventory into the unit to achieve suitable solids circulation.[25] This resulted in long transition periods to reach a steady state after any changes in any operating conditions. To improve the operability of the system, the AR was modified by decreasing approximately half of the volume by removing the lower cylindrical part of the reactor and expanding the upper conical part, as shown in Figure 2. Then, in this work, new campaigns with WSP and T-WSP were performed.

Straw pellets were fed using a two-screw-feeder system. One of them regulates the biomass feeding rate, and the other is responsible for introducing the biomass as quickly as possible into the fluidized bed to avoid the pyrolysis inside the screw and the consequent clogging.

Nitrogen was used as a fluidizing gas for the different loop seals, while steam was used into the FR, which also acts as a gasifying agent for the biomass. The fluidization of the CS was done with either nitrogen or steam. Nitrogen was used to mimic the performance of an industrial CLG unit without CS. Steam was used to evaluate the performance of CS as a secondary gasified. The fluidization of the AR was carried out with air diluted in nitrogen. Thus, the oxygen transferred to the fuel was controlled by the air flow (OCM-1), while the gas velocity in the AR, required for the solid entrainment, was maintained by adding the corresponding flow of nitrogen.

The composition of key gases exiting both the fuel reactor (CO_2, CO, H_2, and CH_4) and the air reactor (O_2 and CO_2) was determined using a continuous analysis system. The concentrations of CO_2, CO, and CH_4 are measured using a nondispersive infrared (NDIR) analyzer (Siemens Ultramat 23), while the H_2 concentration is determined via a thermal conductivity detector (Maihak S710/THERMOR). Besides, the O_2 concentration is ascertained using a paramagnetic analyzer (Siemens 23/Oxymat 6). In addition, the FR gas line includes a tar collection system, based on the European Tar

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01096
Energy Fuels 2024, 38, 11779−11792

Table 4. Operating Variables, Performance Parameters, and Gas Composition for the Experimental Campaign at 20 kW_{th} CLG Conditions

test	T_{FR} °C	λ_{FR} -	$t_{mr,FR}$ s	Q_{CS} L_N/h	S/B_{CS} kg/kg	m_{FR} kg	m^*_{FR} kg/MW	$\dot{m}_{fOC}$ kg/h	Φ -	X_f %	X_{char} %	C_{AR} %	Y_{sg} Nm^3/kg	Y^t_{sg} Nm^3/kg	Y_{HCs} Nm^3/kg	CO_2	CO	H_2	CH_4	C_{2-3}
										WSP										
W-1	932	0.37	149	2000	0.0	6.6	357	160	0.91	87.5	57.6	1.5	0.53	0.90	0.10	41.5	18.7	30.3	9.2	0.2
W-2	948	0.37	277	2000	0.0	8.5	456	110	0.94	99.7	92.3	2.2	0.59	1.08	0.11	40.5	19.9	30.1	8.1	1.3
W-3	900	0.42	257	5000	0.0	5.0	269	70	1.04	87.6	59.8	0.9	0.36	0.81	0.10	50.7	17.1	21.5	8.9	1.8
W-4	920	0.42	259	5000	0.0	5.0	272	70	1.03	94.3	78.7	1.3	0.45	0.93	0.11	46.3	18.9	24.4	8.7	1.6
W-5	934	0.42	207	5000	0.0	5.8	314	101	1.01	92.4	75.4	0.6	0.44	0.91	0.11	46.5	18.8	24.4	8.8	1.5
W-6	939	0.44	145	5000	0.0	6.0	325	150	1.07	89.6	67.3	0.4	0.37	0.83	0.10	50.5	17.3	21.6	9.2	1.5
W-7	947	0.39	179	5000	0.0	4.9	264	98	0.95	94.2	79.7	1.0	0.53	0.99	0.10	41.8	21.0	27.5	8.4	1.3
W-8	854	0.28	230	2000	0.5	9.6	517	150	0.70	88.9	62.0	1.5	0.51	1.07	0.12	41.7	14.3	32.7	8.8	2.5
W-9	857	0.29	258	2000	0.5	9.3	504	130	0.73	92.0	70.6	1.7	0.50	1.11	0.13	42.2	14.6	31.5	8.8	2.9
W-10	858	0.29	218	2000	0.5	9.1	490	150	0.74	90.2	63.8	2.2	0.50	1.06	0.12	41.9	15.1	31.9	8.8	2.4
W-11	894	0.31	374	2000	0.5	8.7	469	84	0.77	95.6	83.7	1.0	0.56	1.14	0.12	41.8	14.7	33.0	8.3	2.3
W-12	933	0.31	177	2000	0.5	7.4	398	150	0.82	95.3	74.3	3.8	0.59	1.09	0.11	39.8	16.9	33.6	8.4	1.4
W-13	936	0.37	321	2000	0.5	7.5	402	84	0.90	98.1	92.5	0.6	0.59	1.09	0.11	42.4	15.5	32.8	7.9	1.3
W-14	944	0.37	213	2000	0.5	8.9	479	150	0.92	98.5	92.1	1.1	0.59	1.08	0.11	42.2	16.5	32.1	8.0	1.2
										T-WSP										
TW-1	934	0.33	949	2000	0.0	5.4	290	18	0.99	94.5	86.3	0.2	0.72	1.20	0.12	37.2	19.0	34.6	7.9	1.2
TW-2	953	0.32	347	2000	0.0	8.9	480	82	0.96	92.9	81.3	0.8	0.70	1.20	0.13	35.8	21.0	33.4	8.5	1.3
TW-3	965	0.35	358	2000	0.0	9.1	494	82	1.04	97.7	93.3	0.6	0.74	1.21	0.12	34.5	24.5	31.6	8.1	1.2
TW-4	889	0.08	1289	5000	0.0	6.1	328	15	0.24	76.3	41.2	0.9	0.89	1.30	0.12	19.8	25.6	44.8	8.5	1.3
TW-5	910	0.20	1482	5000	0.0	7.0	377	15	0.61	86.3	64.9	1.0	0.84	1.25	0.12	25.0	27.6	38.3	8.0	1.2
TW-6	934	0.32	967	5000	0.0	6.1	328	20	0.97	90.9	77.3	0.4	0.66	1.15	0.12	36.4	21.3	32.2	8.8	1.3
TW-7	942	0.31	335	5000	0.0	6.3	341	60	0.92	84.9	62.6	0.6	0.58	0.93	0.12	38.2	19.3	31.6	9.5	1.3
TW-8	945	0.24	197	5000	0.0	10.5	566	170	0.98	65,1	48.6	0.9	0.56	0.92	0.13	34.9	20.7	31.9	10.7	1.8
TW-9	946	0.30	348	5000	0.0	8.7	472	80	0.95	89.6	67.2	3.3	0.62	1.10	0.13	36.2	20.7	32.1	9.7	1.3
TW-10	895	0.32	52	2000	0.5	1.5	80	202	1.08	73.7	35.8	0.5	0.41	0.85	0.11	43.6	17.6	26.9	10.4	1.5
TW-11	899	0.21	271	2000	0.5	6.8	367	80	0.66	87.8	66.2	1.9	0.88	1.28	0.11	30.0	18.9	43.6	6.5	1.0
TW-12	906	0.30	94	2000	0.5	4.0	218	202	1.04	78.6	47.6	0.5	0.57	0.90	0.10	39.0	17.1	34.8	7.6	1.4
TW-13	930	0.35	294	2000	0.5	7.4	398	80	1.03	98.9	96.7	0.3	0.76	1.23	0.13	37.8	17.7	35.8	7.7	1.1
TW-14	935	0.31	189	2000	0.5	3.8	207	64	0.90	96.1	89.1	0.6	0.84	1.25	0.11	33.7	20.3	38.2	6.7	1.1
TW-15	946	0.40	189	2000	0.5	4.8	257	80	1.19	99.3	97.2	0.5	0.71	1.15	0.11	40.1	18.8	33.0	7.0	1.2
TW-16	952	0.34	303	2000	0.5	9.5	514	100	1.00	98.6	95.8	0.3	0.79	1.24	0.12	35.9	20.0	35.6	7.5	1.1

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01096
Energy Fuels 2024, 38, 11779−11792

Table 5. List of Key Performance Indicators (KPI) Used for BCLG Process Evaluation

parameter	definition
fuel conversion (%)	$X_f = \frac{M_C[F_{C,FR,out} + F_{C,AR,out}]}{x_C \dot{m}_f}$ (7)
char conversion (%)	$X_{char} = \frac{M_C[F_{C,FR,out} - F_{C,volat}]}{x_{C,fix}\dot{m}_f} = \frac{M_C F_{C,FR,out} - (x_C - x_{C,fix})\dot{m}_b}{x_{C,fix}\dot{m}_f}$ (8)
carbon loss to the AR (%)	$C_{AR} = \frac{M_C F_{C,AR,out}}{x_C \dot{m}_f}$ (9)
syngas yield (Nm^3/kg)	$Y_{sg} = Y_{H_2} + Y_{CO}$ $Y_{H_2} = \frac{0.0224 F_{H_2}}{(1 - x_{H_2O})\dot{m}_f}$ $Y_{CO} = \frac{0.0224 F_{CO}}{(1 - x_{H_2O})\dot{m}_f}$ (10)
HCs yield (Nm^3/kg)	$Y_{HC_s} = Y_{CH_4} + Y_{C_{2-3}}$ $Y_{CH_4} = \frac{0.0224 F_{CH_4}}{(1 - x_{H_2O})\dot{m}_f}$ $Y_{C_{2-3}} = \frac{0.0224 F_{C_{2-3}}}{(1 - x_{H_2O})\dot{m}_f}$ (11)

Protocol.[37] This setup features a series of 8 impingers filled with isopropanol to absorb moisture and tars, arranged in two separate cooling baths: the first two impingers are kept at 0 °C, while the remaining six are maintained at −20 °C. A cotton filter is placed after the last condenser to capture any tars that might escape from the impingers. A flow meter controls the gas sampling rate provided by a pump, remaining around 1 lN/min, and the total volume of gas passing through the impingers, 60 L, is measured with a gas meter before directing the dry gas to the analyzers. After the experiment is completed, all samples are mixed thoroughly to ensure homogeneity, obtaining a solution with approximately 500 mL of isopropanol containing water and tars. The identification and quantification of tar compounds were performed using a gas chromatograph coupled with a mass spectrometer (Shimadzu GC-2010 Plus + GCMSQP2020). Calibration involved three standards: benzene with 99.8% purity, naphthalene with 99%+ purity, and the EPA 525 PAH MIX-A certified reference material, which contains 13 analytes each at a concentration of 500 μg/mL in dichloromethane. Four different dilutions of the standard reference were prepared to establish the calibration curve. Moreover, the FR gas line includes a sampling system for offline analysis of the light hydrocarbon content (C_1−C_3) using a gas chromatograph (PerkinElmer CLARUS 580 GC). Unlike a commercial-scale plant (autothermally heated), this unit performs heating by means of furnaces, allowing the isolation effect of the different operating parameters on the process performance. Pressure and temperature sensors were placed to control the pressure drop and temperature of the reactors and different devices. This makes it easy to determine the distribution of the oxygen carriers within the unit. A detailed description of this unit can be found elsewhere.[26,36]

2.4. Procedure and Data Evaluation. One of the main objectives of this work is the study of the effect of different operating variables on the synthesis gas yield and the BCLG process performance represented by different parameters, as shown later. It is expected that the operating variables with the strongest impact on the process efficiency are the temperature, oxygen-to-fuel ratio, and residence time of solids in the FR. Operating conditions are widely shown in Table 4. In general, the temperature was varied in the 850−950 °C interval. Mass balances to the FR and AR were carried out to evaluate the performance of the CLG unit.

The degree of the oxidation of the fuel is determined by the oxygen transferred in the FR, which is evaluated through the oxygen-to-fuel ratio in the FR, λ_{FR}

$$\lambda_{FR} = \frac{M_O[(2F_{CO_2,FR,out} + F_{CO,FR,out} + F_{H_2O,FR,out}) - F_{H_2O,FR,in}] - x_O \dot{m}_f}{\dot{m}_f \Omega_f} \quad (3)$$

where F_i (mol/s) is the molar flow of the i compound (either at the inlet or outlet of the FR), $\dot{m}_f$ (kg/s) is the fuel mass flow fed to the FR, and Ω_f (kg O/kg biomass) is the oxygen demand for the full combustion of the fuel feedstock. Also note that M_O = 0.016 kg of O/mol and x_O is the mass fraction of oxygen in the fuel.

λ_{FR} is a valuable parameter as it allows the evaluation of the syngas yield by knowing only the conditions in the FR, and it can be done using results both at steady-state and transition periods.[25,26] However, it was found that after the change in any of the operating conditions, the effective oxygen transference rate in the FR may be different than in the AR during the transition period before reaching the steady state. Thus, the oxygen-to-fuel ratio being transferred in the AR, λ_{AR}, was defined by eq 4.

$$\lambda_{AR} = \frac{M_{O_2}[F_{O_2,AR,in} - (F_{O_2,AR,out} + F_{CO_2,AR,out})]}{\dot{m}_f \Omega_f} \quad (4)$$

Further, the relationship between both effective oxygen transfer factors, Φ, allows for evaluating the steady state of the oxygen transfer during the process, assuming values close to 1 (±0.1). These values are shown in Table 4.

$$\Phi = \frac{\lambda_{FR}}{\lambda_{AR}} \quad (5)$$

The mean residence time of solids in the FR, $t_{mr,FR}$, directly depends on the global solids circulation rate, $\dot{m}_{OC}$, and the inventory of solids within the FR. The mean residence time of solid was varied by controlling the fluidizing gas velocity into both reactors, which selectively modifies the solids circulation rate and the amount of solids in the FR. Thus, a greater solids entrainment allows for a higher solids circulation rate and consequently a lower residence time.

$$t_{mr,FR} = \frac{m_{FR}}{\dot{m}_{OC}} \quad (6)$$

First, the performance of WSP in the CLG was evaluated; see Table 4. Tests with N_2 in the CS were carried out in order to evaluate its relevance on char separation without interference of any possible gasification in this reactor. Thus, tests at different temperatures, as well as λ_{FR} and $t_{mr,FR}$ values, were performed using two different flows of N_2 in the CS; see tests W-1 to W-7. Then, tests W-8 to W-14 were carried out by varying the temperature, λ_{FR} and $t_{mr,FR}$, but using steam instead of N_2 to fluidize the CS. Thus, any possible effect of the char gasification in this reactor could be observed.

Second, tests with T-WSP were carried out with the same methodology described for WSP: first, test with two different N_2 flows in the CS (tests TW-1 to TW-9), and then use of steam in this reactor (tests TW-10 to TW-16).

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01096
Energy Fuels 2024, 38, 11779−11792

Regarding the BCLG process performance assessment, the elemental mass balances were initially carried out for each reactor and for the overall process. These balances were based on the results obtained from online and offline gas analysis, and they were used to calculate different parameters describing the BCLG process efficiency. Among the several key performance indicators (KPIs) for the process behavior, it was considered the most representative and most important for this type of processes allowing for the comparison with previous works, as shown in Table 5. These parameters included the following: fuel conversion (X_f), char conversion (X_{char}), carbon loss to the AR (C_{AR}), syngas yield (Y_{sg}), and hydrocarbons yield (Y_{HCs}). The values for these parameters are listed in Table 4 for the performed tests. In addition, a theoretical syngas yield (Y^t_{sg}) was calculated and is shown in Table 4 considering that CH_4 and HCs were reformed to H_2 and CO. More detailed information and discussion about the definition, determination, and use of these parameters can be found in previous studies by the authors.[25,26]

3. RESULTS

The experimental development of this work was carried out in a BCLG unit at ca. 20 kW_{th} power during 25 h of continuous operation under steady-state conditions using ilmenite as solid oxygen carrier. The time needed to achieve a steady state under specific operating conditions can vary between 15 and 60 min, depending primarily on the preceding conditions, as will be discussed later in Section 3.1. Once the steady state was attained, it was maintained for 30−60 min of stable operation for each test. In general, the CLG unit was smoothly operated, without observing major problems related to defluidization or circulation issues both with WSP and T-WSP fuels. Ilmenite showed good performance with no signs of agglomeration or excessive fines production during continuous operation. A preliminary characterization study showed some migration of iron toward the external surface of the ilmenite particles; however, this did not affect their reactivity, which remained constant during the whole experimental campaign. The possible benefits on the syngas quality by using torrefied wheat straw pellets (T-WSP) will be assessed from the experimental results presented in this work.

The impact of the main operating conditions on the most relevant key performance indicators (KPI) of the BCLG unit is presented in the subsections below. Thus, the variables studied were the temperature in the fuel reactor, mean residence time of solids in the fuel reactor, and oxygen-to-fuel ratio in the FR, λ_{FR}. In addition, the behavior of the carbon stripper was evaluated using nitrogen or steam as a gasifying agent, but it is also important to emphasize that in all cases, steam was fed to the FR as a fluidization gas and gasifying agent. Table 4 shows a summary of the results obtained in this work with both types of biomass.

Before entering into the deep analysis of each KPI, a general assessment of the CLG unit performance can be done comparing the global quality of the results previously presented with WSP (using an oversized AR in ref 25) vs results showed in this work after reducing the AR volume. The modification of the AR was favorable for the smooth operation of the CLG unit, decreasing the duration of the transition periods between different tests by decreasing the global solid inventory in the unit. This allowed us to get a greater number of tests close to the steady state. Thus, the fraction of tests achieving Φ values around the unity increased from 40 to 70%, indicating that the steady state regarding the oxygen being transferred both in FR, λ_{FR}, and AR, λ_{AR}, was more easily achieved. In addition, the number of tests with a high fuel conversion was also increased. The fraction of tests with fuel conversion values higher than 90% increased from 35 to 80%, and those with X_f values close to 100% also increased from 16 to 44%. Therefore, a higher number of valuable results could be achieved with a lower experimental effort.

3.1. Oxygen Transference Assessment. As mentioned, the BCLG process is based on oxygen transfer from the AR to the FR through a circulating solid oxygen carrier as lattice oxygen. To work under gasification conditions and achieve only partial oxidation of the biomass, this variable must be kept below 1. Sampron et al.[30] found that the oxygen-to-fuel ratio value should be in the 0.33−0.38 interval in order to achieve the highest syngas yield under autothermal operation. The optimal value mainly depends on the solid circulation rate and the CH_4 content in syngas. Experimental conditions were varied in order to obtain λ_{AR} and λ_{FR} values at this interval.

Figure 3 shows the relationship between the oxygen-to-fuel ratios in the AR and FR, i.e., λ_{AR} and λ_{FR}, respectively. When

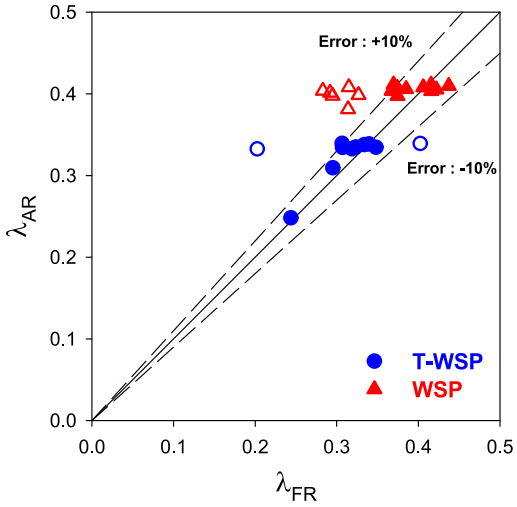


Figure 3. Relationship between the oxygen-to-fuel ratio in AR, λ_{AR}, and FR, λ_{FR}. Filled dots: steady state conditions: Empty dots: transitory periods.

the factor $\Phi = \lambda_{FR}/\lambda_{AR}$ is equal to 1, characterized by the diagonal in Figure 3, the oxygen transfer rate is the same in both reactors, and the steady state has been reached. Considering an error of ±10%, it was observed that most of the tests carried out in this work have reached the steady state with both types of biomass, corresponding to the solid points. On the other hand, the points that are outside this range, empty points, correspond to those tests located in a transition period.

When $\Phi > 1$, the oxygen transfer is higher in the FR than in the AR. This is mainly produced in the transitory period caused by an increase in the gasification temperature in the FR, which increases the gasification rate and the oxygen transfer rate. This variation is more noticeable when prior char accumulation has occurred in the FR under operating conditions that considerably reduce the biomass gasification rate such as low temperatures.

On the other hand, when $\Phi < 1$, higher oxygen transfer is taking place in the AR than in the FR. This phenomenon occurs mainly after a decrease in the FR temperature. In this way, the oxygen carrier is immediately less reduced in the FR, but it still may be oxidized in the AR with the same intensity.

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01096
Energy Fuels 2024, 38, 11779−11792

3.2. Char Conversion in the Fuel Reactor. The operating variables with the greatest impact on char conversion were the gasification temperature and the mean residence time of solids in the FR, $t_{mr,FR}$. In addition, a series of tests using nitrogen or steam as the fluidizing gas in the CS were performed, while steam was fed into the FR. Figure 4a,b depicts the effect of temperature and $t_{mr,FR}$ on char conversion in the FR when feeding nontorrefied (WSP) and torrefied wheat straw pellets (T-WSP), respectively. In the case of using N_2 in the CS, a quick study on the effect of the gas velocity in the CS was also done in order to corroborate the results previously observed with pelletized biomass.[25,26] Thus, the purpose of the CS was to separate unconverted char particles from the oxygen carrier, thus hindering the introduction of char in the AR. This unit was designed for powdered fuels. For example, it was demonstrated that an increase of the gas velocity in the CS facilitated the char separation with powdered coal, improving the char conversion in the FR and the CO_2 capture efficiency.[38] In the present work, most of the tests were carried out using 5000 LN/h of N_2 in the CS, corresponding to a gas velocity of 0.35 m/s. In some tests, highlighted in Figure 4, the gas flow was decreased to 2000 LN/h, corresponding to a gas velocity of 0.15 m/s. Considering the general trend of the effect of temperature on the char conversion, there are no indications of a relevant effect of the gas velocity in CS on the char conversion. This result agrees with previous results obtained with pelletized biomass.[25,26] In this case, the CS was not effective at separating char particles as pellets retained their shape after the partial gasification in the FR; thus, pellets could not be entrained from the CS due to their high terminal velocity. Considering the gas flow into the CS has no relevant effect on the performance of the CLG unit, the rest of the tests were carried out using a gas flow of 2000 LN/h, both with N_2 and steam.

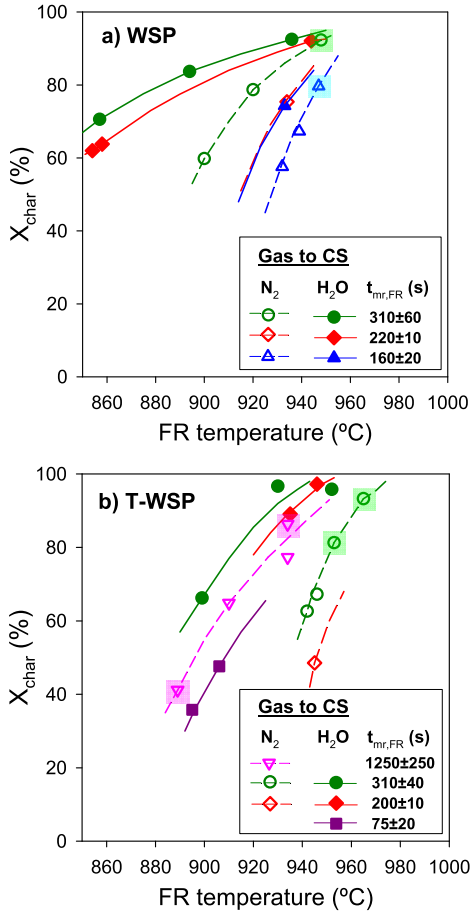


Figure 4. Char conversion, X_{char}, dependence on the gasification temperature and the mean residence time of solids in the FR using either (a) WSP or (b) T-WSP as fuel feedstock and steam as a gasifying agent in the FR. Q_{CS}=5000 LN/h. Highlighted tests corresponds to a Q_{CS}=2000 LN/h.

Figure 4 shows that char conversion increased by either an increase in temperature or an increase in the residence time of solids in the FR with both fuels. An increase in temperature significantly enhances char conversion because it increases the gasification rate. In the case of tests conducted with WSP (Figure 4a) and feeding N_2 to the CS, the char conversion was higher than 90% in test W-2, characterized by a temperature and residence time of solids in the FR of ca. 950 °C and 280 s, respectively. As N_2 was fed to the CS, it is expected that the char conversion in this vessel was of low relevance. Then, these results are indicative of what would be expected in a CLG unit without CS. In the case that the CLG unit had a CS, this reactor could be fluidized by steam, which is also a gasifying agent. Thus, in cases where steam was fed to both the FR and the CS, a significant increase in char conversion was achieved, as some of the unconverted char escaping from the FR could be gasified in the CS. For example, compared to test W-2 with N_2 in the CS, char conversion values higher than 90% could be achieved by operating at a lower temperature (936 °C in W-13) or by having a shorter residence time of solids (213 s in W-14). Therefore, a vessel between the FR and AR can be designed as a secondary gasifier, capable of converting a portion of the char escaping from the FR to recycle the product gases back into the FR, thereby improving the char conversion of the BCLG process.

With T-WSP, Figure 4b, the general trend of the effect of the temperature and mean residence time of solids in the FR on the char conversion was similar to those shown by nontorrefied WSP. However, a closer evaluation of the results highlighted some relevant differences. The slopes of the X_{char} vs T_{FR} curves are higher for T-WSP than for WSP, which means that the gasification of the char produced from T-WSP is more sensible to the temperature variation than the char from WSP. In fact, at low temperatures, it is clearly observed that lower X_{char} values were obtained with T-WSP. But this difference shortens as the temperature increases. Figure 5 shows a direct comparison of tests performed under similar conditions both with WSP and T-WSP. In general, the char conversion was higher with WSP. But higher X_{char} values could be achieved with T-WSP at high temperatures and using steam as fluidizing gas in the CS. This result highlights the relevance of the CS as a secondary gasifier on the char conversion, with it being possible to achieve char conversion values close to 100%.

Carbon in unconverted char in the FR and CS may be bypassed to the AR, where it can be burned by air. The fraction of carbon being burned in the AR is emitted as CO_2, which would affect one of the main advantages of the CLG process related to the carbon compounds confinement at the FR outlet. Figure 6 shows the fraction of carbon in the fuel ending as CO_2 from the AR. It can be seen that this fraction was low regardless of the char conversion. In theory, C_{AR} would increase as X_{char} decreased (indicated by the lines in Figure 6) if all unconverted carbon was burned in the AR. Thus, the

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01096
Energy Fuels 2024, 38, 11779−11792

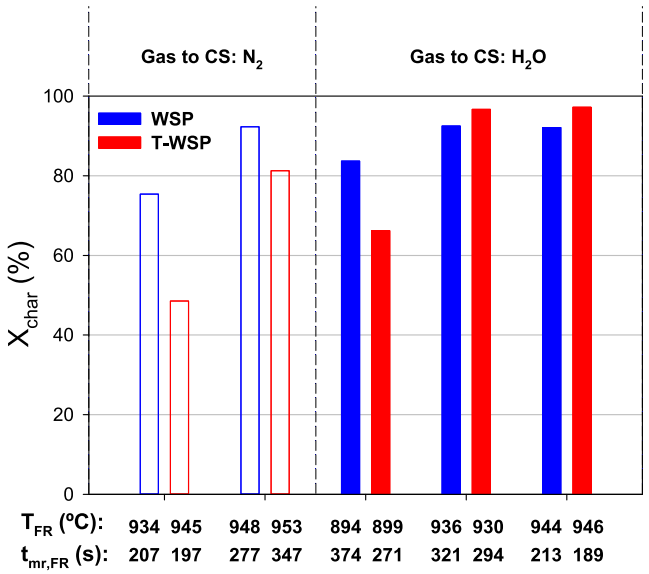


Figure 5. Comparison of the char conversion values achieved with either WSP or T-WSP under different operating conditions.

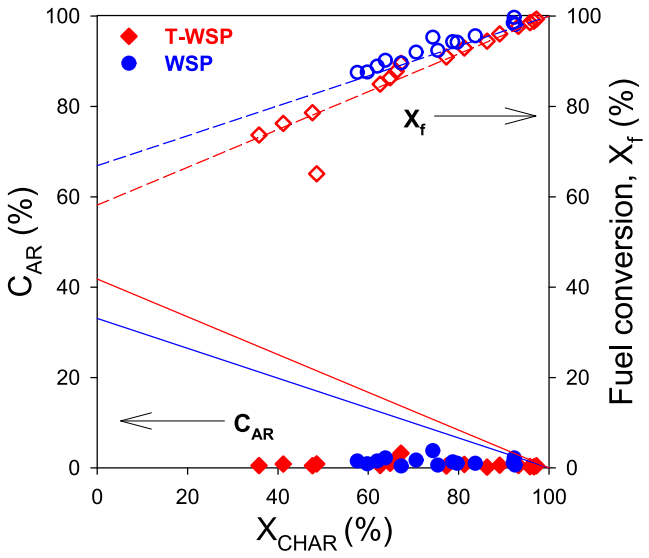


Figure 6. Effect of char conversion in FR and CS, X_{char}, on the carbon burned in the AR, C_{AR}, and the fuel conversion, X_f.

oxygen in air fed to the AR has a preference to react with the reduced oxygen carrier instead of burning unconverted carbon.

This fact is a relevant difference compared with results obtained before the AR volume was reduced.[25] In the previous tests with an oversized AR, the C_{AR} values were usually between 5 and 10%, or even higher values were achieved at low X_{char} values. The low C_{AR} values achieved in this work after the reduction of the AR volume suggest that AR should be carefully designed in order to minimize CO_2 emissions in the CLG process. Thus, char would be recirculated again to the FR with the oxygen carrier particles, which improved the char conversion. This fact was previously observed at the lower 1 kW_{th} scale.[14,16,17] However, in the 20 kW_{th} unit, the fuel conversion decreased as the char conversion decreased—see Figure 6—which suggests that unconverted char was accumulated somewhere in the CLG unit or escaped from the cyclones. Likely, the AR cyclone was not able to recover the entrained char, which was observed to be shredded to a fine powder after its passage from the AR.

3.3. Syngas Yield and Quality. The ultimate desired product in the BCLG process is syngas. Thus, it is essential to convert most of the products from biomass devolatilization into H_2 and CO. CH_4, other hydrocarbons, and tar compounds may be also present in the syngas. In this way, the theoretical syngas yield would be experimentally limited by the presence of the HCs in the product gas. The conversion of volatile matter generated from biomass devolatilization, mainly light hydrocarbons or HCs (CH_4 and C_2–C_3), is a key point for increasing the syngas yield. However, these gases often exhibit very low reactivity with most oxygen carriers that lack catalytic capabilities. While the presence of CH_4 and light hydrocarbons may be easily integrated in the scheme of the synthesis of liquid fuels, e.g., the Fischer–Tropsch process, tars should be previously removed.[15] Thus, the yields of all of these products should be evaluated.

Typically, in biomass gasification processes, one of the primary objectives is to maximize char conversion, as this indicates a greater production of gases, including H_2 and CO. As mentioned in Section 3.2, it is important to emphasize the influence of the gasification temperature and the mean residence time of solids in the FR on the char conversion of the process. Thus, it can be said that both variables exhibit an indirect effect on the syngas yield.

During the experimentation, the influence of char conversion, X_{char}, on syngas yield was evident; see Figure 7. Increasing char conversion resulted in a higher syngas yield while maintaining a constant effective oxygen-to-fuel ratio in the FR, λ_{FR}. This effect is attributed to the higher production of H_2 and CO as the primary products of char gasification. Although this trend was observed with both types of biomass, the correlation between Y_{sg} and X_{char} was more noticeable when torrefied biomass (T-WSP) was used as the fuel feedstock, as depicted in Figure 7b. This difference may be attributed to the compositional variation between the two biomass types, where T-WSP exhibits a higher fixed carbon content and lower volatile matter content. Thus, working under similar conditions, for example, λ_{FR} = 0.3–0.35 and X_{char} = 90%, it is observed that it is possible to achieve syngas yields of around 0.8 Nm^3/kg dry biomass using T-WSP, while the syngas yield with WSP remains around 0.6 Nm^3/kg dry biomass. Apparently, the pretreatment of biomass through torrefaction can represent an advantage and improve the performance of the BCLG process. The higher density and net calorific value resulting from biomass torrefaction, due to the release of moisture and volatiles, promotes char gasification in the FR, thereby increasing syngas production and reducing CO_2 emissions in the AR. Additionally, a lower production of light hydrocarbons (C_2–C_3) is favored due to the reduced volatile content in the biomass.

On the other hand, analyzing the impact of the λ_{FR} ratio on Y_{sg} under similar char conversion conditions, it was observed that the syngas yield decreased with higher λ_{FR} values. This is primarily because a higher oxygen transfer in the FR encourages a greater degree of biomass oxidation or, in simpler terms, the combustion of a larger portion of the syngas generated during char gasification. Similarly, this factor demonstrated a significant influence on the composition of the syngas. Higher λ_{FR} ratios led to decreased concentrations of H_2 and CO, accompanied by an increase in CO_2

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01096
Energy Fuels 2024, 38, 11779–11792

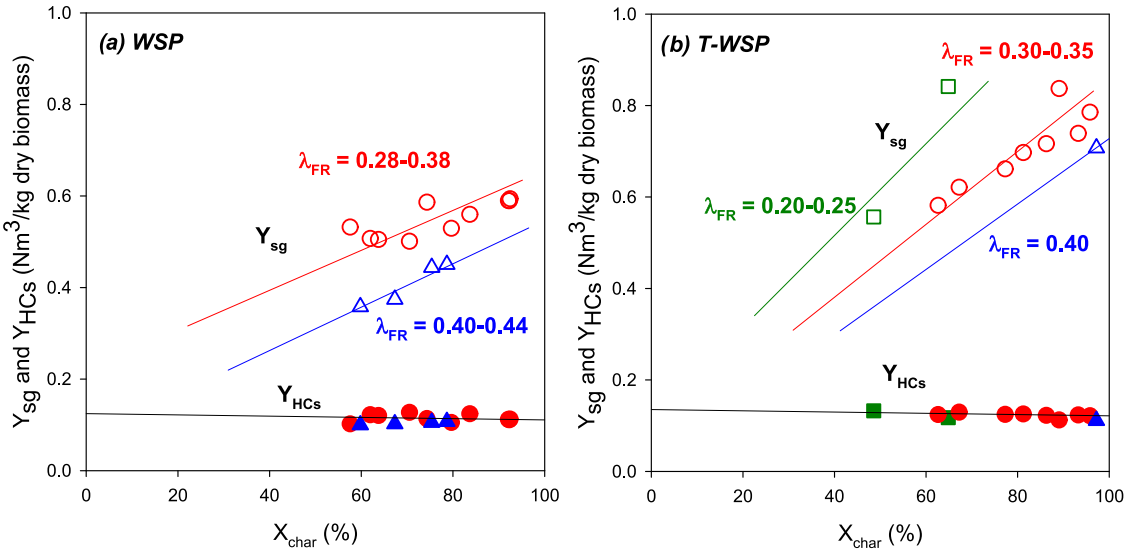


Figure 7. Dependence of syngas yield (Y_{sg}: empty dots) and hydrocarbons yield (Y_{HCs}: filled dots) from the oxygen-to-fuel ratio in the FR, λ_{FR}, and char conversion, X_{char}, using both (a) WSP and (b) T-WSP. The proposed trend lines for the green and blue lines in (b) were drawn based on the trend of the red dots. The trends do not go through zero due to the syngas coming from the volatiles.

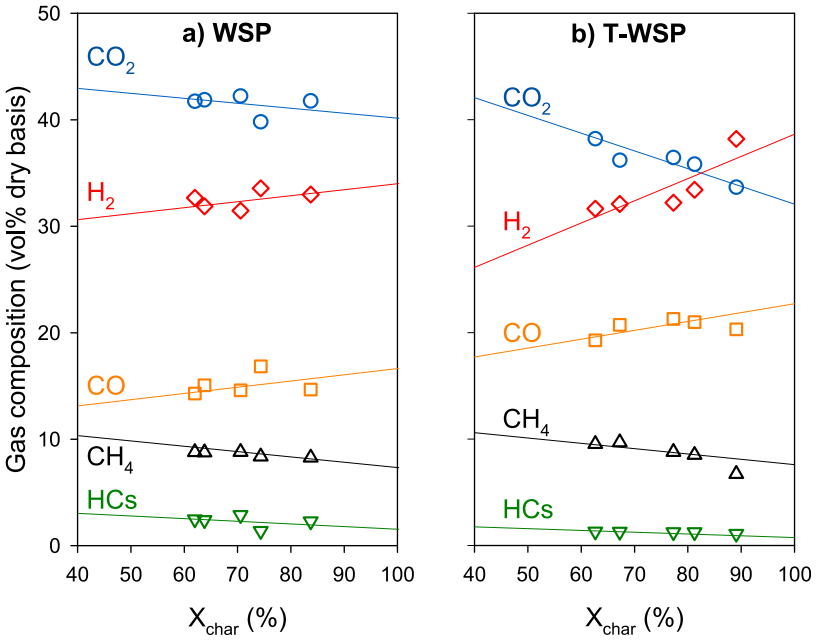


Figure 8. Effect of char conversion on gas composition under similar λ_{FR} ratio conditions for (a) WSP and (b) T-WSP. λ_{FR}≈0.30.

concentration resulting from the combustion of a larger portion of the syngas.

It is also important to consider the presence of methane and light hydrocarbons (C_2−C_3). During experimentation with both types of biomass, it was observed that the presence of HCs in the product gas was hardly affected by variations in the operating conditions. The influence of variables such as λ_{FR} ratio and char conversion—which significantly affect gas composition—on the yield of light hydrocarbons (Y_{HCs}) was practically negligible, as shown in Figure 7. Considering the difference in volatile content between torrefied and non-torrefied biomass, it is somewhat unexpected not to find significant differences in Y_{HCs}. In both instances, values of around 0.11−0.12 Nm^3/kg of dry biomass were achieved. Just as other studies concluded, the main reason points to the low reactivity of ilmenite against compounds such as methane,[33] which could be also applied to the rest of the light hydrocarbons.

Overall, the syngas composition is affected by the operating conditions of the CLG unit; see Table 4. As an example, Figure 8 shows the evolution of the composition of the FR outlet gas as a function of the char conversion for $\lambda_{FR} \approx 0.3$ with both types of biomass. In general, the syngas composition obtained in the BCLG unit did not show significant variations regardless of the biomass type, with CO_2 being the major compound, followed by H_2, CO, CH_4, and other hydrocarbons. However, a closer analysis considering the influence of the char conversion reveals the effect of the different compositions of WSP and T-WSP on the gas composition. Thus, with low char conversions (<50), the gas composition does not show many

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01096
Energy Fuels 2024, 38, 11779−11792

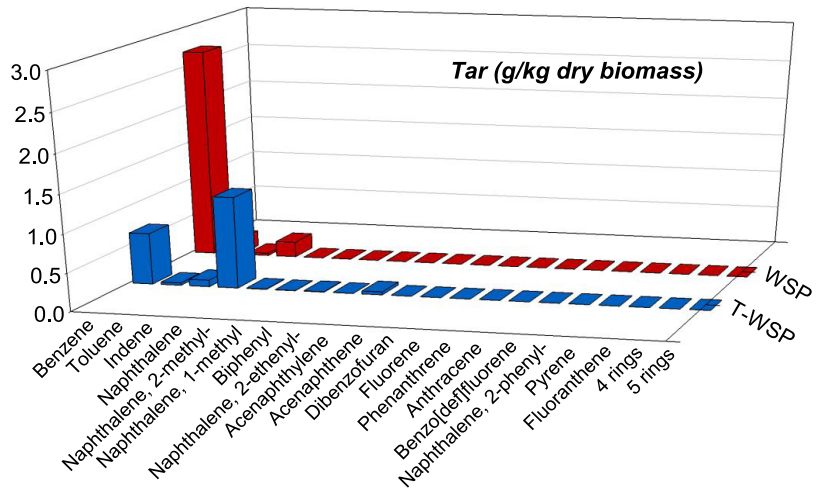


Figure 9. Tar composition distribution for different tests carried out with T-WSP (test TW-16) and WSP (test W-1).

differences between using one type of biomass or another. But when char conversion is high (>85%), greater differences are observed, with a higher content of H_2 and CO and a lower content of HCs and CH_4 with T-WSP.

The main differences between the use of WSP and T-WSP may be described as

(a) Compared to WSP, T-WSP produced a syngas with a slightly higher CH_4 concentration at the expense of light hydrocarbons.

(b) The syngas produced with T-WSP has a higher amount of CO and lower CO_2 than that with WSP. The higher carbon content and lower moisture in T-WSP means that more C was introduced for the same mass-based fuel flow, which would result in a higher syngas yield—see Figure 7—and characterized by a higher CO fraction in syngas.

(c) The differences in the fuel composition also affected the variation of the gas composition with the char conversion. The gas composition shows stronger variations with char conversion for T-WSP. Probably, the higher fixed carbon content and lower volatiles in T-WSP make the syngas production more dependent and sensitive to the char conversion achieved during the process. Thus, for T-WSP, the H_2 content becomes higher than CO_2 for char conversion values higher than 90%.

Tar compounds in the produced syngas were also evaluated in selected tests; see Figure 9. Benzene was a compound present in all cases, being the major compound with WSP and with naphthalene, toluene, and indene present in lower concentrations. When T-WSP was utilized, naphthalene became the major compound followed by benzene and smaller traces of indene and toluene.

The total amount of tars generated with WSP was around 3 g/kg of dry biomass, while in the case of using T-WSP, it was around 2 g/kg of dry biomass. This could indicate that another improvement achieved by biomass torrefaction is the reduction of the tar content in the produced syngas.

These results agree with previous works presented in the literature, although they were not carried out in continuous units. In fact, other authors observed that the torrefaction of biomass mainly affects the H_2/CO ratio, increasing the generation of CO during the gasification process.[39,40] Fan et al.[40] found during CLG tests in a fixed bed reactor that the use of torrified eucalyptus wood decreased tar content by one-third, and at the same time increased syngas production.

4. CONCLUSIONS

The BCLG process was investigated during 25 h of continuous operation at the 20 kW_{th} scale using ilmenite as oxygen carrier and two different types of biomass: wheat straw pellets (WSP) and torrefied wheat straw pellets (T-WSP). High-quality syngas non-nitrogen diluted and with low tar content was obtained during a smooth operation of the CLG unit. The influence of several operating conditions on the process efficiency was evaluated.

A detailed exploration uncovered that the primary factors influencing the syngas yield (Y_{sg}) were the char conversion through gasification (X_{char}) and the oxygen-to-fuel ratio in the fuel reactor (λ_{FR}). H_2 and CO production was enhanced by increasing either the FR temperature or the mean residence times of solids in the fuel reactor, $t_{mr,FR}$, due to the increase in char conversion, X_{char}. Both char conversion and syngas yield were improved by using the carbon stripper as a secondary gasifier.

An independent increase in X_{char} led to higher syngas yield (H_2 and CO) while simultaneously increasing the fuel conversion in the CLG unit. Conversely, an independent increase in λ_{FR} resulted in a decrease in Y_{sg} by burning part of the syngas and generating a higher CO_2 content in the product gas. Also, the CO_2 emissions from the AR were reduced after a reduction of the AR volume because bypassed char to the AR was less prone to burning by air in this reactor. Thus, an optimized design of the AR may enhance the CO_2 capture potential of the CLG process.

Char conversion and syngas yield with T-WSP was lower than those with WSP at temperatures lower than 900 °C. However, the syngas yield achieved with T-WSP was higher than that with WSP at conditions allowing high char conversion values, e.g., temperature in FR around 950 °C and a mean residence time of solids in the FR of 300 s.

However, the presence of CH_4 and light hydrocarbons (C2−C3) limited the theoretical syngas yield. The yields of these compounds showed low sensitivity to the variations of the operating conditions, but differences between WSP and T-WSP were found. Thus, the CH_4 content was higher and C_2−

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01096
Energy Fuels 2024, 38, 11779−11792

C_3 lower for T-WSP. Also, lower tar content was found for T-WSP.

The use of T-WSP as fuel facilitates the achievement of better-quality synthesis gas working under higher X_{char} conditions compared to WSP. Thus, higher syngas yield was achieved, with the tar content in the syngas being lower from T-WSP.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Francisco García-Labiano − *Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain;* orcid.org/0000-0002-5857-0976; Email: glabiano@icb.csic.es

Authors

Oscar Condori − *Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain*

Alberto Abad − *Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain;* orcid.org/0000-0002-4995-3473

María T. Izquierdo − *Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain;* orcid.org/0000-0002-2408-2528

Luis F. de Diego − *Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain;* orcid.org/0000-0002-4106-3441

Ibai Funcia − *National Renewable Energy Centre, 31621 Sarriguren, Spain*

Raúl Pérez-Vega − *National Renewable Energy Centre, 31621 Sarriguren, Spain*

Juan Adánez − *Instituto de Carboquímica (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.4c01096

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was conducted as part of the European Union's Horizon 2020—Research and Innovation Framework Programme under grant agreement no. 817841 (Chemical Looping Gasification for Sustainable Production of Biofuels—CLARA) and grant PID2019-106441RB-I00 founded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

NOMENCLATURE

C_{AR}	fraction of carbon lost in the air reactor (−)
F_i	molar flow of i compound (mol/s)
m_{FR}	solids inventory in the fuel reactor (kg)
m^*_{FR}	characteristic solids inventory in the fuel reactor (kg/MW)
m_{ox}	mass of the oxidized oxygen carrier (kg)
m_{red}	mass of the reduced oxygen carrier (kg)
M_i	atomic or molecular weight of i (kg/mol)
$\dot{m}_f$	mass flow of fuel fed (kg/s)
$\dot{m}_{OC}$	solids circulation rate between both reactors (kg/s)
Q_{CS}	gas flow in the carbon stripper (LN/h)
R_{OC}	oxygen transport capacity (kg oxygen/kg oxygen carrier)
S/B	steam-to-biomass ratio (kg H_2O/kg dry biomass)
S/B_{CS}	steam-to-biomass ratio in the carbon stripper (kg H_2O/kg dry biomass)
$t_{mr,FR}$	mean residence time of solids in the fuel reactor (s)
T_{FR}	temperature in the fuel reactor (°C)
x_i	mass fraction of element i in the biomass (−)
X_f	total carbon conversion of the fuel in the unit (−)
X_{char}	char conversion (−)
Y_i	yield to i compound (Nm^3/kg dry biomass)
Y_{sg}	syngas yield (Nm^3 syngas/kg dry biomass)
Y^t_{sg}	theoretical syngas yield (Nm^3 syngas/kg dry biomass)
Y_{HCs}	hydrocarbons yield (Nm^3 hydrocarbons/kg dry biomass)

SYMBOLS

λ	overall oxygen-to-biomass ratio (−)
λ_{AR}	effective oxygen-to-biomass ratio in the air reactor (−)
λ_{FR}	effective oxygen-to-biomass ratio in the fuel reactor (−)
Φ	ratio between the effective oxygen-to-biomass ratio in the fuel and air reactors (−)
Ω_f	oxygen demand for the full combustion of the fuel (kg oxygen/kg biomass)

SUBSCRIPTS

AR	air reactor
FR	fuel reactor
in	inlet stream
out	outlet stream
KPI	key performance indicator
T-WSP	torrefied wheat straw pellets
WSP	wheat straw pellets

REFERENCES

(1) Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. In *Intergovernmental Panel on Climate Change*; Shulka, P.; Skea, J.; Slade, R.; Al Khourdajie, A.; van Diemen, R.; McCollum, D.; Shulka, P. R.; Skea, J.; Slade, R.; Al Khourdajie, A.; van Diemen, R.; McCollum, D.; Pathak, M.; Some, S.; Vyas, P.; Fradera, R.; Belkacemi, M.; Hasija, A.; Lisboa, G.; Luz, S.; Malley, J.et al., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2022.

(2) Directive (EU) 2018/2001 of the European parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources. 2018.

(3) *Paris: United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC)*, Paris Agreement, Paris Climate Change Conference. Conference of the Parties (COP21), 2015.

(4) Demirbas, A. Competitive liquid biofuels from biomass. *Appl. Energy* **2011**, *88*, 17−28.

(5) 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.

(6) Higman, C.; van der Burgt, M. *Gasification*, 2nd ed.; Elsevier: United Kingdom, 2008.

(7) Hanchate, N.; Ramani, S.; Mathpati, C. S.; Dalvi, V. H. Biomass gasification using dual fluidized bed gasification systems: A review. *J. Cleaner Prod.* **2021**, *280*, No. 123148.

(8) Mattisson, T.; Keller, M.; Linderholm, C.; Moldenhauer, P.; Rydén, M.; Leion, H.; Lyngfelt, A. Chemical-looping technologies using circulating fluidized bed systems: Status of development. *Fuel Process. Technol.* **2018**, *172*, 1−12.

(9) Moldenhauer, P.; Linderholm, C.; Rydén, M.; Lyngfelt, A. Avoiding CO_2 capture effort and cost for negative CO_2 emissions using industrial waste in chemical-looping combustion/gasification of biomass. *Mitigation Adapt. Strategies Global Change* **2020**, *25*, 1−24.

(10) 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*, NREL/TP-510-34929, NREL Technical Report; National Renewable Energy Laboratory2003.
(11) Adanez, J.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayan, P.; de Diego, L. F. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38*, 215−282.
(12) Lind, F.; Berguerand, N.; Seemann, M.; Thunman, H. Ilmenite and nickel as catalysts for upgrading of raw gas derived from biomass gasification. *Energy Fuels* **2013**, *27* (2), 997−1007.
(13) Berdugo Vilches, T.; Lind, F.; Rydén, M.; Thunman, H. Experience of more than 1000h of operation with oxygen carriers and solid biomass at large scale. *Appl. Energy* **2017**, *190*, 1174−1183.
(14) 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*, No. 126679.
(15) Dieringer, P.; Ströhle, J.; Aichernig, C.; Funcia, I.; Soleimani, A.; Liese, T.et al. *Chemical Looping Gasification for Sustainable Production of Biofuels, Public Report III*, European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme - Project; CLARA2022.
(16) Condori, O.; de Diego, L. F.; Garcia-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, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01878.
(17) 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*, No. 106963.
(18) 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 Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier in a continuous unit. *Bioresour. Technol.* **2020**, *316*, No. 123908.
(19) 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.
(20) 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. J.* **2023**, *465*, No. 142919.
(21) 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*, 4291−4299, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b03111.
(22) Wei, G.; He, F.; Huang, Z.; Zheng, A.; Zhao, K.; Li, H. Continuous Operation of a 10 kW_{th} Chemical Looping Integrated Fluidized Bed Reactor for Gasifying Biomass Using an Iron-Based Oxygen Carrier. *Energy Fuels* **2015**, *29*, 233−241, DOI: 10.1021/ef5021457.
(23) 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 Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier. *J. Fuel Chem. Technol.* **2014**, *42*, 922−931.
(24) 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.
(25) 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 kW_{th} scale. *Fuel* **2023**, *344*, No. 128059.
(26) Condori, O.; Abad, A.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Izquierdo, M. T.; Adánez, J. Parametric evaluation of clean syngas production from pine forest residue by chemical looping gasification at the 20 kW_{th} scale. *J. Cleaner Prod.* **2024**, *436*, No. 140434, DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.140434.
(27) Ge, H.; Guo, W.; Shen, L.; Song, T.; Xiao, J. Biomass gasification using chemical looping in a 25kW_{th} reactor with natural hematite as oxygen carrier. *Chem. Eng. J.* **2016**, *286*, 174−183.
(28) 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. Therm. Eng.* **2015**, *85*, 52−60.
(29) Marx, F.; Dieringer, P.; Ströhle, J.; Epple, B. Process efficiency and syngas quality from autothermal operation of a 1MW_{th} chemical looping gasifier with biogenic residues. *Appl. Energy Combust. Sci.* **2023**, *16*, No. 100217.
(30) 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*, No. 120317.
(31) Dieringer, P.; Marx, F.; Michel, B.; Ströhle, J.; Epple, B. Design and control concept of a 1 MW_{th} chemical looping gasifier allowing for efficient autothermal syngas production. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2023**, *127*, No. 103929.
(32) Di Giuliano, A.; Malsegna, B.; Lucantonio, S.; Gallucci, K. Experimental assessments of pyrolytic and fluid-dynamic interactions between pretreated residual biomasses and fluidized beds made up of oxygen carriers for chemical looping gasification. *Adv. Powder Technol.* **2023**, *34*, No. 104010.
(33) Leion, H.; Lyngfelt, A.; Johansson, M.; Jerndal, E.; Mattisson, T. The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Chem. Eng. Res. Des.* **2008**, *86*, 1017−1026.
(34) Pröll, T.; Mayer, K.; Bolhàr-Nordenkampf, J.; Kolbitsch, P.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A.; Hofbauer, H. Natural minerals as oxygen carriers for chemical looping combustion in a dual circulating fluidized bed system. *Energy Procedia* **2009**, *1*, 27−34.
(35) Barbanera, M.; Muguerza, I. F. Effect of the temperature on the spent coffee grounds torrefaction process in a continuous pilot-scale reactor. *Fuel* **2020**, *262*, No. 116493.
(36) Abad, A.; Pérez-Vega, R.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Adánez, J. Design and operation of a 50kW_{th} Chemical Looping Combustion (CLC) unit for solid fuels. *Appl. Energy* **2015**, *157*, 295−303.
(37) Simell, P.; Ståhlberg, P.; Kurkela, E.; Albrecht, J.; Deutsch, S.; Sjöström, K. Provisional protocol for the sampling and anlaysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifiers. Version 1998. *Biomass Bioenergy* **2000**, *18*, 19−38.
(38) Pérez-Vega, R.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; Adánez, J. Coal combustion in a 50 kW_{th} Chemical Looping Combustion unit: Seeking operating conditions to maximize CO_2 capture and combustion efficiency. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2016**, *50*, 80−92.
(39) Shen, X.; Wu, Y.; Xu, X.; Su, J.; He, Z.; Jiang, E.; Ren, Y.; Sun, Y. Torrefaction enhanced biomass chemical-looping gasification coupled with CO2-splitting via half doped $LaFe_{0.5}M_{0.5}O_3$ perovskites. *Fuel Process. Technol.* **2022**, *234*, No. 107314.
(40) Fan, Y.; Tippayawong, N.; Wei, G.; Huang, Z.; Zhao, K.; Jiang, L.; Zheng, A.; Zhao, Z.; Li, H. Minimizing tar formation whilst enhancing syngas production by integrating biomass torrefaction pretreatment with chemical looping gasification. *Appl. Energy* **2020**, *260*, No. 114315.