

Arturo Cabello Flores

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

Departamento
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Director/es
Gayán Sanz, Pilar
Abad Secades, Alberto

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



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

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

Autor

Arturo Cabello Flores

Director/es

Gayán Sanz, Pilar
Abad Secades, Alberto

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA Ingeniería
Química y Tecnologías del Medio Ambiente

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

(C.S.I.C.)

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



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

TESIS DOCTORAL

Arturo Cabello Flores

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
(C.S.I.C.)

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



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

Memoria presentada en el Departamento de
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza
para optar al grado de Doctor por:

Arturo Cabello Flores

Noviembre 2014

Directores:

Pilar Gayán Sanz

Alberto Abad Secades

Lista de artículos científicos

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

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

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

III. Cabello A, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. *Effect of operating conditions and H₂S presence on the performance of CaMg_{0.1}Mn_{0.9}O_{3-δ} perovskite material in chemical looping combustion (CLC)*. Energy and Fuels, **2014**:28, 1262-74.

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

V. de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Cabello A, Adánez J, Sprachmann G. *Performance of Cu- and Fe-based oxygen carriers in a 500 W_{th} CLC unit for sour gas combustion with high H₂S content*. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2014**:28,168-79.

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

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

VIII. Cabello A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. *Kinetics determination of reduction and oxidation of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for use in CLC*. Chemical Engineering Journal, **2014**:258,265-80.

Informe de contribución

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

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

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

Contribuciones a congresos

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

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

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

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

Pilar Gayán Sanz, Científico Titular del CSIC, y

Alberto Abad Secades, Científico Titular del CSIC,

CERTIFICAN:

que la presente memoria, titulada:

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

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

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

Fdo.: Dra. Pilar Gayán Sanz

Fdo.: Dr. Alberto Abad Secades

Agradecimientos

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

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

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

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

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

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

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

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

Índice

Índice

1. Introducción.....	3
1.1 Energía y cambio climático	3
1.2 Gas natural	7
1.3 Captura y almacenamiento de CO₂.....	11
1.3.1 Captura.....	12
1.3.1.1 Captura posterior a la combustión	13
1.3.1.2 Captura previa a la combustión	14
1.3.1.3 Combustión sin N ₂ u oxicomustión	15
1.3.1.4 Estado actual de las tecnologías de captura de CO ₂ en la combustión de gas natural.....	16
1.3.2 Transporte	18
1.3.3 Almacenamiento	20
1.4 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion-CLC) para combustibles gaseosos	23
1.4.1 Concepto CLC.....	23
1.4.2 El transportador sólido de oxígeno	25
1.5 Estado actual de la tecnología CLC con combustibles gaseosos .	32
1.5.1 Plantas experimentales.....	32
1.5.2 Transportadores de oxígeno	36
1.5.2.1 Transportadores de oxígeno basados en níquel	37
1.5.2.2 Transportadores de oxígeno basados en cobre	40
1.5.2.3 Transportadores de oxígeno basados en hierro.....	41
1.5.2.4 Transportadores de oxígeno basados en manganeso	42
1.5.3 Combustibles gaseosos empleados para el proceso CLC. Efecto de la presencia de impurezas.	44
2. Objetivos y plan de trabajo.....	51
2.1 Antecedentes.....	52
2.2 Plan de trabajo	54
2.3 Trabajos realizados y aportaciones.....	56

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

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

5.3 Determinación de los parámetros básicos para el diseño de sistemas CLC.....	154
5.3.1 Velocidad de circulación de sólidos.....	155
5.3.2 Inventario de sólidos.....	157
5.4 Selección del transportador de oxígeno más prometedor para su escalado a una planta industrial CLC de gas natural	163
6 Resumen y conclusiones	171
6.1 Resumen.....	171
6.2 Conclusiones	173
Acrónimos y nomenclatura	181
Bibliografía	191

Capítulo 1. Introducción

1. Introducción

1.1 Energía y cambio climático

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

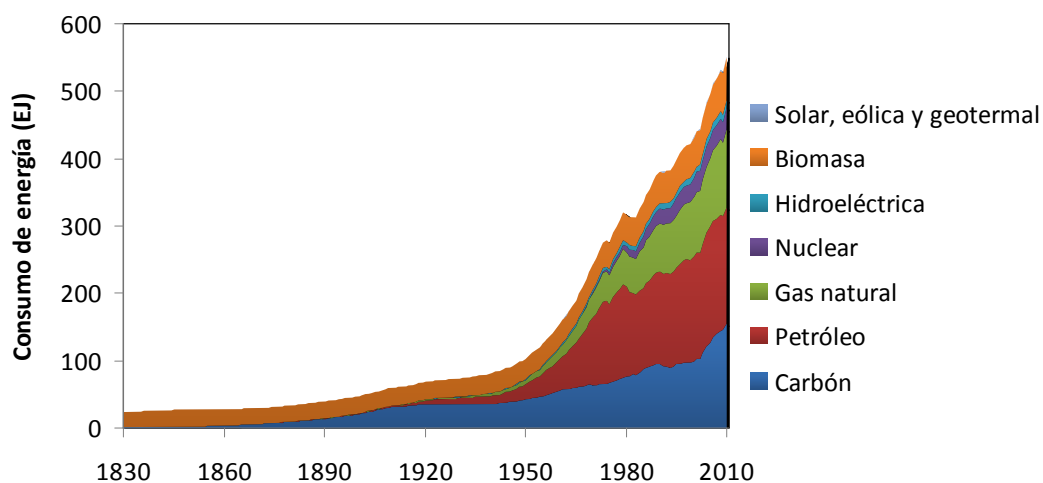


Figura 1.1. Evolución del consumo energético mundial desde 1830 hasta 2010.²

Esta utilización intensiva de los combustibles fósiles ha traído consigo problemas medioambientales. Algunos de ellos se han ido solucionando en las últimas décadas, como son las emisiones de algunos contaminantes gaseosos como óxidos de azufre y de nitrógeno, o la emisión de materia particulada a la atmósfera. Sin embargo, la ingente cantidad de dióxido de carbono (CO_2) emitida a la atmósfera por el aprovechamiento energético de estos combustibles está aumentando la preocupación acerca del efecto que pueda tener a corto, medio y largo plazo el correspondiente incremento de la concentración media de CO_2 en el planeta. En este sentido, la concentración de CO_2 en la atmósfera ha aumentado desde 280 ppm en la época pre-industrial hasta 396 ppm de

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

La principal causa del cambio climático es el incremento del efecto invernadero por el aumento de la concentración en la atmósfera de los gases de efecto invernadero (GEI) producido por las actividades humanas. Son muchos los gases que contribuyen al aumento del efecto invernadero en el planeta: CO₂, metano (CH₄), vapor de agua (H₂O_v), óxidos de nitrógeno (NO_x), clorofluorocarbonos (CFCs), hexafluoruro de azufre (SF₆), etc. Sin embargo, el compuesto que más influencia tiene por su abundancia, acumulación y su continuo crecimiento es el CO₂.⁴

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

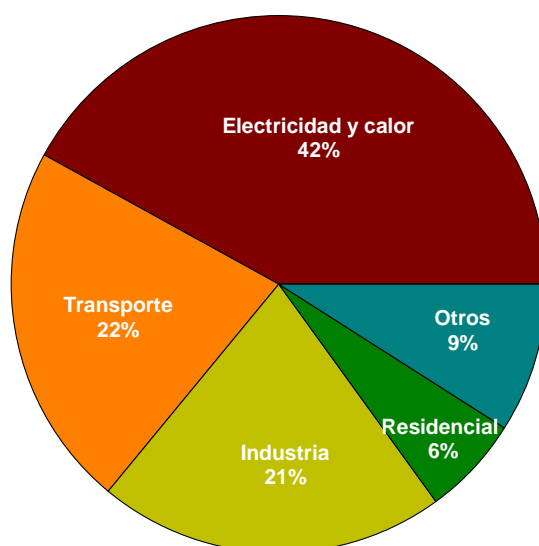


Figura 1.2. Emisiones mundiales de CO₂ en 2011 por sector.⁵

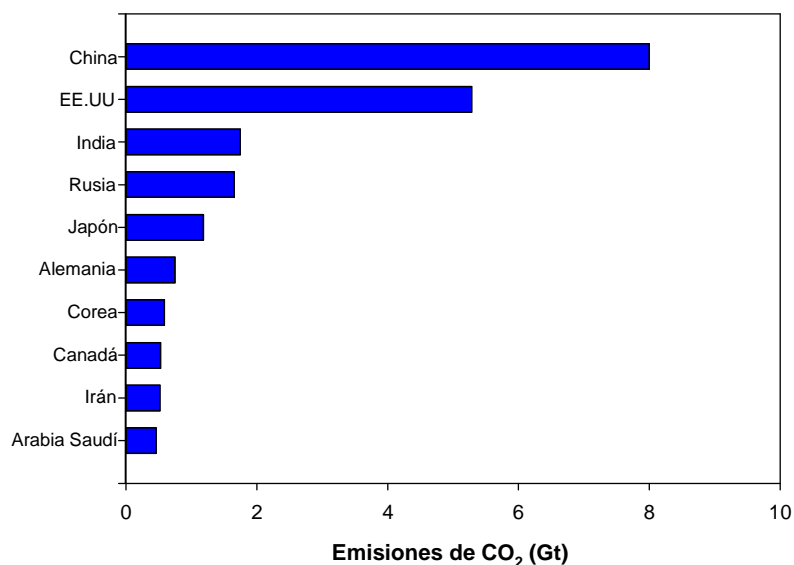


Figura 1.3. Principales países emisores de CO₂ en el año 2011.⁵ Emisiones totales de los 10 principales países emisores: 20.7 Gt CO₂. Emisiones mundiales totales: 31.3 Gt CO₂.

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

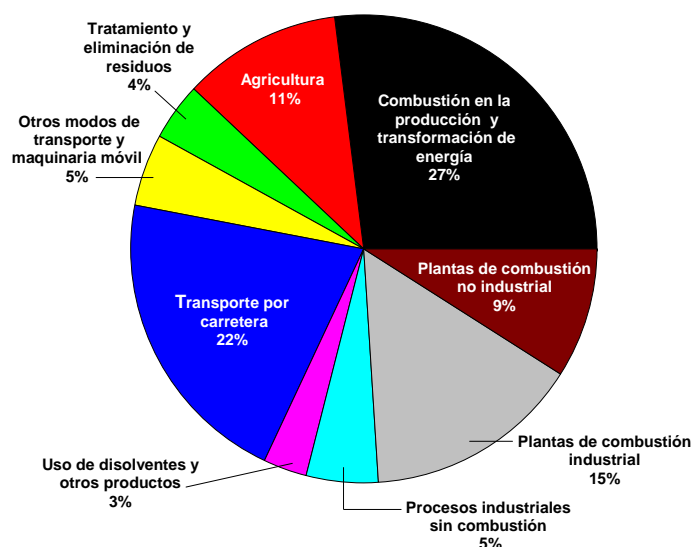


Figura 1.4. Emisiones de CO₂ en España en 2011 por sector.

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

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

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

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

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

energías sin generación de CO₂, como son las energías renovables o la energía nuclear.

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

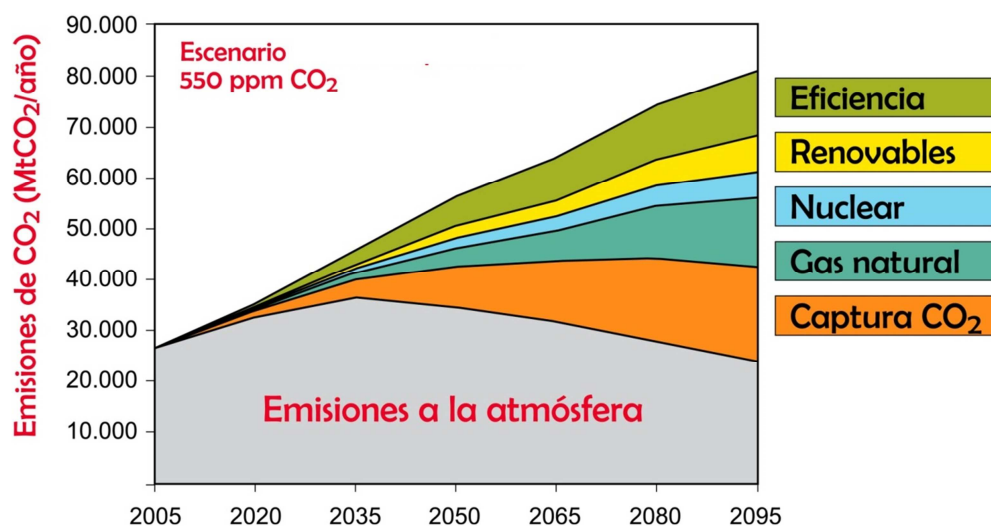


Figura 1.5 Proyección de las emisiones mundiales de CO₂ (en gris) y contribuciones correspondientes de las principales medidas de reducción de las emisiones (en color) en un escenario de 550 ppm de CO₂.⁸

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

1.2 Gas natural

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

El gas natural es una mezcla combustible de hidrocarburos. Aunque su composición es

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

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

En cuanto a la utilización del gas natural en el futuro, todos los expertos y estudios coinciden en que este combustible seguirá siendo importante para el sistema energético mundial durante las siguientes décadas. Por ejemplo, en EE.UU, se prevé que el consumo de gas natural aumente anualmente un 0.6 % hasta el año 2040 liderando este incremento el sector industrial y el sector relacionado con la generación de energía.¹²

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

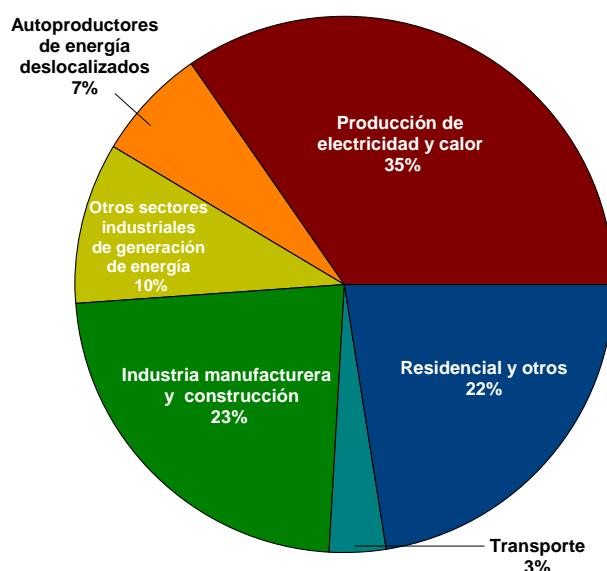


Figura 1.6. Distribución por sectores de las emisiones mundiales de CO₂ en 2011 asociadas al uso de gas natural.⁵

Según este escenario, se prevé que para el año 2050 el gas natural seguirá siendo un combustible relevante en todos los sectores, y su demanda será aún un 10 % superior en términos absolutos a la de 2009.¹⁴ El mantenimiento de una posición privilegiada dentro del *mix* energético mundial durante las próximas décadas por parte del gas natural se deberá, en gran medida, a la generación de dicho combustible a partir de nuevas fuentes no convencionales tales como el *shale gas*, el *tight gas* y el *coal bed methane*.¹ Por ejemplo, EE.UU evolucionó en apenas 2 años (durante el periodo 2010-2012) de ser

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

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

El despliegue de estas tecnologías va a depender en gran medida de un apoyo financiero fuerte y de acciones políticas decididas por parte de los gobiernos. Éstos últimos deberán proporcionar financiación para actividades de demostración e incentivos políticos para su utilización después de dicha etapa de demostración, incluyendo políticas de reducción de emisiones creíbles y ambiciosas. Actualmente, no existen beneficios comerciales por llevar a cabo proyectos CAC, a no ser que se utilice el CO₂ capturado para mejorar la recuperación de petróleo en campos agotados (EOR o *Enhanced Oil Recovery* en inglés). Sin embargo, esta tendencia puede cambiar en el

caso de que se fijen impuestos o tasas altas por la emisión de CO₂ a la atmósfera.

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



Figura 1.7. Evolución del precio del CO₂.¹⁸

1.3 Captura y almacenamiento de CO₂

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

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

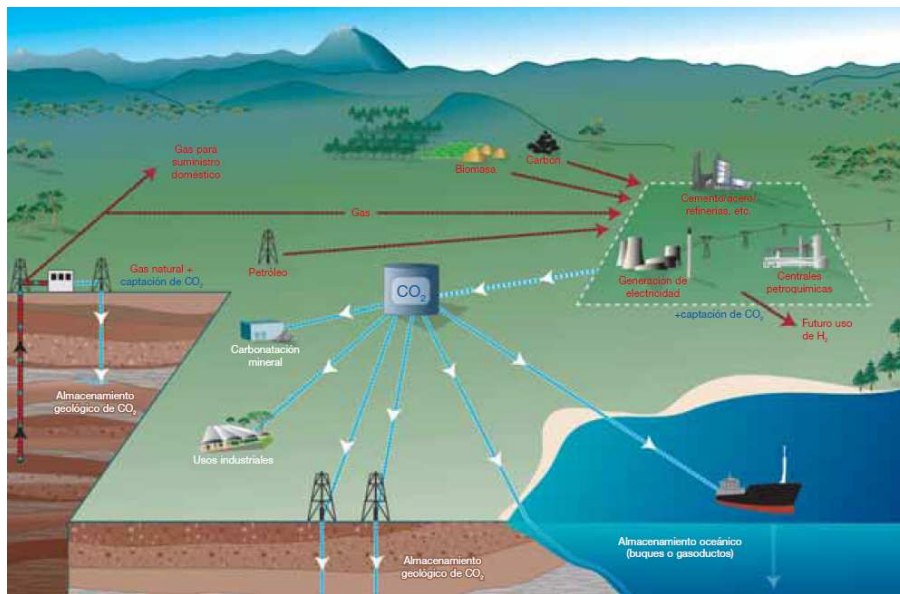


Figura 1.8. Diagrama esquemático de los posibles sistemas de captura y almacenamiento de CO₂.

1.3.1 Captura

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

1.3.1.1 Captura posterior a la combustión

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

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

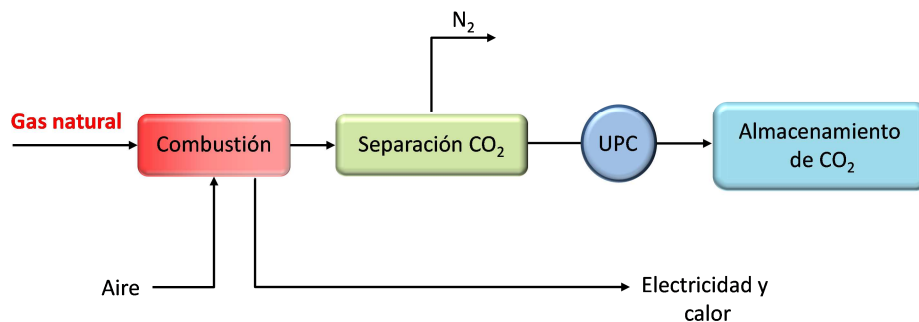


Figura 1.9. Esquema del proceso de captura de CO₂ posterior a la combustión de gas natural. UPC: Unidad de Purificación y Compresión.

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

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

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

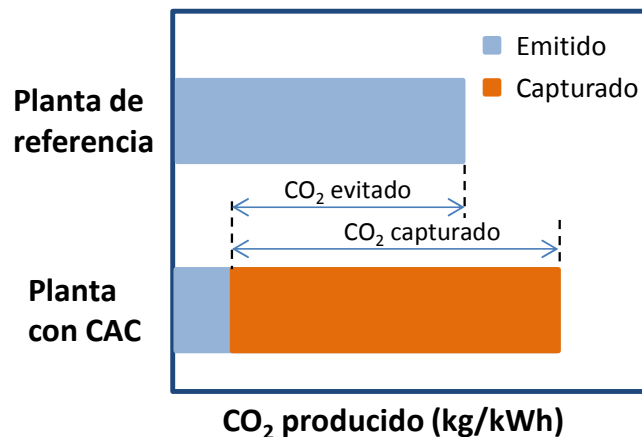


Figura 1.10. Comparación entre el CO₂ evitado y el CO₂ capturado en instalaciones con tecnologías de captura.⁸

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

1.3.1.2 Captura previa a la combustión

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

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

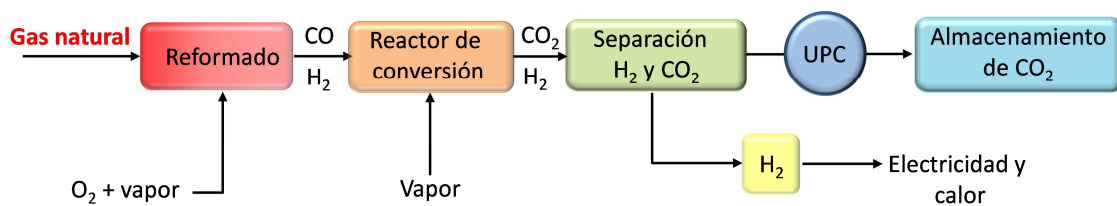


Figura 1.11. Esquema del proceso de captura de CO_2 previa a la combustión de gas natural.

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

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

1.3.1.3 Combustión sin N_2 u oxicomcombustión

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

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

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

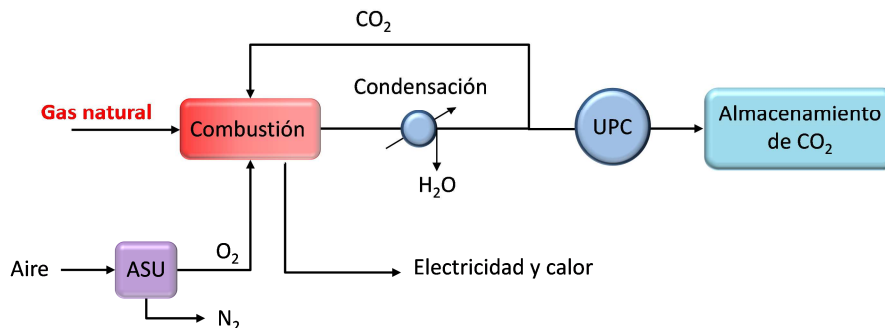


Figura 1.12. Esquema del proceso de captura de CO_2 para la combustión sin N_2 de gas natural.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3.2 Transporte

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

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

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

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

almacenamiento.²³

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

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

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

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

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

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

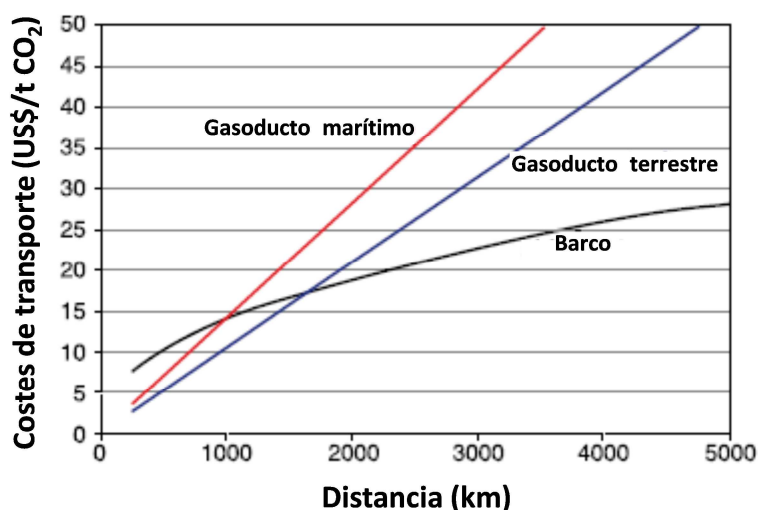


Figura 1.13. Costes por tonelada de CO₂ transportado en relación con las distancia para diferentes medios.⁸

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

1.3.3 Almacenamiento

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

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

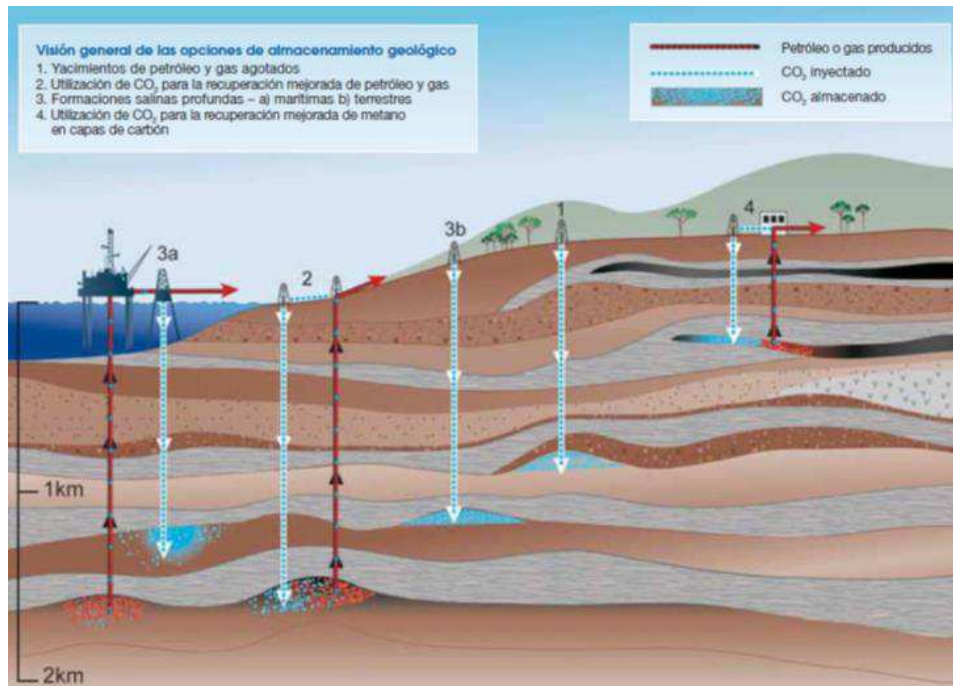


Figura 1.14. Métodos para almacenar CO₂ en formaciones geológicas subterráneas profundas.⁸

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

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

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

Tabla 1.3. Principales proyectos de almacenamiento de CO₂ en acuíferos salinos profundos a nivel mundial.²⁴

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

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

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

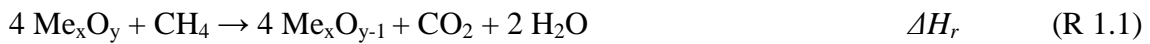
1.4 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion-CLC) para combustibles gaseosos

La tecnología CLC, como se comentó en el apartado 1.3.1, está considerada como una de las mejores alternativas para reducir el coste económico de la captura de CO₂ ya que su separación es inherente al propio proceso mediante el uso de transportadores sólidos de oxígeno. El proceso CLC fue propuesto inicialmente en 1954 por Lewis y Gilliland para producir CO₂ puro a partir de combustibles gaseosos.²⁷ Tres décadas después, en 1983, Ritcher y Knoche²⁸ presentaron la tecnología CLC como un proceso adecuado para incrementar la eficiencia térmica de una planta de generación de energía. Estos estudios fueron ampliados y refrendados por Ishida y cols.²⁹⁻³¹ Hasta el año 2001, el proceso CLC no era más que un concepto plasmado en un papel ya que nunca había sido demostrado en plantas en continuo y sólo unos pocos materiales habían sido evaluados como transportadores de oxígeno en instalaciones muy sencillas y durante un número muy reducido de ciclos de reacción. Sin embargo, en ese año Lyngfelt y Thunman³² demostraron por primera vez esta tecnología de forma experimental al presentar los resultados obtenidos durante las primeras 100 horas de combustión en continuo de gas natural en una planta de 10 kW_t utilizando un material basado en óxido de níquel como transportador de oxígeno. Además, propusieron la utilización de dos lechos fluidizados interconectados para desarrollar el proceso CLC a gran escala, de forma similar a la tecnología existente de combustión de carbón en lecho fluidizado circulante.

1.4.1 Concepto CLC

El proceso CLC involucra el uso de un transportador de oxígeno cuya función principal es la de transferir oxígeno desde el aire hasta el combustible. De este modo, se evita el contacto directo entre el combustible y el aire durante el proceso de combustión. Para ello, el transportador de oxígeno circula entre dos lechos fluidizados interconectados denominados como reactor de reducción y reactor de oxidación. Esto exige que el transportador de oxígeno sea un material particulado, el cual está usualmente compuesto por un óxido metálico, que actúa como fuente de oxígeno, y un material inerte que actúa como soporte para aumentar la resistencia mecánica y el área superficial de dicho material.³³

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



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

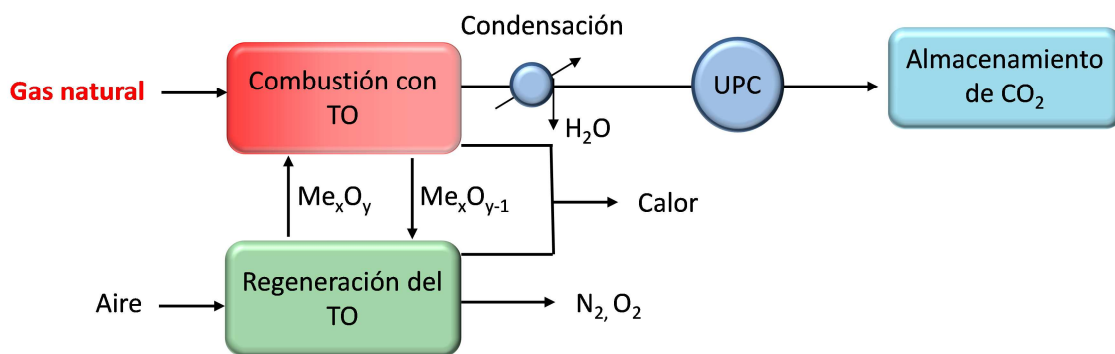


Figura 1.15. Esquema del proceso de captura de CO_2 por *Chemical Looping Combustion*. TO: transportador de oxígeno.

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



Durante el proceso CLC, las temperaturas habituales de operación en los reactores se

sitúan entre 700 y 1000 °C.

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

La tecnología de lechos fluidizados, sobre la cual se fundamenta el proceso CLC, ya ha alcanzado un nivel de madurez muy alto tanto en aplicaciones industriales como de generación de energía³⁶⁻³⁷, como la planta de combustión de carbón en lechos fluidizados de Lapizsa (Polonia) con una potencia de 460 MW_e.

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

1.4.2 El transportador sólido de oxígeno

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

Un aspecto muy importante a tener en cuenta con respecto a un transportador de oxígeno es su método de preparación ya que de éste van a depender, en gran medida, las

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

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

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

Suficiente capacidad de transporte de oxígeno. Este parámetro depende de la capacidad de transporte del óxido metálico, R_o , y de la fracción másica activa en el

transportador de oxígeno, x_{OC} .

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

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

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

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

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

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

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

* En presencia de Al₂O₃ para formar FeAl₂O₄

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

En términos hidrodinámicos, la velocidad de circulación en un lecho fluidizado circulante depende de las condiciones de operación y de la configuración del riser. Abad y cols.⁴⁵ seleccionaron el valor de 16 kg s⁻¹ MW_t⁻¹ como la velocidad de circulación

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

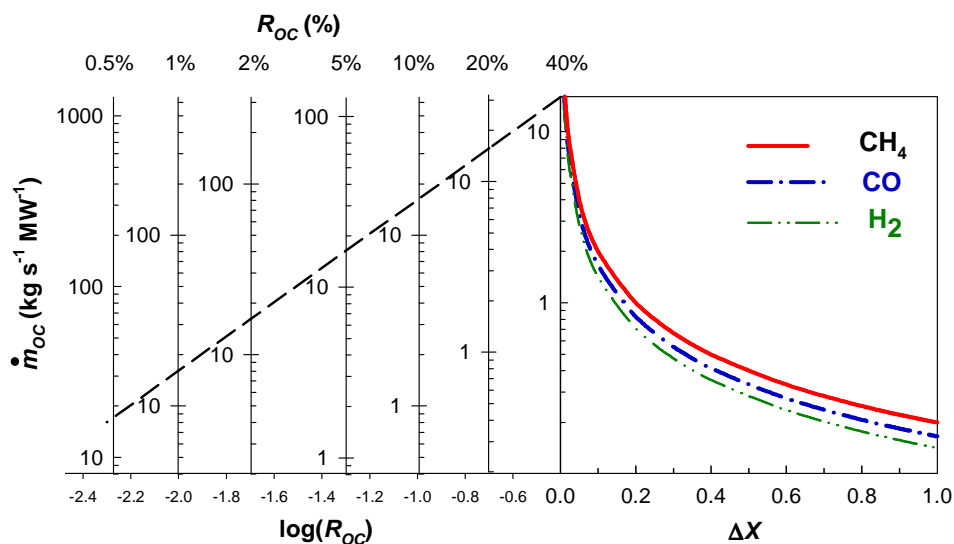


Figura 1.16. Velocidades de circulación de transportador de oxígeno necesarias para satisfacer el balance másico de oxígeno en función de la variación de conversión de sólidos, ΔX , de la capacidad de transporte de oxígeno, R_{OC} , y del gas combustible. Límite hidrodinámico del caudal de circulación: — — .³³

Por otro lado, en términos del cumplimiento del balance global de entalpía, hay que tener en cuenta en primer lugar que la reacción de oxidación de los óxidos metálicos siempre es exotérmica. Sin embargo, la reacción de reducción puede ser endotérmica o exotérmica dependiendo del óxido metálico considerado y de su combinación con el gas combustible, aunque la gran mayoría del calor, incluso con reducciones de carácter exotérmico, se genera en el reactor de oxidación. Para las reacciones de reducción

endotérmicas, como en el caso de la reducción del NiO con CH₄, el reactor de reducción se calienta por medio de los sólidos que provienen del reactor de oxidación a una temperatura mayor. El calor extraído del reactor de oxidación resulta necesario para satisfacer el balance de entalpía en el sistema considerado como un sistema adiabático. Si la velocidad de circulación de sólidos disminuye, la temperatura en el reactor de reducción también lo hace ya que se transfiere menos calor desde el reactor de oxidación. Para evitar una caída importante de temperatura en el reactor de reducción resulta necesaria una velocidad de circulación de sólidos alta, lo cual se traduce en una baja conversión de sólidos, X , en el reactor de reducción y/o en un bajo contenido de NiO. De esta manera, con el objetivo de mantener una velocidad de reducción alta para lograr la combustión completa del combustible, debe limitarse la caída de temperatura en el reactor de reducción. Por tanto, se puede concluir que cuando la reacción de reducción es endotérmica, la velocidad de circulación está limitada entre el valor máximo dado por la capacidad del *riser* y el valor mínimo dado por el balance de entalpía. Sin embargo, cuando la reacción de reducción es exotérmica, como en el caso de la reacción de CuO con CH₄, la velocidad de circulación de sólidos no está limitada por el balance de entalpía.

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

Los óxidos metálicos basados en níquel, cobre, hierro y manganeso han mostrado una elevada reactividad con los componentes del gas de síntesis (H₂ y CO) y con O₂ o aire durante el proceso de oxidación. En el caso de la reducción con CH₄, los transportadores basados en NiO y CuO presentan una reactividad alta mientras que dicha reactividad disminuye en la mayoría de transportadores de oxígeno basados en óxidos metálicos de hierro y manganeso.³³

La determinación de la cinética de reacción de un transportador de oxígeno resulta indispensable para llevar a cabo satisfactoriamente el diseño de un sistema CLC. En este sentido, es necesario conocer la cinética del material seleccionado con respecto a los

gases de reducción presentes en el reactor de reducción y con respecto al O₂ durante el proceso de regeneración del material en el reactor de oxidación.

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

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



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

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

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

Bajo coste. Uno de los principales costes asociados a la tecnología CLC es el coste del transportador de oxígeno. Dentro del coste global del material se incluye el coste del óxido metálico, el coste del material inerte y el coste de fabricación. Las mayores diferencias en términos de costes se encuentran en los óxidos metálicos. En la actualidad, el precio del níquel se sitúa aproximadamente en 12 €/kg, el precio del cobre en 5.2 €/kg, el precio del manganeso en 1.8 €/kg y el precio del hierro en 0.1 €/kg.^{50,51} En cuanto al coste de fabricación, si se utilizan métodos de fabricación industrial, éste es bastante reducido y el coste final del material viene dado principalmente por el coste del óxido metálico. En este sentido, Lyngfelt y Thunman⁵² señalan un coste aproximado de preparación del transportador de oxígeno a escala industrial de 0.75 €/kg.

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

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

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

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

En una planta CLC que emplee gas natural como combustible con cantidades apreciables de H₂S en su composición, la presencia de azufre puede envenenar el transportador de oxígeno debido a reacciones químicas entre éste y el óxido metálico presente en el transportador dando lugar a la formación de sulfuros metálicos. El envenenamiento del transportador puede verse reflejado en una disminución de la reactividad y de la capacidad de transporte del material, así como en un acusado descenso de la eficacia global de captura de CO₂ y un aumento del riesgo de aglomeración. Por tanto, cuando se utilicen combustibles con presencia de azufre en procesos CLC, resultará fundamental el empleo de transportadores de oxígeno que sean resistentes a este compuesto.

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

1.5 Estado actual de la tecnología CLC con combustibles gaseosos

1.5.1 Plantas experimentales

La mayoría de las plantas CLC para combustibles gaseosos que existen a nivel mundial en la actualidad emplean la configuración basada en dos lechos fluidizados interconectados que operan a presión atmosférica. Otros conceptos alternativos, tales como reactores rotatorios o una batería de lechos fijos, únicamente han sido probados a

escala de laboratorio. Un resumen detallado de otras posibles configuraciones desarrolladas se encuentra en Adánez y cols.³³

El proceso CLC para combustibles gaseosos ha sido demostrado satisfactoriamente a escala de planta piloto en diferentes unidades para potencias comprendidas entre 10 kW_t y 140 kW_t. La Universidad Tecnológica de Chalmers, en Suecia, construyó en el año 2004 una unidad de 10 kW_t (Figura 1.17), la cual había funcionado durante más de 1000 horas en continuo hasta el inicio de esta tesis doctoral, empleando gas natural como combustible y transportadores de oxígeno basados en NiO.^{52,56-59}

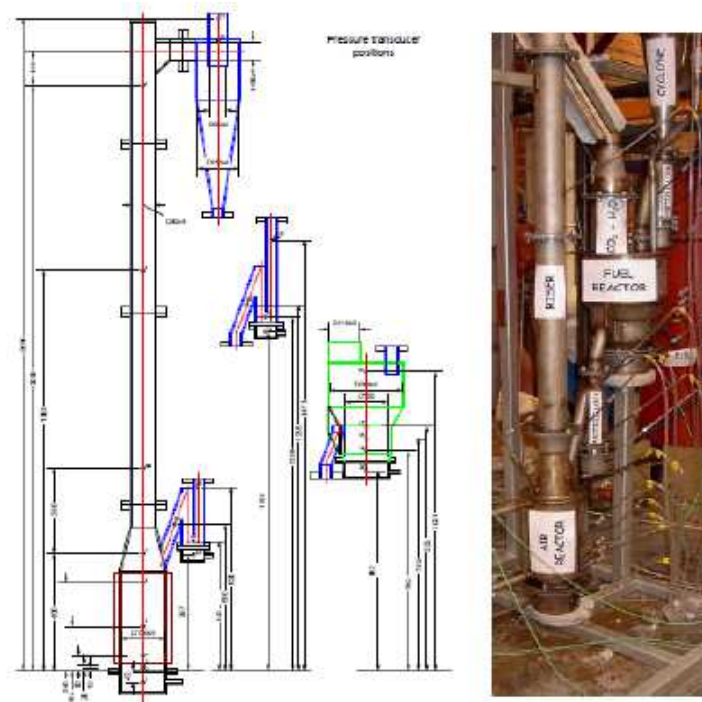


Figura 1.17. Esquema y fotografía de la planta CLC de 10 kW_t construida en la Universidad Tecnológica de Chalmers (Suecia).⁶⁰

El Instituto de Carboquímica-CSIC, en España, construyó en el año 2005 otra unidad CLC de 10 kW_t de potencia (Figura 1.18), la cual operó en continuo con CH₄ como gas combustible durante 200 horas empleando un transportador de oxígeno basado en cobre preparado por el método de impregnación.⁶¹⁻⁶²

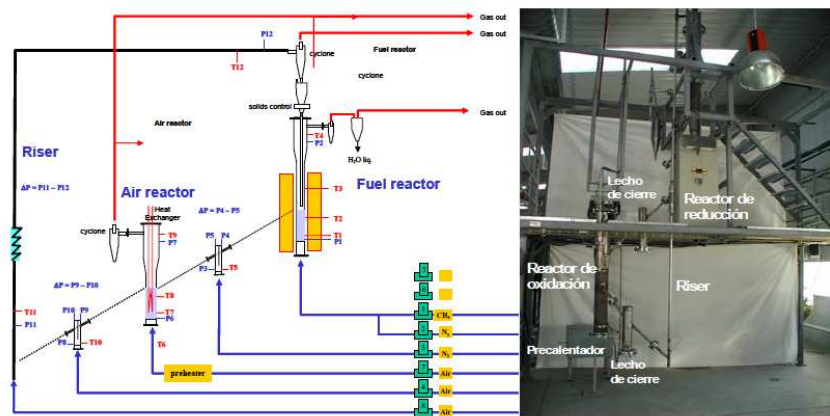


Figura 1.18. Esquema y fotografía de la planta CLC de 10 kW_t construida en el Instituto de Carboquímica (España).

IFP-Francia diseñó y construyó una unidad de 10 kW_t con tres lechos fluidizados interconectados (un reactor de reducción y dos reactores de oxidación) y con un control de caudal de sólidos independiente.⁶³ En esta planta, la velocidad de circulación de sólidos puede controlarse independientemente del caudal de gas y del inventario de sólidos presente en cada reactor por medio de válvulas en “L” neumáticas.

El Instituto Coreano de Investigación sobre Energía construyó dos plantas CLC de 50 kW_t (Figura 1.19) que han operado durante más de 300 horas con gas natural y gas de síntesis como combustibles empleando materiales basados en óxidos de níquel y cobalto como transportadores oxígeno.⁶⁴⁻⁶⁶

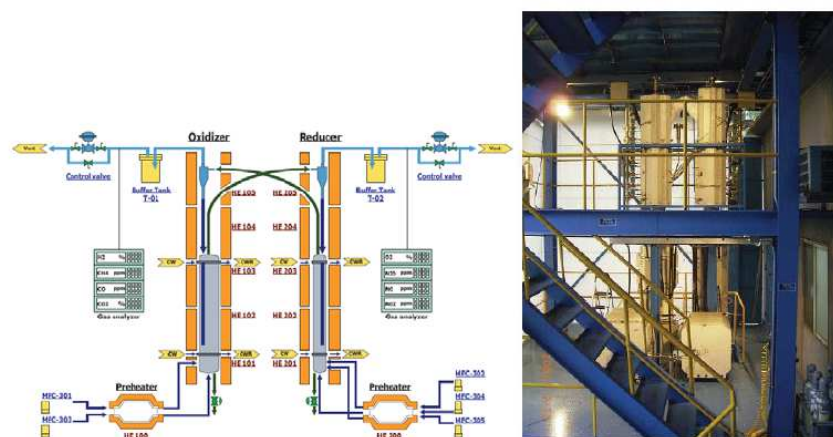


Figura 1.19. Esquema y fotografía de una planta CLC de 50 kW_t construida en el Instituto Coreano de Investigación sobre Energía, KIER (Corea del Sur).⁶⁴

En la Universidad Tecnológica de Viena (Austria) se encuentra una planta piloto de lecho fluidizado circulante de 140 kW_t (Figura 1.20) que ha operado de forma

satisfactoria con CH_4 y gas de síntesis como combustibles empleando materiales basados en níquel e ilmenita natural como transportadores de oxígeno.⁶⁷⁻⁶⁹

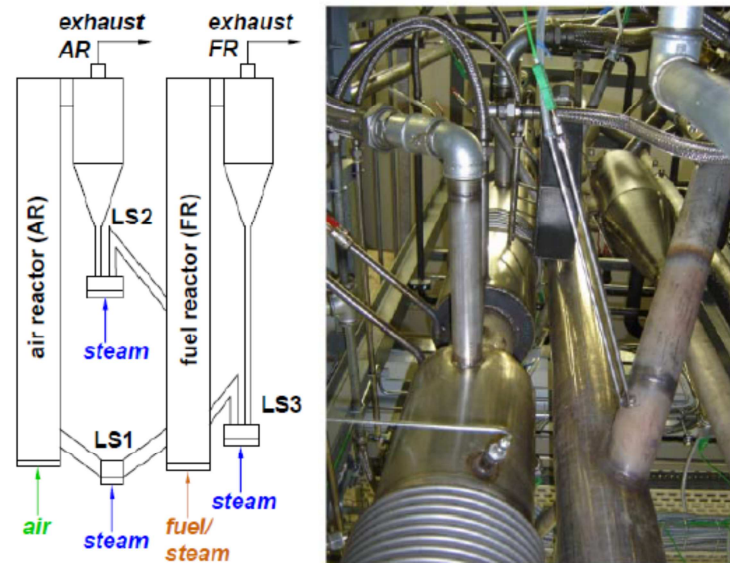


Figura 1.20. Esquema y fotografía de la planta CLC de 140 kW_t construida en la Universidad Tecnológica de Viena (Austria).⁷⁰

Finalmente, la Universidad Jiaotong de Xi'an (China) ha desarrollado y puesto en funcionamiento un sistema CLC a presión que opera a una temperatura máxima de 950 °C y una presión de 3 bar.⁷¹ Esta unidad CLC ha trabajado durante 15 horas con gas de coquería. El transportador de oxígeno seleccionado para llevar a cabo estos experimentos fue una mezcla de Fe_2O_3 y CuO soportado sobre MgAl_2O_4 . Este material ha mostrado una alta reactividad así como una resistencia a la rotura y a la aglomeración adecuada alcanzando una conversión máxima del combustible del 92.3 %.

Hasta este momento, la planta CLC de la Universidad Tecnológica de Viena es la de mayor potencia utilizada a nivel mundial para combustibles gaseosos. Sin embargo, los investigadores que trabajan con ella sugieren que los resultados logrados fruto de su experimentación pueden ser extrapolados a plantas CLC comerciales de mayor tamaño.³³ En este sentido, en la actualidad se está desarrollando en Canadá el proyecto Cenovus,⁷² con la colaboración de dicha universidad, que consiste en el diseño, construcción y puesta en marcha de una planta CLC de 10 MW_t de potencia para gas natural. La demostración exitosa de este proyecto sería un punto de inflexión para avanzar hacia el diseño, construcción y operación de plantas CLC comerciales a partir del año 2020.

1.5.2 Transportadores de oxígeno

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

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

Transportador de oxígeno ^a	Contenido (% peso)	Soporte	Potencia (kW _t)	Gas de reacción ^b	Referencia
Níquel					
Ni18- α Al:IMP	18	α -Al ₂ O ₃	0.5	CH ₄	73
			0.5	H ₂ , CO, gas de síntesis	74
			0.5	C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	75
			0.5	CH ₄ + H ₂ S	76
Ni35-Al:COP	35	Al ₂ O ₃	1	Gas de síntesis + H ₂ S	77
Ni60-NiAl:SF	60	NiAl ₂ O ₄	10	g.n.	57
Ni60-NiAl:FG	60	NiAl ₂ O ₄	0.3	g.n. y gas de síntesis	78
Ni40-NiAl:FG	40	NiAl ₂ O ₄	10	g.n.	52,79
Ni40-NiAl:SD	40	NiAl ₂ O ₄		H ₂	80
Ni40-NiAl:SD	40	NiAl ₂ O ₄	10	g.n.	58
			65	H ₂ , CO	68,81
			140	g.n.	67,69,81-82
			140	CH ₄	68,81
Ni40-NiAl-Mg:SD	40	NiAl ₂ O ₄ -MgO	10	g.n.	58
			140	g.n.	67,69,81-82
Ni20-MgAl:FG	20	MgAl ₂ O ₄	0.3	g.n.	83
Ni60-MgAl:FG	60	MgAl ₂ O ₄	0.3	g.n.	78
			0.17	Gas de síntesis	79,84
Ni60-B:MM	60	Bentonita	50	CH ₄	64
				Gas de síntesis	66
				g.n.	66
Ni60-B:MM	60	Bentonita	1.5	CH ₄	85
Ni40-Zr-Mg:FG	40	ZrO ₂ -MgO	0.3	g.n.	86
OCN 702-1100		n.a.	50	g.n.	87
OCN 703-1100		n.a.	50	g.n.	66
				Gas de síntesis	66
Cobre					
Cu15- α Al:IMP	15	α -Al ₂ O ₃	0.5	CH ₄	88
Cu14- γ Al:IMP	14	γ Al ₂ O ₃	10	CH ₄	61,62,89-90
			0.5	H ₂ , CO, gas de síntesis	91
			0.5	CH ₄ + H ₂ S	92

			0.5	CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	93
			0.5	CH ₄	88,94
Cu12-MgAl:IMP	12	MgAl ₂ O ₄	0.5	CH ₄	88
Hierro					
Fe20-Al:IMP	20	Al ₂ O ₃	0.3	Gas de cola unidad PSA	95
Fe60-Al:FG	60	Al ₂ O ₃	0.3	g.n., gas de síntesis	84,96
Fe60-B:MM	60	Bentonita	1	CH ₄	85
Manganeso					
Mn40-Mg-Zr:FG	40	MgO-ZrO ₂	0.3	g.n., gas de síntesis	97

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

1.5.2.1 Transportadores sólidos de oxígeno basados en níquel

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

partículas modificadas con MgO mejoró la conversión de CH₄ y la tendencia a la aglomeración. Estos materiales también fueron evaluados en la planta de 140 kW_t de la Universidad Tecnológica de Viena para demostrar el proceso CLC en una planta de mayor tamaño y determinar el efecto de las condiciones de operación sobre el comportamiento de dicho proceso.^{67-69,81-82} La mezcla de las partículas NiO-NiAl₂O₄ y NiO-MgAl₂O₄ mostró un mejor comportamiento que el uso únicamente de las partículas de NiO-NiAl₂O₄ alcanzando la conversión completa de CH₄ y valores de eficacia de captura de CO₂ de hasta un 94 %. Por otro lado, en la Tabla 1.5 también se puede observar como los transportadores que presentan un menor contenido de NiO son los desarrollados mediante el método de impregnación. Nuestro grupo de investigación en el Instituto de Carboquímica (ICB) ha realizado un gran esfuerzo en el desarrollo de este tipo de materiales. En primer lugar, se prepararon diferentes transportadores para el proceso de CLC mediante el método de impregnación seca utilizando γ -Al₂O₃ como soporte.⁴⁶ Estos materiales mostraron una baja reactividad y selectividad a CO₂ y H₂O para la combustión de CH₄ debido a que la mayor parte del NiO impregnado interaccionaba con el soporte formando NiAl₂O₄, compuesto que posee una baja reactividad para el proceso de CLC.⁹⁸ No obstante, estos materiales demostraron ser idóneos para su uso en *Chemical Looping Reforming* (CLR) para la producción de hidrógeno. En este sentido, el níquel es el único metal válido para la tecnología CLR debido a sus buenas propiedades catalíticas. Sin embargo, modificaciones en el soporte a través de procesos de tratamiento térmico, para transformarlo en α -Al₂O₃, o de su desactivación por medio de óxidos de magnesio y calcio, para obtener MgAl₂O₄ y CaAl₂O₄ como soportes respectivamente, minimizaban la interacción del NiO con Al₂O₃ obteniendo excelentes resultados de reactividad con CH₄ y gas de síntesis.⁴⁶

Adánez y cols.⁷³ y Dueso y cols.⁷⁴ evaluaron el comportamiento de un transportador de oxígeno impregnado sobre α -Al₂O₃, con un contenido en NiO del 18 % en peso, Ni18- α Al:IMP, en una planta piloto de CLC en continuo de 500W_t cuando se empleaba CH₄ y gas de síntesis como combustibles. Además, Adánez y cols.⁷⁵ investigaron también el efecto de la presencia de hidrocarburos ligeros (C₂H₆ y C₃H₈) en el gas de alimentación. Con respecto a la combustión de CH₄ e hidrocarburos ligeros, trabajando a 880 °C en el reactor de reducción, se necesitaba una relación óxido metálico/combustible superior a 3, e inventarios de sólidos en dicho reactor de 600 kg/MW_t, para lograr eficacias de

combustión cercanas al valor máximo permitido por el equilibrio termodinámico. Por otro lado, cuando se utilizaba gas de síntesis como combustible, los valores altos de eficacia de combustión se alcanzaban trabajando a temperaturas de 800 °C y con una relación molar óxido metálico/combustible superior a 5. En ambos casos, el transportador de oxígeno exhibió un comportamiento adecuado en términos de resistencia a la atrición y aglomeración y a la deposición de carbón durante las 150 horas que la planta piloto estuvo trabajando de manera continua. Un aspecto a tener en cuenta respecto a este transportador es que, aunque se redujo la interacción del NiO con el soporte al usar α -Al₂O₃, no se eliminó por completo dicha interacción y un 20 % del oxígeno provenía de la reducción de la espinela poco reactiva, NiAl₂O₄. Este hecho conllevaba un aumento de la cantidad de sólido necesaria en el reactor de reducción con respecto a la cantidad esperada si no se produjese la formación de NiAl₂O₄.^{73,99}

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

1.5.2.2 Transportadores de oxígeno basados en cobre

Los transportadores sólidos de oxígeno basados en cobre muestran altas velocidades de reacción, tanto en la reducción como en la oxidación,^{38,62,100-101} lo cual permite utilizar bajos inventarios de sólidos en el sistema CLC.⁴⁵ Además, estos materiales presentan una alta capacidad de transporte de oxígeno por lo que el caudal de sólidos a circular entre el reactor de reducción y oxidación también es relativamente bajo. Por otro lado, la reducción del CuO con CH₄, CO o H₂ no presenta restricciones termodinámicas para alcanzar la conversión completa a CO₂ y H₂O, a diferencia de lo que sucedía con los materiales basados en níquel. Finalmente, otra ventaja significativa de este tipo de transportador de oxígeno es que tanto la reacción de oxidación como la de reducción son exotérmicas por lo que se evita la necesidad de suministrar calor en el reactor de reducción.

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

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

1.5.2.3 Transportadores de oxígeno basados en hierro

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

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

104-105

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

En busca de materiales basados en Fe_2O_3 reactivos con CH_4 , nuestro grupo de investigación en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) ha desarrollado un transportador de oxígeno muy reactivo preparado por impregnación incipiente en caliente con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte.¹⁰⁷ Se evaluó el comportamiento de dicho material en una planta CLC en continuo de 500 W de potencia empleando como combustibles CH_4 , gas de síntesis y un gas de composición similar a la que se obtiene en la corriente de cola de una unidad PSA. Se lograron eficacias de combustión completa para bajas relaciones óxido metálico-combustible cuando la temperatura en el reactor de reducción era de 880 °C. El correspondiente inventario de sólidos necesario en dicho reactor para obtener combustión completa se estimó en 500 kg/MW_t aproximadamente, el cual se corresponde con un inventario de hierro metálico de 70 kg/MW_t. Estos dos valores de inventario de sólidos son los más bajos encontrados en la literatura para cualquier tipo de transportador de oxígeno basado en hierro, ya sea natural o sintético.

1.5.2.4 Transportadores de oxígeno basados en manganeso

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

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

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

Mn_2O_3 a temperaturas inferiores a $900\text{ }^\circ\text{C}$.¹¹⁰

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

El proceso CLOU resulta especialmente favorable para combustibles sólidos, tales como carbón o biomasa, ya que su combustión es más rápida y se requiere una menor cantidad de transportador de oxígeno que en un sistema CLC convencional.¹¹¹ Únicamente aquellos óxidos metálicos que presentan una adecuada presión parcial de O_2 a las temperaturas de interés para el proceso CLC pueden ser empleados como compuestos activos para el proceso CLOU. En este sentido, se ha identificado el sistema $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ como un material con capacidad para liberar O_2 según la siguiente reacción reversible:



Además, puede resultar interesante hacer uso de esta propiedad debido a la baja reactividad del óxido de manganeso con CH_4 . En este caso, el O_2 liberado por las partículas de transportador permitiría la combustión completa del combustible a través de una reacción gas-gas más rápida que la reacción sólido-gas típica del proceso CLC convencional.

En el caso del manganeso, aunque se ha comentado que la reacción de los óxidos es termodinámicamente reversible a Mn_2O_3 a temperaturas inferiores a $900\text{ }^\circ\text{C}$, experimentalmente se ha comprobado que a temperaturas superiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$ únicamente se detecta la presencia de Mn_3O_4 .¹¹² Por ello, se concluyó que la transformación entre Mn_2O_3 y Mn_3O_4 no se puede explotar para las condiciones habituales de operación en un sistema CLC, siendo el sistema $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$ la única opción apropiada.

En la actualidad, se están desarrollando materiales basados en manganeso con estructura tipo perovskita $\text{ABO}_{3-\delta}$ ($\text{B} = \text{Mn}$) en los que se pueda incrementar el estado de

oxidación a Mn^{+3} , o incluso Mn^{+4} , ya que entonces la capacidad de “desacoplamiento de oxígeno” del manganeso podría emplearse en las condiciones habituales de un sistema CLC.¹¹³⁻¹¹⁵ Materiales tipo perovskita $CaMnO_{3-\delta}$ han mostrado una alta reactividad con CH_4 .¹¹⁶⁻¹¹⁸

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

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

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

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

cuando se trabaja con transportadores basados en níquel y cobre debido a la presencia de hidrocarburos ligeros en el combustible alimentado a una planta CLC.

El gas natural refinado suele contener cantidades muy pequeñas de sulfuro de hidrógeno (H_2S), en torno a 20 ppmv. No obstante, en el gas natural sulfurado, o *sour gas*, la concentración de H_2S puede llegar a alcanzar valores de un 10 %.⁵⁴⁻⁵⁵ Por otro lado, el contenido de H_2S en un gas combustible de refinería puede variar dependiendo del lugar de extracción, pero concentraciones de hasta 800 ppmv suelen ser habituales. En el caso de un gas de síntesis bruto obtenido a partir del proceso de gasificación de carbón, dicha concentración puede aumentar hasta 8000 ppmv.¹²⁰

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

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

Por otro lado, la presencia de compuestos de azufre puede tener una influencia muy

significativa sobre el diseño de una planta CLC a nivel industrial. El azufre emitido en la corriente de salida del reactor de reducción afecta a la calidad del CO_2 generado que posteriormente vaya a ser comprimido, transportado y almacenado.¹²¹⁻¹²² Sin embargo, tal y como se acaba de comentar, la separación del SO_2 de la corriente gaseosa de CO_2 resultaría mucho más económica aplicando la tecnología CLC que durante un proceso de combustión directa del combustible. Desde un punto de vista operacional, ya se comentó en el apartado 1.4.2 la importancia que puede tener la presencia de azufre en el combustible alimentado a la planta CLC sobre el comportamiento del transportador de oxígeno en la misma en términos de desactivación o envenenamiento. Además, desde un punto de vista medioambiental, la legislación relativa a las emisiones de compuestos gaseosos debe ser cumplida de tal manera que una posible emisión de azufre en forma de SO_2 en la corriente de salida del reactor de oxidación se sitúe por debajo del límite legal establecido.

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

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

En cuanto a los trabajos realizados en plantas en continuo, García-Labiano y cols.⁷⁶ y Forero y cols.⁹² analizaron el comportamiento de transportadores de oxígeno basados en níquel y cobre, respectivamente, durante la combustión de CH_4 en presencia de H_2S en una planta de 500W_t de CLC en continuo. García-Labiano y cols.⁷⁶ encontraron que se formaba sulfuro de níquel (Ni_3S_2) en el reactor de reducción para todas las condiciones de operación, provocando un descenso de la eficacia de combustión y la desactivación del propio material. Estos autores determinaron también la concentración máxima de

H₂S en combustibles a tratar en un sistema CLC cuando se emplea un material basado en óxido de níquel como transportador de oxígeno. Considerando aspectos tanto medioambientales como operacionales, concluyeron que combustibles con un contenido en H₂S inferior a 100 ppmv serían adecuados para ser utilizados en una planta CLC industrial. Por su parte, Forero y cols.⁹² determinaron que la formación de sulfuro de cobre, en forma de Cu₂S, sólo se detectaba operando en relaciones óxido metálico/combustible bajas, inferiores a 1.5. Sin embargo, bajo estas condiciones, no se producían problemas de aglomeración en el sistema y además el transportador de oxígeno era capaz de regenerarse completamente. Además, para relaciones óxido metálico/combustible superiores a 1.5, la presencia de azufre no tenía efecto sobre el transportador, obteniéndose combustión completa con concentraciones de H₂S de hasta 1300 ppmv.

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

Capítulo 2. Objetivos y plan de trabajo

2. Objetivos y plan de trabajo

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

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

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

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

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

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

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

2.1 Antecedentes

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

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

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

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

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

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

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

2.2 Plan de trabajo

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

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

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

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

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

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

aprovechar la fracción combustible del *acid gas*, i.e., H_2S , para producir energía obteniendo un gas de salida altamente concentrado en CO_2 y SO_2 , los cuales pueden ser separados de manera efectiva para aplicaciones posteriores tales como la producción de H_2SO_4 . Al mismo tiempo, se obtiene una corriente concentrada de CO_2 lista para ser almacenada. Así pues, este transportador de hierro fue evaluado por primera vez en la literatura para la combustión de *acid gas*, con concentraciones de hasta un 20 % de H_2S , en la planta CLC en continuo de 500 W_t . En total fueron 18 horas de operación en continuo con este material durante las cuales se evaluaron los principales parámetros de interés.

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

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

2.3 Trabajos realizados y aportaciones

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

I. Gayán P, Cabello A, García-Labiano F, Abad A, de Diego LF, Adánez J. *Performance of a low Ni content oxygen carrier for fuel gas combustion in a continuous CLC unit using a CaO/Al_2O_3 system as support*. International Journal of Greenhouse

Gas Control, **2013**:14,209-19.

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

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

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

V. de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Cabello A, Adánez J, Sprachmann G. *Performance of Cu- and Fe-based oxygen carriers in a 500 W_{th} CLC unit for sour gas combustion with high H₂S content.* International Journal of Greenhouse Gas Control, **2014**:28,168-79.

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

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

VIII. Cabello A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. *Kinetics determination of reduction and oxidation of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for use in CLC.* Chemical Engineering Journal, 2014:258,265-80.

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

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

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

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

1. Cabello A, Gayán P, García-Labiano F, Abad A, de Diego LF, Adánez J. *Developing a highly reactive and low nickel content oxygen carrier for gaseous fuels in CLC*. 2nd International Conference on Chemical Looping. Septiembre **2012**. Darmstadt, Alemania. Contribución oral.
2. Cabello A, Gayán P, Pans MA, Dueso C, García-Labiano F, Abad A, de Diego LF, Adánez J. *Evaluation of a highly reactive and sulfur resistant synthetic Fe-based oxygen carrier for CLC using gaseous fuels*. International Conference on Greenhouse Gas Technologies 11, GHGT-11. Noviembre **2012**. Kyoto, Japón. Póster.
3. Cabello A, Gayán P, Abad A. *Evaluación de un transportador de oxígeno basado en Fe para la combustión de CH₄ en presencia de H₂S mediante el proceso de Chemical Looping*. XII Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC). Octubre **2013**. Madrid, España. Póster.
4. Cabello A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Abad A, Adánez J, Sprachmann G. *Acid and sour gas combustion in a 500 W_{th} CLC unit*. 3rd International Conference on Chemical Looping. Septiembre **2014**. Gotemburgo, Suecia. Contribución oral.

Capítulo 3. Experimental

3. Experimental

3.1 Preparación de transportadores sólidos de oxígeno

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

3.1.1 Transportador de oxígeno basado en níquel

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

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

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

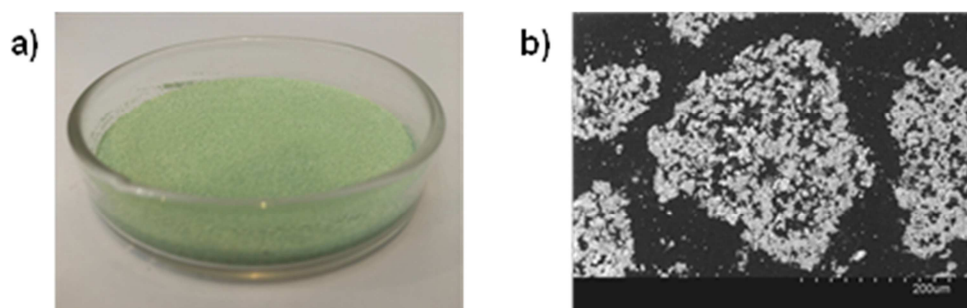


Figura 3.1. Transportador de oxígeno Ni₁₁CaAl. (a) Aspecto físico de las partículas y (b) detalle de la sección transversal de una partícula por microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.1.2 Transportador de oxígeno basado en manganeso

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

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

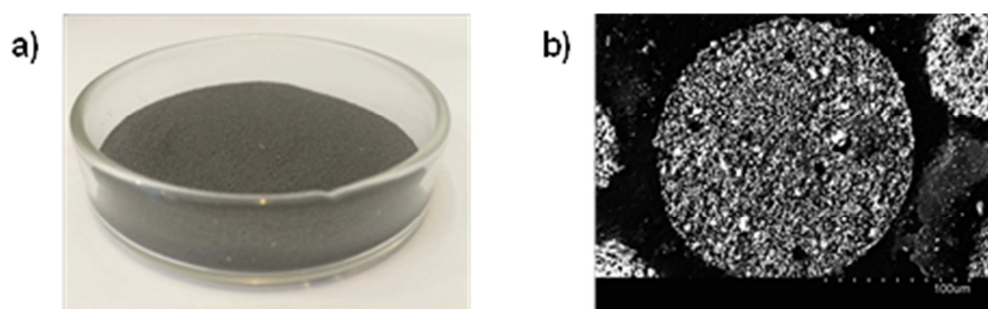


Figura 3.2. Transportador de oxígeno CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}. (a) Aspecto físico de las partículas y (b) detalle de la sección transversal de una partícula por microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.1.3 Transportador de oxígeno basado en cobre

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

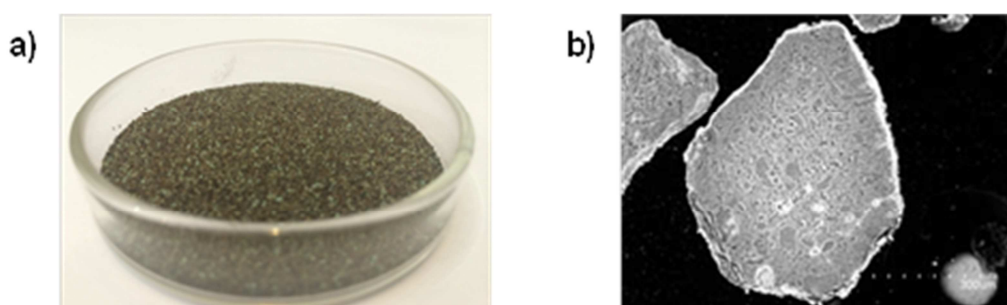


Figura 3.3. Transportador de oxígeno Cu14 γ Al. (a) Aspecto físico de las partículas y (b) detalle de la sección transversal de una partícula por microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.1.4 Transportador de oxígeno basado en hierro

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

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

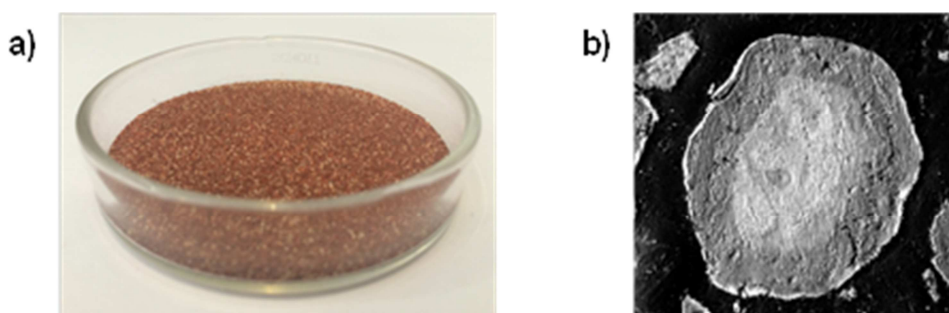


Figura 3.4. Transportador de oxígeno $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$. (a) Aspecto físico de las partículas y (b) detalle de la sección transversal de una partícula por microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.2 Caracterización de transportadores sólidos de oxígeno

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

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

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

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

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

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



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

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

utilizado fue un picnómetro AccuPyc II 1340 de Micromeritics.

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

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

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

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

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

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

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

	Ni11CaAl	CaMn _{0.9} Mg _{0.1} O _{3-δ}	Fe ₂₀ γAl	Cu14γAl
Contenido en óxido metálico (% en peso)	11.8	---	20.4	14.2
Capacidad de transporte de oxígeno, R_{OC} (%) ^a	2.5	10	2.0	2.9
Tamaño de partícula (μm)	100-300	100-220	200-400	300-500
Densidad del sólido (kg/m ³)	2400	4300	3900	3700
Porosidad (%)	40.4	31.7	50.5	50.0
Superficie específica BET (m ² /g)	2.1	0.2	39.1	91.3
Resistencia a la rotura (N)	1.2	1.1	1.5	2.9
Índice de atrición (%)	---	14.1	6.9	3.5
Compuestos cristalinos, XRD	NiO CaAl ₂ O ₄ CaAl ₄ O ₇	CaMnO ₃	Fe ₂ O ₃ α-Al ₂ O ₃	CuO, CuAl ₂ O ₄ γ-Al ₂ O ₃

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

3.3 Reactividad por termogravimetría

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

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

3.3.1 Descripción del equipo

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

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

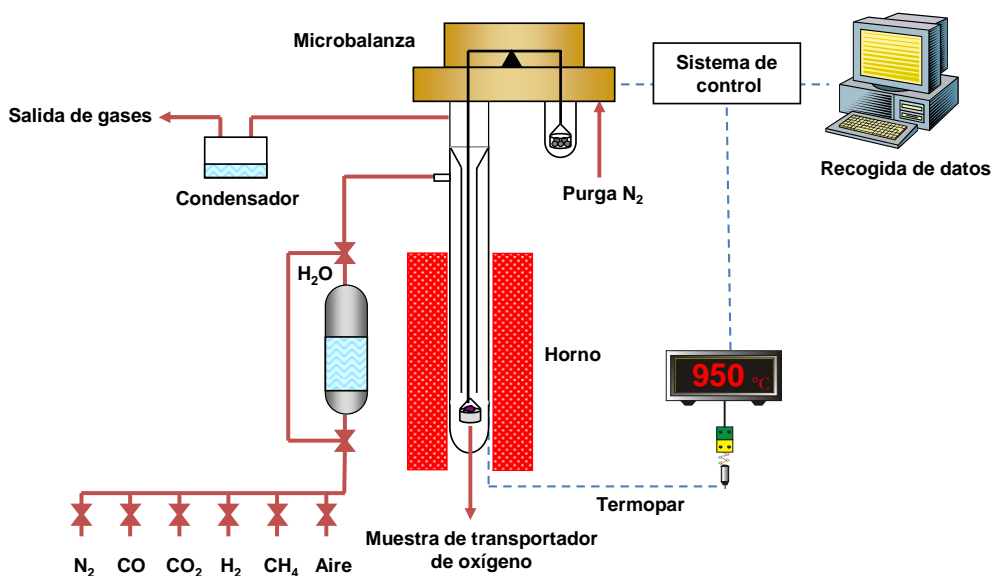


Figura 3.6. Esquema y fotografía de la instalación de TGA.

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

suficientemente grande para que la termobalanza sea capaz de detectar la variación de peso durante las reacciones (sensibilidad significativa ~ 0.05 mg) y a la vez lo más pequeña posible para disminuir la resistencia del gas a la difusión interparticular.¹⁰⁵ Los datos de temperatura y masa de muestra se miden continuamente y se registran en un ordenador.

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



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

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

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

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

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

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

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

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

3.3.2 Tratamiento de los datos

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

oxígeno a partir de las siguientes ecuaciones:

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

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

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

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

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

3.4 Experimentos en lecho fluidizado discontinuo

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

3.4.1 Descripción de la instalación

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

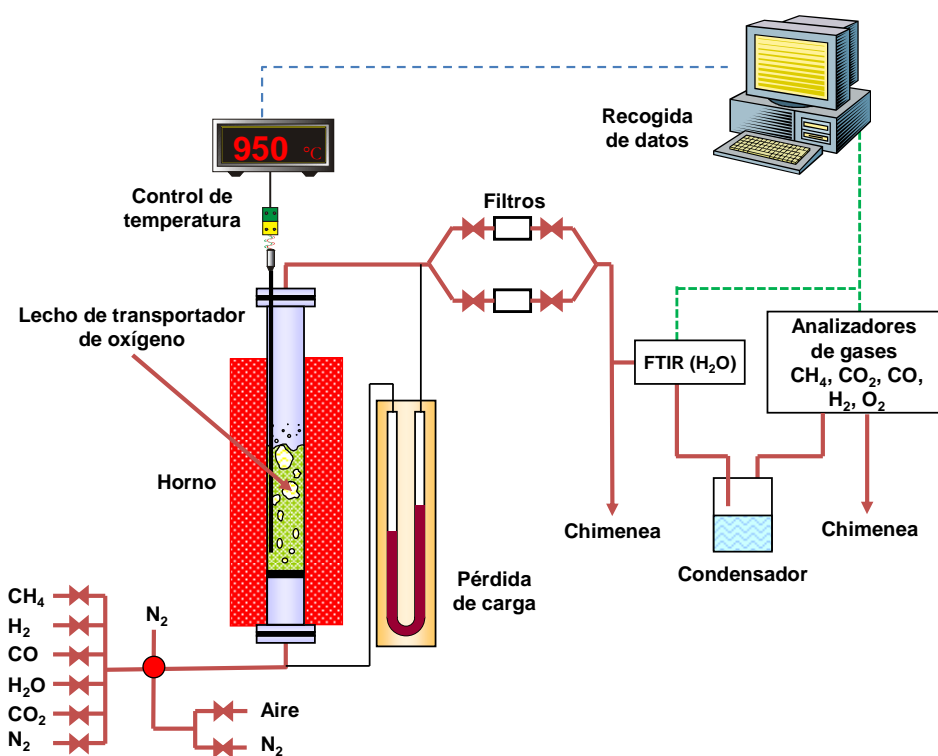


Figura 3.7. Esquema y fotografía de la instalación de lecho fluidizado discontinuo.

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

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

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

Los experimentos se realizaron con una muestra de 250 gramos del transportador de oxígeno Ni₁₁CaAl (**artículo II**) a dos temperaturas diferentes, 830 y 900 °C, y con una velocidad superficial del gas alimentado de 0.10 m/s que aseguraba una buena fluidización sin arrastre de partículas. La composición en volumen del gas de alimentación durante los ciclos de reducción fue 15 % CH₄ y el resto N₂. Por otro lado, la composición en volumen del gas de alimentación durante los ciclos de oxidación fue 10 % O₂ y el resto N₂. No se usó aire para evitar un aumento considerable de la temperatura en el reactor. Entre cada ciclo de oxidación-reducción se purgaba el reactor con N₂ durante 2 minutos para evitar mezclas combustible-oxidante. La duración del periodo de reducción se varió entre 90 y 270 segundos, mientras que periodos de oxidación entre 600 y 1200 segundos fueron necesarios para re-oxidar completamente las partículas de transportador. En total, el material Ni₁₁CaAl se sometió a 35 ciclos de reducción/oxidación.

3.4.2 Tratamiento de los datos

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

Reducción:

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

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

Oxidación:

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

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

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

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

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



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

3.5 Planta piloto de CLC de 500 W_t

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

3.5.1 Descripción general de la planta

La Figura 3.8 muestra dos imágenes y un esquema de la planta piloto CLC utilizada para analizar el comportamiento de los transportadores de oxígeno en condiciones de operación en continuo. Dicha planta fue diseñada y construida en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Esta instalación está compuesta por dos reactores de lecho fluidizado interconectados, un *riser* para el transporte de sólidos, una válvula de sólidos para controlar la cantidad de transportador de oxígeno alimentada al reactor, un reactor de cierre y un ciclón. Su diseño permite el control y la medida del caudal de circulación de sólidos entre los dos reactores.

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

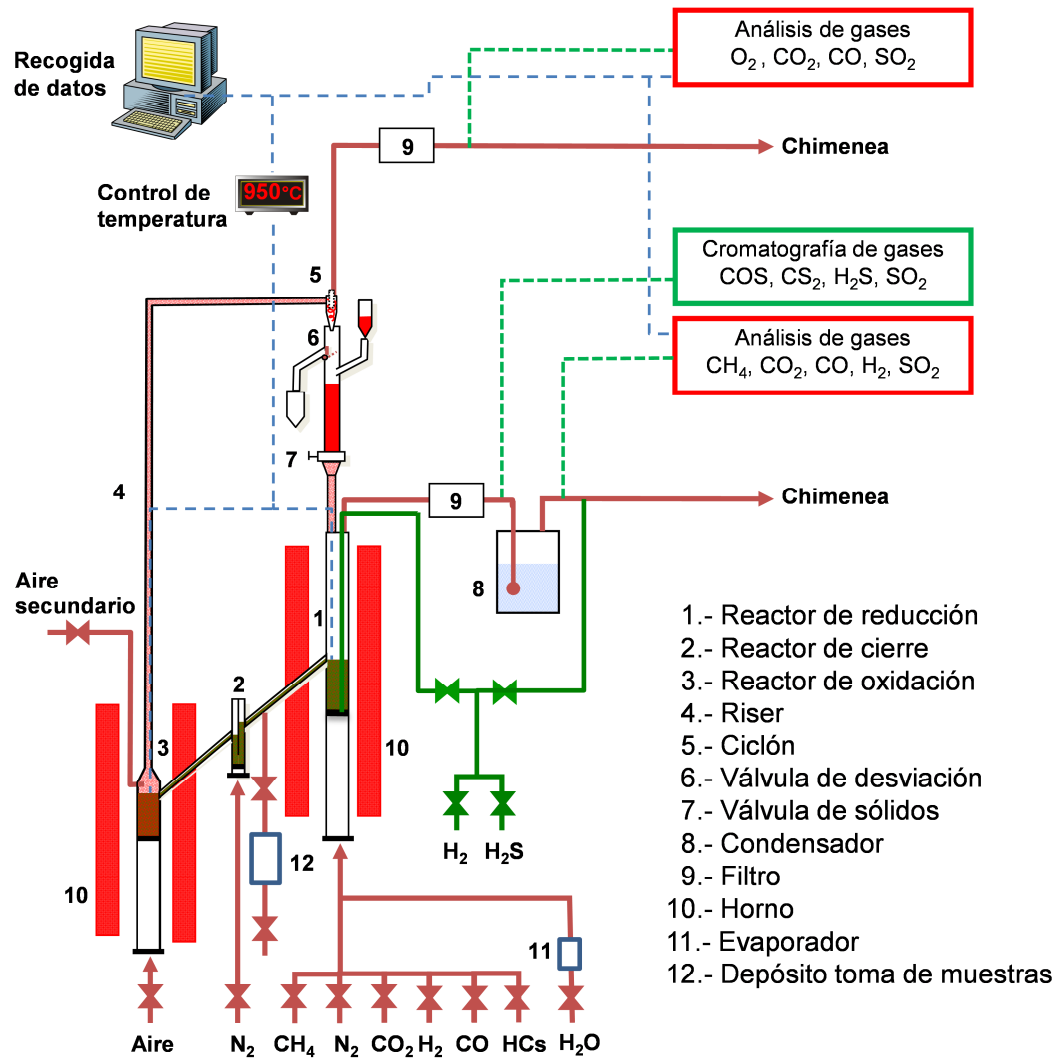


Figura 3.8. Esquema y fotografías de la planta CLC en continuo de 500 W_r.

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

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

Las partículas de finos producidas por fenómenos de fragmentación o atrición en la planta son recuperadas por el ciclón y los filtros que se encuentran aguas abajo de los reactores de reducción y oxidación. Gracias al tamaño compacto de esta planta piloto, esta instalación puede emplearse para probar diferentes transportadores de oxígeno que presenten características prometedoras utilizando cantidades de sólidos muy inferiores a las que serían necesarias en instalaciones de mayor tamaño.

Esta planta piloto también dispone de varias herramientas de medida y control. En este

sentido, los caudales de alimentación de gases a los reactores (aire, N_2 , gases combustibles) se controlan mediante medidores-controladores de flujo másico. El vapor se alimenta por medio de un sistema que consiste en un depósito de agua presurizado, una bomba, un controlador de flujo másico que regula la cantidad a alimentar y un evaporador. Además, la instalación dispone de medidores de presión diferencial que permiten conocer las pérdidas de carga a través de los lechos. A partir de dichas pérdidas de carga, se puede calcular la cantidad de sólidos presente en los distintos reactores tomando en consideración las dimensiones de los mismos. Finalmente, una serie de termopares situados en diferentes puntos de la planta permiten conocer la temperatura en todo momento. Las temperaturas de los reactores de reducción y oxidación se controlan de forma independiente en cada horno (10).

Una parte de la corriente de gases de salida de los reactores de reducción y oxidación es enviada a sus respectivos analizadores de gases para obtener datos en continuo relativos a su composición. Tras la condensación del agua (8), las concentraciones de CO_2 , CO y CH_4 a la salida del reactor de reducción se miden por medio de un analizador de infrarrojos no dispersivo (Siemens/Ultramat 23). Por otro lado, la concentración de H_2 de dicha corriente de gas se mide con un analizador de conductividad térmica (Maihak S710). En cuanto a la corriente del gas de salida del reactor de oxidación, el CO y el CO_2 se miden con un analizador de infrarrojos no dispersivo (Siemens/Ultramat 22P) y el O_2 por medio de un analizador paramagnético (Siemens/Oxymat 5E). Todos los analizadores se encuentran conectados a un ordenador que registra las concentraciones de cada uno de los gases medidos en los equipos. A partir de las concentraciones de salida del reactor de reducción, y corrigiendo de forma apropiada los valores obtenidos debido a la dilución con el N_2 proveniente del reactor de cierre, se puede calcular la conversión del combustible.

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

Para llevar a cabo los trabajos de investigación sobre el comportamiento de transportadores de oxígeno en la planta piloto CLC para la combustión de *sour gas* y *acid gas*, se realizaron importantes modificaciones en dicha instalación para poder usar una elevada concentración de H_2S , hasta un 20 % en volumen, en condiciones de máxima seguridad y óptima operación (**artículos V y VI**). En la Figura 3.9 se muestra

una imagen y un esquema resultante de la planta piloto una vez realizadas las modificaciones pertinentes que se detallan a continuación.

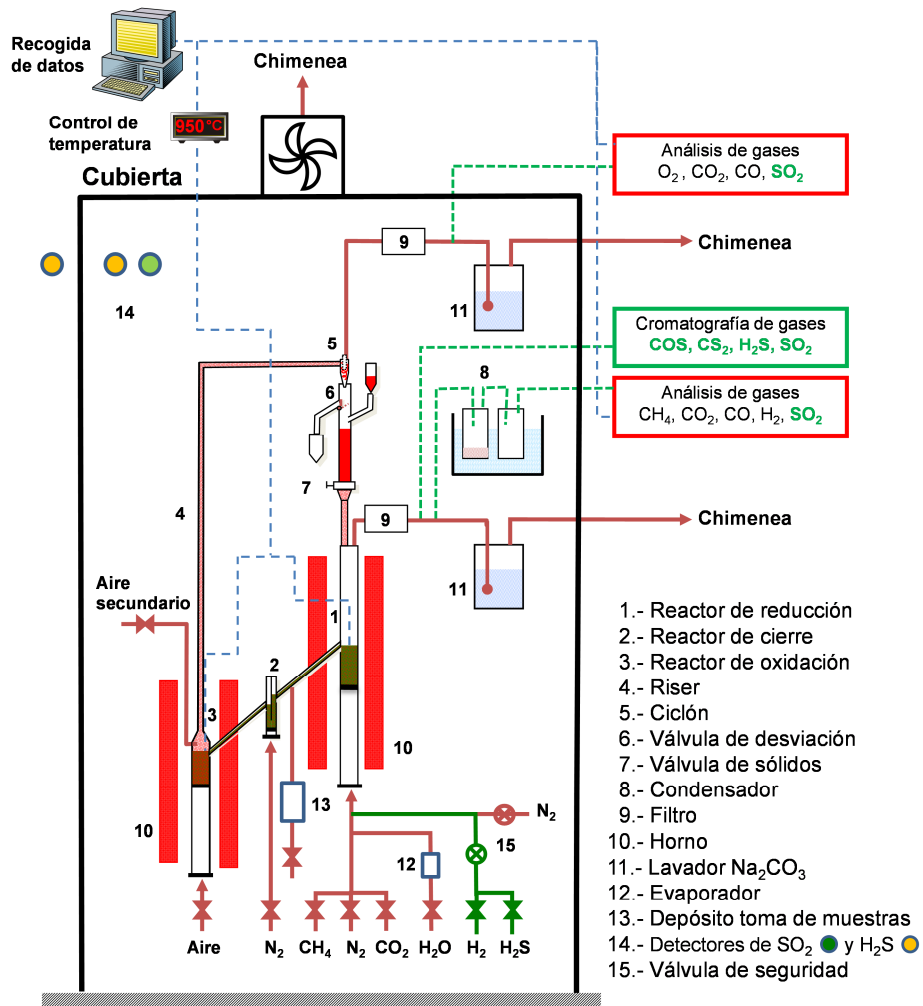


Figura 3.9. Esquema y fotografía de la planta CLC en continuo de 500 W_t adaptada para operar con *sour* gas y *acid* gas.

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

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

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

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

3.5.3 Experimentos realizados en la planta

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

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

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

Transportador de oxígeno	Concentración de gases (% vol.) ^a								T _{RR} (°C)	T _{RO} (°C)	t _c ^b (h)	t _t ^c (h)
	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ O	H ₂ S				
Ni11CaAl	40-80	40-60		25-50	11-17	8-12	0-30		880-900	950	50	90
CaMn _{0.9} Mg _{0.1} O _{3.5}				20-60				0.045-0.34	900	950	55	71
Fe20γAl/ <i>sour gas</i>		5	0-65	10-30			0-20	0.075-15	900	950	74	100
Fe20γAl/ <i>acid gas</i>		5	55-70				20	5-20	900	950	18	24
Cu14γAl		5		10-30			10	0.3-15	800	850	40	63
											237	348

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

3.5.4 Tratamiento de los datos

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

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

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

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

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

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

$$\eta_c = \frac{\left(2y_{CO_2} + y_{CO} + y_{H_2O} + \frac{3}{2}y_{SO_2}\right)_s F_{s,RR} - \left(2y_{CO_2} + y_{CO} + y_{H_2O}\right)_e F_{e,RR}}{\left(y_{CO} + y_{H_2} + 4y_{CH_4} + 7y_{C_2H_6} + 10y_{C_3H_8} + 3y_{H_2S}\right)_e \cdot F_{e,RR}} \cdot 100 \quad (E 3.11)$$

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

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

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

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

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

3.5.5 Estudio de la atrición y aglomeración

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

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

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

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

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

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

$$\text{Vida media} = \frac{100}{A} \quad (\text{E 3.14})$$

Capítulo 4. Resultados y discusión

4. Resultados y discusión

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

4.1 Transportador de oxígeno con un bajo contenido en níquel

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

4.1.1 Ensayos de combustión en la planta piloto CLC en continuo

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

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

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

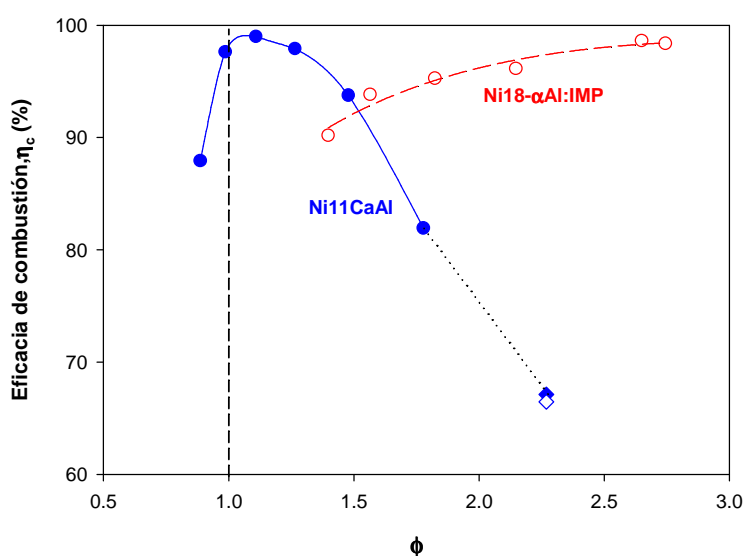


Figura 4.1. Efecto de la relación NiO/combustible (ϕ) sobre la eficacia de combustión (η_c) de CH_4 con el material Ni11CaAl (—●—). A modo de comparación, también se incluyen los ensayos experimentales llevados a cabo con el transportador de oxígeno Ni18- α Al:IMP por Adánez y cols. (—○—).⁷³

Con respecto a los ensayos de combustión realizados con el material Ni11CaAl, se obtuvieron eficacias de combustión de CH_4 muy altas operando con relaciones NiO/combustible bajas, entre 1.1 y 1.2. Esta es una diferencia muy importante con respecto a los resultados obtenidos en la bibliografía para la mayoría de los transportadores de oxígeno probados en sistemas de CLC hasta ese momento,³³ incluyendo el transportador desarrollado por Adánez y cols.⁷³ donde se necesitaron valores mayores de ϕ para maximizar la eficacia de combustión. En este sentido, con los transportadores de oxígeno basados en níquel desarrollados previamente en la literatura resultaba necesario operar con valores de ϕ más altos (3-3.5) para alcanzar eficacias de combustión casi completas.^{52,57,73} Sin embargo, con este material la eficacia de

combustión alcanzó el máximo valor permitido por la termodinámica para valores de ϕ comprendidos entre 1.1 y 1.2. De este modo, para transportadores de oxígeno basados en níquel, se obtiene en condiciones de equilibrio un grado de conversión de entre 99-99.5 % para H_2 y de entre 98-99 % para CO .³³ Un incremento mayor del parámetro ϕ conllevó un efecto negativo sobre la eficacia de combustión. Por otro lado, si la relación NiO /combustible se situaba por debajo de 1.0, la eficacia de combustión también decrecía ya que se disponía de una cantidad de oxígeno insuficiente para llevar a cabo la oxidación completa del combustible, es decir, la combustión se realizaba en condiciones sub-estequiométricas.

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

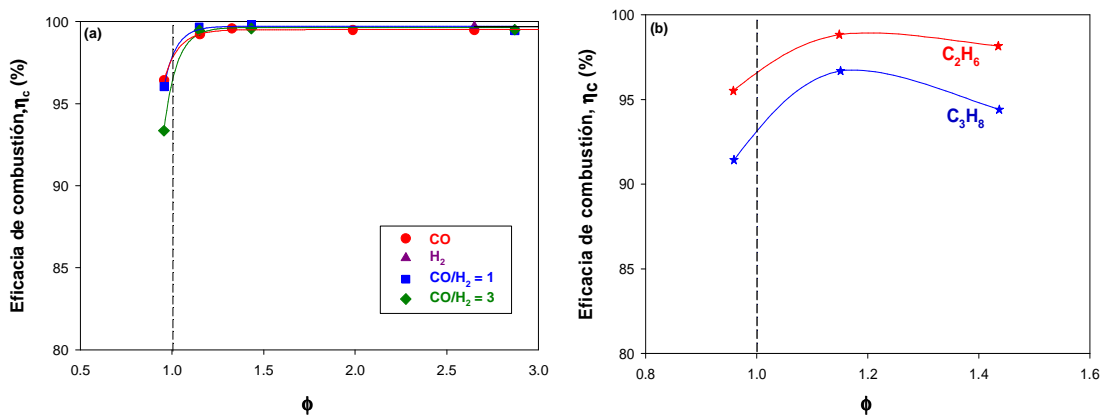


Figura 4.2. Efecto de la relación NiO /combustible (ϕ) sobre la eficacia de combustión (η_c) de gas de síntesis (a) e hidrocarburos ligeros (b) con el material $Ni_{11}CaAl$.

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

En las Figuras 4.3 (a) y (b) se muestra la composición de la corriente gaseosa obtenida a la salida del reactor de reducción en función del parámetro ϕ para los diferentes ensayos

de combustión con CH_4 e hidrocarburos ligeros, respectivamente. Tal y como puede observarse en la Figura 4.3 (a), el CH_4 se convertía de forma completa para valores de ϕ entre 1.1 y 1.2. Sin embargo, conforme aumentaba el valor de este parámetro, la concentración de CH_4 sin reaccionar se incrementaba. Por otro lado, para valores de ϕ inferiores a 1 no se detectó CH_4 sin reaccionar, teniendo lugar en este caso una oxidación incompleta del combustible con presencia de CO e H_2 en los gases. Para el caso de los ensayos de combustión de hidrocarburos ligeros, cabe destacar la aparición de CH_4 en la corriente de salida del reactor de reducción para los diferentes valores de ϕ estudiados. Este resultado difiere de los obtenidos por Adán y cols.⁷⁵, donde nunca se detectó CH_4 cuando se quemaban hidrocarburos ligeros, pero sí CO e H_2 sin reaccionar. Estos autores obtuvieron con el material Ni18- α Al:IMP eficacias de combustión cercanas a las correspondientes al equilibrio termodinámico cuando operaban con valores del parámetro ϕ superiores a 3. En el caso del material Ni11CaAl, la cantidad de CH_4 sin reaccionar aumentaba cuando el valor de ϕ se incrementaba desde 0.9 hasta 1.4. Por otro lado, para valores de ϕ inferiores a 1, los principales productos inquemados fueron CO e H_2 .

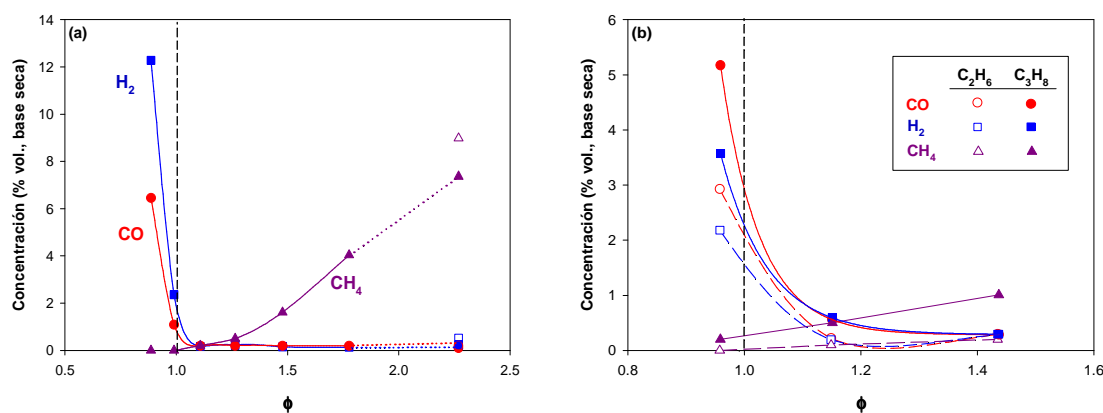
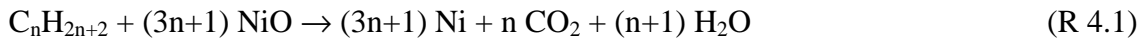
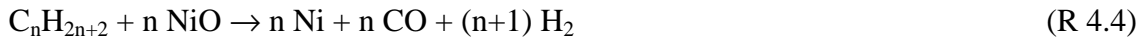
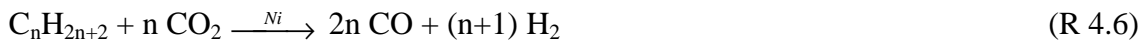
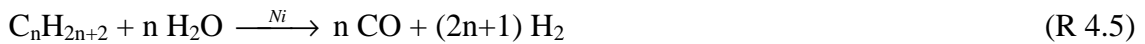
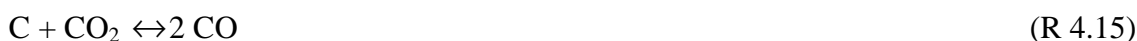


Figura 4.3. Concentraciones de CO , H_2 y CH_4 medidas a la salida del reactor de reducción durante los ensayos de combustión con CH_4 (a) e hidrocarburos ligeros (b). $T_{\text{RR}} = 880\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$.

Para explicar los resultados experimentales obtenidos, se van a analizar las posibles reacciones químicas que pueden tener lugar en un proceso de CLC entre gases combustibles, tales como CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , H_2 y CO , y un transportador de oxígeno basado en níquel. Las reacciones que pueden tener lugar en el reactor de reducción son las siguientes:

Combustión*Oxidación parcial**Reformado catalítico**Reacción Water Gas Shift**Metanización**Deshidrogenación**Craqueo**Formación de carbonilla**Gasificación de carbonilla*



Y en el reactor de oxidación:

Oxidación del transportador de oxígeno



Combustión de carbonilla



Con respecto a la combustión de CH₄, se tiene la evidencia de que las reacciones de oxidación parcial y reformado catalítico (4.4-4.6) pueden ser decisivas cuando se utilizan transportadores de níquel. Para este tipo de transportadores, los productos no convertidos son H₂ y CO cuando la temperatura es baja¹³¹ o se ha agotado el oxígeno en las partículas.^{99,132-136} Este hecho se relaciona con que el H₂ y el CO se producen como productos intermedios a través de la oxidación parcial o el reformado de CH₄ y, a continuación, se transforman en CO₂ y H₂O a través de las reacciones 4.2 y 4.3. Por ello, el mecanismo de conversión de CH₄ a través de la oxidación parcial o el reformado catalítico con vapor puede adquirir una importancia mayor que la conversión directa del CH₄ a CO₂ y H₂O bajo ciertas condiciones de operación. Además, el grado de reducción de las partículas de NiO ha mostrado tener una influencia muy fuerte sobre la actividad catalítica en el reformado catalítico de CH₄. Un grado de oxidación alto en las partículas provoca la desactivación casi completa de los sitios activos del níquel para la adsorción de CH₄, lo que hace que disminuya la actividad catalítica del material.¹³⁷ En este sentido, diversos investigadores han sugerido que la reacción de reformado con vapor se cataliza por el níquel metálico formado durante la propia reacción.^{67,138} Ortiz y cols.¹³⁹ encontraron que la actividad catalítica de los transportadores de oxígeno de níquel preparados por impregnación dependía de su grado de oxidación/reducción, incrementándose cuando aumentaba la conversión de reducción en las partículas de dichos transportadores. En este punto debe recordarse que el valor del parámetro ϕ tiene una relación inversa con la variación de la conversión de sólido en la planta CLC, ΔX , a través de la ecuación 3.12.

En cuanto al mecanismo de combustión de los hidrocarburos ligeros con el material Ni11CaAl, se puede afirmar que la primera etapa de reacción tiene lugar a través de la reacción de craqueo (4.10) debido a la aparición de CH₄ en la corriente de salida del reactor de reducción para los diferentes valores de ϕ estudiados, ver Figura 4.3 (b). En una etapa posterior, el mecanismo de reacción predominante para la conversión de CH₄ varía en función de la relación NiO/combustible en el sistema CLC.

El proceso de formación de carbonilla también fue analizado durante los ensayos de combustión de hidrocarburos ligeros llevados a cabo en la planta CLC en continuo. La carbonilla formada sobre las partículas del transportador Ni11CaAl en el reactor de reducción debería ser transferida al reactor de oxidación y quemada allí generando CO y/o CO₂. Sin embargo, en ningún momento se detectó CO o CO₂ a la salida del reactor de oxidación, lo cual indicaba la ausencia de formación de carbonilla y, consecuentemente, no se producía una pérdida de la eficacia de captura de CO₂ por la transferencia de carbono al reactor de oxidación.

4.1.2 Caracterización del transportador de oxígeno Ni11CaAl

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

Las partículas del transportador de oxígeno Ni11CaAl fueron caracterizadas por TGA para analizar la reactividad de las mismas. La Figura 4.4 muestra las curvas de variación de pérdida de masa normalizada, ω , en función del tiempo con respecto a diferentes gases de combustión (CH₄, H₂, CO) para partículas frescas y extraídas de la planta CLC a diferentes tiempos de operación. El parámetro ω representa la fracción de masa restante durante la reducción del transportador de oxígeno completamente oxidado y se calcula como:

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

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

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

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

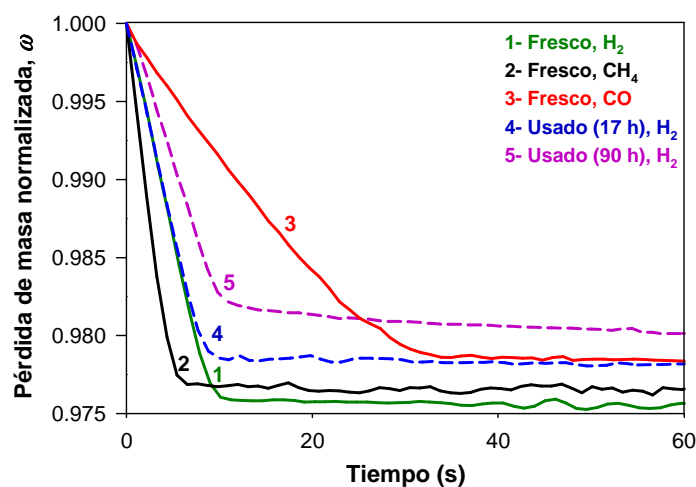


Figura 4.4. Curvas de pérdida de masa normalizada frente al tiempo de partículas frescas y usadas utilizando CH_4 , H_2 y CO como gases de reacción para el periodo de reducción. $T = 950^\circ\text{C}$. 1^{er} ciclo.

Las partículas frescas exhibieron una velocidad de reducción muy rápida con H_2 y CH_4 , alcanzando el 90 % de la capacidad total de transporte en menos de 10 segundos, siendo ésta algo más lenta con CO . Estos resultados mejoran considerablemente los alcanzados por otros transportadores de oxígeno basados en níquel desarrollados por el método de impregnación empleando $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte.⁴⁶ Esta mejora tan importante en la reactividad de reducción se puede explicar por el uso de CaAl_2O_4 como soporte, el cual permite que la mayoría del NiO impregnado se encuentre como NiO libre en las partículas. En otros casos, existe la interacción total o parcial del NiO con Al_2O_3 para formar NiAl_2O_4 , compuesto caracterizado por una baja reactividad. Por otro lado, durante las reacciones de oxidación, tanto las partículas frescas como usadas presentaron reactividades muy altas alcanzando valores cercanos al 90 % de la capacidad total de transporte en menos de 20 segundos.

La evolución de la capacidad de transporte de oxígeno del material Ni11CaAl fue también analizada a lo largo del tiempo de operación en la planta CLC. El contenido activo de NiO fue determinado a partir de experimentos de TGA utilizando H_2 como agente reductor. El valor de R_{OC} obtenido para las partículas frescas fue del 2.5 %, lo suficientemente alto para transferir la cantidad de oxígeno necesaria para convertir completamente el gas combustible a CO_2 y H_2O . En la Figura 4.4 también se muestra la

capacidad de transporte de oxígeno de las partículas después de 17 y 90 horas de operación respectivamente. En términos de contenido activo de NiO en las partículas del material, dicho valor disminuyó desde un 11.8 % en peso en las partículas frescas hasta un 9.6 % en las partículas usadas después de 90 horas de operación en continuo. Sin embargo, la elevada reactividad de las partículas frescas se mantuvo durante todos los experimentos realizados.

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

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

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

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

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

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

A partir de los análisis realizados mediante las técnicas de XRD y TPR se corroboró la ausencia de formación de especies de níquel menos reactivas, como el NiAl₂O₄, en las partículas tanto frescas como usadas de dicho material. La formación de NiAl₂O₄ se evitó debido a la interacción del calcio (Ca) con Al₂O₃ para formar dos aluminatos de calcio diferentes: CaAl₂O₄ y CaAl₄O₇. Los análisis por XPS también demostraron que la interacción del NiO con el soporte no se debía a la formación del aluminato de níquel, NiAl₂O₄, si no a la presencia de monocapas de NiO bidimensionales en la superficie del soporte. Por otro lado, el espectro del orbital 2p del níquel para las muestras extraídas del reactor de reducción se desplazó hacia valores menores de energía de enlace (853.2-853.6 eV) en comparación con la muestra fresca y con las muestras extraídas del reactor de oxidación. Este hecho indicó la presencia de níquel metálico en las muestras extraídas del reactor de reducción. Aunque la cantidad total de níquel presente en la superficie en las muestras fue similar, la distribución del metal entre sus componentes fue muy diferente. Para la muestra M3, la mayor parte del níquel estaba presente como níquel metálico debido al mayor grado de conversión de las partículas ($\Delta X \sim 0.9$) en

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

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

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

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

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

4.1.2.1 Ensayos de combustión en un lecho fluidizado discontinuo

A partir de la caracterización físico-química de las partículas frescas y usadas del transportador de oxígeno Ni11CaAl parece confirmarse que el grado de reducción del NiO en las partículas resulta de gran importancia para determinar la conversión de CH₄ e hidrocarburos ligeros en la planta piloto CLC. Para el caso de los ensayos de combustión de CH₄, únicamente trabajando con relaciones NiO/combustible muy bajas (1.0-1.2), que se correspondían con valores de conversión de reducción del sólido muy elevados ($\Delta X = 0.8\sim 0.9$), se alcanzó la máxima conversión del gas gracias a la actividad catalítica que el transportador de oxígeno presentaba bajo dichas condiciones. En el caso de la combustión de hidrocarburos ligeros, la cantidad de CH₄ sin reaccionar aumentaba cuando el valor de ϕ se incrementaba desde 0.9 hasta 1.4. Este resultado difiere de los obtenidos por Adánez y cols.⁷⁵, que utilizaban un transportador de níquel soportado sobre Al₂O₃, ya que en ese trabajo nunca se detectó CH₄ cuando se quemaban hidrocarburos ligeros. Esta diferencia de comportamiento se cree que se debe a que, al utilizar α -Al₂O₃ como soporte, se formaba la espinela NiAl₂O₄ como una fase estable de níquel adicional al NiO. En este sentido, el níquel proveniente del aluminato de níquel, NiAl₂O₄, presentaba actividad catalítica para el reformado de CH₄ lo cual permitía la combustión completa de los hidrocarburos incluso en la situación en la que el grado de reducción de las partículas de NiO era bajo.¹³⁹

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

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

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

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

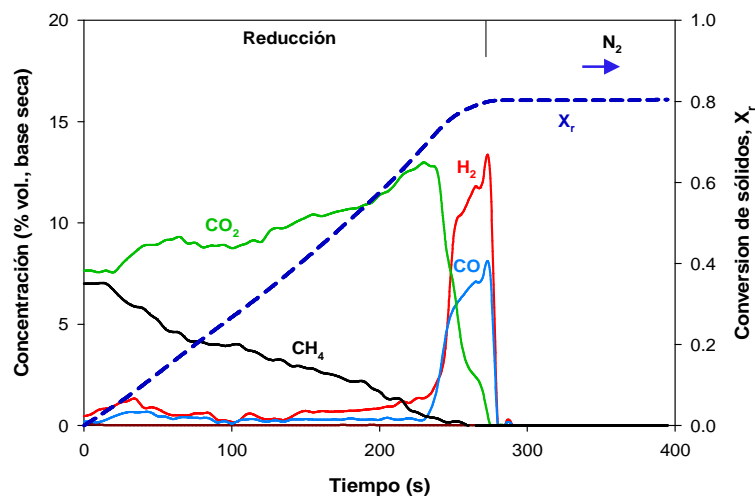


Figura 4.5. Distribución de productos de combustión durante la etapa de reducción en el reactor de lecho fluidizado discontinuo con el material Ni11CaAl . Condiciones del ensayo: $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$; gas de combustión: CH_4 ; periodo de reducción: 270 s.

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

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

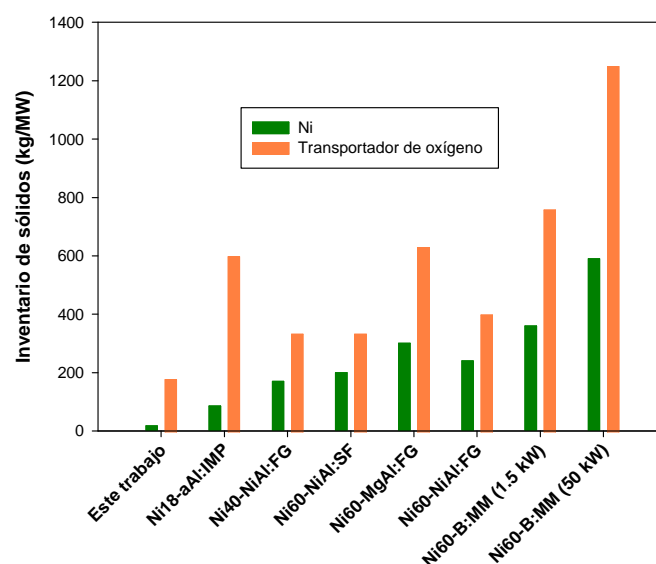


Figura 4.6. Inventarios de sólidos necesarios en el reactor de reducción para obtener una eficacia de combustión de CH_4 del 99 % utilizando diferentes transportadores de oxígeno de níquel en plantas piloto CLC.⁷³

En definitiva, en este trabajo se demostró que el material $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}$ es un transportador de oxígeno altamente reactivo con un bajo contenido en NiO , con el cual se obtienen altas eficacias de combustión en una planta CLC en continuo en un rango bien definido de condiciones de operación. No obstante, un aspecto a tener en cuenta para considerar el uso de este transportador de oxígeno a mayor escala consistiría en el desarrollo y fabricación a nivel comercial de un soporte de CaAl_2O_4 con mejores propiedades físicas que el empleado en este trabajo. Finalmente, hay que considerar que los transportadores de oxígeno basados en níquel no son adecuados para ser utilizados en un proceso CLC con combustibles que contengan H_2S como impureza.⁷⁶ La solución a adoptar consistiría en la desulfuración previa del combustible antes de ser alimentado en la planta CLC.

4.2 Transportador de oxígeno basado en manganeso ($\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.8}$)

4.2.1 Ensayos de combustión en la planta piloto CLC en continuo

La perovskita $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.8}$ había sido previamente evaluada en un reactor de lecho fluidizado discontinuo con resultados prometedores en cuanto a sus características fluidodinámicas y reactividad.¹¹⁸ En esta tesis doctoral, este material se sometió a diferentes ensayos de combustión en la planta piloto CLC de 500W_t . Por un lado, se determinó el comportamiento de este material durante la combustión de CH_4 y, por otro lado, se analizó el efecto de la presencia de H_2S en el gas combustible en términos de eficacia y productos de combustión, distribución de azufre entre reactores, así como de reactividad y tendencia a la aglomeración del material (**artículo III**).

En total se llevaron a cabo 71 horas de operación en continuo, de las cuales 55 fueron en condiciones de combustión con CH_4 a diferentes concentraciones (20-60 vol.%). La temperatura en el reactor de reducción y oxidación se fijó en $900\text{ }^\circ\text{C}$ y $950\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, para todos los experimentos realizados.

Tal y como se mencionó anteriormente (apartado 1.5.2.4), la perovskita $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.8}$ tiene la capacidad de liberar O_2 en el reactor de reducción lo cual favorece la combustión de un combustible gaseoso, CH_4 en este caso, a través de una reacción gas-gas mucho más rápida según el esquema de reacción del proceso CLOU. Por ello, en primer lugar se evaluó la capacidad de generación de O_2 en la planta en continuo de 500 W_t a distintas temperaturas.

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

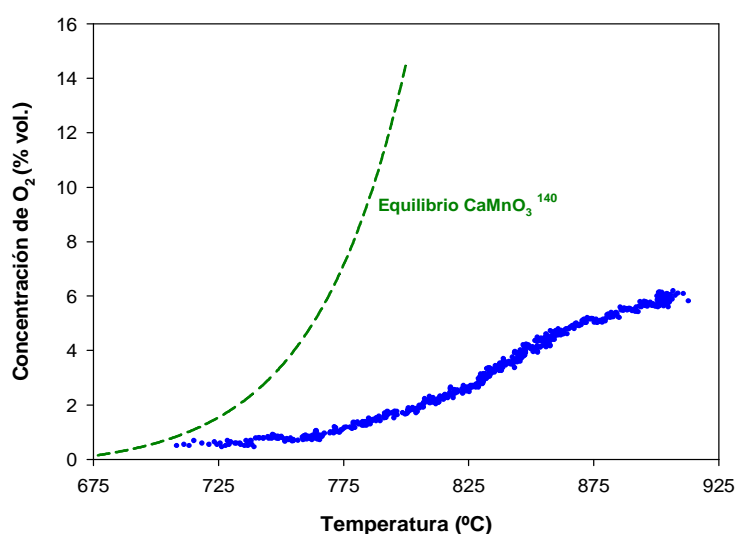


Figura 4.7. Concentración de O_2 en el reactor de reducción en función de la temperatura durante el periodo de calentamiento de la planta piloto CLC de 500 W_t .

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

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

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

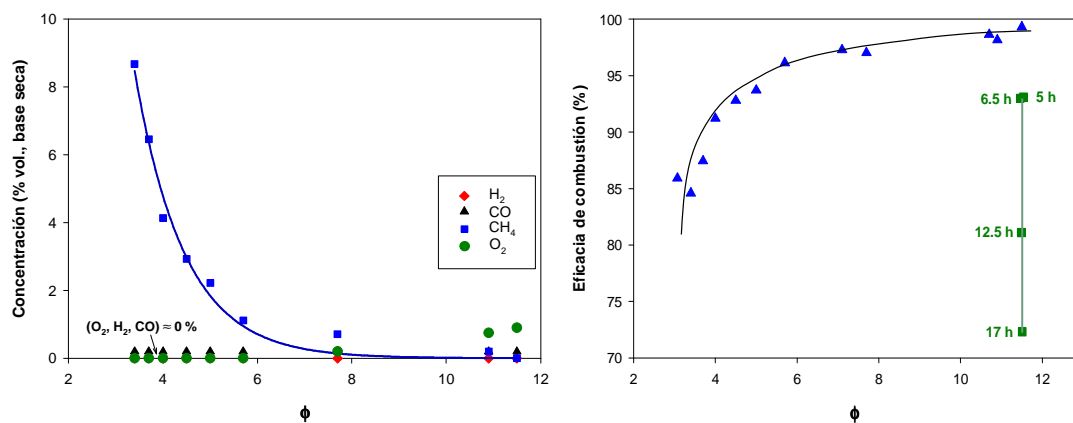


Figura 4.8. Efecto de la relación $\text{CaMnO}_3/\text{combustible}$, definido según el parámetro ϕ , sobre (a) la distribución de productos a la salida del reactor de reducción y (b) sobre la eficacia de combustión η_c con el material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Los tiempos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

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

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

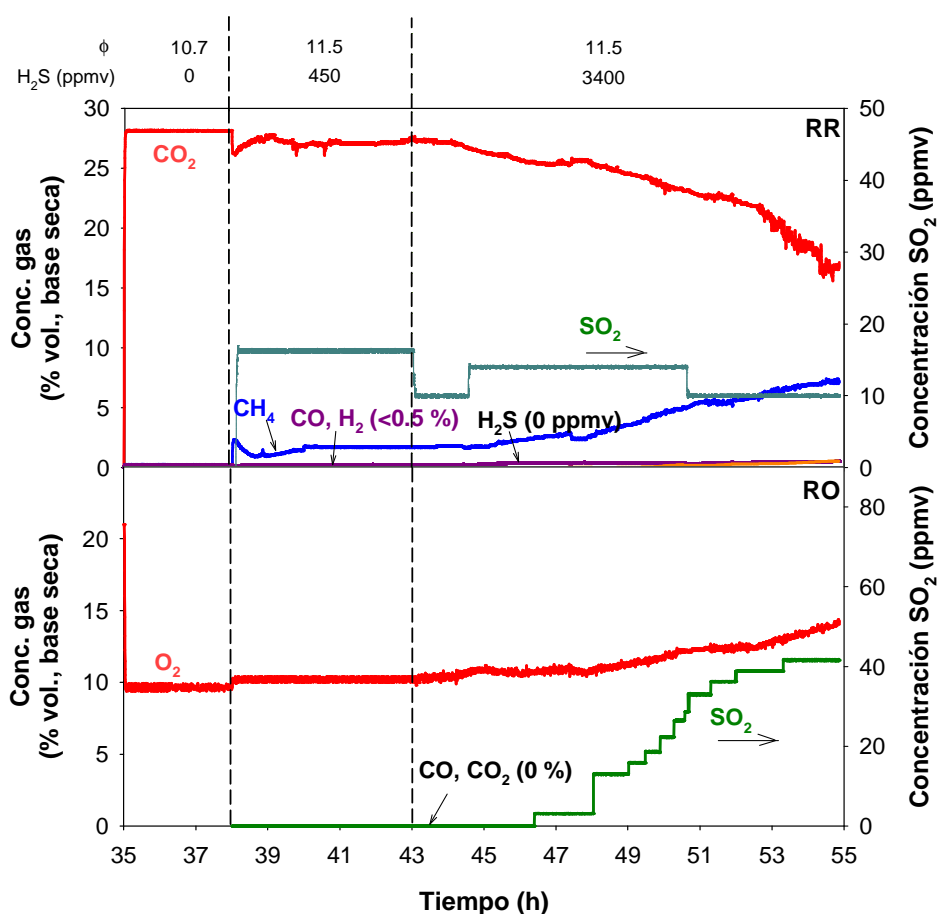


Figura 4.9. Distribución de productos a la salida de los reactores de reducción y oxidación durante los ensayos de combustión de CH_4 (30 % vol.) en presencia de H_2S . $T_{\text{RR}} = 900$ °C. $T_{\text{RO}} = 950$ °C.

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

Durante el último ensayo, con una concentración alimentada de H_2S mayor (3400 ppmv), la eficacia de combustión siguió disminuyendo ya que la concentración de CH_4 sin reaccionar aumentó hasta valores superiores al 7 % en volumen. Al igual que en el ensayo anterior, las concentraciones de SO_2 detectadas a la salida de los reactores de reducción y oxidación fueron muy bajas (20 y 40 ppmv respectivamente) lo que parecía demostrar que la acumulación de azufre en las partículas afectaba de manera negativa al comportamiento del material. En la Figura 4.9 se observa el descenso dramático de la eficacia de combustión a lo largo del tiempo de operación manteniendo prácticamente constante el valor del parámetro ϕ . En apenas 17 horas de operación con H_2S , la eficacia de combustión en el sistema CLC descendió desde el 99 % al 72 %, confirmando la alta sensibilidad de este material al envenenamiento por azufre.

4.2.2 Caracterización del transportador de oxígeno

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

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

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

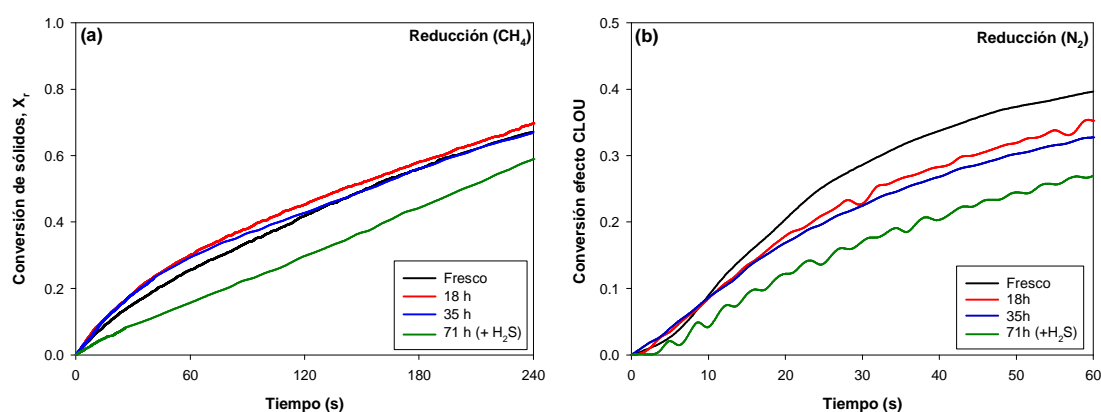


Figura 4.10. Curvas de conversión frente al tiempo de (a) reducción con CH_4 ; y de (b) pérdida de O_2 en atmósfera inerte (N_2) correspondientes a muestras del material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ extraídas de la planta CLC a diferentes tiempos de operación (0, 18, 35 y 71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

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

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

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

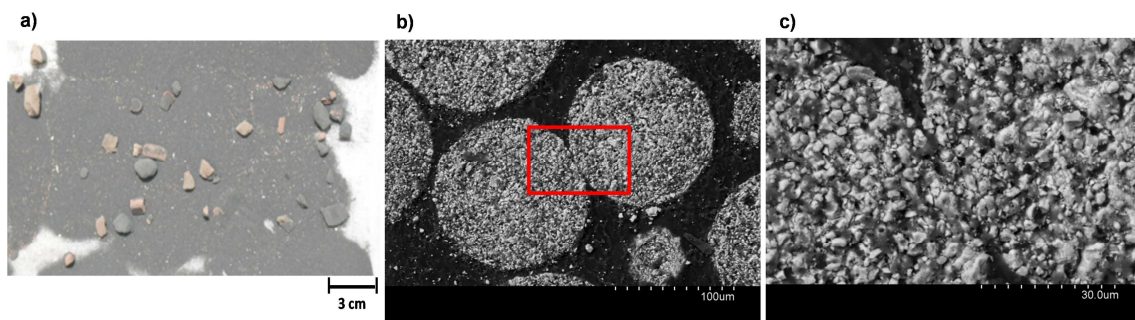


Figura 4.11. Aglomeración de las partículas: (a) fotografía de algunas partículas aglomeradas encontradas en el reactor de reducción al final de la experimentación, (b, c) imágenes SEM de la sección transversal de dos partículas aglomeradas.

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

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

Considerando todos los resultados experimentales obtenidos con la perovskita CaMn_{0,9}Mg_{0,1}O_{3-δ} durante las 71 horas de operación en continuo llevadas a cabo en la planta piloto CLC, se puede concluir que este transportador de oxígeno presenta un buen comportamiento para el proceso CLC con combustibles gaseosos en términos de reactividad y eficacia de combustión cuando no existe presencia de azufre en la composición del combustible alimentado. En el caso de que se quisiera alimentar un combustible con cierto contenido de azufre a una planta CLC en la que se trabajara con este transportador de oxígeno, sería necesario que dicho combustible se sometiera a un proceso de desulfuración completo ya que la presencia de este compuesto reduciría en gran medida las prestaciones del transportador de oxígeno y generaría problemas operacionales.

4.3 Transportador de oxígeno basado en cobre (Cu14γAl)

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

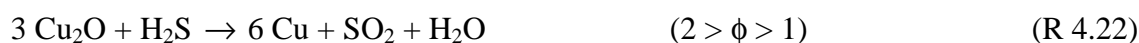
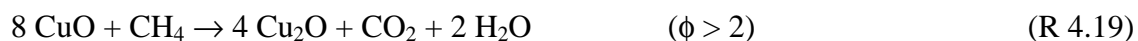
Aunque el excelente comportamiento de este material con bajas concentraciones de H₂S hace pensar que también sería adecuado para la combustión de *sour gas*, en la literatura no existía trabajo alguno que lo corroborara. Por ello, se propuso analizar el efecto de la presencia de altas concentraciones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

4.3.1 Estudio termodinámico

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

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

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



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

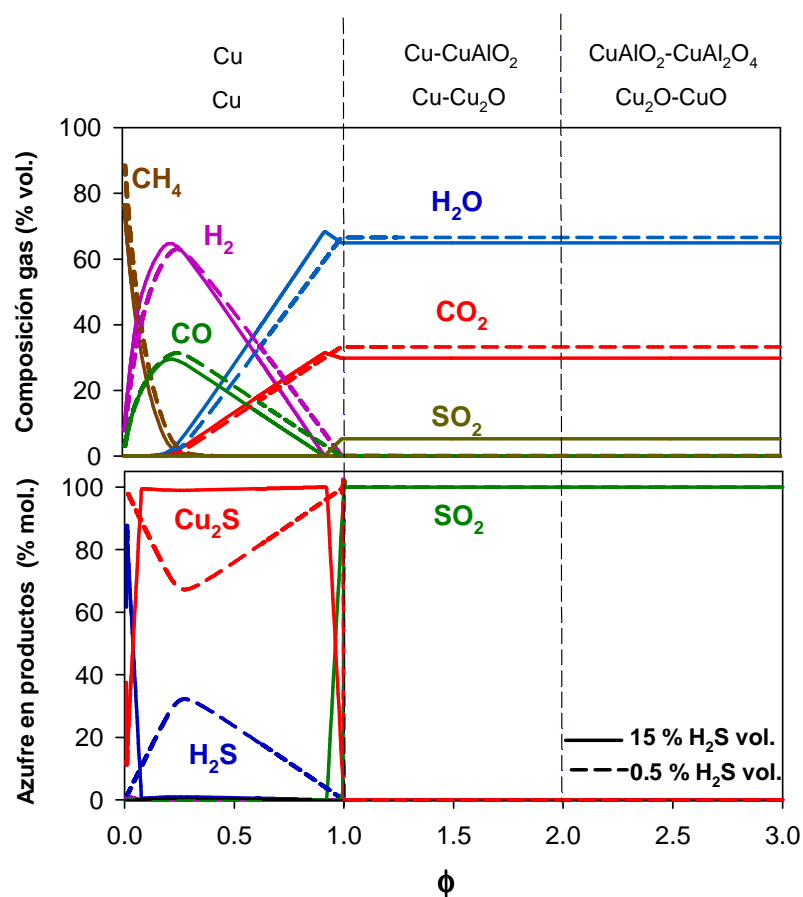
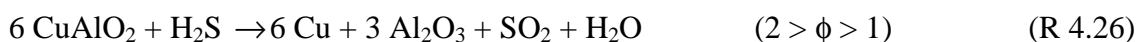
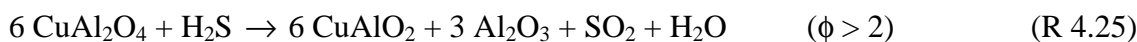
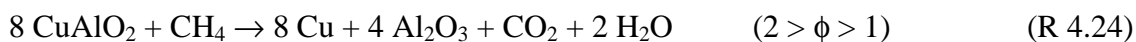
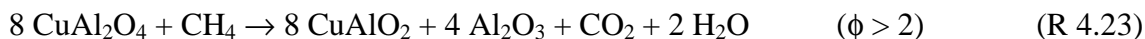
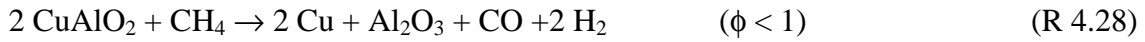


Figura 4.12. Cálculos termodinámicos para los sistemas CuO/sour gas y $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{sour gas}$. Composición *sour gas* 1 (—): 85 % vol. CH_4 -15 % vol. H_2S . Composición *sour gas* 2 (----): 99.5 % vol. CH_4 -0.5 % vol. H_2S . $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$.

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

concentración cuando las concentraciones de CO_2 y H_2O son prácticamente nulas. Para valores de ϕ todavía más bajos aparece CH_4 sin convertir.



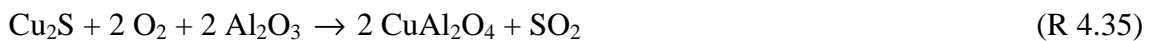
Por otro lado, en condiciones sub-estequiométricas, Cu_2S y H_2S son las especies presentes en el equilibrio termodinámico en fase sólida y gaseosa que contienen azufre. La concentración de H_2S y Cu_2S en equilibrio depende de la concentración de H_2 a través de la reacción 4.29:



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



Además, los posibles sulfuros de cobre formados en el reactor de reducción pueden reaccionar con el oxígeno alimentado en el reactor de oxidación para formar CuO o CuAl_2O_4 con liberación de SO_2 .



En la Figura 4.12 se puede observar como la cantidad de Cu_2S en equilibrio aumenta al incrementarse el contenido de H_2S en el gas combustible. Por último, se debe indicar que los resultados obtenidos considerando CuO y CuAl_2O_4 como fases activas del material fueron idénticos, y que cálculos termodinámicos realizados a diferentes temperaturas en el rango de 700 a 1000 °C también mostraron resultados muy similares entre sí.

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

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

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

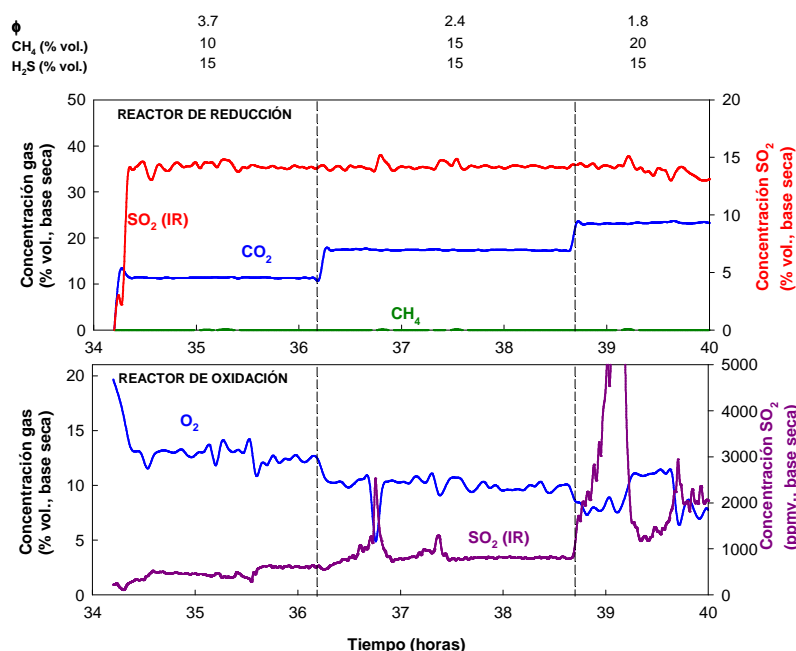


Figura 4.13. Composición de las corrientes de salida de los reactores de reducción y oxidación correspondientes a los ensayos de combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H₂S con el transportador de oxígeno Cu14 γ Al.

A continuación se llevó a cabo un balance de azufre relativo a cada uno de los ensayos de combustión realizado en la planta piloto con el material Cu14 γ Al. En este caso, se analizó tanto la distribución de azufre entre los reactores de oxidación y reducción como la posible presencia de sulfuros de cobre en las partículas. En la Figura 4.14 se representa en gris y rojo el porcentaje molar de azufre emitido en forma de SO₂ en el reactor de reducción y oxidación, respectivamente, correspondiente a cada ensayo realizado en orden cronológico. Se observó que en las partículas frescas se formaban sulfuros de cobre muy rápido ya que el balance de azufre correspondiente al primer experimento no cerraba de forma adecuada ya que gran parte del azufre alimentado (77 %) no era detectado en forma de SO₂ o H₂S en ninguna de las corrientes de salida del sistema CLC. Posteriormente, se observó que la acumulación de compuestos de azufre en las partículas del transportador de oxígeno aumentaba conforme se incrementaba la concentración de H₂S en el *sour gas*, es decir, conforme disminuía la relación CH₄/H₂S en el gas alimentado. Finalmente, en el último ensayo se aumentó la relación CH₄/H₂S a 6 y se obtuvieron resultados similares a los logrados en el experimento previo realizado bajo dichas condiciones. Este resultado sugiere que tanto la acumulación de sulfuros de cobre en las partículas del transportador de oxígeno para unas mismas condiciones de operación, como la descomposición parcial de dichos sulfuros en el reactor de oxidación, se mantiene aproximadamente constante con el tiempo de operación.

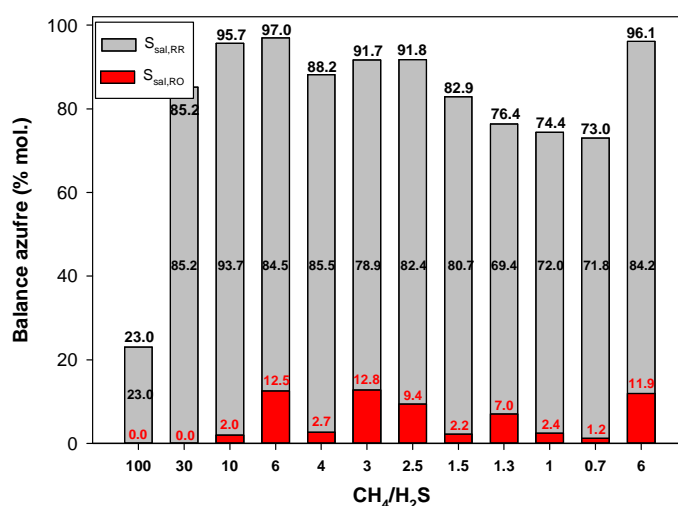


Figura 4.14. Balances de azufre correspondientes a los diferentes ensayos de combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H₂S con el transportador Cu14 γ Al. ■ Reactor de reducción. ■ Reactor de oxidación. En el eje de abscisas se representa la relación molar CH₄/H₂S existente en cada experimento realizado.

Según los resultados obtenidos a partir del análisis termodinámico presentado anteriormente, y considerando que todos los ensayos se realizaron con valores de ϕ superiores a 1, no se deberían formar sulfuros de cobre bajo ninguna de las condiciones de operación establecidas en este trabajo. Sin embargo, dentro del lecho fluidizado correspondiente al reactor de reducción pueden existir zonas reductoras con altas concentraciones de CO e H₂ y elevada presencia de cobre metálico en las partículas que favorezcan la formación de sulfuros de cobre a través de la reacción 4.29.⁹² Para confirmar esta posibilidad se llevó a cabo una caracterización exhaustiva de muestras extraídas de la planta piloto CLC a diferentes tiempos de operación por medio de análisis elemental y SEM-EDX.

A modo de ejemplo, en la Figura 4.15 se muestra la imagen SEM de la sección transversal de una partícula extraída de la planta piloto CLC después de 40 horas de combustión con *sour gas*. En la imagen se puede observar la presencia significativa de azufre en zonas de la partícula próximas a los puntos donde se produce la acumulación de cobre metálico.

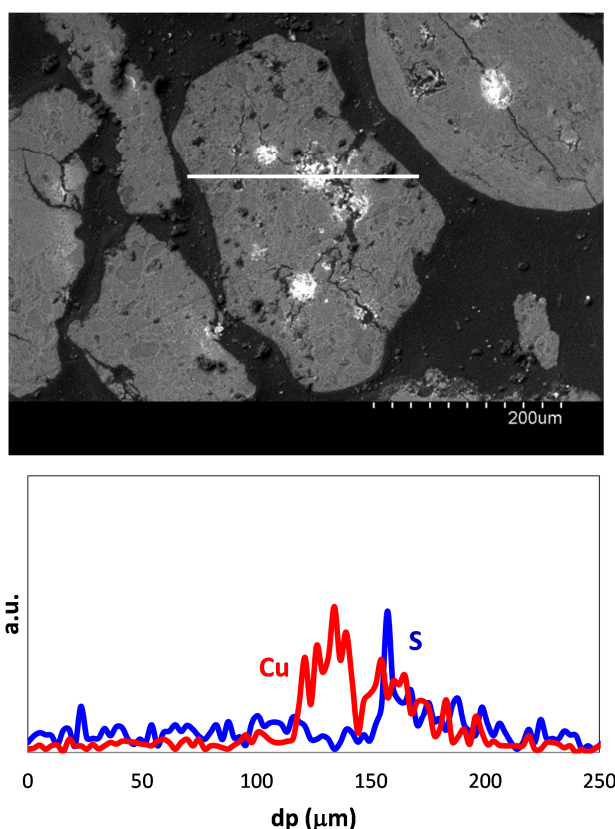


Figura 4.15. Imagen SEM-EDX de la sección transversal de una partícula del transportador Cu14Al después de 40 horas de combustión de *sour gas* en la planta piloto CLC.

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

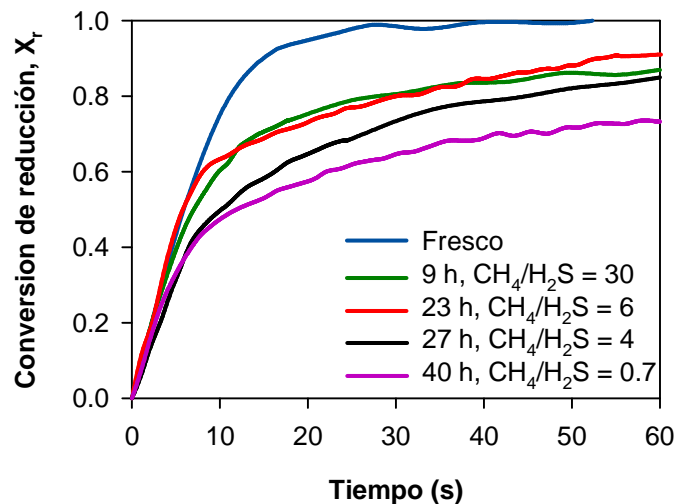


Figura 4.16. Reactividad de reducción de partículas de $\text{Cu14}\gamma\text{Al}$ extraídas después de los diferentes ensayos de combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H_2S . Gas de reducción: 15 % vol. CH_4 . $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$.

Considerando los resultados anteriores, en especial la superación del límite de emisiones de SO_2 impuesto por la UE en el reactor de oxidación y la confirmación de la acumulación de azufre en las partículas del material $\text{Cu14}\gamma\text{Al}$ bajo todas las condiciones de operación, se concluye que el uso de transportadores de oxígeno basados en cobre no es recomendable para la combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H_2S . La solución a adoptar para emplear este material con combustibles que contuvieran azufre en su composición consistiría, de nuevo, en la desulfuración previa de los mismos antes de ser alimentados en la planta CLC. En este caso, la limpieza del gas combustible no

tendría que ser tan exhaustiva como con los transportadores de oxígeno basados en níquel ya que la tolerancia del CuO al azufre es superior a la del NiO, tal y como se comentó anteriormente (1300 ppm frente a 100 ppm).

4.4 Transportador de oxígeno basado en hierro (Fe₂O₃/Al₂O₃)

El transportador de oxígeno basado en hierro seleccionado en esta tesis doctoral, denominado Fe₂O₃/Al₂O₃, fue desarrollado por Gayán y cols.¹⁰⁷ y resultó ser adecuado para la conversión de CH₄ en una planta en continuo de CLC. Sin embargo, el efecto de la presencia de azufre en el gas combustible no había sido analizado previamente y, por tanto, se propuso evaluar el comportamiento de dicho material en la planta en continuo CLC de 500 W_t durante la combustión de *sour gas*. Además, este transportador de oxígeno también se sometió en la misma planta piloto a experimentos de combustión con *acid gas*, un combustible con una concentración de H₂S elevada que se obtiene a partir del proceso de purificación del gas natural.

4.4.1 Estudio termodinámico

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

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

Con respecto a la composición de equilibrio, se observa, tanto para concentraciones bajas como para concentraciones altas de H₂S, que para valores de ϕ superiores a 1 se produce la combustión completa de CH₄ y H₂S a CO₂, H₂O y SO₂. En estas condiciones, Fe₂O₃ y FeAl₂O₄ son las únicas especies de hierro presentes en el equilibrio. Si el valor del parámetro ϕ disminuye por debajo de 1, aparecen H₂ y CO

como productos inquemados, cuyas composiciones alcanzan un máximo cuando se establece el equilibrio Fe-FeAl₂O₄. En ese caso, ni CO₂ ni H₂O están presentes en el equilibrio. Por el contrario, comienza a aparecer CH₄ sin quemar, cuya concentración se incrementa para valores muy bajos de ϕ correspondientes a la reducción a hierro metálico (Fe⁰).

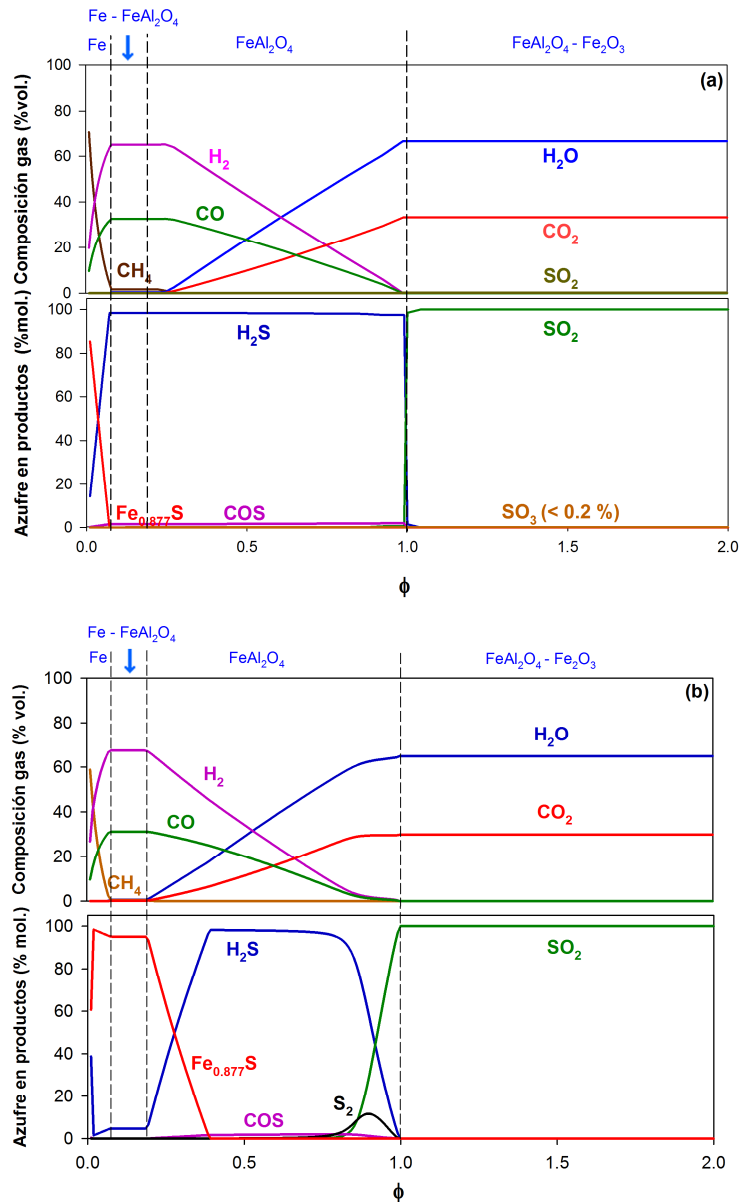


Figura 4.17. Cálculos termodinámicos para el sistema Fe₂O₃-FeAl₂O₄/sour gas. Composición gas combustible: (a) 99.5 % vol. CH₄-0.5 % vol. H₂S; (b) 85 % vol. CH₄-15 % vol. H₂S. T = 950 °C.

En cuanto a los compuestos de azufre presentes en el equilibrio termodinámico, en ambos casos la única especie estable en el reactor de reducción cuando ϕ es mayor de 1 es SO₂. En condiciones sub-estequiométricas, se pueden formar diferentes compuestos

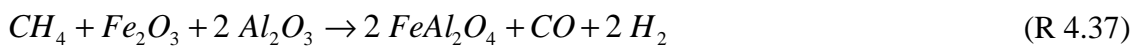
de azufre en fase sólida y gaseosa dependiendo de la cantidad de oxígeno presente en el sistema. En estas condiciones, se observaron pequeñas diferencias dependiendo de la concentración de H₂S presente en el *sour gas*. Mientras que para bajas concentraciones de H₂S únicamente se forma un compuesto sólido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

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

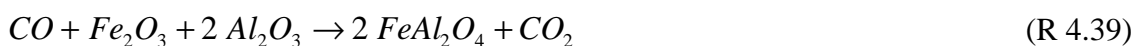
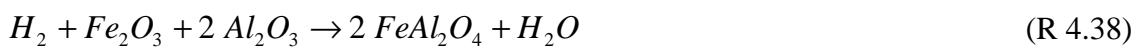
En el reactor de reducción, la reacción de combustión completa de CH₄ a CO₂ y H₂O con un transportador de oxígeno de hierro impregnado sobre Al₂O₃ es la siguiente:



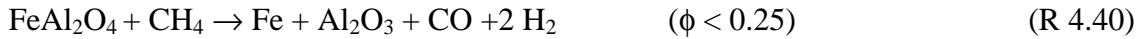
Además, pueden aparecer CO e H₂ debido a la oxidación parcial de CH₄ con el transportador de oxígeno:



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



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



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



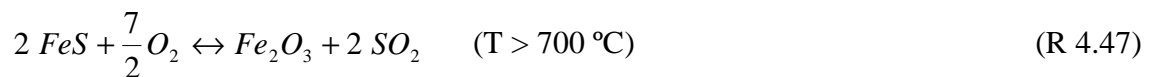
Los cálculos termodinámicos mostraron que el compuesto $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$ era el único sulfuro de hierro estable que podía formarse cuando existía hierro elemental o FeAl_2O_4 en el equilibrio. Con el fin de facilitar el ajuste de las reacciones 4.42 y 4.43, se ha establecido la estequiometría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



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



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



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

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

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

4.4.2.1 Sour gas con bajas concentraciones de H₂S

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

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

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

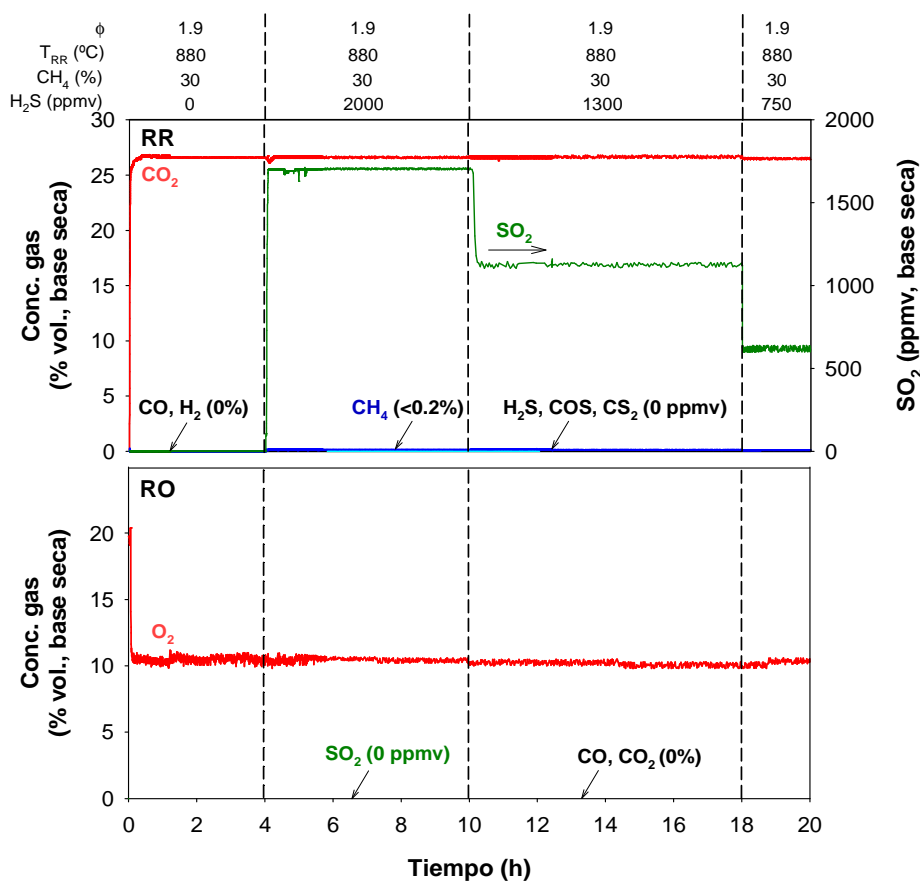


Figura 4.18. Distribución de productos de combustión obtenida a la salida de los reactores de reducción y oxidación durante los ensayos de *sour gas* con concentraciones de H_2S de hasta 2000 ppmv con el material $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$. $T_{RR} = 880$ °C, $T_{RO} = 950$ °C.

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

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

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

4.4.2.2 Sour gas con altas concentraciones de H₂S

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

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

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

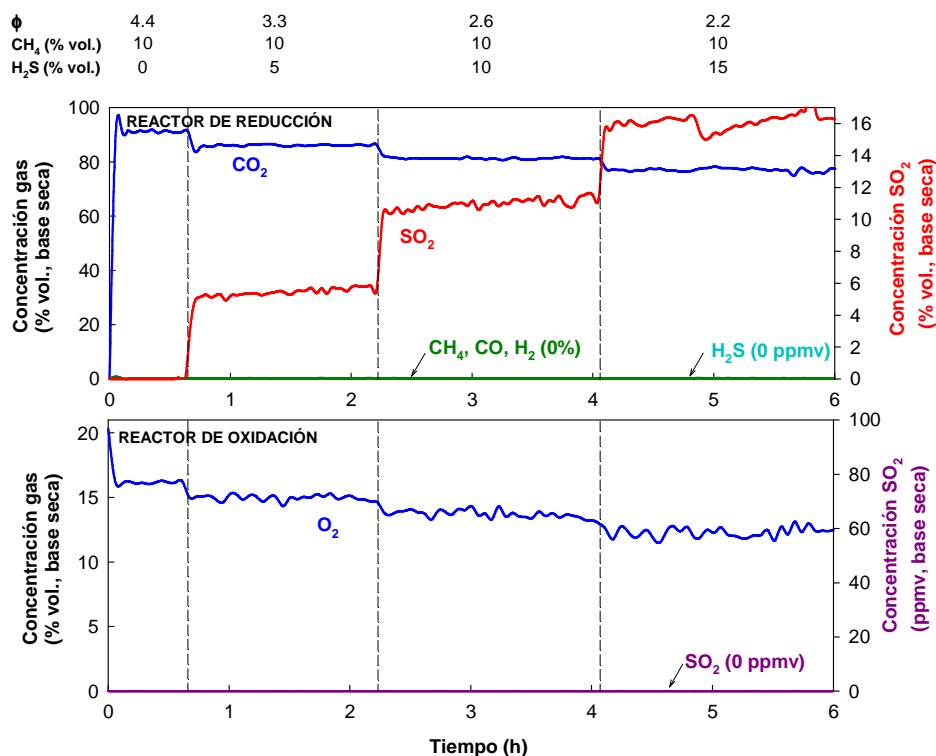


Figura 4.20. Composición de las corrientes de salida de los reactores de reducción y oxidación correspondientes a los ensayos de combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H₂S con el transportador de oxígeno Fe₂O₃.

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

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

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

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

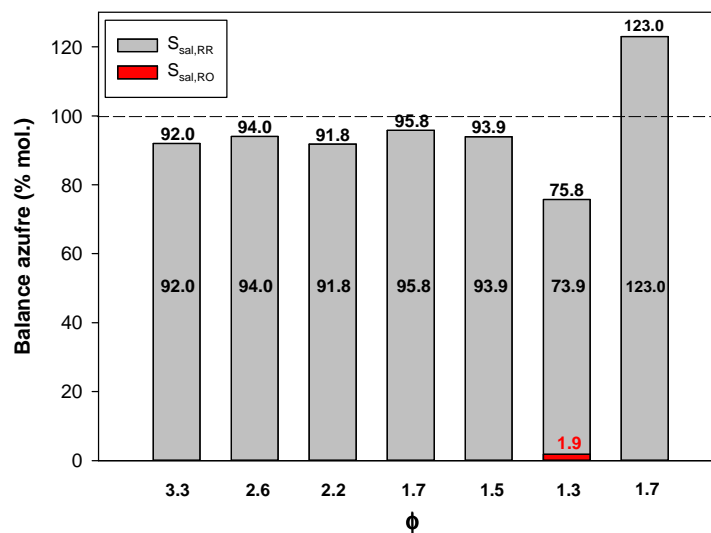


Figura 4.21. Balances de materia de azufre correspondientes a los diferentes ensayos de combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H_2S con el transportador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}$.

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

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

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

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

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

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

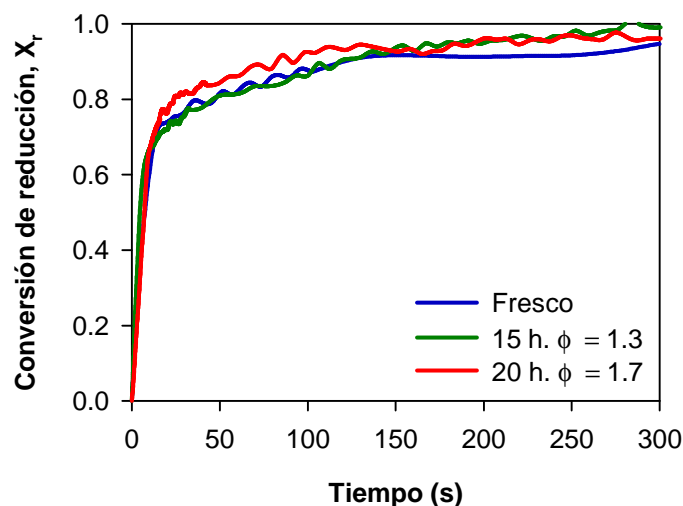


Figura 4.22. Reactividad de reducción del transportador de oxígeno $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ durante los ensayos de combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H_2S . Gas de reducción: 15 % vol. CH_4 . $T = 950$ °C.

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

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

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

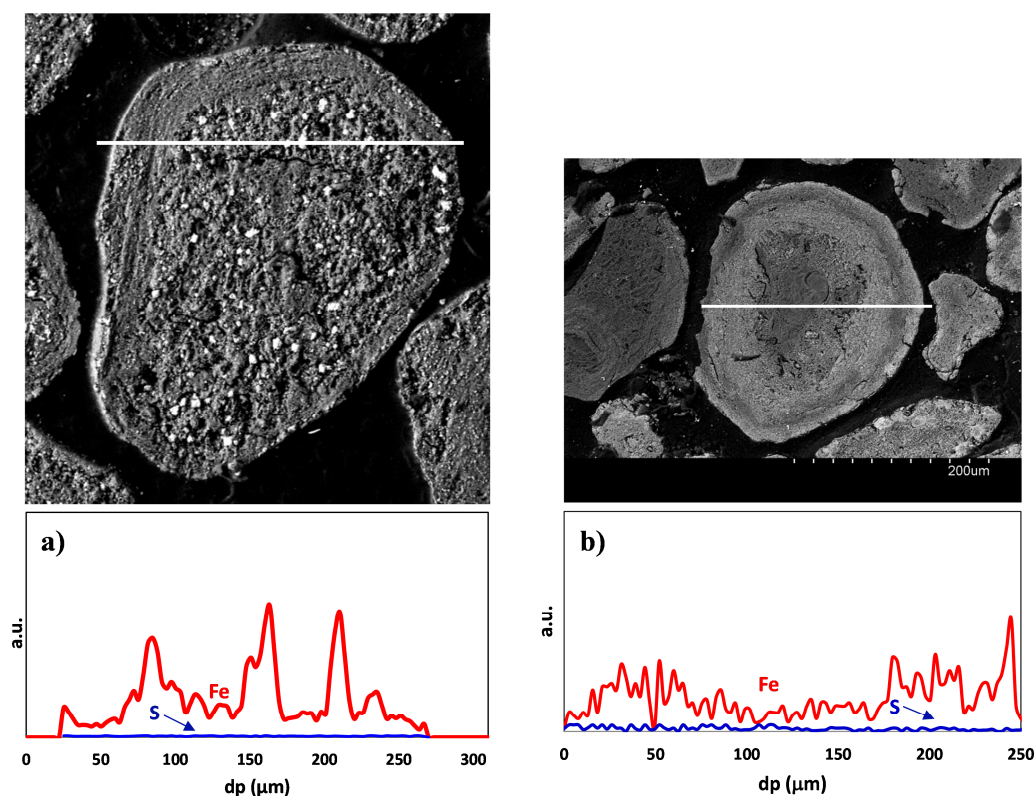


Figura 4.23. Imágenes SEM-EDX de la sección transversal de partículas del transportador $Fe_{20}\gamma Al$: (a) después de 75 horas de operación en la planta piloto CLC con bajas concentraciones de H_2S ; (b) después del ensayo correspondiente a un valor de $\phi = 1.3$ en la planta piloto CLC con altas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

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

tiempo de operación, logró la combustión completa del combustible con eficacias de captura de CO₂ del 100 % y no generó emisiones de SO₂ a la atmósfera bajo condiciones de operación habituales en un sistema CLC.

4.4.3 Comportamiento del material Fe₂O₃/Al durante la combustión de *acid gas*

Hasta este momento, en esta tesis doctoral se ha puesto de manifiesto el excelente comportamiento del material Fe₂O₃/Al para la combustión de gas natural en presencia de H₂S, denominado como *sour gas*, en una planta piloto CLC. Sin embargo, por medio de la tecnología CLC también se puede aprovechar el potencial energético de otras mezclas gaseosas como, por el ejemplo, del *acid gas*. En la industria gasista y petrolera, la corriente residual del proceso de purificación de *sour gas* se conoce como *acid gas*, la cual está compuesta fundamentalmente por H₂S y CO₂. De este modo, H₂S es el combustible y no un componente más como es en el caso del *sour gas*. En este sentido, la compañía Shell Global Solutions International BV ha desarrollado una patente de un proceso mejorado de producción de H₂SO₄ con captura de CO₂ por medio de la tecnología CLC.¹²⁴ Este nuevo proceso de producción de H₂SO₄ es significativamente más atractivo desde un punto de vista económico ya que los requisitos energéticos son menores y los equipos necesarios más baratos por su menor volumen. No obstante, la viabilidad de la combustión de H₂S en un sistema CLC no se había demostrado experimentalmente hasta la realización de esta tesis doctoral.

La Figura 4.24 muestra el esquema del aprovechamiento energético de una corriente de *acid gas* a través del proceso CLC. Además de aprovechar dicho potencial energético, la tecnología CLC permite obtener un gas de salida altamente concentrado en CO₂ y SO₂, reduciéndose así los costes de separación de este último compuesto para aplicaciones posteriores tales como la producción de H₂SO₄.

Por todo lo anterior, se planteó utilizar el transportador de oxígeno Fe₂O₃/Al en un proceso de aprovechamiento energético de *acid gas*. Así, se llevaron a cabo 18 horas de combustión de *acid gas* en la planta CLC de 500W_t en continuo. La concentración de H₂S en la corriente de CO₂ se varió entre un 5 y un 20 % en volumen. Estos valores de concentración de H₂S tan elevados son habituales en corrientes de *acid gas*, pudiéndose alcanzar valores incluso del 40 % en volumen.¹⁴⁶

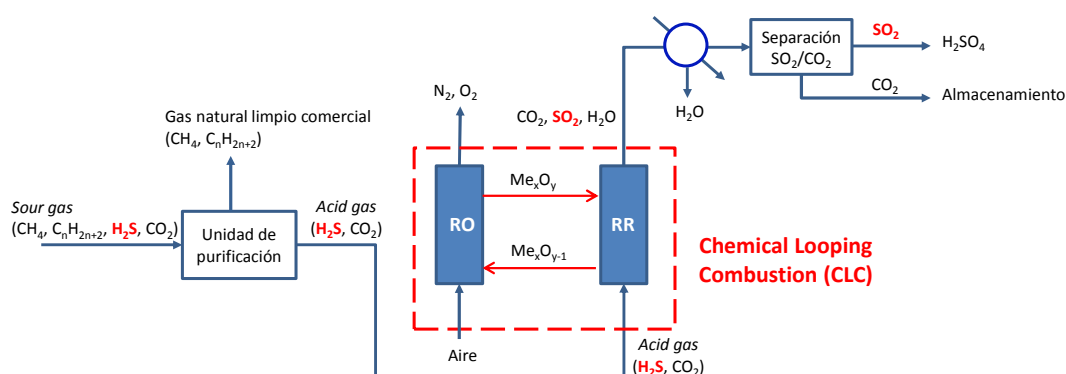


Figura 4.24. Esquema para realizar la combustión de gases ácidos a través de la tecnología CLC.

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

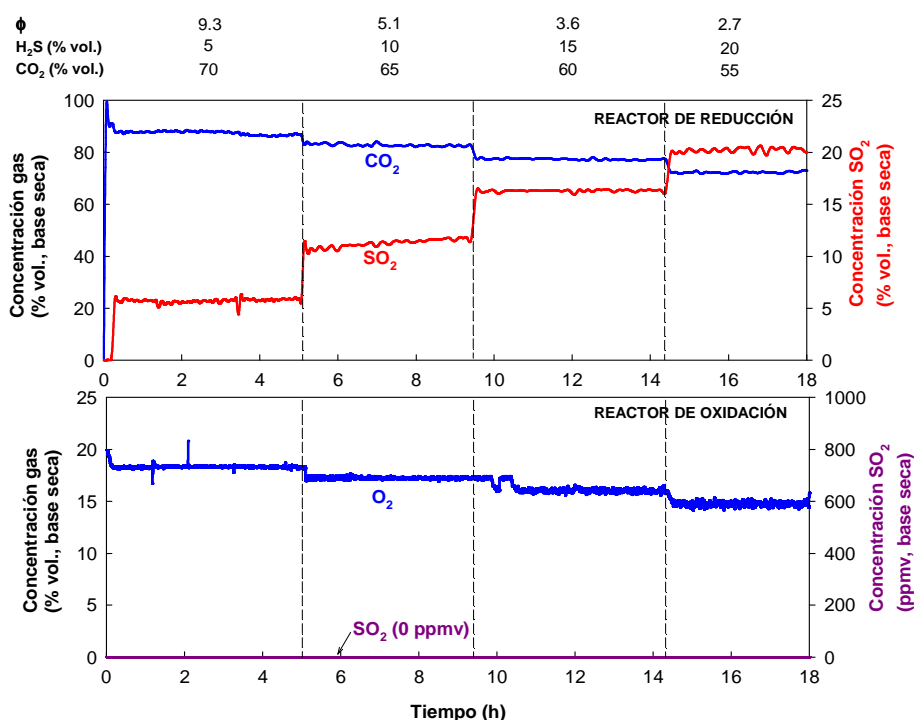


Figura 4.25. Composición de las corrientes de salida de los reactores de reducción y oxidación correspondientes a los ensayos de combustión de acid gas con el transportador de oxígeno $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$.

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

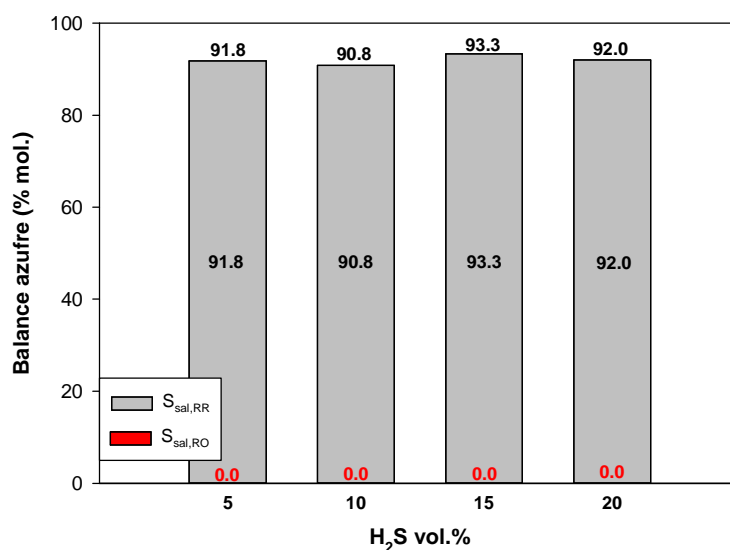


Figura 4.26. Balances de azufre correspondientes a los diferentes ensayos de combustión de *acid gas* con el transportador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$.

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

Capítulo 5. Evaluación comparativa de los transportadores de oxígeno

5. Evaluación comparativa de los transportadores de oxígeno

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

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

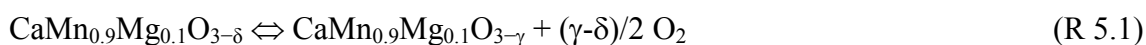
5.1 Cinética de reacción del transportador de oxígeno $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

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

5.1.1 Determinación de la capacidad de transporte de oxígeno

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

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



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

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



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

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

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

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

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

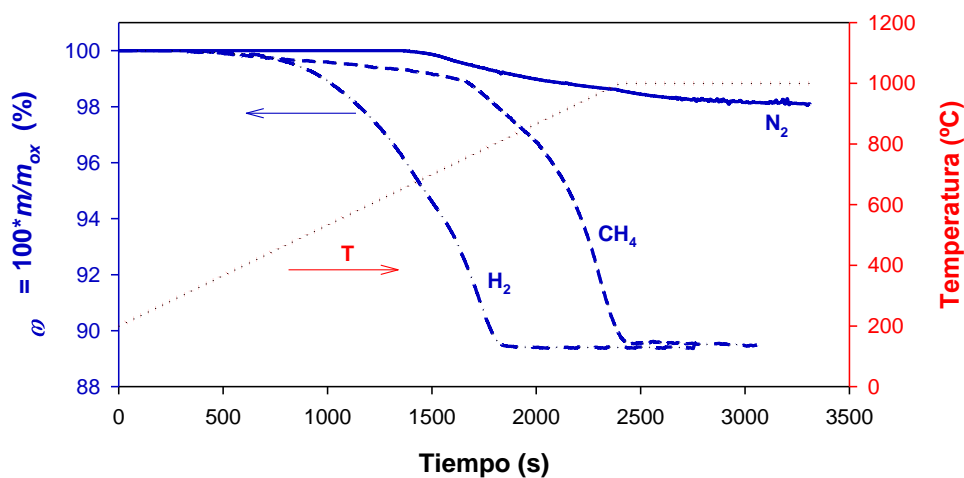


Figura 5.1. Perfiles de pérdida de masa normalizada del transportador de oxígeno $CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\delta}$ durante experimentos de TPR en TGA con N_2 , CH_4 e H_2 .

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

5.1.2 Evolución de las propiedades redox con el número de ciclos

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

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

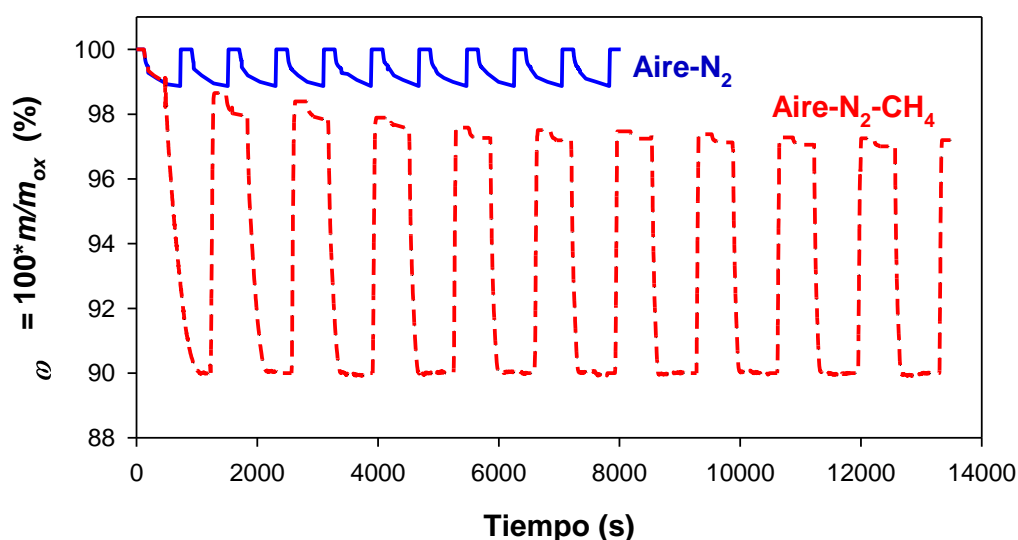


Figura 5.2. Variación de masa normalizada durante 10 ciclos redox en TGA. Reducción: (—) 100 % vol. N_2 durante 350 s; (- - -) 100 % vol. N_2 durante 350 s seguido de 600 s en 15 % vol. CH_4 + 20 % vol. H_2O . Oxidación en aire. $T = 900\text{ °C}$.

Durante la segunda serie de experimentos, la etapa de reducción consistió en 350 s iniciales con N_2 seguidos de 600 s con un 15 % vol. CH_4 para analizar el comportamiento la capacidad CLOU del material cuando éste reacciona con un gas combustible. En este caso, la capacidad de transporte de oxígeno descendió con el número de ciclos. Sin embargo, el resultado más destacado fue la pérdida de capacidad CLOU con los mismos.

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

Se realizaron tres series de 10 ciclos redox mediante TGA con la finalidad de analizar la variación de la capacidad de transporte de oxígeno y la reactividad del transportador de oxígeno con el número de ciclos. El material mostró un comportamiento diferente dependiendo de la duración del periodo de reducción. Cuando el periodo de reducción era corto (40 s), el grado de reducción del material era bajo y se mantuvo constante a lo largo de los 10 ciclos, ver Figura 5.3 (a). Además, la perovskita era capaz de re-oxidarse completamente en aire, indicando una buena estabilidad en estas condiciones. Después de los 10 ciclos redox, se llevó a cabo un nuevo ciclo de reducción hasta que se alcanzara la reducción completa del material. En este sentido, se confirmó que la capacidad de transporte de oxígeno se mantenía constante en el 10 % en peso, lo cual está de acuerdo con una reducción de la perovskita hasta $CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_2$.

El comportamiento del material $CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\delta}$ fue diferente cuando el periodo de reducción fue más largo. La Figura 5.3 (b) muestra la variación de masa normalizada durante 10 ciclos redox con un periodo de reducción de 90 s. De nuevo, el transportador de oxígeno no era capaz de reducirse completamente, pero el grado de reducción aumentó con el número de ciclos. Al mismo tiempo, el material tampoco era capaz de oxidarse hasta el mismo nivel inicial. De hecho, el grado de oxidación disminuyó con el número de ciclos. Este resultado indica que la capacidad de transporte de oxígeno efectiva disminuye con el número de ciclos en estas condiciones. Con respecto a la evolución de la reactividad, el material tuvo una ganancia gradual en su velocidad de reducción para un periodo de reducción de 90 s. Los cambios en la reactividad y en la capacidad de transporte de oxígeno fueron más intensos cuando la reducción fue completa en cada ciclo, ver Figura 5.3 (c). El grado de oxidación después de cada ciclo redox completo disminuyó claramente a lo largo de los ciclos. Este descenso fue de

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

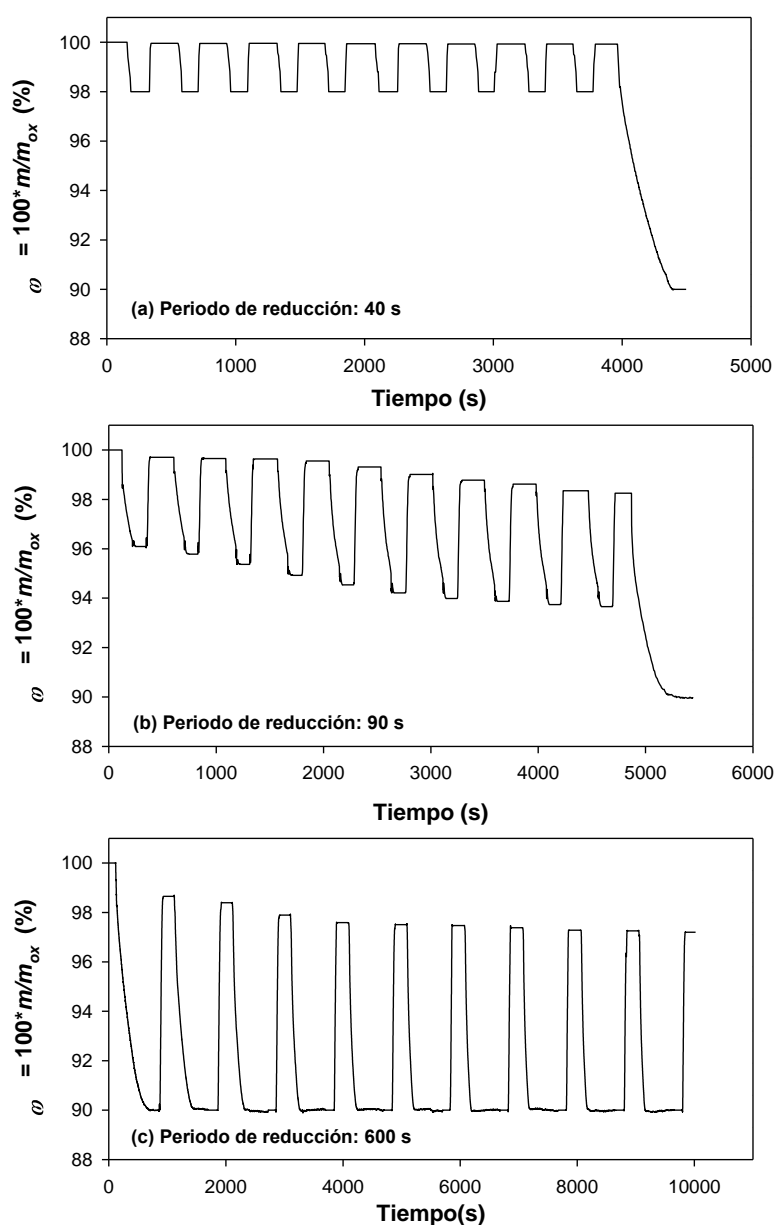


Figura 5.3. Variación de masa normalizada durante 10 ciclos redox en TGA. Reducción: 15 % vol. CH_4 + 20 % vol. H_2O . Oxidación: aire. $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.3 Ciclos redox para la determinación de la cinética de reacción

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

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

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

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

5.1.3.1 Efecto del tipo de combustible

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

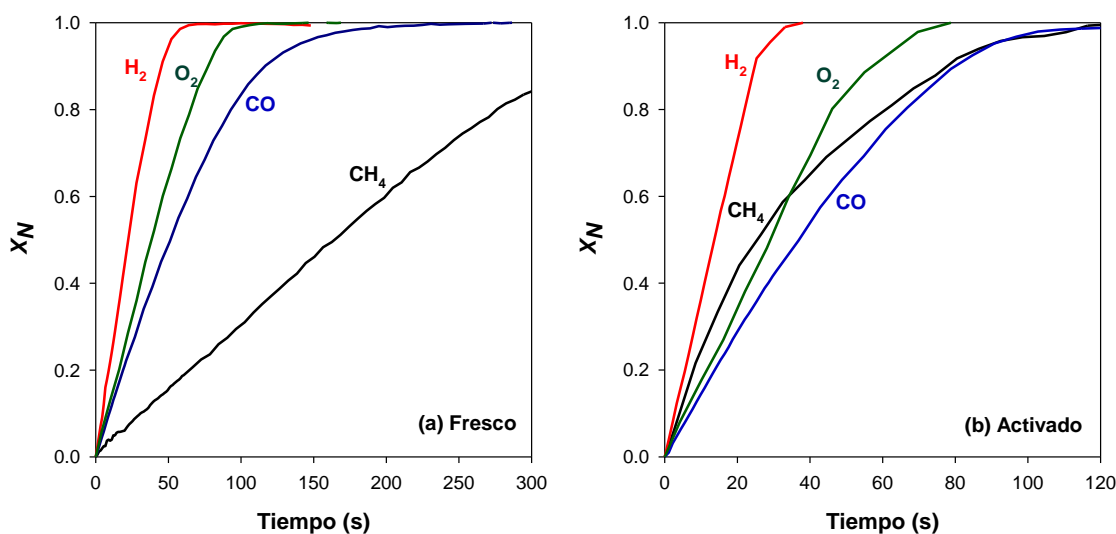


Figura 5.4. Curvas conversión-tiempo durante el periodo de reducción con CH₄, CO o H₂ y de oxidación con O₂ para partículas (a) frescas y (b) activadas de la perovskita CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3.8}. T = 900 °C; 15 % vol. gas de reducción; 10 % vol. O₂.

5.1.3.2 Efecto de la concentración de gas

Para determinar el efecto de la concentración del gas sobre la cinética de la reacción de reducción, se llevaron a cabo varios experimentos a una temperatura de 800 °C con diferentes concentraciones de gas. A esta temperatura, el material era capaz de oxidarse completamente a CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{2.9}, presentando una capacidad de transporte de oxígeno de $R_{OC} = 10.4$ %. Como ejemplo, en la Figura 5.5 se muestran las curvas conversión-tiempo obtenidas con CH₄, H₂, CO y O₂ para las partículas activadas. En esta Figura se puede observar una relación directa entre la concentración del gas y la velocidad de reacción. Tal y como era de esperar, un aumento en la concentración del gas produjo un incremento en la velocidad de reacción.

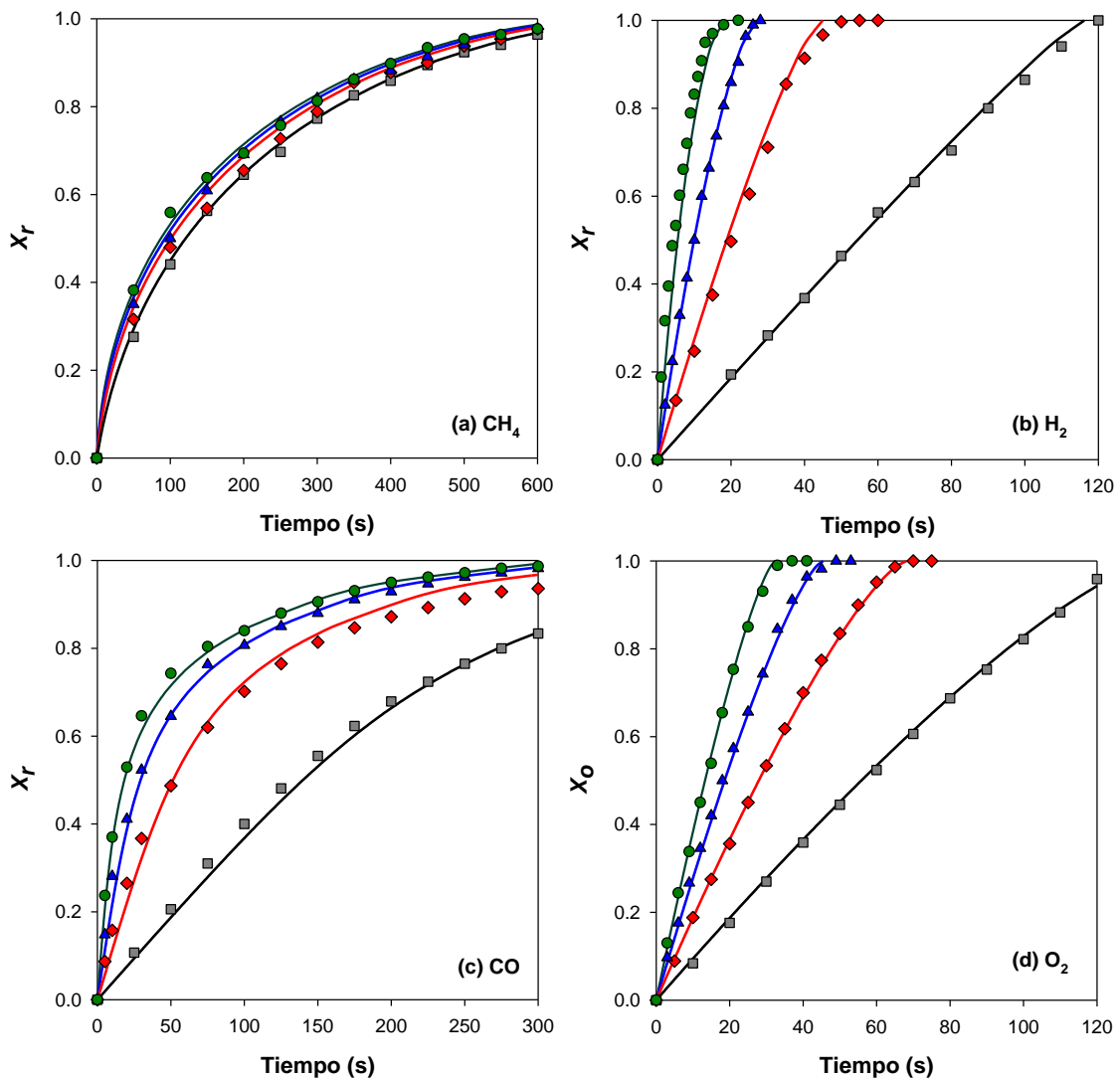


Figura 5.5. Efecto de la concentración de gas sobre la velocidad de reacción del material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ activado con (a) CH_4 , (b) H_2 , (c) CO , y (d) O_2 . $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$. Concentración de gas para las reacciones de reducción: \square 5 % vol.; \blacklozenge 15 % vol.; \blacktriangle 30 % vol.; \bullet 60 % vol. Concentración de oxígeno: \square 5 % vol.; \blacklozenge 10 % vol.; \blacktriangle 15 % vol.; \bullet 21 % vol. Líneas continuas: predicción del modelo.

5.1.3.3 Efecto de la temperatura de reacción

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

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

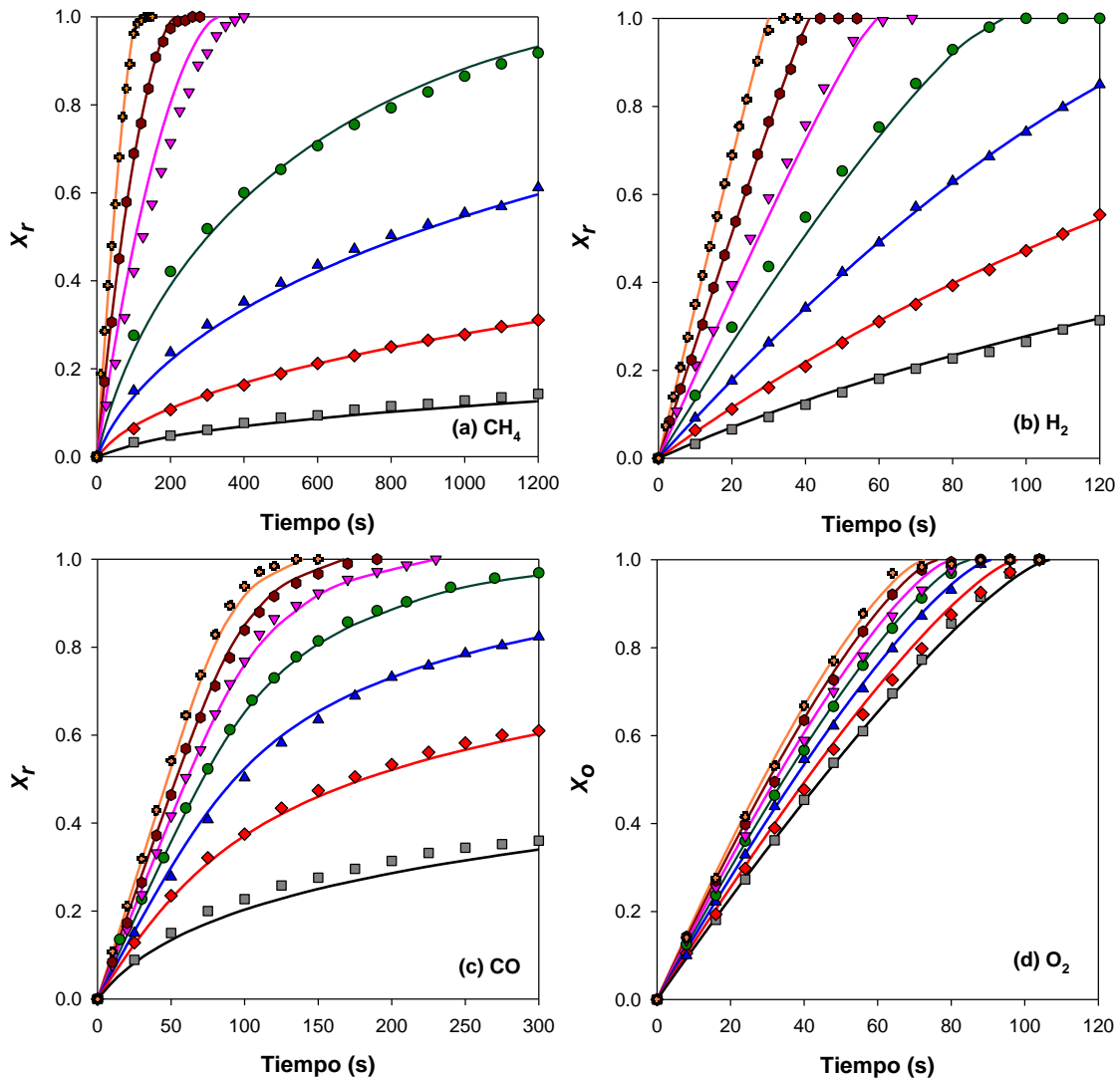


Figura 5.6. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción del material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ fresco con (a) CH_4 , (b) H_2 , (c) CO , y (d) O_2 . Concentración agente reductor: 15 % vol. Concentración agente oxidante: 10 % vol. O_2 . Temperatura de reacción: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

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

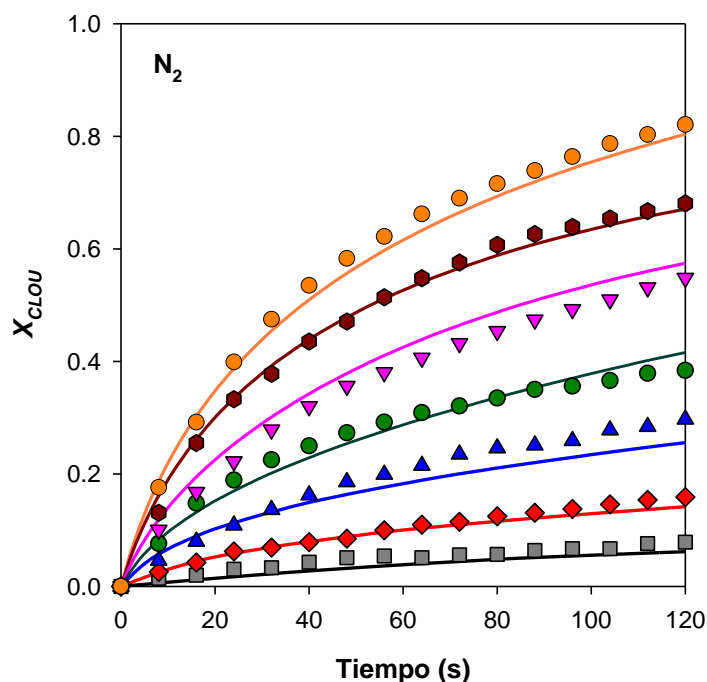


Figura 5.7. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción del proceso CLOU del material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ fresco con N_2 puro. Temperatura de reacción: \square 700 °C; \blacklozenge 750 °C; \blacktriangle 800 °C; \bullet 850 °C; \blacktriangledown 900 °C;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

5.1.4 Modelo cinético

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

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

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

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

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

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

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

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

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

donde

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

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

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

$$t = \frac{1}{k_s (C_{O_2,eq}^n - C_{O_2}^n)} X \quad (E 5.10)$$

5.1.5 Determinación de los parámetros cinéticos

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

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

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

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

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

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

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

5.2 Cinética de reacción del transportador de oxígeno Fe₂₀γAl

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

5.2.1 Cinética de reducción

5.2.1.1 Efecto del tipo de combustible

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

suficientemente alta como para reducir completamente el transportador de oxígeno a FeAl_2O_4 después de 600 segundos de reacción. En ese punto, la reacción se paró y el material $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$ no fue capaz de reducirse hasta hierro metálico aunque el experimento en TGA se prolongara hasta 3600 segundos.

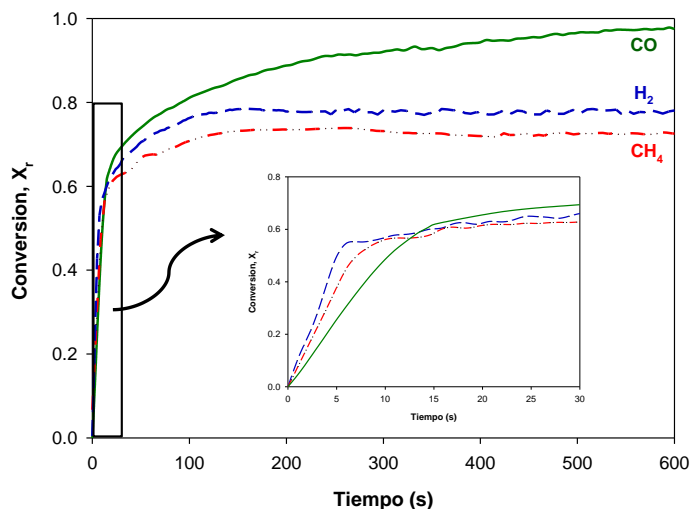


Figura 5.8. Curvas conversión-tiempo durante los periodos de reducción con CH_4 , CO e H_2 . Condiciones de operación: $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$; mezclas gases de reducción: 15 % H_2 vol. + 20 % H_2O vol.; 15 % CO vol. + 20 % CO_2 vol.; 15 % CH_4 vol. + 20 % H_2O vol. (N_2 para completar).

5.2.1.2 Efecto de la concentración

El efecto de la concentración del gas combustible sobre la reducción del transportador de oxígeno $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$ se determinó mediante ensayos por TGA con diferentes concentraciones de CH_4 , CO e H_2 a una temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$. En los casos de CH_4 e H_2 , la concentración de gas se varió entre 5 y 30 % en volumen mientras que en el caso del CO ésta se incrementó hasta el 60 % vol. Para todos los gases, se observó un incremento de la velocidad de reacción durante la primera parte del periodo de reducción conforme la concentración de combustible aumentaba. En todos los casos, al comienzo del ciclo de reducción, la velocidad de reacción era muy alta. Sin embargo, esta velocidad disminuyó después de unos segundos de reacción y se mantuvo en un valor bajo durante el resto del ciclo, independientemente de la concentración del combustible empleada. Este comportamiento indicaba que las reacciones de reducción estaban controladas por dos resistencias diferentes. El cambio en el mecanismo de control sucedió a valores de conversión de 0.45 para CH_4 e H_2 y de 0.7 para el CO . A modo de ejemplo, en la Figura 5.9 se muestran las curvas conversión-tiempo para el caso del uso de CO como agente reductor.

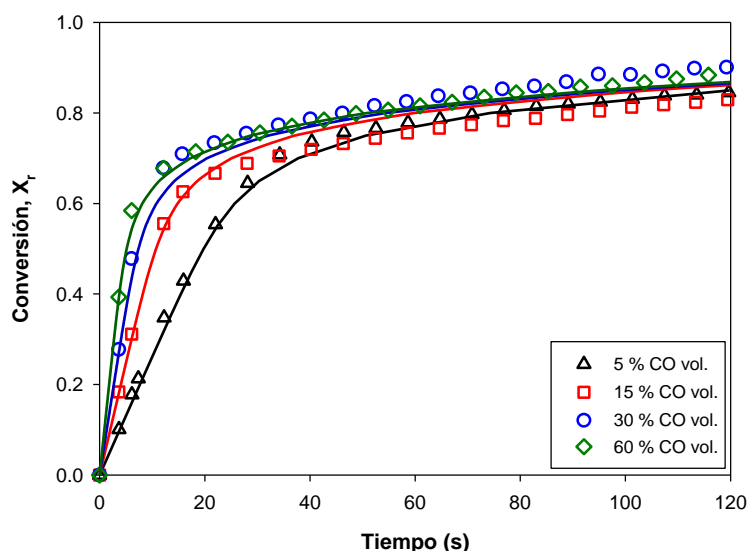


Figura 5.9. Efecto de la concentración de gas combustible en la reacción de reducción con CO. $T = 900$ °C. Líneas continuas: predicción del modelo.

5.2.1.3 Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre la reactividad de reducción del transportador de oxígeno Fe_2O_3 también se analizó en detalle. En este caso, la concentración de los gases de reducción fue fijada y la temperatura se varió entre 700 y 1050 °C. Tanto la velocidad de reacción como la conversión final de reducción del material se vio afectada por la temperatura, ya que un incremento de este parámetro produjo un aumento en ambos términos. En este sentido, el grado de reducción a $FeAl_2O_4$ estaba claramente influenciado por la temperatura. La Figura 5.10 muestra a modo de ejemplo las curvas conversión-tiempo a diferentes temperaturas para una composición de gas de reducción 15 % CH_4 vol. + 20 % H_2O vol. En esta Figura se puede observar que la conversión del sólido era bastante baja para temperaturas inferiores a 800 °C. Sin embargo, la velocidad de reacción era relativamente rápida durante los primeros segundos del periodo de reducción cuando $X_r < 0.2$. Como en el caso anterior, este comportamiento indica que la reacción de reducción estaba controlada por dos resistencias diferentes dependiendo de la conversión del sólido alcanzada. Conforme las partículas del transportador de oxígeno se reducían en mayor medida, la etapa controlante cambiaba y la velocidad de reacción disminuía rápidamente. Este mismo comportamiento se observó a altas temperaturas con todos los gases de reducción empleados, con la diferencia de que la conversión de reducción a la cual la velocidad de reacción cambiaba de rápida a lenta aumentaba con la temperatura.

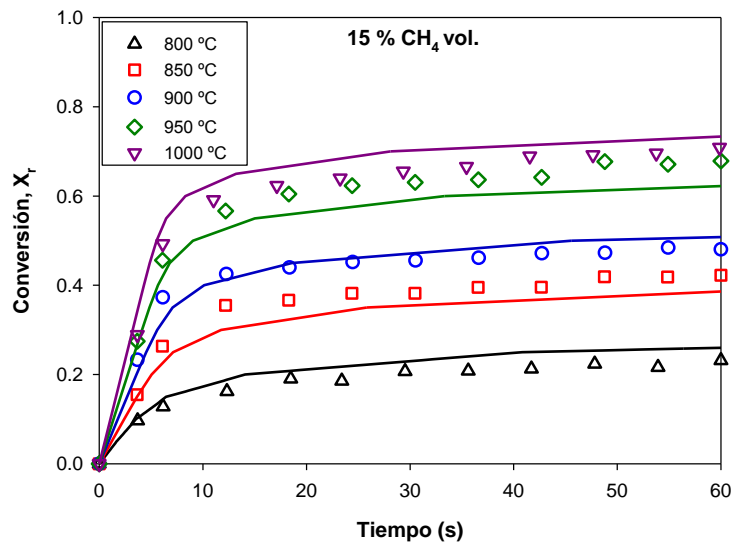


Figura 5.10. Efecto de la temperatura en la reacción de reducción con CH₄. Gas de reducción: 15 % CH₄ vol. + 20 % H₂O vol. Líneas continuas: predicción del modelo.

5.2.2 Cinética de oxidación

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

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

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

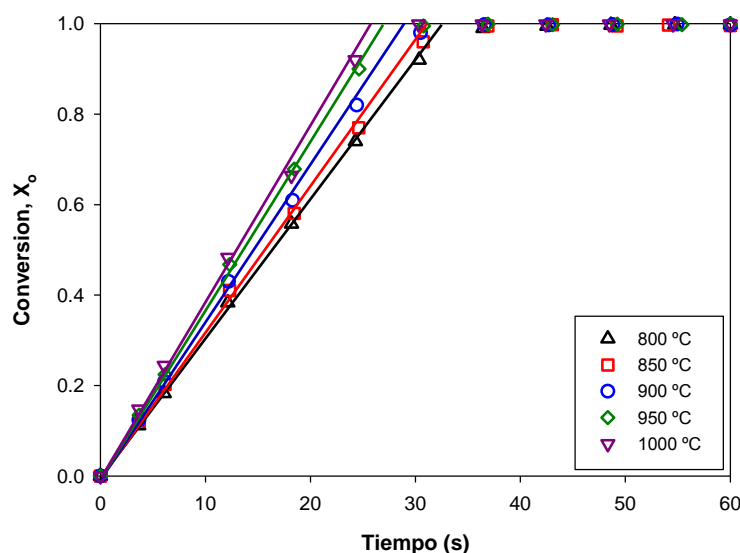


Figura 5.11. Efecto de la temperatura en la reacción de oxidación con O_2 . Gas de oxidación: 10 % O_2 vol. Líneas continuas: predicción del modelo.

5.2.3 Modelo cinético

Al igual que en el caso del transportador de oxígeno de manganeso utilizado, se seleccionó el modelo de grano con conversión uniforme en la partícula y reacción en los granos siguiendo el modelo de núcleo decreciente como modelo cinético. Para materiales preparados por el método de impregnación, como el material $Fe_{20}\gamma Al$, la elección de este modelo se adecuaba muy bien a los resultados experimentales.¹⁵³

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

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

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

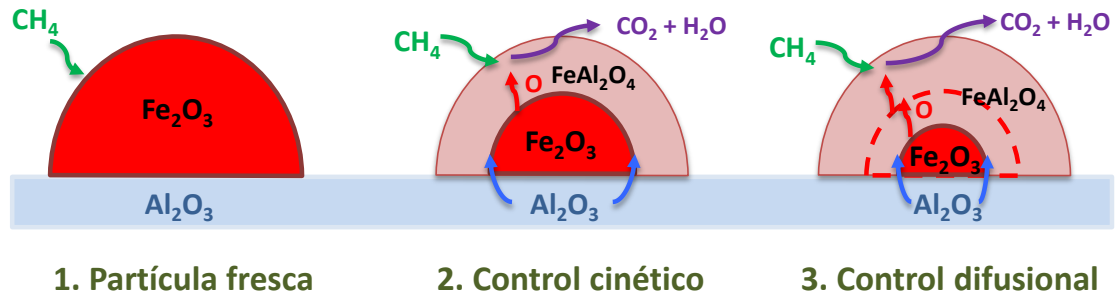


Figura 5.12. Esquema del mecanismo de reacción para la reducción de CH_4 con el transportador de oxígeno Fe_2O_3 .

El modelo cinético aplicable a las reacciones de reducción con el transportador de oxígeno Fe_2O_3 es el mismo que en el estudio anterior con el material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, con las mismas etapas de control. Por lo tanto, las ecuaciones que rigen dicho modelo son las mismas que las que aparecían en el apartado 5.1.4, ver ecuaciones 5.3 - 5.9.

Con respecto a la cinética de oxidación del material Fe_2O_3 , el modelo de reacción asume una velocidad de reacción únicamente controlada por la reacción química ya que ésta era muy rápida durante toda la conversión del transportador de oxígeno. Por tanto, la dependencia de la conversión de oxidación con el tiempo para este material se describe mediante la siguiente ecuación:

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

5.2.4 Determinación de los parámetros cinéticos

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

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

Tabla 5.2. Parámetros cinéticos para la reacción de las partículas del transportador de oxígeno Fe₂₀γAl con gases reductores (CH₄, H₂, CO) y oxidantes (O₂).

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

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

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

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

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

5.3.1 Velocidad de circulación de sólidos

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

$$m_{OC} = \frac{m_c}{\Delta X} \quad (\text{E 5.12})$$

donde m_c es la velocidad de circulación característica, un parámetro específico para cada combinación transportador de oxígeno-combustible.

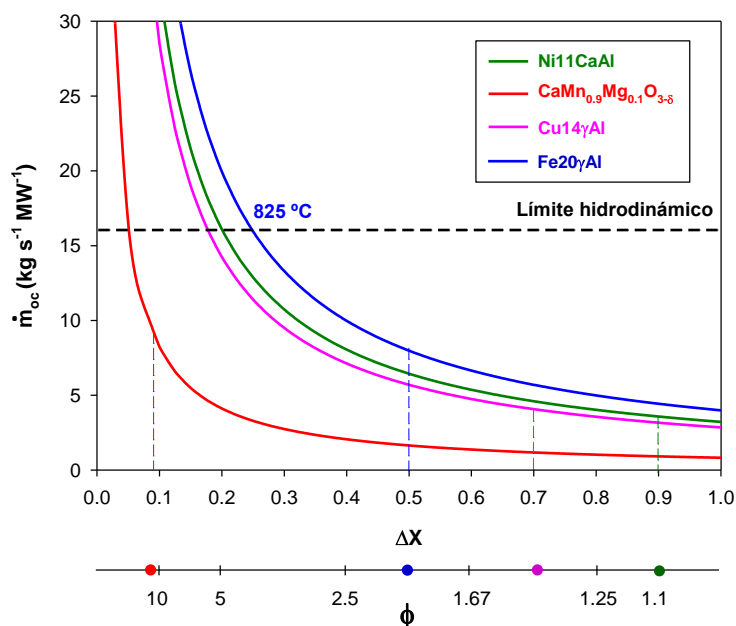
$$m_c = \frac{2 \cdot d \cdot M_o}{R_{OC} \cdot \Delta H_C^0} \quad (\text{E 5.13})$$

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

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

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

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

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

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

para $\phi > 1.4$.⁹⁴ Finalmente, se obtuvo experimentalmente que el transportador de oxígeno Fe20 γ Al era capaz de quemar completamente el combustible a CO₂ y H₂O para valores de ϕ entre 1.5 y 2.

Estos valores del parámetro ϕ se corresponden con unos determinados valores de conversión de reducción (ΔX) de los distintos materiales a través de la ecuación 3.12. A partir de la Figura 5.13, y con los valores de ΔX correspondientes, se calcularon las velocidades de circulación de sólidos necesarias para obtener combustión completa con cada material evaluado. En la Tabla 5.4 se recogen los valores de velocidad de circulación obtenidos y se puede observar que todos ellos se situaron por debajo del límite establecido por la tecnología actual de lechos fluidizados circulantes fijado en 16 kg s⁻¹ MW⁻¹.⁴⁵

Tabla 5.4. Velocidades de circulación (kg s⁻¹ MW⁻¹) necesarias para obtener combustión completa de CH₄ con los cuatro transportadores de oxígeno evaluados en esta tesis doctoral.

	Ni11CaAl	CaMn _{0,9} Mg _{0,1} O _{3,8}	Cu14 γ Al	Fe20 γ Al
Velocidad de circulación, \dot{m}_{OC} (kg s⁻¹ MW⁻¹)	3.6	9.0	4.1	8.0

En el caso del transportador de oxígeno basado en hierro, se debe indicar que el estudio cinético realizado a este material concluyó que la máxima variación de conversión de reducción para la cual la cinética de reacción estaba controlada por la reacción química dependía de la temperatura. En la Figura 5.13 se puede observar que con el material Fe20 γ Al se debe trabajar con una variación de conversión de sólidos superior a 0.25 para no superar el límite de velocidad de circulación de sólidos establecido. En este sentido, a partir del estudio cinético previo, se encontró que para obtener un valor de $\Delta X = 0.25$ era necesaria una temperatura en el reactor de reducción superior a 825 °C. Por tanto, se puede concluir que la temperatura en el reactor de reducción de una planta CLC que trabajara con este transportador de oxígeno debería ser superior a 825 °C para no superar el límite hidrodinámico previamente mencionado.

5.3.2 Inventario de sólidos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

donde $V_{g,X_g=0}$ and $V_{g,X_g=1}$ son los volúmenes de la mezcla gaseosa para $X_g = 0$ y $X_g = 1$, respectivamente. Este parámetro varía y su valor depende del gas combustible considerado para el proceso CLC. Por ejemplo, ε_g toma el valor de 2 para CH₄, 0 para H₂ y CO y -0.21 para la reacción de oxidación con aire.

Las concentraciones medias se calcularon para los distintos materiales a unas temperaturas determinadas. En el caso de los materiales basados en níquel, manganeso y hierro se seleccionó una temperatura de 950 °C, mientras que para el material basado en

cobre se tomó una temperatura de 800 °C. Además, se consideraron los órdenes de reacción calculados que aparecen, por un lado, en las Tablas 5.1 y 5.2 para los transportadores de oxígeno basados en manganeso y hierro, y, por otro lado, en los trabajos de Dueso y cols.,¹²⁵ y Abad y cols.,¹²⁶ para los transportadores de oxígeno basados en níquel y cobre, respectivamente.

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

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

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

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

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

El inventario de sólidos mínimo se obtiene cuando la variación de conversión de sólidos en los reactores es muy baja ($\Delta X \rightarrow 0$) y la reactividad característica alcanza el valor máximo, $\Phi_j = 1$. En la Tabla 5.5 se muestran los inventarios de sólidos mínimos (kg/MW) en los reactores de reducción y oxidación correspondientes a los cuatro materiales estudiados en esta tesis doctoral para la combustión de CH₄, H₂ y CO. Los cálculos se realizaron a una temperatura de 950 °C en ambos reactores para los materiales Ni11CaAl, CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} y Fe₂₀γAl, y de 800 °C para el material Cu₁₄γAl.

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

Material	CH ₄			CO			H ₂		
	RR	RO	Total	RR	RO	Total	RR	RO	Total
Ni11CaAl	24	30	54	37	22	59	19	25	44
CaMn _{0,9} Mg _{0,1} O ₃₋₈	109	42	151	65	30	95	27	35	62
Cu14γAl	38	71	109	43	50	93	23	58	81
Fe20γAl	54	95	149	42	68	110	37	79	116

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

En el caso del transportador de oxígeno basado en manganeso, se seleccionaron los valores de inventarios mínimos en el reactor de reducción correspondientes a la cinética de las partículas frescas ya que los resultados obtenidos en la planta CLC en continuo para alcanzar combustión completa requerían de valores de ϕ superiores a 11, lo que implicaba que el grado de conversión del material alcanzado durante todos los experimentos era muy bajo y, por tanto, el material no se activaba.

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

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

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

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

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

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

$\Delta X = 0.25$, ver Figura 5.13. Este valor de ΔX es adecuado ya que está dentro del rango óptimo propuesto por Abad y cols.⁴⁵, $\Delta X = 0.2-0.5$, para obtener inventarios de sólidos bajos y valores razonables de velocidades de circulación de sólidos. Considerando como fracción activa de Fe_2O_3 únicamente aquella que reaccionaba bajo control de la reacción química, la conversión máxima alcanzable por el transportador de oxígeno en el reactor de reducción es $X_{r,rq} = 0.52$. La fracción $(1 - X_{r,rq})$ se consideraba inerte para la reacción de reducción. Con las consideraciones anteriores, la conversión de entrada de sólidos en el reactor de reducción debía cumplir $X_{o,ent RR} > \Delta X + (1 - X_{r,rq})$. En la Figura 5.14 se puede observar que la conversión de oxidación mínima a la entrada del reactor de reducción es $X_{o,ent RR} = 0.73$ para $\Delta X = 0.25$.

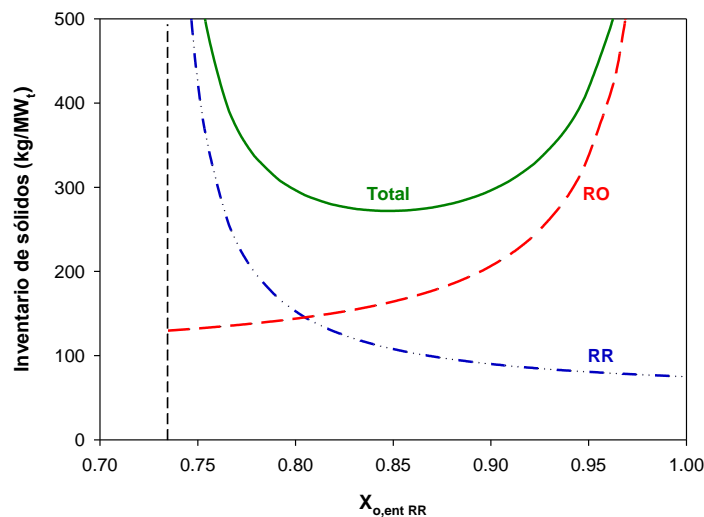


Figura 5.14. Inventario total de sólidos del material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ en función de la conversión de sólidos a la entrada del reactor de reducción ($X_{o,ent RR}$). Gas de reducción: CH_4 . $\Delta X = 0.25$. $T = 950$ °C.

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

el sistema CLC bajo estas condiciones. En este caso, la cantidad mínima de material necesaria fue de 272 kg/MW_t para un valor aproximado de $X_{o,ent RR} = 0.85$.

Tal y como se ha comentado anteriormente, los resultados de inventarios de sólidos mínimos correspondientes a los cuatro transportadores de oxígeno empleados en esta tesis doctoral proporcionan información valiosa con fines comparativos, así como una primera aproximación al inventario total de sólidos necesario en un sistema CLC industrial. En este sentido, los cálculos de inventarios llevados a cabo a partir del modelo simplificado desarrollado por Abad y cols.⁴⁵ no tenían en cuenta efectos de fluidización tales como la resistencia al intercambio de gas entre las fases emulsión¹²⁹ y burbuja en el lecho fluidizado. Por ello, los valores de inventarios de sólidos en sistemas CLC serían entre 2 y 10 veces mayores a los calculados según este modelo.⁹⁰ Por ejemplo, para la combustión de CH₄ en la planta piloto CLC de 500 W_t con el material Fe₂₀γAl era necesario un inventario de sólidos en el reactor de reducción de 500 kg/MW. Por otro lado, para la combustión de CH₄ con el transportador de oxígeno Ni₁₁CaAl en la misma planta CLC experimental era necesario un inventario de sólidos en el reactor de reducción de 180 kg/MW. Por tanto, los inventarios de sólidos experimentales estarían dentro del rango establecido por Abad y cols.⁹⁰ tomando como referencia los valores que aparecen en la Tabla 5.5.

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

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

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

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

El transportador de oxígeno basado en níquel, $Ni_{11}CaAl$, es un material altamente reactivo con un bajo contenido en NiO con el cual se obtienen altas eficacias de combustión en una planta CLC en continuo en un rango bien definido de condiciones de operación, así como los valores más bajos de inventario de sólidos. Sin embargo, este material presenta algunas desventajas para su uso en una planta CLC a nivel industrial como son la posible presencia de azufre en el combustible alimentado a dicha instalación y la necesidad de desarrollar y fabricar un soporte de $CaAl_2O_4$ a nivel comercial con mejores propiedades físicas. Además, el uso del material $Ni_{11}CaAl$ implica la presencia de níquel en su composición, el cual es un material tóxico para el ser humano, peligroso para el medioambiente y más caro que el resto de los metales presentes en los otros tres transportadores de oxígeno.

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

El material $Cu_{14}\gamma Al$ presenta unas características fisico-químicas adecuadas para su uso como transportador de oxígeno en un sistema CLC que use gas natural como combustible. Este material también presenta una elevada reactividad con diferentes

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

Finalmente, el transportador de oxígeno Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ preparado por el método de impregnación incipiente sobre γ-Al₂O₃ presenta un comportamiento óptimo para la combustión de gas natural con presencia de H₂S, incluso para la combustión de *sour gas* con concentraciones muy elevadas de este contaminante. Además, este material exhibe una elevada estabilidad mecánica, térmica y química durante largos periodos de operación en continuo en una planta CLC, así como una alta reactividad bajo diferentes condiciones de operación. En este sentido, el inventario de sólidos necesario para quemar gas natural es muy bajo en comparación con otros transportadores de oxígeno basados en hierro estudiados en la literatura. Asimismo, otros aspectos tales como el bajo coste del hierro o la compatibilidad medioambiental son también ventajosos con respecto a los otros transportadores de oxígeno utilizados.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

El coste relativo a la reposición de cada transportador de oxígeno, que se supone que será el mayor coste operacional en una planta CLC, se muestra en la Tabla 5.6.

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

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

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

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

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

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

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

Capítulo 6. Resumen y conclusiones

6. Resumen y conclusiones

6.1 Resumen

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

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

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

Los resultados obtenidos con el transportador de oxígeno basado en níquel con un contenido en NiO muy reducido (11 % en peso), y soportado sobre CaAl₂O₄, demostraron que este material era altamente reactivo con todos los gases empleados obteniéndose altas eficacias de combustión en un rango bien definido de condiciones de operación. Sin embargo, este transportador de oxígeno presentó algunos inconvenientes

para su uso en una planta CLC a nivel industrial relacionados con la posible presencia de azufre en el combustible alimentado a dicha instalación así como la necesidad de desarrollar y fabricar un soporte de CaAl_2O_4 a nivel comercial con mejores propiedades físicas.

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

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

El transportador de oxígeno basado en hierro, y preparado por el método de impregnación incipiente sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presentó un comportamiento óptimo para la combustión de gas natural con presencia de H_2S , incluso para la combustión de *sour gas* y *acid gas* con concentraciones muy elevadas de este contaminante. Además, este material exhibió una elevada estabilidad mecánica, térmica y química durante largos periodos de operación en continuo en una planta CLC, así como una alta reactividad bajo diferentes condiciones de operación. En este sentido, el inventario de sólidos

necesario para quemar gas natural resultó ser muy bajo en comparación con otros transportadores de oxígeno basados en hierro estudiados en la literatura.

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

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

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

6.2 Conclusiones

Para la realización de esta tesis doctoral se seleccionaron cuatro transportadores de oxígeno con propiedades prometedoras para la combustión de gas natural mediante el proceso CLC, uno por cada uno de los óxidos metálicos más usados para esta tecnología: materiales basados en níquel, manganeso, cobre y hierro, respectivamente. El presente trabajo ha evaluado, por un lado, el comportamiento de un transportador de oxígeno basado en níquel con un contenido en NiO muy reducido (11 % en peso), denominado como $Ni11CaAl$, en una planta CLC de $500W_t$ en continuo para la combustión de diferentes combustibles gaseosos (CH_4 , gas de síntesis e hidrocarburos ligeros). Por otro lado, también se ha analizado en la misma planta experimental el comportamiento de otros tres transportadores de oxígeno basados en manganeso, cobre y hierro para la combustión de gas natural en presencia de H_2S como contaminante.

Estos tres materiales se denominaron $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Cu}_{14}\gamma\text{Al}$ y $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$, respectivamente.

Finalmente, esta tesis doctoral se concluye con una comparación de los cuatro transportadores de oxígeno utilizados con el objetivo de seleccionar el material más prometedor para el escalado de la tecnología CLC para la combustión de gas natural con captura de CO_2 . Para llevar a cabo dicha comparación, se realizaron en primer lugar los estudios cinéticos de las reacciones de oxidación y reducción de los transportadores de manganeso y hierro con O_2 , CH_4 , H_2 y CO , y, además, se incluyeron los datos cinéticos de los materiales de níquel y cobre. A continuación, se estimaron las velocidades de circulación e inventarios de sólidos necesarios en un sistema CLC cuando se trabaja con los cuatro materiales seleccionados. También se tomaron en consideración aspectos relacionados con el coste y el riesgo medioambiental de los transportadores de oxígeno evaluados de cara a la selección del material óptimo.

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

Transportador de oxígeno $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}$ con un bajo contenido en níquel

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

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

Los valores máximos de eficacia de combustión con CH_4 en la planta CLC en continuo se obtuvieron con relaciones $\text{NiO}/\text{combustible}$ muy bajas, correspondientes a valores de ϕ entre 1.1 y 1.2.

Este transportador de oxígeno presentó una alta reactividad con los diferentes gases combustibles gracias al uso de CaAl_2O_4 como soporte que evitaba la formación de NiAl_2O_4 . Esta alta reactividad también se vio reflejada en la necesidad de valores muy reducidos de inventario de sólidos en la planta piloto CLC. Por ejemplo, el inventario de

sólidos necesario en el reactor de reducción para obtener una eficacia de combustión de CH₄ del 99 % se situó en 180 kg/MW, siendo éste un valor muy inferior con respecto a otros encontrados en la literatura relativos a materiales de níquel altamente reactivos.

Los transportadores de oxígeno basados en níquel presentan ciertos inconvenientes para su uso en una planta CLC a nivel industrial como son la pérdida de reactividad por la presencia de azufre en el combustible alimentado o la toxicidad y peligrosidad del níquel para la salud humana y el medioambiente. Además, el transportador de oxígeno Ni₁₁CaAl evaluado en esta tesis doctoral requiere el desarrollo de un soporte de CaAl₂O₄ a nivel comercial que mejore las propiedades mecánicas del material.

Transportador de oxígeno CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}

La perovskita CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} presentó un buen comportamiento para la combustión de CH₄ en la planta CLC en continuo en términos de reactividad y eficacia de combustión cuando no existía la presencia de azufre en el combustible alimentado. Para alcanzar condiciones de combustión completa resultaba necesario trabajar con una gran cantidad de oxígeno en exceso sobre las condiciones estequiométricas ($\phi > 11$). En esas condiciones, la capacidad CLOU del material era muy importante para convertir completamente el combustible, y se detectaron concentraciones de O₂ a la salida del reactor de reducción de hasta 1 % en volumen.

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

Transportador de oxígeno Cu₁₄γAl

El comportamiento del transportador de oxígeno Cu₁₄γAl fue evaluado para la combustión de *sour gas* con altas concentraciones de H₂S en la planta CLC en continuo de 500 W_t. Durante los experimentos correspondientes, la planta CLC operó en

condiciones muy estables y en ningún momento se detectaron problemas de aglomeración del material.

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

Transportador de oxígeno Fe20γAl

El transportador de oxígeno Fe20γAl preparado por el método de impregnación incipiente sobre γ-Al₂O₃ presentó un comportamiento óptimo para la combustión de gas natural con presencia de H₂S, incluso para la combustión de *sour gas* con concentraciones muy elevadas de este contaminante, de hasta un 15 % en volumen. En concreto, este material logró la combustión completa del combustible con eficacias de captura de CO₂ del 100 % a una temperatura de 900 °C en el reactor de reducción y con una relación óxido metálico/combustible superior a 1.5. Bajo estas condiciones, no se detectó la presencia de azufre ni en el interior ni en la superficie externa de las partículas y tampoco se generaron emisiones de SO₂ en el reactor de oxidación lo que evitaría emisiones de SO₂ a la atmósfera en una planta industrial.

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

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

Cinética de reacción e inventarios de sólidos

El modelo de grano, asumiendo un control mixto de la reacción química y la difusión a través de la capa de producto, resultó adecuado para predecir los resultados experimentales correspondientes a los estudios cinéticos llevados a cabo en TGA con los transportadores de oxígeno $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ en las reacciones de reducción con CH_4 , H_2 y CO . No obstante, la reacción de oxidación estaba predominantemente controlada por la reacción química.

Con respecto al estudio de la cinética de reducción y oxidación relativo a la perovskita $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, se encontró que las partículas de este material sufrían un proceso de activación para las reacciones de reducción. Durante este proceso de activación, la reactividad con CH_4 aumentaba considerablemente, mientras que la capacidad de transporte del material disminuía de 10.5 % a 7.5 %.

Por otro lado, a partir del estudio cinético correspondiente al material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ se encontró que este material se reducía a FeAl_2O_4 independientemente de la conversión final de reducción alcanzada. Además, el valor máximo de conversión de reducción, así como las velocidades de reacción de reducción, estaban claramente influenciadas por la temperatura. A una temperatura de 950 °C, la velocidad de reducción del transportador de oxígeno con CH_4 , CO e H_2 era muy elevada hasta valores de conversión del sólido de 0.6, alcanzándose dicho grado de conversión en menos de 10 segundos para los tres casos.

En términos de inventarios mínimos de sólidos, se obtuvieron resultados muy similares con los transportadores de oxígeno basados en manganeso y hierro alcanzándose valores de 151 kg/MW, para la combustión de CH_4 con partículas frescas, y 149 kg/MW, respectivamente. Estos valores de inventarios de sólidos eran superiores a los calculados para los transportadores de oxígeno basados en cobre y níquel. No obstante, comparados con los obtenidos para otros transportadores de oxígeno basados en manganeso y hierro estudiados en la literatura resultan ser significativamente reducidos, lo cual corroboraba la elevada reactividad de los mismos.

Conclusión final

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

Acrónimos y nomenclatura

Acrónimos

AJI: índice de atrición

ASU: *air separation unit*

CAC: captura y almacenamiento de CO₂

CE: Comisión Europea

CLC: *chemical looping combustion*

CLOU: *chemical looping with oxygen uncoupling*

COP: co-precipitación

EOR: *enhanced oil recovery*

FG: *freeze granulation*

GEI: gases de efecto invernadero

g.n: gas natural

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

IMP: impregnación

MM: mezcla mecánica

NGCC: *natural gas combined cycle*

PSA: *pressure swing adsorption*

PSD: distribución de tamaño de partículas

SD: *spray drying*

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

SF: *spin flash*

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

TCD: detector de conductividad térmica

TGA: termobalanza - Análisis termo-gravimétrico

TO: transportador de oxígeno

TPR: reducción a temperatura programada

UE: Unión Europea

UPC: unidad de purificación y compresión de CO₂

WSA: *wet sulfuric acid process*

XPS: espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

XRD: difracción por rayos X

Nomenclatura

A = velocidad de atrición (%/h)

b = coeficiente estequiométrico de la mezcla del gas combustible

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

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

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

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

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

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

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

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

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

combustible)

d_p = diámetro de partícula (μm)

D_{pl} = difusividad efectiva en el capa de producto ($\text{m}^{3n} \text{mol}^{-n} \text{s}^{-1}$)

$D_{pl,0}$ = factor pre-exponencial para la difusividad efectiva en la capa de producto ($\text{m}^{3n} \text{mol}^{-n} \text{s}^{-1}$)

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

E_{pl} = energía de activación cuando controla la difusión a través de la capa de producto (kJ/mol)

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

F = flujo molar de gas (mol/s)

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

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

k_s = constante cinética cuando controla la reacción química ($\text{m}^{3n} \text{mol}^{-n} \text{s}^{-1}$)

$k_{s,0}$ = factor pre-exponencial para la constante cinética ($\text{m}^{3n} \text{mol}^{-n} \text{s}^{-1}$)

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

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

m = masa de transportador de oxígeno (g)

m_c = velocidad de circulación característica ($\text{kg s}^{-1} \text{MW}^{-1}$)

m_f = masa de partículas elutriadas de la planta CLC con un diámetro de partícula inferior a $40 \mu\text{m}$ durante un periodo de tiempo determinado (g)

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

M_O = masa molecular del oxígeno (g/mol)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

s_e = emisión específica (mol CO₂/mol combustible)

t = tiempo de reacción (s)

t_c = tiempo de combustión (h)

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

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

T = temperatura (°C)

$V_{g,X_g=0}$ volumen de la mezcla gaseosa para $X_g = 0$ (m³)

$V_{g,X_g=1}$ volumen de la mezcla gaseosa para $X_g = 1$ (m³)

X = conversión de sólidos

X_{CLOU} = conversión del material $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ correspondiente al proceso CLOU

X_g = conversión de gas

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

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

X_N = conversión normalizada de sólidos

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

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

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

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

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

y_i = fracción molar del gas i

Letras griegas

χ = coste de renovación del caudal de transportador de oxígeno por tonelada de CO_2 evitada (€/t CO_2)

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

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

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

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

ΔX_g = variación de conversión de gas

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

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

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

ε_g = coeficiente de expansión de la mezcla gaseosa

ϕ = relación óxido metálico/combustible

Φ_j = reactividad característica en el reactor j

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

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

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

η_c = eficacia de combustión

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

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

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

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

τ_r' = tiempo para la conversión completa de las partículas en el reactor de reducción cuando la cinética de reacción está controlada por la reacción química (s)

ω = fracción de masa restante durante la reducción del transportador de oxígeno completamente oxidado

Subíndices y superíndices

e = entrada

i = gas

j = reactor (RR = reactor de reducción, RO = reactor de oxidación)

o = oxidación

r = reducción

s = salida

0 = inicial

Bibliografía

Bibliografía

- [1] IEA, International Energy Agency. *World Energy Outlook*. 2013.
- [2] The oil drum. *Discussions about energy and our future*. Mayo 2014. <http://www.theoil drum.com/>
- [3] ESRL. Earth System Research Laboratory. Julio 2014. <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
- [4] IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Technical Summary*. Working Group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report (AR5). 2013.
- [5] IEA, International Energy Agency. *IEA Statistics. CO₂ emissions from fuel combustion. Highlights*. 2013.
- [6] Naciones Unidas. *Protocolo de Kyoto de la convención marco de las Naciones Unidas sobre cambio climático*, 1998.
- [7] COP-18, XVIII Conferencia Internacional sobre el Cambio Climático. Doha, Qatar, 26 de noviembre - 7 de diciembre de 2012.
- [8] IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. *Special report: Carbon dioxide capture and storage*. 2005.
- [9] IEA, International Energy Agency. *World Energy Outlook*. 2008.
- [10] IEA, International Energy Agency. *Natural Gas. Market Review*. 2009.
- [11] IEA, International Energy Agency. *Oil & Gas Security. Emergency Response of IEA Countries. Spain*. 2011.
- [12] EIA, U.S. Energy Information Administration. *Annual Energy Outlook 2013 with projections to 2040*. 2013.
- [13] Agencia Internacional de la Energía. Mayo 2014. <http://www.iea.org/>
- [14] IEA, International Energy Agency. *Energy Technology Perspectives 2012. Pathways to a Clean Energy System*. 2012.

- [15] Weijermars R. *US shale gas production outlook based on well roll-out rate scenarios*. Applied Energy, **2014**:124,283-97.
- [16] IEA, International Energy Agency. *Tracking Clean Energy Process 2013*. IEA Input to the Clean Energy Ministerial. **2013**.
- [17] Informe de la Comisión al Parlamento Europeo y al Consejo. *Estado del Mercado europeo del carbon en 2012*. Bruselas, **2012**. Disponible en: http://ec.europa.eu/clima/politicas/ets/reform/docs/com_2012_652_es.pdf
- [18] SENDECO, *Sistema Electrónico de Negociación de Derechos de Emisión de Dióxido de Carbono*. Octubre **2014**. <http://www.sendeco2.com>
- [19] ZEP. *European technology platform for zero emission fossil fuel power plant. The costs of CO₂ capture. Post-demonstration CCS in the EU*. **2011**. Disponible en: <http://www.zeroemissionsplatform.eu/library/publication/166-zep-cost-report-capture.html>
- [20] Rubin ES, Mantripragada H, Marks A, Versteeg P, Kitchin J. *The outlook for improved carbon capture technology*. Progress in Energy and Combustion Science, **2012**:38,630-71.
- [21] Global CCS Institute. Abril **2014**. <http://www.globalccsinstitute.com/>
- [22] Thomas DC, Benson SM. *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO₂ Capture Project, vol 1*. Elsevier, **2005**. Oxford, Inglaterra.
- [23] Asociación de las Plataforma Tecnológica Española del CO₂. *Transporte de CO₂: estado del arte, alternativas y costes*. Editor: Plataforma Tecnológica Española del CO₂. Abril, **2013**.
- [24] Asociación de las Plataforma Tecnológica Española del CO₂. *Almacenamiento de CO₂: tecnologías, oportunidades y expectativas*. Editor: Plataforma Tecnológica Española del CO₂. Enero, **2012**.
- [25] IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2007. Synthesis Report*. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth

- Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. **2007**.
- [26] EASAC, European Academies Science Advisory Council. *Carbon capture and storage in Europe*. **2013**.
- [27] Lewis WK, Gilliland ER. *Production of pure carbon dioxide*. S.O.D Company, US Patent: 2 665 971. Estados Unidos, **1954**.
- [28] Richter HJ, Knoche K. *Reversibility of combustion processes. Efficiency and costing - Second law analysis of processes*. ACS Symposium Series, **1983**:235,71-85.
- [29] Ishida M, Zheng D, Akehata T. *Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis*. Energy, **1987**:12,147-54.
- [30] Ishida M, Jin H. *A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion*. Energy, **1994**:19,415-22.
- [31] Ishida M, Jin H. *A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction kinetics*. Journal of Chemical Engineering of Japan, **1994**:27,296-301.
- [32] Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. *A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science, **2001**:56,3101-13.
- [33] Adánez J, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. *Progress in Chemical Looping Combustion and Reforming Technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, **2012**:38,215-82.
- [34] Kvamsdal HM, Jordal K, Bolland O. *A quantitative comparison of gas turbine cycles with CO₂ capture*. Energy, **2007**:32,10-24.
- [35] Ishida M, Jin H. *A novel chemical-looping combustor without NO_x formation*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **1996**:35,2469-72.
- [36] Foster Wheeler Energy Oy. *Circulating Fluidized Bed Technology Towards 800 MWe Scale-Lagisza 460 MWe Supercritical CFB Operation Experience*. Power Gen Europe. **2011**. Milán, Italia.
- [37] Alstom Power. *Baima-China. Circulating Fluidised Bed (CFB) Boiler*. Octubre **2014**. <http://www.alstom.com/Global/Power/Resources/Documents/Brochures/baima->

[steam-power-plant-case-study.pdf](#)

- [38] Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Palacios JM. *Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Energy and Fuels, **2004**:18,371-7.
- [39] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. *Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Fuel, **2004**:83, 1215-25.
- [40] Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. *Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on SiO₂ and MgAl₂O₄*. Energy and Fuels, **2006**:20,34-44.
- [41] Tian H, Chaudhari K, Simonyi T, Poston J, Liu T, Sanders T, Veser GT, Siriwardane R. *Chemical-looping combustion of coal-derived synthesis gas over copper oxide oxygen carriers*. Energy and Fuels, **2008**:22,3744-55.
- [42] Son SR, Go KS, Kim SD. *Thermogravimetric analysis of copper oxide for chemical-looping hydrogen generation*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2009**:48,380-7.
- [43] Ishida M, Takeshita K, Suzuki K, Ohba T. *Application of Fe₂O₃-Al₂O₃ composite particles as solid looping material of the chemical-loop combustor*. Energy and Fuels, **2005**:19,2514-18.
- [44] Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. *Thermal analysis of chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Research and Design, **2006**:84,795-806.
- [45] Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Celaya J. *Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science, **2007**:62,533-49.
- [46] Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Abad A, Dueso C. *Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Fuel, **2008**:87,2641-50.
- [47] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. *Carbon formation on nickel and iron oxide-*

containing oxygen carriers for chemical-looping combustion. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2005**:44,668-76.

[48] de Diego LF, Gayán P, García-Labiano F, Celaya J, Abad A, Adánez J. *Impregnated CuO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion: avoiding fluidized bed agglomeration*. Energy and Fuels, **2005**:19,1850-6.

[49] Copeland RJ, Alptekin G, Cesario M, Gershanovich Y. *Sorbent energy transfer system (SETS) for CO₂ separation with high efficiency*. 27th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems. **2002**. Clearwater (Florida), EE.UU.

[50] London Metal Exchange. Settlement prices. Octubre **2014**. <http://www.lme.com/>

[51] Mineral Prices. The Global Source. Octubre **2014**. <http://www.mineralprices.com/>

[52] Lyngfelt A, Thunman H. *Construction and 100 h of operational experience of a 10-kW chemical-looping combustor. Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations-Results from the CO₂ capture project, vol. 1*. Elsevier, **2005** [chapter 36]. Oxford, RU.

[53] Katz DL, Cornell D, Vary JA, Kobayasi R, Elenbaas JR, Poettmann FH, Weinaug CF. *Handbook of Natural Gas Engineering*. McGraw-Hill Book Company, **1959**. New York, EE.UU.

[54] Hammer G, Lübcke T, Kettner R, Pillarella MR, Recknagel H, Commichau A, Neumann HJ, Paczynska-Lahme B. *Natural Gas. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, **2006**. Weinheim, Alemania.

[55] Lallemand F, Perdu G, Maretto C, Weiss C, Magne-Drisc J, Lucquin AC. *Solutions for the treatment of highly sour gases. Process technologies for the cost-effective treatment of natural gas with high and ultra-high acid gas content*. **2012**. Disponible en: Digital Refining. www.digitalrefining.com/article/1000356.

[56] Lyngfelt A, Kronberger B, Adánez J, Morin JX, Hurst P. *The Grace Project: Development of Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustion. Design and Operation of 10 kW Chemical-Looping Combustor*. 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. **2004**. Vancouver, Canadá.

- [57] Linderholm C, Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A. *160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-based oxygen carrier*. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2008**:2,520-30.
- [58] Linderholm C, Mattisson T, Lyngfelt A. *Long-term integrity testing of spray-dried particles in a 10-kW chemical-looping combustor using natural gas as fuel*. Fuel, **2009**: 88,2083-96.
- [59] Shulman A, Linderholm C, Mattisson T, Lyngfelt A. *High reactivity and mechanical durability of NiO/NiAl₂O₄ and NiO/NiAl₂O₄/MgAl₂O₄ oxygen carrier particles used for more than 1000 h in a 10 kW CLC reactor*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2009**:48,7400-5.
- [60] Lyngfelt A. *Oxygen carriers for chemical looping combustion-operational experience*. 1st International Conference on Chemical Looping. **2010**. Lyon, Francia.
- [61] Adánez J, Gayán P, Celaya J, de Diego LF, García-Labiano F, Abad A. *Chemical looping combustion in a 10 kW_{th} prototype using a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier: Effect of operating conditions on methane combustion*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2006**:45,6075-80.
- [62] de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Celaya J, Palacios JM, Adánez J. *Operation of a 10 kW_{th} chemical-looping combustor during 200 h with a CuO-Al₂O₃ oxygen carrier*. Fuel, **2007**:86,1036-45.
- [63] Riffart S, Hoteit A, Yazdanpanah M, Pelletant W, Surla K. *Construction and operation of a 10kW CLC unit with circulation configuration enabling independent solid flow control*. 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-10). 2010. Amsterdam, Países Bajos.
- [64] Ryu HJ, Jin GT, Yi CK. *Demonstration of inherent CO₂ separation and no NO_x emission in a 50 kW chemical-looping combustor: Continuous reduction and oxidation experiment*. 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technology. **2004**. Vancouver, Canadá.
- [65] Ryu HJ, Jin GT, Bae DH, Yi CK. *Continuous operation of a 50 kW_{th} chemical-looping combustor: long-term operation with Ni- and Co-based oxygen carrier*

particles. 5th China-Korea Joint Workshop on Clean Energy Technology. **2004**. Universidad de Qingdao, China.

[66] Ryu HJ, Jo SH, Park Y, Bae DH, Kim S. *Long term operation experience in a 50 kW_{th} chemical looping combustor using natural gas and syngas as fuels*. 1st International Conference on Chemical Looping. **2010**. Lyon, Francia.

[67] Kolbitsch P, Bolhàr-Nordenkamp J, Pröll T, Hofbauer H. *Comparison of two Ni-based oxygen carriers for chemical looping combustion of natural gas in 140 kW continuous looping operation*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2009**:48,5542-7.

[68] Kolbitsch P, Pröll T, Bolhar-Nordemkamp J, Hofbauer H. *Operating experience with chemical looping combustion in a 120 kW dual circulating fluidized bed (DCFB) unit*. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2010**:4,180-5.

[69] Bolhàr-Nordenkamp J, Pröll T, Kolbitsch P, Hofbauer H. *Performance of a NiO-based oxygen carrier for chemical looping combustion and reforming in a 120 kW unit*. Energy Procedia, 2009:1,19-25.

[70] Pröll T, Kolbitsch P, Bolhar-Nordenkamp J, Hofbauer H. *Operation of a chemical looping pilot plant up to 150 kW fuel power - results for a nickel-based oxygen carrier and discussion of further scale-up scenarios*. 1st International Conference on Chemical Looping. **2010**. Lyon, Francia.

[71] Wang S, Wang G, Jiang F, Luo M, Li H. *Chemical looping combustion of coke oven gas by using Fe₂O₃/CuO with MgAl₂O₄ as oxygen carrier*. Energy Environmental Science, **2010**:3:1353-60.

[72] Sit SP, Reed A, Hohenwarter U, Horn V, Marx K, Proell T. *Cenovus 10 MW CLC Field Pilot*. Energy Procedia, **2013**:37,671-6.

[73] Adánez J, Dueso C, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A. *Methane combustion in a 500 W_{th} chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier*. Energy and Fuels, **2009**:23,130-42.

[74] Dueso C, García-Labiano F, Adánez J, de Diego LF, Gayán P, Abad A. *Syngas combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based*

oxygen carrier. Fuel, **2009**:88,2357-64.

[75] Adánez J, Dueso C, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A. *Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 2. Fate of light hydrocarbons*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2009**:48,2509-18.

[76] García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J, Abad A, Dueso C. *Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 1. Fate of sulphur*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2009**:48,2499-508.

[77] Shen L, Zheng M, Xiao J, Xiao R. *Sulfur behavior in chemical looping combustion with NiO/Al₂O₃ oxygen carrier*. Combustion and Flame, **2010**:157,853-63.

[78] Johansson E, Mattisson T, Lyngfelt A, Thunman H. *Combustion of syngas and natural gas in a 300 W chemical-looping combustor*. Chemical Engineering Research and Design, **2006**:84, 819-27.

[79] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. *Use of NiO/NiAl₂O₄ particles in a 10 kW chemical-looping combustor*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2006**. 45,5911-19.

[80] Ishida M, Yamamoto M, Ohba T. *Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl₂O₄ particle circulation at 1200 °C*. Energy Conversion and Management, **2002**:43,1469-78.

[81] Kolbitsch P, Pröll T, Bolhàr-Nordenkamp J, Hofbauer H. *Characterization of chemical looping pilot plant performance via experimental determination of solid conversion*. Energy and Fuels, **2009**:23,1450-55.

[82] Pröll T, Kolbitsch P, Bolhar-Nordemkamp J, Hofbauer H. *A novel dual circulating fluidized bed system for chemical looping processes*. Environmental and Energy Engineering, **2009**:55,3255-66.

[83] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. *Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers*. Energy and Fuels, **2008**:22,2585-97.

- [84] Mattisson T, García-Labiano F, Kronberger B, Lyngfelt A, Adánez J, Hofbauer H. *Chemical-looping combustion using syngas as fuel*. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2007**:1,158-69.
- [85] Son SR, Kim SD. *Chemical-looping combustion with NiO and Fe₂O₃ in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2006**:45,2689-96.
- [86] Rydén M, Johansson M, Lyngfelt A, Mattisson T. *NiO supported on Mg-ZrO₂ as oxygen carrier for chemical-looping combustion and chemical looping reforming*. Energy and Environmental Science, **2009**:2,970-81.
- [87] Ryu HJ, Park J, Lee SY, Park MH. *Effect of CO₂ concentration on reduction reactivity of oxygen carriers*. 1st International Conference on Chemical Looping. **2010**. Lyon, Francia.
- [88] Gayán P, Forero CR, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. *Effect of support on the behaviour of Cu-based oxygen carriers during long-term CLC operation at temperatures above 1073 K*. Energy and Fuels, **2011**:25,1316-26.
- [89] García-Labiano F, Gayán P, Adánez J, de Diego LF, Forero CR. *Solid waste management of a chemical-looping combustion plant using Cu-based oxygen carriers*. Environmental Science and Technology, **2007**:41,5882-7.
- [90] Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P. *Modeling of the chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen carrier*. Combustion and Flame, **2010**:157,602-15.
- [91] Forero CR, Gayán P, de Diego LF, Abad A, García-Labiano F, Adánez J. *Syngas combustion in a 500 W_{th} chemical-looping combustion system using an impregnated Cu-based oxygen carrier*. Fuel Processing Technology, **2009**:90,1471-9.
- [92] Forero CR, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Adánez J. *Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper-based oxygen carriers: Fate of sulphur*. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2010**:4,762-70.
- [93] Gayán P, Forero CR, de Diego LF, Abad A, García-Labiano F, Adánez J. *Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper based oxygen carriers*:

Fate of light hydrocarbons. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2010**:4,13-22.

[94] Forero CR, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Adánez J. *High temperature behaviour of a CuO/ γ -Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion*. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2011**:5,659-67.

[95] Ortiz M, de Diego LF, Gayán P, Pans MA, García-Labiano F, Abad A, Adánez J. *Hydrogen production coupled with CO₂ capture by chemical-looping using mixed Fe-Ni oxygen carriers*. 1st International Conference on Chemical Looping. **2010**. Lyon, Francia.

[96] Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A, Johansson M. *The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor*. Fuel, **2007**:86,1021-35.

[97] Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A, Rydén M. *Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier*. Fuel, **2006**:85,1174-85.

[98] Villa R, Cristiani C, Groppi G, Lietti L, Forzatti P, Cornaro U, Rossini S. *Ni based mixed oxide materials for CH₄ oxidation under redox cycle conditions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2003**:204-205,637-46.

[99] Dueso C, Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J, Lyngfelt A. *Reactivity of a NiO/Al₂O₃ oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion*. Fuel, **2010**:89,3399-409.

[100] Mattisson T, Järnäs A, Lyngfelt A. *Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen-Application for chemical-looping combustion*. Energy and Fuels, **2003**:17,643-51.

[101] Corbella BM, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Palacios JM. *Characterization and performance in a multicycle test in a fixed-bed reactor of silica-supported copper oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane*. Energy and Fuels, **2006**:20,148-154.

[102] Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott SA. *Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Combustion and Flame,

2008:154,109-21.

[103] Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott SA. *Kinetics of the chemical looping oxidation of CO by a co-precipitated mixture of CuO and Al₂O₃*. Proceedings of the Combustion Institute, **2009**:32,2633-40.

[104] Leion H, Lyngfelt A, Johansson M, Jerndal E, Mattisson T. *The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Research and Design, **2008**:86,1017-26.

[105] Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J. *Reduction kinetics of Cu-, Ni- and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO + H₂) for chemical looping combustion*. Energy and Fuels, **2007**:21,1843-53.

[106] Moldenhauer P, Ryden M, Lyngfelt A. *Testing of minerals and industrial byproducts as oxygen carriers for chemical-looping combustion in a circulating fluidized-bed 300W laboratory reactor*. Fuel, **2012**:93:351-63.

[107] Gayán P, Pans MA, Ortiz M, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F. *Testing of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit*. Fuel Processing Technology, **2012**:96,37-47.

[108] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. *CO₂ capture from coal combustion using chemical-looping combustion-Reactivity investigation of Fe, Ni and Mn based oxygen carriers using syngas*. Proceedings of the Clearwater Clean Coal Conference. **2006**. Clearwater, Florida, EE.UU.

[109] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. *Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion of methane-rich fuels*. 19th International Conference on FBC. **2006**. Viena, Austria.

[110] Stobbe ER, de Boer BA, Geus JW. *The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides*. Catalysis Today, **1999**:47,161-7.

[111] Adánez-Rubio I, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. *Identification of operational regions in the Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process with a Cu-based oxygen carrier*. Fuel, **2012**:102,634-45.

- [112] Zafar Q, Abad A, Mattisson T, Gevert B, Strand M. *Reduction and oxidation kinetics of $Mn_3O_4/Mg-ZrO_2$ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science, **2007**:62,6556-67.
- [113] Leion H, Larring Y, Bakken E, Bredesen R, Mattisson T, Lyngfelt, A. *Use of $CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O_3$ as Oxygen Carrier in Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling*. Energy and Fuels, **2009**:23,5276-83.
- [114] Sarshar Z, Kleitz F, Kaliaguine S. *Novel oxygen carriers for chemical looping combustion: $La_{1-x}Ce_xBO_3$ ($B = Co, Mn$) perovskites synthesized by reactive grinding and nanocasting*. Energy and Environmental Science, **2011**:4,4258-69.
- [115] Sarshar Z, Sun Z, Zhao D, Kaliaguine S. *Development of Sinter-Resistant Core-Shell $LaMn_xFe_{1-x}O_3@mSiO_2$ Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion*. Energy and Fuels, **2012**:26,3091-102.
- [116] Fossdal A, Bakken E, Øye BA, Schøning C, Kaus I, Mokkelbost T, Larring Y. *Study of inexpensive oxygen carriers for chemical looping combustion*. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2011**:5,483-88.
- [117] Arjmand M, Hedeyati A, Azad AM, Leion H, Rydén M, Mattisson T. *$Ca_xLa_{1-x}Mn_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($M = Mg, Ti, Fe, or Cu$) as Oxygen Carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU)*. Energy and Fuels, **2013**:27,4097-107.
- [118] Hallberg P, Jing D, Rydén M, Mattisson T, Lyngfelt A. *Chemical Looping Combustion and Chemical Looping with Oxygen Uncoupling Experiments in a Batch Reactor Using Spray-Dried $CaMn_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ ($M = Ti, Fe, Mg$) Particles as Oxygen Carriers*. Energy and Fuels, **2013**:27,1473-81.
- [119] Fout T. *Oxy-combustion: research, development and system analysis*. 3rd Meeting of the oxy-fuel combustion network. **2008**. Yokohama, Japón.
- [120] Hebden D, Strout HJF. Coal Gasification Processes. Chemistry of coal utilization. Wiley & Sons, **1981** [chapter 24]. Nueva York, EE.UU.
- [121] Sass B, Monzyk B, Ricci S, Gupta A, Hindin B, Gupta N. *Impact of SO_x and NO_x in flue gas on CO_2 separation, compression, and pipeline transmission. Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations-Results from the CO_2 capture project*,

vol. 2. Elsevier, **2005** [chapter 17]. Oxford, Inglaterra.

[122] Bryant S, Lake LW. *Effect of impurities on subsurface CO₂ storage processes. Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations-Results from the CO₂ capture project*, vol. 2. Elsevier, **2005** [chapter 18]. Oxford, Inglaterra.

[123] Wang B, Yan R, Lee DH, Liang DT, Zheng Y, Zhao H, Zheng C. *Thermodynamic investigation of carbon deposition and sulphur evolution in chemical looping combustion with syngas*. Energy and Fuels, **2005**:22,1012-20.

[124] Sprachmann G, Smit CJ, Mirfenderski Y. *Method for producing sulphuric acid*. **2013**. Patent WO/2013/098329.

[125] Dueso C, Ortiz M, Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J. *Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical looping combustion and chemical-looping reforming*. Chemical Engineering Journal, **2012**:188,142-54.

[126] Abad A, Gayán P, García-Labiano F, de Diego L.F, Adánez J. *Relevance of oxygen carrier characteristics on CLC design for gaseous fuels*. 3rd International Conference on Chemical Looping. **2014**. Gotemburgo, Suecia.

[127] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. *Investigation of Fe₂O₃ with MgAl₂O₄ for chemical-looping combustion*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2004**:43, 6978-87.

[128] Norma ASTM D5757-95: *Standard Test Method for Determination of Attrition and Abrasion of Powdered Catalysts by Air Jets*. ASTM. **1995**. Filadelfia, EE.UU.

[129] Levenspiel O. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley and Sons, **1981**. Nueva York, EE.UU.

[130] Lyngfelt A, Kronberger B, Adánez J, Morin JX, Hurst P, Rubin ES, Keith DW, Gilboy CF, Wilson M, Morris T, Gale J, Thambimuthu K. *The GRACE project: Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor*. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2005**:7,115-23.

[131] Jin H, Ishida M. *Reactivity study on natural-gas-fueled chemical-looping*

combustion by a fixed-bed reactor. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2002**: 41,4004-7.

[132] Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Celaya J, Abad A. *Nickel-copper oxygen carriers to reach zero CO and H₂ emissions in chemical-looping combustion*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2006**:45,2617-25.

[133] Chandel MK, Hoteit A, Delebarre A. *Experimental investigation of some metal oxides for chemical looping combustion in a fluidized bed reactor*. Fuel, **2009**:88,898-908.

[134] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. *The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion*. Fuel, **2006**:85,736-47.

[135] Ryu HJ, Bae DH, Jin GT. *Effect of temperature on reduction reactivity of oxygen carrier particles in a fixed bed chemical-looping combustor*. Korean Journal of Chemical Engineering, **2003**:20,960-6.

[136] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. *Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Thermal Science, **2006**:10,93-107.

[131] Dewaele O, Froment GF. *TAP study of the mechanism and kinetics of the adsorption and combustion of methane on Ni/Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃*. Journal of Catalysis, **1999**:184,499-513.

[138] Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Kolbitsch P, Pröll T. *CLC Modeling the fuel reactor at fast fluidization - Conversion of CH₄ using a NiO-based oxygen carrier in a 120 kW_{th} unit*. 1st International Conference on Chemical Looping. **2010**. Lyon, Francia.

[139] Ortiz M, de Diego LF, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, Adánez J. *Catalytic Activity of Ni-Based Oxygen-Carriers for Steam Methane Reforming in Chemical-Looping Processes*. Energy and Fuels, **2012**:26,791-800.

[140] Leonidova EI, Leonidov IA, Patrakeevev MV, Kozhevnikov VL. *Oxygen non-stoichiometry, high-temperature properties, and phase diagram of CaMnO_{3-δ}*. Journal of Solid State Electrochemistry, **2011**:15,1071-5.

[141] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. *CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O₃ as oxygen carrier for chemical oxygen combustion with oxygen uncoupling (CLOU)-Experiments in a*

continuously operating fluidized-bed reactor system. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2011**:5,356-66.

[142] HSC Chemistry 6.1. *Chemical Reaction and Equilibrium Software with Thermochemical Database and Simulation Module*. Outotec Research Oy., **2008**. Pori, Finlandia.

[143] de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Gayán P, Abad A, Corbella BM, Palacios JM. *Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Fuel, **2004**:83,1749-57.

[144] Jacob KT, Alcock CB. *Thermodynamics of CuAlO_2 and CuAl_2O_4 and Phase equilibria in the system $\text{Cu}_2\text{O-CuO-Al}_2\text{O}_3$* . Journal of the American Ceramic Society, **1975**:58,192-5.

[145] Gupta RP, Turk BS, Vierheilig AA. *Desulfurization Sorbents for Transport-Bed Applications*. Proceedings of the Advanced Coal-Based and Environmental Systems. **1997**. Pittsburgh, EE.UU.

[146] Jammaluddin AKM, Bennion DB, Thomas FB. *Acid/Sour Gas Management in the Petroleum Industry*. Petroleum Exhibition and Conference. **2009**. Abu Dhabi, Emiratos Árabes Unidos.

[147] Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Kolbitsch P, Pröll T. *CLC modeling: the fuel-reactor at fast fluidization - Conversion of CH_4 using a NiO-based oxygen-carrier in a 120 kW_{th} unit*. 1st International Conference on Chemical Looping. **2010**. Lyon, Francia.

[148] Mahalatkar K, Kuhlman J, Huckaby ED, O'Brien T. *Computational fluid dynamic simulations of chemical looping fuel reactors utilizing gaseous fuels*. Chemical Engineering Science, **2011**:66,469-79.

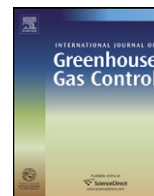
[149] Mahalatkar K, Kuhlman J, Huckaby ED, O'Brien T. *Simulations of a circulating fluidized bed chemical looping combustion system utilizing gaseous fuel*. Oil and Gas Science and Technology, **2011**:66,301-11.

[150] Yazdanpanah MM, Forret A, Gauthier T, Delebarre A. *Modeling of CH_4 combustion with $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ in a 10 kW_{th} CLC pilot plant*. 2nd International Conference on Chemical Looping. **2012**. Darmstadt, Alemania.

- [151] Szekely J, Evans JW. *A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary*. Chemical Engineering Science, **1970**:25,1091-1107.
- [152] García-Labiano F, de Diego L.F, Adánez J, Abad A, Gayán P. *Reduction and oxidation kinetics of a copper-based oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2004**:43,8168-77.
- [153] Readman JE, Olafsen A, Smith JB, Blom R. *Chemical looping combustion using NiO/NiAl₂O₄: mechanisms and kinetics of reduction–oxidation (Red–Ox) reactions from in situ powder X-ray diffraction and thermogravimetry experiments*. Energy and Fuels, **2006**:20,1382-7.
- [154] Abad A, Adánez J, Cuadrat A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. *Reaction kinetics of ilmenite for chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science, **2011**:66,689-702.

Apéndice - Artículos

Artículo I



Performance of a low Ni content oxygen carrier for fuel gas combustion in a continuous CLC unit using a CaO/Al₂O₃ system as support

P. Gayán*, A. Cabello, F. García-Labiano, A. Abad, L.F. de Diego, J. Adánez

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Department of Energy and Environment, Miguel Luesma Castán 4, Zaragoza 50018, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 August 2012

Received in revised form

14 December 2012

Accepted 15 January 2013

Keywords:

CO₂ capture

Chemical-looping combustion

Nickel

Oxygen carrier

Fuel gas

ABSTRACT

The behavior of a Ni-based oxygen carrier with low NiO content (11.8 wt.% NiO) prepared by impregnation on CaAl₂O₄ has been studied in a continuous CLC unit (500 W_{th}) using different gases as fuels (methane, H₂, CO, syngas, ethane and propane). More than 90 h of successfully operation at high temperature (1173 K) have been carried out analyzing the effect of the oxygen carrier-to-fuel ratio and fuel gas composition regarding combustion efficiency and product gas distribution.

Using syngas, pure CO or H₂ as fuels, full combustion can be achieved working at oxygen carrier-to-fuel ratios, ϕ , higher than 1.2. Regarding methane, the maximum fuel combustion efficiency is reached in a narrow range of ϕ values close to 1 (1.0–1.2). An increase in the value of this parameter produces a decrease in the combustion efficiency. This behavior is different to that found using most of the Ni-based oxygen carriers present in literature, and can be attributed to the low global catalytic activity of the reduced oxygen carrier for reforming reactions. When light hydrocarbons are used as fuels, the oxygen carrier presents a similar behavior than in the case of methane combustion tests, reaching to the maximum fuel combustion efficiency at the same ϕ values. This fact also indicates that light hydrocarbons combustion mechanism is carried out through cracking reaction.

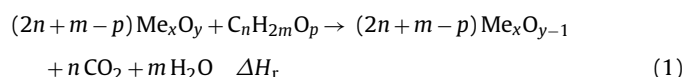
The solids inventory needed to obtain a methane combustion efficiency of 99% is lower than 180 kg/MW_{th}, which corresponds to a metallic Ni inventory around 17 kg/MW_{th}. This value is the lowest referred in the literature for any kind of Ni-based oxygen carrier. This remarkable result is due to the low NiO content (11.8 wt.%) and the very high reactivity of this oxygen carrier because all nickel in the particle is present as free NiO, since the formation of less reactive nickel compounds is avoided using CaAl₂O₄ as inert support.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

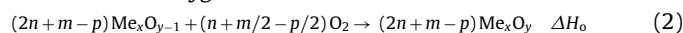
1. Introduction

CLC has been suggested as one of the most promising technologies for CO₂ capture in power generation using a fuel gas because the CO₂ separation is inherent to the process (Kerr, 2005). CLC technology is based on the transfer of oxygen from air to fuel by means of an active metal oxide (Me_xO_y) as an oxygen carrier avoiding direct contact between fuel and air. The CLC concept has been proposed to be accomplished in different type of reactors and configurations: two interconnected moving or fluidized-bed reactors, fixed-bed reactors, or a rotating reactor. Nevertheless, all of the CLC plants existing worldwide at the moment use the configuration composed of two interconnected fluidized-bed reactors called as fuel and air reactor (Adánez et al., 2012). In the fuel reactor (FR), the oxygen carrier is reduced to a metal (Me) or a reduced form (Me_xO_{y-1}) and oxidizes the fuel to H₂O and CO₂ which can be easily separated by

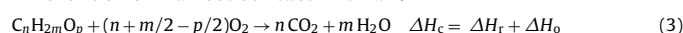
condensation obtaining a high concentrated CO₂ stream ready to be transported and stored.



In the air reactor (AR), the metal or reduced metal oxide is oxidized with air so that the regenerated material is ready to start a new cycle. The gas obtained in this second step contains nitrogen and unreacted oxygen.



In this system it is important to point out that the total heat involved in both reactors is the same as for normal combustion where fuel is in direct contact with air.



Many materials have been tested to assess if they are good candidates for CLC technology. A review of the status can be found in Adánez et al. (2012).

Nickel materials have received more attention than other candidates for CLC combustion due to its high reactivity and thermal

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733 977; fax: +34 976 733 318.
E-mail address: pgayan@icb.csic.es (P. Gayán).

Table 1
Summary of Ni-based oxygen carriers tested in continuously operated CLC units for gaseous fuels.

Oxygen carrier ^a	Metal oxide (wt.%)	Support material	Power (kW)	Reacting gas ^b	Reference
Ni18- α Al:HI	18	α -Al ₂ O ₃	0.5	CH ₄	Adánez et al. (2009a)
			0.5	H ₂ , CO, syngas	Dueso et al. (2009)
			0.5	C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	Adánez et al. (2009b)
			0.5	CH ₄ + H ₂ S	García-Labiano et al. (2009)
Ni35-Al:COP	35	Al ₂ O ₃	1	Syngas + H ₂ S	Shen et al. (2010)
Ni60-NiAl:SF	60	NiAl ₂ O ₄	10	n.g.	Linderholm et al. (2008)
Ni60-NiAl:FG	60	NiAl ₂ O ₄	0.3	n.g.	Johansson et al. (2006a)
Ni40-NiAl:FG	40	NiAl ₂ O ₄	10	n.g.	Johansson et al. (2006b) and Lyngfelt and Thunman (2005)
Ni40-NiAl:SD	40	NiAl ₂ O ₄		H ₂	Ishida et al. (2002)
Ni40-NiAl:SD	40	NiAl ₂ O ₄	10	n.g.	Linderholm et al. (2009)
			65	H ₂ , CO	Kolbitsch et al. (2009a) and Kolbitsch et al. (2010)
			140	n.g.	Bolhär-Nordenkampf et al. (2009), Kolbitsch et al. (2009a,b) and Pröll et al. (2009)
			140	CH ₄	Kolbitsch et al. (2009a) and Kolbitsch et al. (2010)
Ni40-NiAl-Mg:SD	40	NiAl ₂ O ₄ -MgO	10	n.g.	Linderholm et al. (2009)
			10	n.g.	Bolhär-Nordenkampf et al. (2009), Kolbitsch et al. (2009a,b) and Pröll et al. (2009)
			140	n.g.	Bolhär-Nordenkampf et al. (2009), Kolbitsch et al. (2009a,b) and Pröll et al. (2009)
Ni20-MgAl:FG	20	MgAl ₂ O ₄	0.3	n.g.	Rydén et al. (2008)
Ni60-MgAl:FG	60	MgAl ₂ O ₄	0.3	n.g.	Johansson et al. (2006a)
			0.17	Syngas	Johansson et al. (2006b) and Mattisson et al. (2007)
Ni60-B:MM	60	Bentonite	50	CH ₄	Ryu et al. (2004)
				Syngas	Ryu et al. (2010a)
Ni60-B:MM	60	Bentonite	1.5	n.g.	Ryu et al. (2010a)
				CH ₄	Son and Kim (2006)
Ni40-Zr-Mg:FG	40	ZrO ₂ -MgO	0.3	n.g.	Rydén et al. (2009)
OCN 702-1100		n.a.	50	n.g.	Ryu et al. (2010b)
OCN 703-1100		n.a.	50	n.g.	Ryu et al. (2010a)
				Syngas	Ryu et al. (2010a)

^a HI, hot incipient impregnation; COP, co-precipitation; SF, spin flash; FG, freeze granulation; SD, spray drying; MM, mechanical mixing.

^b n.g., natural gas.

stability at high temperatures (1173–1373 K). Adánez et al. (2012) reported that more than 2500 h of the 3500 h of total operational experience in continuous CLC and CLR plants for gaseous fuels have been carried out with Ni-based oxygen carriers. Furthermore, Ni appears as one of the most interesting metals to be used for CLR technology due to its strong catalytic properties (Adánez et al., 2012). However, this material presents some disadvantages such as thermodynamic equilibrium that cause a small presence of CO and H₂ in the gas outlet of the FR, its higher cost compared to other metal oxides or the requirement of additional safety measures because of its toxicity.

The use of alumina-based compounds as support material for Ni-based oxygen carriers has been extensively investigated in the literature. In comparison with other metal oxides, most of Ni-oxygen carriers supported on Al₂O₃ compounds showed very high reactivity with all fuel gases, no agglomeration problems, low attrition rates during operation in fluidized beds and avoidance of carbon deposition at CLC conditions. However, reduction of NiO/Al₂O₃ particles is limited by the partial transformation of NiO into NiAl₂O₄ spinel compound (Copeland et al., 2001; Ryu et al., 2003), which has poor reactivity for CLC (Villa et al., 2003). Nevertheless, high reactivity and low NiAl₂O₄ formation was found in some cases using mechanical mixing and impregnation methods (Adánez et al., 2004; Gayán et al., 2008; Sedor et al., 2008a,b).

Table 1 summarizes the Ni-based oxygen carriers that have been tested in continuously operated CLC units for gaseous fuels by the moment. As it can be seen in this table, the content of NiO used in the particles of the different oxygen carriers can be high, up to 40–60 wt.%. High contents of NiO are used when oxygen carriers are prepared by spray drying or freeze granulation methods in order to increase the crushing strength of the particles. However, particles obtained by the impregnation method can be prepared with low contents of NiO. Due to the high cost and the special environmental-safety precautions that have to be taken with nickel-based materials, the current tendency in the development

of CLC technologies related to Ni-based oxygen carriers is directed to minimize the amount of NiO that contains the oxygen carrier particles.

Our research group at the Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) has carried out several studies using Ni-based oxygen carriers. Firstly, potential oxygen carriers were prepared using different supports (Adánez et al., 2004). Later, different oxygen carriers prepared by dry impregnation using γ -Al₂O₃ as support were tested in a thermogravimetric analyzer and in a batch fluidized bed to assess the reactivity, selectivity, attrition rate and agglomeration behavior during methane combustion (Gayán et al., 2008). It was concluded that modifications of the support via thermal treatment, to transform it into α -Al₂O₃, or via chemical deactivation with Mg or Ca oxides, to obtain MgAl₂O₄ or CaAl₂O₄ as supports, minimized the interaction of NiO with alumina. Very high reactivity, regenerability and high methane combustion selectivity to CO₂ and H₂O were achieved using those supports. The next step was to evaluate the behavior of an oxygen carrier containing 18 wt.% NiO impregnated on α -Al₂O₃ in a continuously operated 500 W_{th} CLC prototype using methane and syngas as fuels (Adánez et al., 2009a; Dueso et al., 2009). Regarding methane combustion, at 1153 K in the fuel reactor, an oxygen-carrier to fuel ratio, ϕ , higher than 3 and a solid inventory in the fuel reactor of 600 kg per MW_{th} were necessary to reach combustion efficiencies close to the maximum allowed by the thermodynamic equilibrium. On the other hand, when syngas was used as fuel, high combustion efficiencies were reached at temperatures as low as 1073 K for ϕ values above 5. In both cases, the oxygen carrier exhibited an adequate behavior regarding processes such as attrition, agglomeration and carbon deposition during 100 h with methane and 50 h with syngas of continuous operation. Moreover, Adánez et al. (2009b) investigated the effect of the presence of light hydrocarbons (C₂H₆ and C₃H₈) in the feeding gas of a CLC system using that Ni-based oxygen carrier (Adánez et al., 2009a; Dueso et al., 2009). They concluded that an oxygen carrier-to-fuel ratio higher than 3

and a temperature of 1153 K were needed to obtain high combustion efficiencies. According to these results, no special measures should be adopted due to the presence of light hydrocarbons in the fuel gas of a CLC plant using a Ni-based oxygen-carrier.

The formation of NiAl_2O_4 together with NiO during the oxidation process of this Ni-based oxygen carrier tested in the CLC unit at the ICB (Adánez et al., 2009a,b; Dueso et al., 2009) was the responsible for the elevated solids inventories needed to burnt properly the different gaseous fuels. NiAl_2O_4 spinel reacts with these gases, but the corresponding reaction rates are lower than the ones that free NiO presents. Therefore, a Ni-based oxygen carrier without interaction between NiO and the support was further developed.

The objective of this work was to test the behavior of a Ni-based oxygen carrier with low NiO content, Ni11CaAl, for the combustion of different fuels in a 500 W_{th} CLC plant under continuous operation at atmospheric pressure. This oxygen carrier was developed by the incipient wet impregnation method using CaAl_2O_4 as support in order to avoid its interaction with NiO. The influence of different operating conditions, such as the oxygen carrier-to-fuel ratio and the fuel gas concentration, were analyzed.

2. Experimental

2.1. Preparation of the oxygen carrier

The support, CaAl_2O_4 , was obtained by mixing commercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Panreac, dp < 10 μm) with CaCO_3 (Panreac, dp < 10 μm) and graphite in the following proportions: 33 wt.% CaCO_3 , 58 wt.% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and 9 wt.% graphite. The mixture was then pelletized by pressure in a hydraulic pelletizer. Pellets were calcined at 1673 K during 18 h. After that, pellets were milled and sieved to obtain CaAl_2O_4 particles in the range +100–300 μm .

CaAl_2O_4 particles were impregnated with a saturated solution (293 K, 4.2 M) of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>99.5% Panreac) corresponding to the total pore volume of the support particles. The aqueous solution was slowly added to the support particles, with thorough stirring at room temperature. Two successive impregnation steps were applied to obtain the desired active phase loading (11.8 wt.%). In the first impregnation, 0.2 mL of nitrate solution were added per gram of support. In the case of the second impregnation, the volume of solution added to the material was 0.15 mL/g. The material resulting from the first impregnation was calcined at 823 K in air atmosphere for 30 min to decompose the impregnated metal nitrate into the metal oxide. Finally, after the second impregnation, the oxygen carrier was sintered in a furnace at 1223 K for 1 h. The carrier was designated as Ni11CaAl.

2.2. Oxygen carrier characterization

Several techniques have been used to characterize physically and chemically the fresh oxygen carrier particles. The force needed to fracture a particle was determined using a Shimpo FGN-5X crushing strength apparatus. The mechanical strength was taken as the average value of at least 20 measurements. The pore volume was measured by Hg intrusion in a Quantachrome PoreMaster 33, whereas the surface area of the oxygen carrier was determined by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method by adsorption/desorption of nitrogen at 77 K in a Micromeritics ASAP-2020 (Micromeritics Instruments Inc.). The identification of crystalline chemical species was carried out by powder X-ray diffractometer Bruker AXS graphite monochromator. Finally, some oxygen particles were analyzed in a scanning electron microscope (SEM) ISI DS-130 coupled to an ultra thin window PGT Prism detector for energy-dispersive X-ray (EDX) analysis.

Table 2 shows the main physical properties of the Ni11CaAl oxygen carrier. The NiO active content for the CLC process was

Table 2
Properties of the oxygen carrier Ni11CaAl.

	Units	Values
NiO content	wt.%	11.8
Oxygen transport capacity, R_{oc}	%	2.5
Particle size	mm	0.1–0.3
Particle density	kg/m ³	1400
Crushing strength	N	1.2
Porosity	%	40.4
Specific surface area BET	m ² /g	2.1
XRD species		NiO, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7

determined by complete reduction of the sample with H_2 in TGA at 1223 K. The oxygen transport capacity was defined as the percentage of mass fraction of oxygen that can be used in the oxygen transfer, calculated as $R_{oc} = [(m_{ox} - m_{red})/m_{ox}] \times 100$, where m_{ox} and m_{red} are the masses of the oxidized and reduced form of the oxygen carrier, respectively. The mechanical strength of the fresh particles is 1.2 N, which it is adequate since values lower than 1 N are believed to be too soft for long-time circulation (Johansson et al., 2004). A suitable particle density of 1400 kg/m³ for fluidization operation was measured considering the particle size of the material and the gas flows. The specific surface area is low. This value is associated with the extreme conditions adopted during the calcination process of the support (1673 K during 18 h). The porosity of particles is equal to 40.4%. Finally, XRD analysis shows that the only Ni-based crystalline phase present in the fresh particles of the oxygen carrier is NiO. NiAl_2O_4 formation is avoided due to the interaction of calcium with alumina to form two different calcium aluminates: CaAl_2O_4 and CaAl_4O_7 .

Fresh particles of the Ni11CaAl oxygen carrier were analyzed by SEM to determine its microstructure. Moreover, some of these particles were cut, polished and analyzed by EDX to carry out an elemental microanalysis. An image of the cross section of a fresh particle is shown in Fig. 1. From that image it can be observed a high void volume inside the particle. The dark space inside the particle

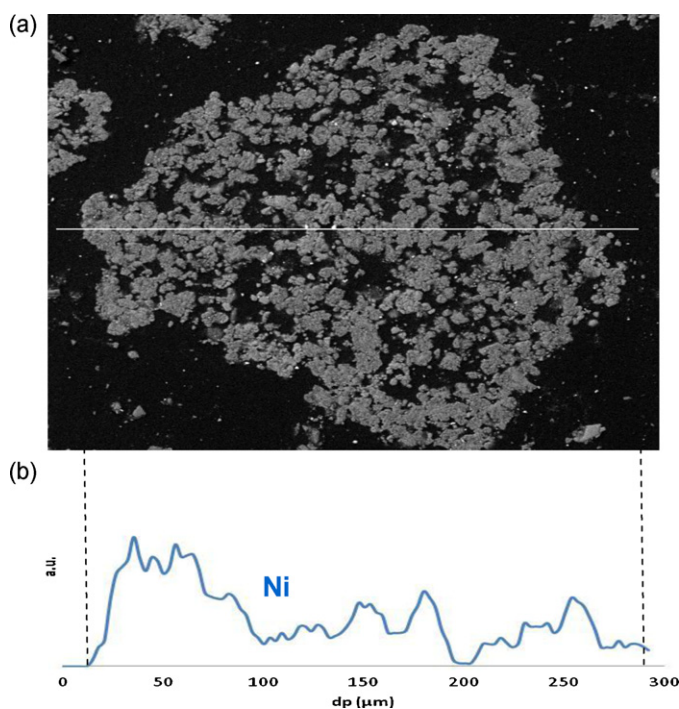


Fig. 1. SEM-EDX images of a Ni11CaAl fresh particle. (a) BSE (back-scattering electrons) photograph of a cross section of a fresh particle. (b) EDX line profile of Ni in a cross section of a fresh particle.

corresponds to large size pores (20–40 μm) interconnected among them. On the other hand, EDX analysis confirms that Ni content was homogeneously distributed inside the particles.

2.3. ICB-CSIC-g1 facility

Fig. 2 shows the 500 W_{th} CLC unit operating at atmospheric pressure, designated as ICB-CSIC-g1, used to determine the behavior of the oxygen carrier under continuous combustion of different fuel gases. The unit was composed of two interconnected fluidized-bed reactors, a riser for solid transport, a solid valve to control the solids circulation between reactors, a loop seal and a cyclone. This design allowed the control and measurement of the solid circulation flow rate between both reactors.

FR (1) consisted of a bubbling fluidized-bed (0.05 m i.d.) with a bed height of 0.1 m. The AR is a bubbling fluidized-bed (0.05 m i.d.) with a bed height of 0.1 m. It was followed by a riser (4) of 0.02 m i.d. and 1 m height. A further description of this CLC prototype is present elsewhere (Adánez et al., 2009a). The gas outlet streams of the FR and AR were drawn to respective on-line gas analyzers to get continuous data of gas composition. The outlet gas from the FR was composed by N_2 , CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2 , and CO . The composition of gases from the AR was N_2 and unreacted O_2 . If carbon formation on particle occurs in the FR, also CO and CO_2 could be formed in the AR when is oxidized with air. CH_4 , CO_2 , CO and H_2 concentrations in the gas outlet stream from the FR were measured after steam condensation, whereas O_2 , CO , and CO_2 concentrations were measured at the gas outlet stream from the AR.

2.3.1. Testing conditions

Combustion tests under different conditions and fuel gases were conducted in the 500 W_{th} CLC unit with the Ni11CaAl oxygen carrier. The total solids inventory in the system was ≈ 1.0 kg, of which 0.2 and 0.4 kg were in the FR and AR, respectively. The particle size of the oxygen carrier is 0.1–0.3 mm. A total operation of about 90 h at hot conditions, of which 50 h were at combustion conditions, was carried out using the same batch of oxygen carrier particles.

The inlet flow in the FR was varied from 170 to 255 l/h which corresponds to an inlet gas velocity of 0.1–0.15 m/s, i.e., about 4–6 times the minimum fluidization velocity for particles with a size of 0.3 mm and a density of 1400 kg/m^3 . Air was used as fluidizing gas in the AR, which was divided into the fluidizing gas in the bottom bed (720 l/h) and the secondary air in the riser (150 l/h). Nitrogen was used as a fluidizing gas in the particle loop seal (38 l/h).

Table 3 shows a summary of the different operating conditions used in the tests. Different types of fuels were used during the experimental work: methane, syngas, CO , H_2 and light hydrocarbons (C_2H_6 and C_3H_8).

The oxygen carrier-to-fuel ratio, ϕ , was defined by Eq. (4), where F_{MeO} is the molar flow rate of the metal oxide and F_{Fuel} is the inlet molar flow rate of the fuel in the FR. The parameter b is the stoichiometric coefficient of the fuel gas. A value of $\phi = 1$ corresponds to the stoichiometric MeO amount needed for maximum conversion of fuel to CO_2 and H_2O .

$$\phi = \frac{F_{\text{MeO}}}{b \cdot F_{\text{Fuel}}} \quad (4)$$

Two different experimental test series were carried out when methane was used as fuel for the CLC unit. In test series M1–M6, the effect of the oxygen carrier/fuel ratio, ϕ , on the combustion efficiency was analyzed by changing the fuel concentration whereas the gas velocity and solids circulation rates, f_s , were maintained roughly constant. For these tests, methane concentrations ranging from 25 to 50 vol.%, corresponding to power input between 422 and 850 W_{th} , were used.

Two additional tests were also carried out to analyze the effect of the H_2O concentration in the FR on the combustion efficiency (tests M7 and M8) to aid in the analysis of the obtained results. Test M8 was carried out feeding 20 vol.% of steam mixed with the gas fuel stream, at similar operating conditions as in test M7.

Regarding syngas combustion, two different CO/H_2 ratios, 1 and 3, have been studied (S9–S16). These ratios correspond to typical gas compositions obtained in fluidized-bed and entrained-bed gasifiers, respectively. The resulting equilibrium compositions of these experiments are shown in Table 3 assuming the WGS equilibrium in the FR. Experiments using only CO (S1–S6) and H_2 (S7–S8) as fuel gases were also done for comparison purposes. In addition, combustion tests of light hydrocarbons, i.e., C_2H_6 and C_3H_8 , were conducted (Tests LHC1–LHC6). Two different gas compositions were used for each type of fuel (see Table 3). These compositions were calculated to have the same oxygen demand in both cases. In this sense, it must be considered that ethane and propane require more oxygen for combustion than methane. In all tests with C_2H_6 and C_3H_8 , 30 vol.% steam was introduced to avoid carbon formation in the distributor plate of the FR.

The behavior of the OC with different fuel gases was assessed by means of the effect of the oxygen carrier-to-fuel ratio on the combustion efficiency. The combustion efficiency (η_c) has been defined as the ratio of oxygen consumed by the gas leaving the FR to that consumed by the gas when the fuel is completely burnt to CO_2 and H_2O . So, the η_c gives an idea about how the CLC operation is close or far from the complete combustion of the fuel, i.e., $\eta_c = 100\%$.

$$\eta_c = \frac{(2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{out}} \cdot F_{\text{out}} - (2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{in}} \cdot F_{\text{in}}}{(x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2} + 4x_{\text{CH}_4} + 7x_{\text{C}_2\text{H}_6} + 10x_{\text{C}_3\text{H}_8})_{\text{in}} \cdot F_{\text{in}}} \quad (5)$$

where F_{in} is the molar flow of the inlet gas stream, F_{out} is the molar flow of the outlet gas stream, and x_i is the molar fraction of the gas i .

3. Results

3.1. Tests in the continuous CLC plant

Combustion tests under different operation conditions were carried out in the CLC plant using the Ni11CaAl as oxygen carrier. The oxygen carrier-to-fuel ratio and the fuel composition were studied as variables affecting to the combustion efficiency, η_c . The gas product concentrations of the FR and AR were measured by online analyzers and the corresponding results were used to make carbon, hydrogen and oxygen mass balances over the whole system. Regarding the oxygen carrier behavior, neither deactivation nor agglomeration were detected during operation in the continuous unit.

Fig. 3 shows the effect of the ϕ value on the combustion efficiency for combustion tests M1–M6 where CH_4 fuel flow was varied. Regarding combustion tests M1–M6, very high CH_4 combustion efficiencies were found operating with low oxygen carrier-to-fuel ratios (1.1–1.2). A sharp decrease in efficiency was found for values above 1.2. An important difference was found with respect to the results obtained with most of the previous oxygen carrier materials tested in the literature (Adánez et al., 2012), including the one developed by Adánez et al. (2009a), where an increase in the ϕ value produces an increase in the combustion efficiency. These results are also shown in Fig. 3 for comparison purposes. However, Lyngfelt and Thunman (2005) observed a similar behavior using an oxygen carrier prepared by freeze granulation over Al_2O_3 .

With previous Ni-based oxygen carriers developed to be tested in CLC continuous units, it was necessary to operate at higher ϕ values (3–3.5) to reach near complete combustion efficiency

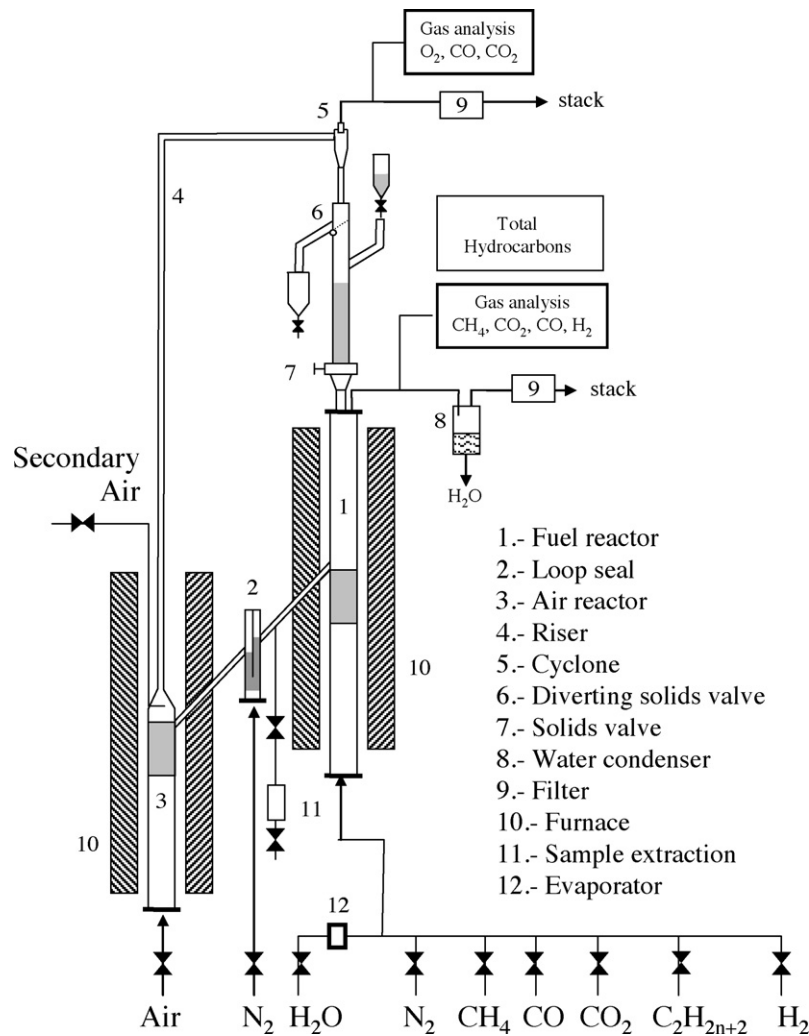


Fig. 2. Schematic diagram of the ICB-CSIC-g1 facility.

(Adánez et al., 2009a; Linderholm et al., 2008; Lyngfelt and Thunman, 2005). However, with this material the combustion efficiency reached the maximum value allowed by the thermodynamic equilibrium at ϕ values around 1.1–1.2. A further increase

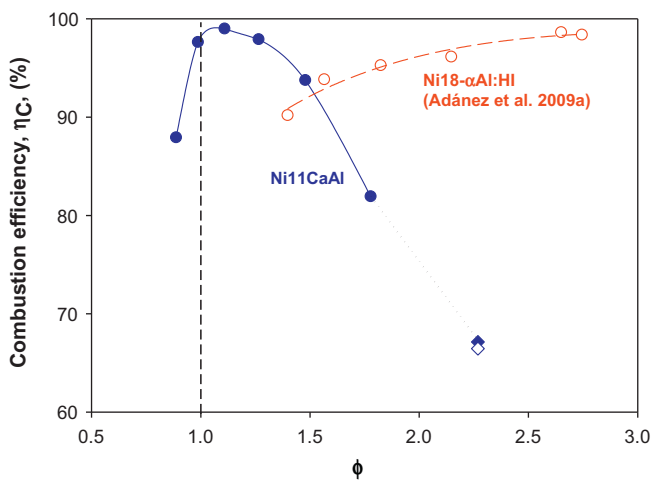


Fig. 3. Effect of the oxygen carrier/fuel ratio (ϕ) on the combustion efficiency (η_c) for CH_4 combustion with the Ni11CaAl oxygen-carrier. $T = 1173 \text{ K}$. Tests M1–M6 (●). Tests M7–M8 (◇, with H_2O /◆, without H_2O). For comparison reasons, tests using Ni18– α Al:HI oxygen-carrier have been added.

of ϕ presented a negative effect on the combustion efficiency. Decreasing the oxygen carrier/fuel ratio below 1.0, combustion efficiency decreases as less oxygen is available for full oxidation of the fuel.

In addition, two new tests (M7–M8) were carried out to study the effect of steam addition in the inlet flow to FR and similar results were obtained in both cases.

Fig. 4 shows the effect of the ϕ value on the combustion efficiency for syngas tests (S1–S16). Complete combustion is achieved working at oxygen carrier-to-fuel ratios higher than 1.2 for all fuel gas compositions, including pure CO, which is the gas that presents the worst behavior when it reacts with a Ni-based oxygen carrier. Note that in this case combustion efficiency does not decrease at high values of ϕ .

From the experimental data obtained in the tests LHC1–LHC6, the combustion efficiency, η_c , was calculated according to Eq. (5). Fig. 5 illustrates the effect of ϕ on the combustion efficiency for both ethane and propane. The maximum fuel combustion efficiencies were reached at same ϕ values than methane. Furthermore, better efficiencies were obtained for ethane than for propane as fuel gas. In the case of ethane, a combustion efficiency of 99% was obtained working at an oxygen carrier-to-fuel ratio of 1.1.

In order to explain the remarkable results obtained in the combustion tests carried out with the Ni11CaAl oxygen carrier, the gas composition at the outlet of the FR is analyzed for each type of gas combustion tests.

Table 3
Operating conditions and main data for the experiments carried out in the ICB-CSIC-g1 facility.

Test	T_{FR} (K)	Q_{FR} (l/h)	Fuel gas (vol.%)	Equilibrium concentration (vol.%)				f_s (kg/h)	ϕ	Power (W_{th})	Solid inventory in FR (kg/ MW_{th})
				CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂				
CH₄											
M1	1173	170	50					9.4	0.9	846	154
M2	1173	170	45					9.4	1.0	761	172
M3	1173	170	40					9.4	1.1	677	193
M4	1173	170	35					9.4	1.3	593	221
M5	1173	170	30					9.4	1.5	507	258
M6	1173	170	25					9.4	1.8	422	310
M7	1173	170	25					12	2.2	422	310
M8 ^a	1173	170	25					12	2.2	422	310
Syngas											
CO											
S1	1153	255	80					6.6	0.9	716	183
S2	1153	213	80					6.6	1.1	594	221
S3	1153	170	80					6.6	1.4	516	254
S4	1153	170	80					9.2	2.0	477	275
S5	1153	170	60					9.2	2.6	358	366
S6	1153	170	40					9.2	4.0	238	550
H ₂											
S7	1153	170	60					9.2	2.6	306	428
S8	1153	170	40					9.2	4.0	204	642
Syngas CO/H ₂ = 1											
S9	1153	255	80	40	10	8	40	6.6	0.9	651	201
S10	1153	213	80	40	10	8	40	6.6	1.1	542	242
S11	1153	170	80	40	10	8	40	6.6	1.4	434	302
S12	1153	170	40	20	5	4	20	6.6	2.9	217	604
Syngas CO/H ₂ = 3											
S13	1153	255	80	60	6	14	20	6.6	0.9	682	192
S14	1153	213	80	60	6	14	20	6.6	1.1	568	231
S15	1153	170	80	60	6	14	20	6.6	1.4	455	288
S16	1153	170	40	30	3	7	10	6.6	2.9	227	577
Light hydrocarbons											
C ₂ H ₆											
LHC1 ^b	1173	170	17.2					6.8	0.9	517	253
LHC2 ^b	1173	170	14.3					6.8	1.1	431	317
LHC3 ^b	1173	170	11.4					6.8	1.4	345	380
C ₃ H ₈											
LHC4 ^b	1173	170	12					6.8	0.9	517	253
LHC5 ^b	1173	170	10					6.8	1.1	431	317
LHC6 ^b	1173	170	8					6.8	1.4	345	380

Bold numbers refer to the changed variable.

^a 20 vol.% H₂O added.

^b 30 vol.% H₂O added.

3.1.1. Methane combustion

Fig. 6 shows the gas composition obtained at the outlet of the FR as a function of ϕ . As it was mentioned above, methane was fully converted only at ϕ values around 1.1–1.2. At lower

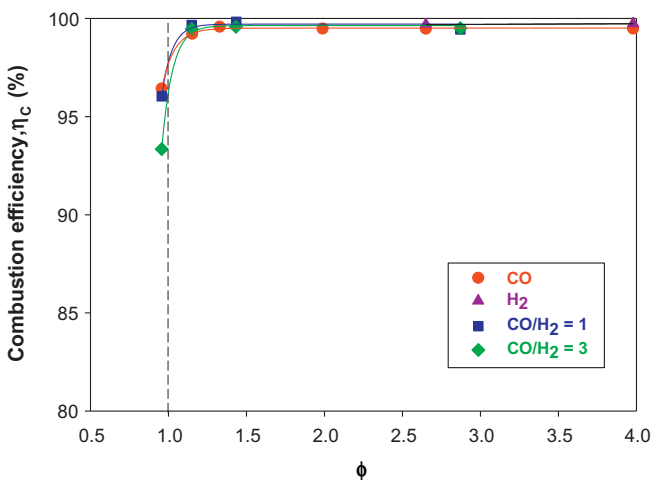


Fig. 4. Effect of the oxygen carrier/fuel ratio (ϕ) on the combustion efficiency (η_c) for syngas combustion with the Ni11CaAl oxygen-carrier. $T = 1153$ K.

values, partial oxidation of fuel takes place producing CO + H₂ and methane does not appear at FR outlet. At higher values, methane is the only unburnt product, indicating that the partial oxidation/reforming reactions are not occurring at considerable amount

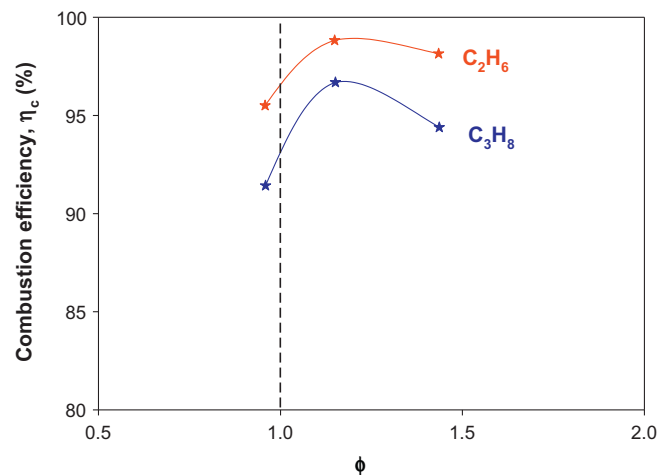


Fig. 5. Effect of the oxygen carrier/fuel ratio (ϕ) on the combustion efficiency (η_c) for light hydrocarbons combustion with the Ni11CaAl oxygen-carrier. $T = 1173$ K.

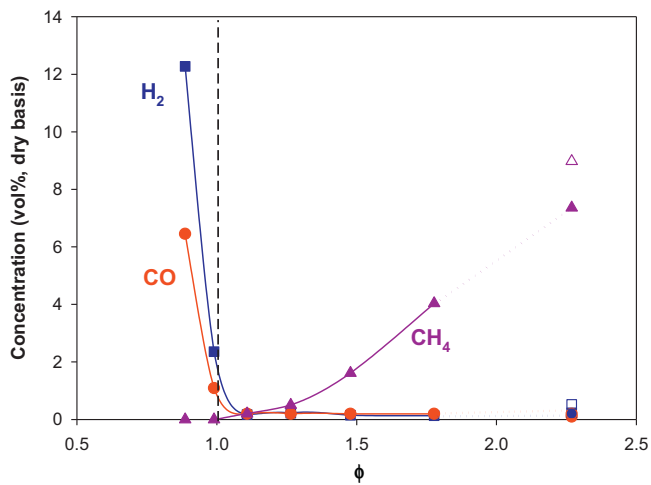


Fig. 6. Concentration of CO, H₂ and CH₄ measured at the outlet of the FR in the 500 W_{th} unit for combustion tests carried out with methane. $T_{FR} = 1173$ K. Tests M1–M7: CO (●), H₂ (■), and CH₄ (▲). Test M8: CO (○), H₂ (□), and CH₄ (△).

in these conditions. These facts indicate that reaction occurs by different pathways depending on the ϕ value.

In this work, since a low NiO content oxygen carrier was used, the relevance of the reduction degree needed to achieve full methane conversion was pointed out as responsible of this behavior. Only working at very low oxygen carrier to fuel ratios (1.0–1.2), the full conversion of methane was achieved.

The effect of water concentration on the steam reforming reaction was analyzed through the methane conversion obtained using H₂O concentrations in the FR up to 20 vol.%. In the experiments using CH₄ as fuel gas, water was not fed into the system because previous works in the same CLC facility using a Ni-based oxygen carrier showed that carbon formation did not happen at relevant extension (Adánez et al., 2009a,b), anywhere in the FR. Furthermore, during methane combustion tests, CO and CO₂ were never detected at the outlet of the AR, indicating no carbon formation in the FR. As it can be seen in Figs. 3 and 6, similar combustion efficiencies and gas product distributions were obtained in tests M7 and M8, indicating that methane reforming reaction, at high oxygen carrier-to-fuel ratio values, is negligible using this material even in the case when a steam concentration of 20 vol.% was added.

3.1.2. Syngas combustion

Several syngas combustion tests under continuous operation were carried out in the CLC plant. Table 3 shows the different fuel gas compositions that were used. Fig. 4 illustrates that the combustion efficiency is very high for all syngas tests where $\phi > 1.2$, close to the value that corresponds with the thermodynamic equilibrium. Furthermore, for fixed ϕ values, similar combustion efficiencies were obtained independently of the fuel gas composition.

Dueso et al. (2009) found that this high combustion efficiency achieved when CO is used as fuel was partially due to the increase of CO consumption through the faster disappearance of H₂. This fast disappearance of H₂ shifts the WGS equilibrium toward the formation of more H₂ and CO₂, which implies a higher CO conversion.

In order to highlight the high reactivity obtained with the Ni11CaAl oxygen carrier when syngas is used as fuel, a comparison with other Ni-based oxygen carrier developed by impregnation using α -Al₂O₃ as support is pointed out. Dueso et al. (2009) found that with the Ni18- α Al₂O₃ oxygen carrier, ϕ values higher than 5 were needed to obtain high combustion efficiencies (98.3%) of syngas when the temperature in the FR reached 1153 K. At the

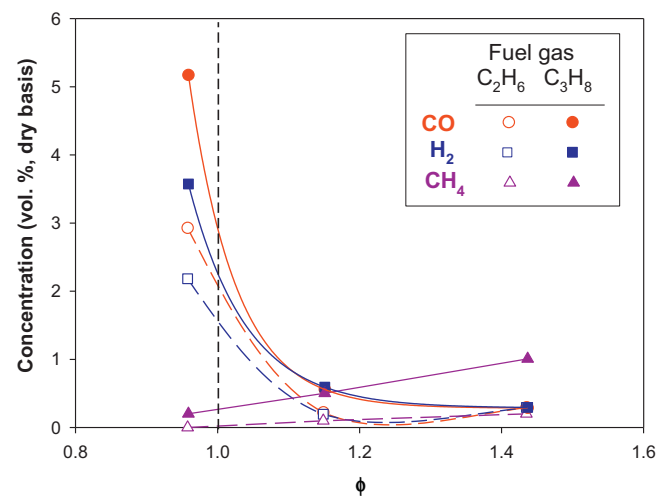


Fig. 7. Concentration of CO, H₂ and CH₄ measured at the outlet of the FR in the 500 W_{th} unit for combustion tests carried out with light hydrocarbons. $T_{FR} = 1173$ K.

same testing conditions of fuel composition and temperature, maximum combustion according to thermodynamic equilibrium was achieved with the Ni11CaAl oxygen carrier working at oxygen-to-fuel ratios only higher than 1.2 for all fuel gas compositions. The high reactivity of Ni11CaAl oxygen carrier with both gases i.e., CO and H₂, is mainly due to the fast reaction of free NiO with such gases. As in this case the formation of less reactive nickel compounds, such as NiAl₂O₄, is avoided using CaAl₂O₄ as inert support, the behavior of this oxygen carrier is largely improved when syngas is used as fuel. On the contrary, as Dueso et al. (2009) used alumina as support, NiAl₂O₄ was formed during Ni oxidation and very higher ϕ values were needed to burn the syngas completely.

3.1.3. Light hydrocarbons (LHC) combustion

Combustion tests of light hydrocarbons, i.e., ethane and propane, were conducted in the 500 W_{th} CLC facility described above. Two different gas compositions were used for each type of fuel (see Table 3).

Fig. 7 illustrates that the amounts of unreacted of CO, H₂ and CH₄ at the outlet of the FR are higher for propane than for ethane and thus higher η_c values were measured for ethane. At $\phi \approx 1$, the majority of unburnt products are CO and H₂ due to the catalytic activity of the oxygen carrier working at very low oxygen-to-fuel ratios. However, at higher values of ϕ , which correspond to lower values of variation of the solids conversion in the reactor, ΔX_S , the oxygen carrier does not present that catalytic activity and methane appears as the main unburnt product. In this sense, the presence of methane in the gas stream at the outlet of the FR indicates that the mechanism of light hydrocarbons combustion is carried out through the cracking reaction. These results are different from the ones obtained by Adánez et al. (2009b) using a Ni-based oxygen carrier supported on alumina, who never detected methane at the outlet of the FR when light hydrocarbons were burnt.

Carbon formation process was also analyzed during the continuous LHC combustion tests carried out on the CLC unit. The carbon formed on the Ni11CaAl particles in the FR should be transferred to the AR and burned giving CO and/or CO₂. CO and CO₂ were never detected at the outlet of the AR, indicating no carbon formation in the FR and, consequently, no losses in CO₂ capture by carbon transfer to the AR.

Finally, from these results it must be remarked that the Ni11CaAl oxygen carrier presents very high combustion efficiencies when light hydrocarbons are used as fuels in the CLC prototype operating

at low oxygen carrier-to-fuel ratio values ($\eta_c \approx 0.99$ in the case of ethane for a ϕ value of 1.1). However, other Ni-based oxygen carriers using Al_2O_3 as support required oxygen carrier-to-fuel ratio values higher than 3 to achieve similar combustion efficiencies.

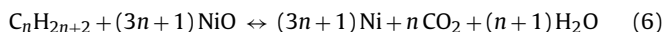
4. Discussion

In order to carry out a further analysis related to combustion efficiency and gas product distribution results obtained for the different combustion tests presented in the previous section of this work, the possible reactions involved in a CLC process using a nickel-based oxygen carrier during combustion tests with methane, ethane, propane, H_2 and CO, must be taken into account.

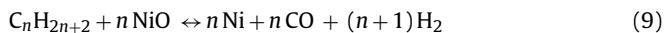
The following reactions can take place in the system:

Fuel reactor:

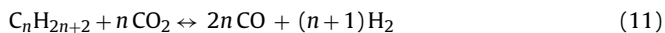
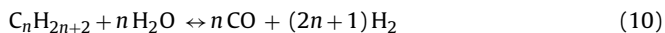
Combustion



Partial oxidation



Catalytic reforming



Water gas shift



Methanation



Dehydrogenation



Cracking



Coke formation



Carbon gasification



Air reactor:

Oxygen carrier oxidation



Carbon combustion



Regarding methane combustion, there is evidence that the partial oxidation/reforming reactions (9)–(11) can be decisive in methane conversion when Ni-based oxygen carriers are used. For Ni-based oxygen carriers the unconverted products were H_2 and CO when the temperature was low (Jin and Ishida, 2002) or the oxygen in the particles was depleted (Adánez et al., 2006; Chandel et al., 2009; Dueso et al., 2010). These facts have been related to

that H_2 and CO are produced as intermediate products by the steam reforming or partial oxidation of methane, and then they react to H_2O and CO_2 following reactions (7) and (8). Therefore, the mechanism for methane conversion via partial oxidation/steam reforming can be of higher relevance than the direct conversion of methane to CO_2 and H_2O under certain conditions. Moreover, the degree of the reduction of the NiO particles has shown a very strong influence on the catalytic activity for methane reforming. A high degree of oxidation results in an almost complete deactivation of Ni sites for methane adsorption, decreasing the catalytic activity of the material (Dewaele and Froment, 1999). It has been suggested (Abad et al., 2010a; Kolbitsch et al., 2009b) that the steam reforming of methane was catalyzed by metallic nickel formed during reduction.

Ortiz et al. (2012) found that the catalytic activity of the impregnated Ni-based oxygen-carriers depended on their oxidation/reduction degree, increasing the catalytic activity when the reduction conversion of the oxygen carrier was increased. Therefore, it can be said that the methane reforming reactions are of great relevance to achieve a high methane conversion in a CLC system. Furthermore, it must be pointed out that the ϕ value is related to the variation of the solid conversion in the reactor, ΔX_S , and the conversion of the oxygen carrier in the FR, X_r , as follows:

$$\Delta X_S = X_r = \frac{\eta_c}{\phi} \quad (22)$$

In this work, since a low NiO content was used in the oxygen carrier, the relevance of the reduction degree needed to achieve full methane conversion was more important. Only working at very low oxygen to fuel ratios above stoichiometric conditions (1.0–1.2), which correspond to high reduction conversion values ($\Delta X_S = 0.8$ – 0.9), the full conversion of methane was achieved due to the catalytic activity of the oxygen carrier in these testing conditions.

On other hand, the high combustion efficiencies obtained when syngas combustion tests were carried out using the Ni11CaAl material can be explained in accordance with the following reasons. Firstly, the use of CaAl_2O_4 as inert support avoids the formation of a less reactive nickel compound during previous Ni oxidation, such as NiAl_2O_4 , that reacts with CO and H_2 . This fact allows fast reactions of free NiO with such gases through reactions (7) and (8), particularly with H_2 . However, CO disappearance is also improved due to the increase of CO consumption through the faster disappearance of H_2 by the WGS reaction (12) with the oxygen carrier that shifts the WGS equilibrium towards the formation of more H_2 and CO_2 , which implies a higher CO conversion.

Within the mechanism of LHC combustion, methane formation mainly takes place through cracking reaction (Eq. (15)). In a further step, mechanism for methane conversion via partial oxidation/steam reforming can be of higher relevance than the direct conversion of methane to CO_2 and H_2O as it was discussed for the methane combustion case. In this sense, if ϕ is fixed at a high value, consequently the degree of the reduction of NiO particles is low and the catalytic activity of the oxygen carrier for methane reforming decreases which gives an increase of unreacted methane as a result. This could be clearly observed in Fig. 7 where the amount of unreacted methane is increased when the ϕ value is varied from 0.9 to 1.5. Adánez et al. (2009b) did not find this phenomenon when they carried out light hydrocarbon combustion tests because as they used alumina as support, during Ni oxidation NiAl_2O_4 was also formed as a Ni-phase together with free NiO. The amount of nickel that came from the spinel compound, NiAl_2O_4 , presented catalytic activity for methane reforming, which permitted full methane combustion even in the situation

Table 4

Solids inventories needed to obtain a combustion efficiency of 99% using different Ni-based oxygen carrier particles and CLC prototypes.

Oxygen carrier	Power (kW)	ϕ	Solid inventory in FR (kg/MW _{th})	Ni inventory in FR (kg/MW _{th})	Reference
Ni11CaAl	0.5	1.0–1.2	180	17	This work
Ni18- α Al:HI	0.5	3.1	600	85	Adánez et al. (2009a)
Ni40-NiAl:FG	10	5	335	170	Lyngfelt and Thunman (2005)
Ni60-NiAl:SF	10	5	335	200	Linderholm et al. (2008)
Ni60-MgAl:FG	0.3	20	630	300	Johansson et al. (2006a)
Ni60-NiAl:FG	0.3	10	400	240	Johansson et al. (2006b)
Ni60-B:MM ^a	1.5	>1.9	>760	>360	Son and Kim (2006)
Ni60-B:MM	50	–	1250	590	Ryu et al. (2010a)

^a $\eta_c < 99\%$.

when the degree of reduction of NiO particles was low (Ortiz et al., 2012).

4.1. Considerations about design criteria

From the results shown in this work, the solids inventory needed to obtain a combustion efficiency of 99% using this oxygen carrier for burning different gaseous fuels has been calculated. For methane combustion, a total solids inventory of about 180 kg/MW_{th} is obtained in the 500 W_{th} CLC plant. This solid inventory is much lower than other values also found for highly reactive impregnated Ni-based materials as it can be observed in Table 4. For example, 600 kg/MW_{th} and 335 kg/MW_{th} were needed for the Ni18- α Al (Adánez et al., 2009a) and Ni40-NiAl (Lyngfelt and Thunman, 2005) oxygen carriers, respectively. This remarkable result was due to the low NiO content and the very high reactivity of the Ni11CaAl oxygen carrier, since the formation of less reactive nickel compounds, such as NiAl₂O₄, was avoided using CaAl₂O₄ as inert support. Furthermore, the differences in the amount of Ni metal from these oxygen carriers are also noteworthy. On the basis of the amount of Ni metal per MW_{th}, the nickel inventory for Ni11CaAl is around 17 kg/MW_{th}. This extremely low value is due to the small amount of NiO (11.8 wt.%) that the oxygen carrier particles contain, which is almost completely used ($\Delta X_5 = 0.8–0.9$). It must be pointed out that although this solid inventory was determined operating in a bubbling fluidized bed reactor, it is the lowest value found in the literature (Adánez et al., 2012) for any kind of Ni-based oxygen carriers. Nevertheless, these numbers just gives an estimate of the solids inventories that could be needed. The solids inventories that appear in Table 4 are not directly comparable among them because differences in the fluidization conditions at different CLC prototypes may have important effects on the mass-transfer resistance between gas and solids.

Dueso (2010) developed a simplified model to calculate the most suitable operating conditions, in terms of solid circulation rate and inventories, for the CLC process when a Ni-based oxygen carrier was prepared using alumina as support. She proved that NiAl₂O₄ has a negative effect on the solid inventories in a CLC system when a Ni-based material was used as oxygen carrier. She calculated a reduction in the minimum solid inventory in the FR from 37 kg Ni/MW to 2 kg Ni/MW for methane combustion when the formation of the NiAl₂O₄ spinel is completely avoided working with a variation of solid conversion of $\Delta X_5 = 0.2$. In this work, for the Ni11CaAl oxygen carrier, the optimum operation conditions, and complete oxidation in the AR, are obtained working at $\Delta X_5 = 0.8–0.9$. In these conditions, the solid inventory in the FR predicted by the model of Dueso (2010) was 5.7 kg Ni/MW_{th} using a Ni-based oxygen carrier without interaction NiO-support. In this point, it must be highlighted that the solids inventories were calculated using a simplified method developed by Abad et al. (2007) considering the reactivity of the particles but without taking into consideration

the effects of the resistance to exchange of gas between the bubbles and the emulsion in the fluidized bed. Therefore, higher solids inventories would be necessary in a real CLC system. In this sense, Abad et al. (2010b) calculated solid inventories 2–10 times higher when the resistance to the exchange of gas between bubble and emulsion phase is considered in the model. As a result, it can be stated that within this work it has been experimentally demonstrated that avoiding the formation of the spinel phase, NiAl₂O₄, lower solid inventories are needed to obtain complete gas conversion in a CLC continuous unit using a Ni-based material as oxygen carrier.

Additionally, the solid circulation in a CLC unit must be fixed to fulfill the mass and energy balances in the system. The solids circulation is limited by the transport capacity of the riser. The limit of the circulation rate in a CLC unit is not clear, but a value of 16 kg s⁻¹ per MW_{th} of methane can be taken as the maximum circulation rate feasible in a CLC plant without increased costs and with commercial experience (Abad et al., 2007). Assuming this value, oxygen carriers with oxygen transport capacity values lower than 0.4% could not be used for CLC because it would not be possible to transfer the required oxygen to fully convert the fuel to CO₂ and H₂O (Abad et al., 2010a). For Ni11CaAl oxygen carrier, an amount of 11.8 wt.% of NiO in the material is enough due to its high transport capacity (2.5%).

Once it has been demonstrated that the Ni11CaAl oxygen carrier can transfer enough oxygen to convert different fuels to CO₂ and H₂O, it must be proved that this material can also transfer enough enthalpy to avoid a large temperature difference in the FR when particles are circulating inside the CLC unit. In this sense, thermal integration among the AR and FR has consequences on the system operation. The energy balance must be especially considered when the reaction in the FR is endothermic, as in the case of the reduction of NiO by methane. In this case, the FR is heated by the circulating solids coming from the AR at higher temperatures and there is a temperature drop in the FR. To avoid a large temperature drop in the FR, limitations in the variation of solids conversion can be established to maintain a relatively high temperature. For Ni-based materials either the NiO content or the conversion of NiO should be low to avoid a large difference on temperature between both reactors. For the oxygen carrier considered in this work (11 wt.% NiO) in a CLC system using methane as fuel gas, a value for ϕ of about 1.0 must be attained to maintain a temperature difference of 50 °C between the AR and FR (Abad et al., 2007). However, when syngas is used as fuel, the reduction reaction is exothermic so that low temperature differences between AR and FR for every value of variation of solids conversion and NiO content are observed and for that reason no limitations have to be established.

From methane and syngas combustion sections (3.1.1 and 3.1.2), it could be concluded that oxygen carrier-to-fuel ratio values of 1.0–1.2, and higher than 1.2, were necessary to obtain high methane and syngas combustion efficiencies, respectively. These oxygen carrier-to-fuel ratio ranges also fulfill the mass and heat balances

needed in the CLC system according to considerations mentioned above.

5. Conclusions

The behavior of a Ni-based oxygen carrier with a low NiO content (11.8 wt.% NiO) prepared by impregnation on CaAl_2O_4 has been studied in a continuous CLC 500 W_{th} unit using different gases (methane, H_2 , CO, syngas, ethane and propane) as fuels.

Using methane as fuel gas, a very high combustion efficiency is reached at ϕ values close to 1 (1.1–1.2). A further increase in the oxygen carrier-to-fuel ratio produces a decrease in the combustion efficiency. This behavior is different to that found using most of the Ni-based oxygen carriers and it can be attributed to the low global catalytic activity of the oxygen carrier for methane reforming reactions. When light hydrocarbons are used as fuels, the oxygen carrier presents a similar behavior than in the case of methane combustion tests, reaching to the maximum fuel combustion efficiency at the same ϕ values. This fact also indicates that light hydrocarbons combustion mechanism is carried out through cracking reaction. Finally, using syngas, pure CO or H_2 as fuel gases, high combustion efficiencies can be achieved working at oxygen carrier to fuel ratios higher than 1.2.

Solids inventory needed to obtain a methane combustion efficiency of 99% was 180 $\text{kg}/\text{MW}_{\text{th}}$, which correspond to a metallic Ni inventory around 17 $\text{kg}/\text{MW}_{\text{th}}$. This value is the lowest referred in the literature for any other Ni-based oxygen carrier.

During more than 90 h of continuous operation in the CLC pilot plant the oxygen carrier also exhibited an adequate behavior in terms of agglomeration, deactivation and carbon deposition. Finally, it can be stated that this highly reactive oxygen carrier could be used with high efficiency in a CLC plant for combustion of a wide range of gaseous fuels.

Acknowledgements

This paper is based on the work performed in the frame of the INNOCUOUS (Innovative Oxygen Carriers Uplifting Chemical-Looping Combustion) Project, funded by the European Commission under the seventh Framework Programme (Contract 241401). P. Gayán thanks to CSIC for the financial support of the project 201180E102.

References

- Abad, A., Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Celaya, J., 2007. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science* 62, 533–549.
- Abad, A., Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Kolbitsch, P., Pröll, T., 2010a. CLC modeling the fuel reactor at fast fluidization – conversion of CH_4 using a NiO-based oxygen carrier in a 120 kW_{th} unit. In: Proc. 1st Int. Conf. on Chemical Looping, Lyon, France.
- Abad, A., Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., 2010b. Modeling of the chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen-carrier. *Combustion and Flame* 3, 602–615.
- Adánez, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., 2004. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy and Fuels* 18, 371–377.
- Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Celaya, J., Abad, A., 2006. Nickel-copper oxygen carriers to reach zero CO and H_2 emissions in chemical-looping combustion. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 2617–2625.
- Adánez, J., Dueso, C., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., 2009a. Methane combustion in a 500 W_{th} chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier. *Energy and Fuels* 23, 130–142.
- Adánez, J., Dueso, C., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., 2009b. Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 2. Fate of light hydrocarbons. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48, 2509–2518.
- Adánez, J., Abad, A., García-Labiano, F., Gayán, P., de Diego, L.F., 2012. Progress in chemical looping combustion and reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* 38, 215–282.
- Bolhár-Nordenkamp, J., Pröll, T., Kolbitsch, P., Hofbauer, H., 2009. Performance of a NiO-based oxygen carrier for chemical looping combustion and reforming in a 120 kW unit. *Energy Procedia* 1, 19–25.
- Chandel, M.K., Hoteit, A., Delebarre, A., 2009. Experimental investigation of some metal oxides for chemical looping combustion in a fluidized bed reactor. *Fuel* 88, 898–908.
- Copeland, R.J., Alptekin, G., Cesario, M., Gershanovich, Y., 2001. A novel CO_2 separation system. In: Proc 1st National Conf. on Carbon Sequestration. NETL, Washington, DC, USA.
- Dewaele, O., Froment, G.F., 1999. TAP study of the mechanism and kinetics of the adsorption and combustion of methane on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Catalysis* 184, 499–513.
- Dueso, C., García-Labiano, F., Adánez, J., de Diego, L.F., Gayán, P., Abad, A., 2009. Syngas combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier. *Fuel* 88, 2357–2364.
- Dueso, C., Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Adánez, J., Lyngfelt, A., 2010. Reactivity of a NiO/ Al_2O_3 oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion. *Fuel* 89, 3399–3409.
- Dueso, C., 2010. Chemical looping combustion of gaseous fuels with NiO-based oxygen carriers. PhD. University of Zaragoza.
- García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Adánez, J., Abad, A., Dueso, C., 2009. Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 1. Fate of sulphur. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48, 2499–2508.
- Gayán, P., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Adánez, J., Abad, A., Dueso, C., 2008. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* 87, 2641–2650.
- Ishida, M., Yamamoto, M., Ohba, T., 2002. Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/ NiAl_2O_4 particle circulation at 1200 °C. *Energy Conversion and Management* 43, 1469–1478.
- Jin, H., Ishida, M., 2002. Reactivity study on natural-gas-fueled chemical-looping combustion by a fixed-bed reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 4004–4007.
- Johansson, M., Mattisson, T., Lyngfelt, A., 2004. Investigation of Fe_2O_3 with MgAl_2O_4 for chemical-looping combustion. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43, 6978–6987.
- Johansson, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Thunman, H., 2006a. Combustion of syngas and natural gas in a 300 W chemical-looping combustor. *Chemical Engineering Research and Design* 84, 819–827.
- Johansson, M., Mattisson, T., Lyngfelt, A., 2006b. Use of NiO/ NiAl_2O_4 particles in a 10 kW chemical-looping combustor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 5911–5919.
- Kerr, H.R., 2005. Capture and separation technologies gaps and priority research needs. In: Thomas, D., Benson, S. (Eds.), *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations – Results from the CO_2 Capture Project*, vol. 1. Elsevier Ltd., Amsterdam, The Netherlands (Chapter 38).
- Kolbitsch, P., Pröll, T., Bolhár-Nordenkamp, J., Hofbauer, H., 2009a. Characterization of chemical looping pilot plant performance via experimental determination of solid conversion. *Energy and Fuels* 23, 1450–1455.
- Kolbitsch, P., Bolhár-Nordenkamp, J., Pröll, T., Hofbauer, H., 2009b. Comparison of two Ni-based oxygen carriers for chemical looping combustion of natural gas in 140 kW continuous looping operation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48, 5542–5547.
- Kolbitsch, P., Pröll, T., Bolhár-Nordenkamp, J., Hofbauer, H., 2010. Operating experience with chemical looping combustion in a 120 kW dual circulating fluidized bed (DCFB) unit. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 180–185.
- Linderholm, C., Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A., 2008. 160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-based oxygen-carrier. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2, 520–530.
- Linderholm, C., Mattisson, T., Lyngfelt, A., 2009. Long-term integrity testing of spray dried particles in a 10 kW chemical-looping combustor using natural gas as fuel. *Fuel* 88, 2083–2096.
- Lyngfelt, A., Thunman, H., 2005. Construction and 100 h of operational experience of a 10- kW chemical-looping combustor. In: Thomas, D.C., Benson, S.M. (Eds.), *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations – Results from the CO_2 Capture Project*, vol. 1. Elsevier, Oxford, UK (Chapter 36).
- Mattisson, T., García-Labiano, F., Kronberger, B., Lyngfelt, A., Adánez, J., Hofbauer, H., 2007. Chemical-looping combustion using syngas as fuel. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1, 158–169.
- Ortiz, M., de Diego, L.F., Abad, A., García-Labiano, F., Gayán, P., Adánez, J., 2012. Catalytic activity of Ni-based oxygen-carriers for steam methane reforming in chemical-looping processes. *Energy and Fuels* 26, 791–800.
- Pröll, T., Kolbitsch, P., Bolhár-Nordenkamp, J., Hofbauer, H., 2009. A novel dual circulating fluidized bed system for chemical looping processes. *AIChE Journal* 55, 3255–3266.
- Rydén, M., Johansson, M., Lyngfelt, A., Mattisson, T., 2009. NiO supported on Mg-ZrO_2 as oxygen carrier for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming. *Energy & Environmental Science* 2, 970–981.
- Rydén, M., Lyngfelt, A., Mattisson, T., 2008. Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Energy Fuels* 22, 2585–2597.
- Ryu, H.J., Lim, N.Y., Bae, D.H., Jin, G.T., 2003. Carbon deposition characteristics and regenerative ability of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. *Korean Journal of Chemical Engineering* 20, 157–162.

- Ryu, H.J., Jin, G.T., Yi, C.K., 2004. Demonstration of inherent CO₂ separation and no NO_x emission in a 50 kW chemical-looping combustor: continuous reduction and oxidation experiment. In: Proc 7th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technology (GHGT-7), Vancouver, Canada.
- Ryu, H.J., Jo, S.H., Park, Y., Bae, D.H., Kim, S., 2010a. Long term operation experience in a 50 kW_{th} chemical looping combustor using natural gas and syngas as fuels. In: Proc. 1st Int. Conf. on Chemical Looping, Lyon, France.
- Ryu, H.J., Park, J., Lee, S.Y., Park, M.H., 2010b. Effect of CO₂ concentration on reduction reactivity of oxygen carriers. In: Proc 1st Int. Conf. on Chemical Looping, Lyon, France.
- Sedor, K.E., Hossain, M.M., de Lasa, H.I., 2008a. Reactivity and stability of Ni/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion (CLC). Chemical Engineering Science 63, 2994–3007.
- Sedor, K., Hossain, M.M., de Lasa, H.I., 2008b. Reduction kinetics of a fluidizable nickel alumina oxygen carrier for chemical-looping combustion. Canadian Journal of Chemical Engineering 86, 323–334.
- Shen, L., Zheng, M., Xiao, J., Xiao, R., 2010. Sulfur behavior in chemical looping combustion with NiO/Al₂O₃ oxygen carrier. Combustion and Flame 157, 853–863.
- Son, S.R., Kim, S.D., 2006. Chemical-looping combustion with NiO and Fe₂O₃ in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops. Industrial and Engineering Chemistry Research 45, 2689–2896.
- Villa, R., Cristiani, C., Groppi, G., Lietti, L., Forzatti, P., Cornaro, U., Rossini, S., 2003. Ni based mixed oxide materials for CH₄ oxidation under redox cycle conditions. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 204–205, 637–646.

Artículo II



Relevance of the catalytic activity on the performance of a NiO/CaAl₂O₄ oxygen carrier in a CLC process[☆]



A. Cabello, P. Gayán, F. García-Labiano^{*}, L.F. de Diego, A. Abad, M.T. Izquierdo, J. Adánez

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Department of Energy and Environment, Miguel Luesma Castán 4, Zaragoza 50018, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 August 2013

Received in revised form 14 October 2013

Accepted 15 October 2013

Available online 24 October 2013

Keywords:

CO₂ capture

Chemical-looping combustion

Nickel

Oxygen carrier

Methane reforming

ABSTRACT

This paper presents a detailed investigation related to the physical and chemical changes underwent by a low Ni content oxygen carrier during 90 h of continuous operation in a CLC plant [1]. The oxygen carrier reached a combustion efficiency of 99% with a metallic Ni inventory of 17 kg/MW_{th}, which was the lowest value found in literature for any kind of Ni-based oxygen carrier. The present study was carried out in order to find the reasons by which this material exhibited a different combustion behavior in relation to other Ni-based oxygen carriers. Fresh and after-used particles were characterized by several techniques. XRD, TPR-TPO and XPS techniques proved that the use of CaAl₂O₄ as oxygen carrier support avoided the formation of NiAl₂O₄, which is a less reactive Ni-based compound than NiO and always formed in other Ni-based materials. The fact that all the NiO impregnated was found as free NiO in the oxygen carrier particles implied that this material maintained a high reactivity after 90 h of continuous CLC operation. The results obtained in the batch fluidized bed reactor have revealed the great relevance of the catalytic activity of the metallic Ni on the global fuel gas combustion process. The low Ni content present in this material makes necessary the use of very high reduction solid conversion to have enough metallic Ni in the fuel reactor to catalyze the CH₄ reforming reaction, and therefore to obtain high combustion efficiencies. This result will become very relevant for the design of a CLC unit using this Ni-based material as oxygen carrier.

© 2013 The Authors. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

During last decade, several carbon capture and storage (CCS) technologies are being developed. Among them, chemical looping combustion (CLC) has the potential to make carbon capture significantly cheaper than current systems. CLC is a process in which the oxygen is transferred from air to the fuel by means of a solid oxygen carrier avoiding the direct contact between fuel and air. A key aspect for the successful development of CLC technologies is the selection and preparation of adequate oxygen carriers [2]. A suitable oxygen carrier for the CLC process must present some characteristics such as a high reaction rate with the fuel, complete fuel conversion to CO₂ and H₂O, sufficient oxygen transport capacity, high mechanical strength, low attrition rate, and good fluidization properties in order to avoid agglomeration problems. Furthermore, the selected material must be able to maintain these characteristics during as much number of redox cycles as possible.

During the last years, many efforts have been made to develop oxygen carriers suitable for the different CLC processes. Among the possible candidates, Ni-based oxygen carriers have been the most extensible used due to their high reactivity and good performance working with gaseous fuels [2].

The main disadvantages of using nickel oxide as oxygen carrier in an industrial CLC plant are the price and the environmental concerns. Both reasons could be lessened using particles with low nickel content but maintaining a high reactivity. Up to now, alumina has been widely used as support for Ni-based oxygen carriers. The use of this material as support improves some of the physical properties of the oxygen carrier such as the mechanical strength or the agglomeration behavior. However, reduction of NiO/Al₂O₃ particles is limited by the partial transformation of NiO into NiAl₂O₄ spinel compound [3,4], which has poor reactivity for CLC [5]. To avoid or to minimize the interaction of NiO with alumina, some modifications of the support via thermal treatment or chemical deactivation can be carried out in order to increase the reactivity of the Ni-based oxygen carrier. The addition of CaO or MgO to the NiO/Al₂O₃ mixture improves the behavior of the oxygen carrier by means of the formation of a spinel structure i.e. MgAl₂O₄ or CaAl₂O₄ [6].

Our research group at the Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) developed a very high reactive Ni-based oxygen carrier with a low

[☆] This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

^{*} Corresponding author. Tel.: +34 976 733 977; fax: +34 976 733 318.

E-mail address: glabiano@icb.csic.es (F. García-Labiano).

Table 1
Main characteristics of fresh and after-used particles of the Ni11CaAl material.

	Units	Fresh	After-used ^b
NiO content	(wt%) ^a	11.8	9.6
Oxygen transport capacity, R_{oc}	(%)	2.5	2.1
Particle density	(kg/m ³)	1400	1600
Crushing strength	(N)	1.2	0.6
Porosity	(%)	40.4	36.4
Specific surface area BET	(m ² /g)	2.1	2.4

^a Determined by TGA.

^b 90 h in a 500 W_{th} CLC unit.

Ni content (11.8 wt% NiO) using CaAl₂O₄ as support, and avoiding the formation of the Ni spinel compound, NiAl₂O₄ [1]. This carrier was designated as Ni11CaAl. Combustion tests with different fuel gases i.e. CH₄, CO, H₂, syngas and light hydrocarbons (C₂H₆ and C₃H₈) were conducted in a 500 W_{th} continuous CLC unit. Using methane as fuel gas, a very high combustion efficiency was reached at oxygen carrier-to-fuel ratio (ϕ) values close to 1 (1.1–1.2). A further increase in the value of this parameter produced a decrease in the combustion efficiency. This behavior was different to that found using most of the Ni-based oxygen carriers present in the literature. Another remarkable result of this research work was that the solids inventory needed to obtain a methane combustion efficiency of 99% was 180 kg/MW_{th}, which corresponded to a metallic Ni inventory around 17 kg/MW_{th}, being this value the lowest referred in the literature for any other Ni-based oxygen carrier.

It must be also considered that the scale up of the CLC technology is a relevant issue that needs to be accomplished in the next years. A key point to achieve this objective is the development of appropriate CLC reactor engineering for each case. The understanding of the reaction mechanism between the oxygen carriers and the fuel plays a significant role in the determination of important design variables such as solid circulation rates or solids inventories.

In this work, a deep investigation related to the physical and chemical changes underwent by the Ni11CaAl particles during the continuous operation in the CLC pilot plant were carried out to find the reasons of the different behavior of this material in relation to other Ni-based oxygen carriers. For that, fresh and after-used particles of this oxygen carrier were characterized by several techniques and additional combustion tests were conducted in a batch fluidized bed reactor. This result will become very relevant for the design of a CLC unit using this Ni-based material as oxygen carrier.

2. Experimental

2.1. Oxygen carrier

A Ni-based oxygen carrier supported on CaAl₂O₄, so-called Ni11CaAl, was used in this work. The desired phase active loading (11.8 wt%) was obtained by applying two successive impregnation steps on a CaAl₂O₄ support. A detailed explanation of the preparation of this oxygen carrier can be found in the work of Gayán et al. [1].

The main properties of the fresh and used particles after 90 h of operation are presented in Table 1. The oxygen transport capacity was defined as the percentage of mass fraction of oxygen that could be used in the oxygen transfer, calculated as $R_{oc} = [(m_{ox} - m_{red})/m_{ox}] \times 100$, where m_{ox} and m_{red} were the masses of the oxidized and reduced form of the oxygen carrier respectively.

2.2. Oxygen carrier characterization techniques

Fresh and after-used particles of the oxygen carrier were physically and chemically characterized by several techniques.

The force needed to fracture a particle was determined using a Shimpo FGN-5X crushing strength apparatus. The crushing strength was taken as an average value of at least 20 measurements.

The porosity was measured by Hg intrusion in a Quantachrome PoreMaster 33, whereas the specific surface was determined by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method by adsorption/desorption of nitrogen at 77 K in a Micromeritics ASAP-2020 (Micromeritics Instruments Inc.).

The identification of crystalline chemical species was carried out by powder X-ray Diffraction (XRD) in a Bruker AXS D8 Advance, with Bragg–Brentano geometry configuration, Cu K α radiation and equipped with secondary graphite monochromator.

The microstructure of the particles was analyzed by means of a scanning electron microscope (SEM) ISI DS-130. This equipment was coupled to an ultra thin window PGT Prism detector for energy-dispersive X-ray (EDX) in order to carry out an elemental microanalysis.

The reducibility of the samples was determined by temperature-programmed reduction (TPR) experiments in a flow apparatus AUTOCHEM II from Micromeritics, equipped with a TCD detector. During these experiments, the accuracy in the measurements of the TPR peak was ± 1 K. The amounts of H₂ consumed were monitored continuously. About 250 mg of sample was placed in a quartz tube. Prior to the TPR experiment, the sample was flushed with Ar during 1 h. After this pretreatment, samples were heated at 7 K/min from room temperature to 1273 K with a flow of 20 ml/min of a mixture 10 vol% H₂/90 vol% Ar. Temperature programmed oxidation (TPO) runs were performed after cooling down the sample, using 20 ml/min of a mixture 5 vol% O₂/95 vol% He and heating up to 1273 K at 15 K/min. After TPO experiments, new TPR experiments were conducted at the same experimental conditions than the first ones.

Finally, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results were recorded with an ESCAPlus OMICROM system equipped with a hemispherical electron energy analyzer. The spectrometer was operated at 10 kV and 15 mA, using a non-monochromatized MgK α X-ray Source ($h\nu = 1253.6$ eV) and under vacuum ($< 5 \times 10^{-9}$ Torr). Analyzer pass energy of 50 eV was used for survey scans and 20 eV for detailed scans. Binding energies (BE) were referenced to the C1s peak (284.5 eV) from adventitious carbonaceous contamination. A survey scan (1 sweep/200 ms dwell) was acquired between 1100 and 0 eV. Current region sweeps for Ni 2p, O 1s, C 1s, Al 2p and Ca 2p were obtained. The CASA data processing software allowed smoothing, Shirley type background subtraction, peak fitting and quantification. The amount of each element was calculated from intensity ratios using Scofield sensitivity factors [7].

2.3. Reactivity tests in TGA

Reactivity tests of fresh and after-used particles were carried out in a TGA, CI electronics type, described elsewhere [8]. The objective of these TGA tests was to evaluate if the oxygen carrier particles maintained the reactivity after long operation times. The reduction reactivity of the oxygen carrier was determined with CH₄, H₂, and CO. Pure air was used to study the oxidation reactivity of the material. The NiO content, and the corresponding oxygen transport capacity of the particles, were determined by thermogravimetric analysis using H₂ as reducing agent.

2.4. Batch fluidized bed tests

Reduction–oxidation multicycles were carried out to after-used oxygen carrier particles (90 h of operation) in a batch fluidized bed reactor to determine the gas product distribution obtained during the reaction of the Ni11CaAl material with CH₄ and air, respectively. The experimental set-up was described elsewhere [9]. The tests

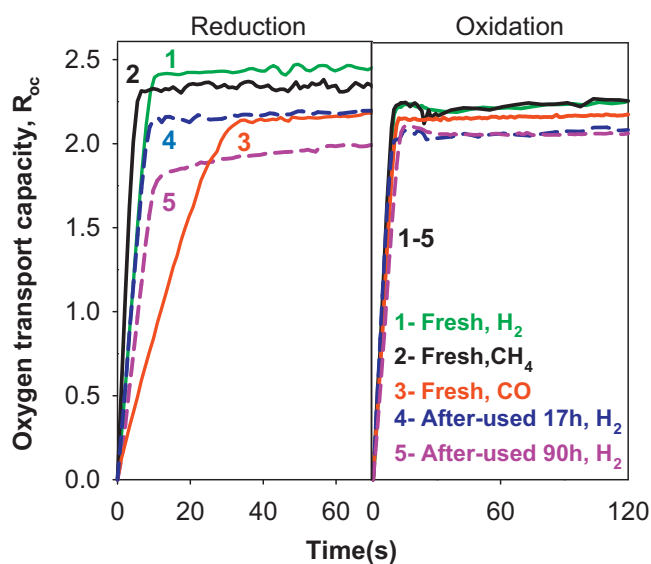


Fig. 1. Oxygen transport capacity vs time curves for reduction and oxidation reactions of fresh and after-used oxygen carrier particles using CH_4 , H_2 , CO as reacting gases for reduction, and air for oxidation. $T = 1223 \text{ K}$. 3rd cycle.

were carried out at two different temperatures, 1103 and 1173 K, with an inlet superficial gas velocity into the reactor of 0.1 m/s. The composition of the reacting gas was 15 vol% CH_4 in N_2 during reduction and 10 vol% O_2 in N_2 during oxidation. The reduction periods were varied between 90 and 270 s. The oxidation periods needed for complete oxidation varied between 600 and 1200 s. To avoid the mixture of combustible gas with air, nitrogen was introduced during 120 s after each reducing and oxidizing period. The oxygen carrier was exposed to 35 reduction/oxidation cycles.

3. Results and discussion

Fresh and after-used particles of the Ni11CaAl material were characterized to determine the physical and chemical changes underwent by these particles during the 90 h of continuous operation carried out in the 500 W_{th} CLC pilot plant. The objective was to find the reasons of the different gas combustion behavior of this material with respect to other Ni-based oxygen carriers previously tested in continuous CLC prototypes.

3.1. Reactivity of the oxygen carrier

Fig. 1 shows the oxygen transport capacity, R_{oc} , vs time curves during reactivity tests in TGA with respect to several fuels (CH_4 , H_2 , CO) for fresh oxygen carrier and samples extracted at different operation times from the CLC plant. The oxygen carrier reactivity corresponding to the 3rd cycle was considered for comparison purposes. Fresh oxygen carrier particles exhibited a very fast reduction reaction with respect to H_2 and CH_4 , reaching a 90% of the total oxygen transport capacity in less than 10 s, being slower for CO . These results agreed with the ones obtained by Abad et al. [10], who found that an impregnated Ni-based oxygen carrier exhibited the highest reactivity working with H_2 and the lowest with CO . Nevertheless, the reactivity of the Ni11CaAl material was considerably improved with regard to other Ni-based oxygen carriers developed by dry impregnation using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as support for which reduction times higher than 300 s were needed to obtain a reduction conversion of 80% [6]. This important enhancement of the reduction reactivity could be explained by the use of CaAl_2O_4 as a support which allow that most of the NiO impregnated was present as free NiO in the oxygen carrier particles. In addition, both fresh and after-used

oxygen carrier particles presented high oxidation reactivity reaching values very close to 90% of the total oxygen transport capacity in less than 20 s.

The evolution of the oxygen transport capacity of the Ni11CaAl material was assessed throughout the time of operation in the CLC unit by means of additional TGA experiments. The active metal content of particles was determined from the TGA tests carried out with 15 vol% H_2 . The R_{oc} value of 2.5% obtained for the fresh particles was high enough to transfer the oxygen necessary to fully convert the fuel to CO_2 and H_2O [1]. Fig. 1 also illustrates the oxygen transport capacity of the particles after 17 h and 90 h of operation. As it can be observed, this parameter was reduced as the time of operation increased. In terms of active NiO content in the oxygen carrier particles, the value decreased from 11.8 wt% in the fresh particles to 9.6 wt% in the used particles after 90 h of continuous operation. Nevertheless, the reactivity of the used particles was maintained high after the whole experimental tests.

3.2. Mechanical strength and attrition rate

Mechanical strength is a parameter related with the lifetime of the particles. Fresh particles of the Ni11CaAl oxygen carrier presented a crushing strength of 1.2 N, and this value decreased up to 0.6 after 90 h of continuous operation at high temperature. Previous works in the literature reported that values under 1 N might be too soft to carry out, at optimum conditions, a long-term circulation process in fluidized beds [11].

In addition, the attrition rate measured during continuous operation in the CLC plant was high during the first hours of operation as a result of the rounding effect on the irregularities of the particles and the fines stuck to the particles during preparation. This parameter was stabilized after 40 h of operation at 0.25 wt%/h approximately, which meant a particle lifetime of 400 h. This particle lifetime value is quite low in comparison with other Ni-based oxygen carriers previously used [12,13]. The reason for so high attrition rate was related with the method of support preparation. It must be considered that the CaAl_2O_4 used as support was prepared at lab-scale by a method consisted on pelletizing a mixture of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaCO_3 and graphite, followed by calcination at high temperature and milling. However, it is believed that better results would be obtained using commercial supports or manufactured at industrial scale.

The NiO content in the fine particles recovered in cyclones and filters was significantly higher than that in fresh oxygen carrier particles due to the abrasive attrition of the particles. In this sense, it must be considered that fresh particles had the external surface covered by small grains of NiO which could be separated from the support by attrition and elutriated during operation. This phenomenon brought about a decrease of the oxygen transport capacity, as it was previously mentioned.

3.3. SEM-EDX characterization

Some oxygen carrier particles were analyzed by SEM to determine possible changes produced in their internal structure during operation. Fig. 2 illustrates SEM images of fresh and after-used particles. Fresh oxygen carrier particles exhibited the usual irregular shapes of the support. The used particles presented a rounded shape as a consequence of the operation in the CLC plant. Some particles were embedded in resin epoxy, cut, and polished to analyze their internal structure. Images of cross sections of fresh and after-used particles were shown in Fig. 2b. No substantial changes in the internal structure were observed. In this sense, fresh and after-used particles exhibited a high porosity with large pores of 20–40 μm interconnected among them. The EDX analyses confirmed that the nickel content was distributed homogeneously with no

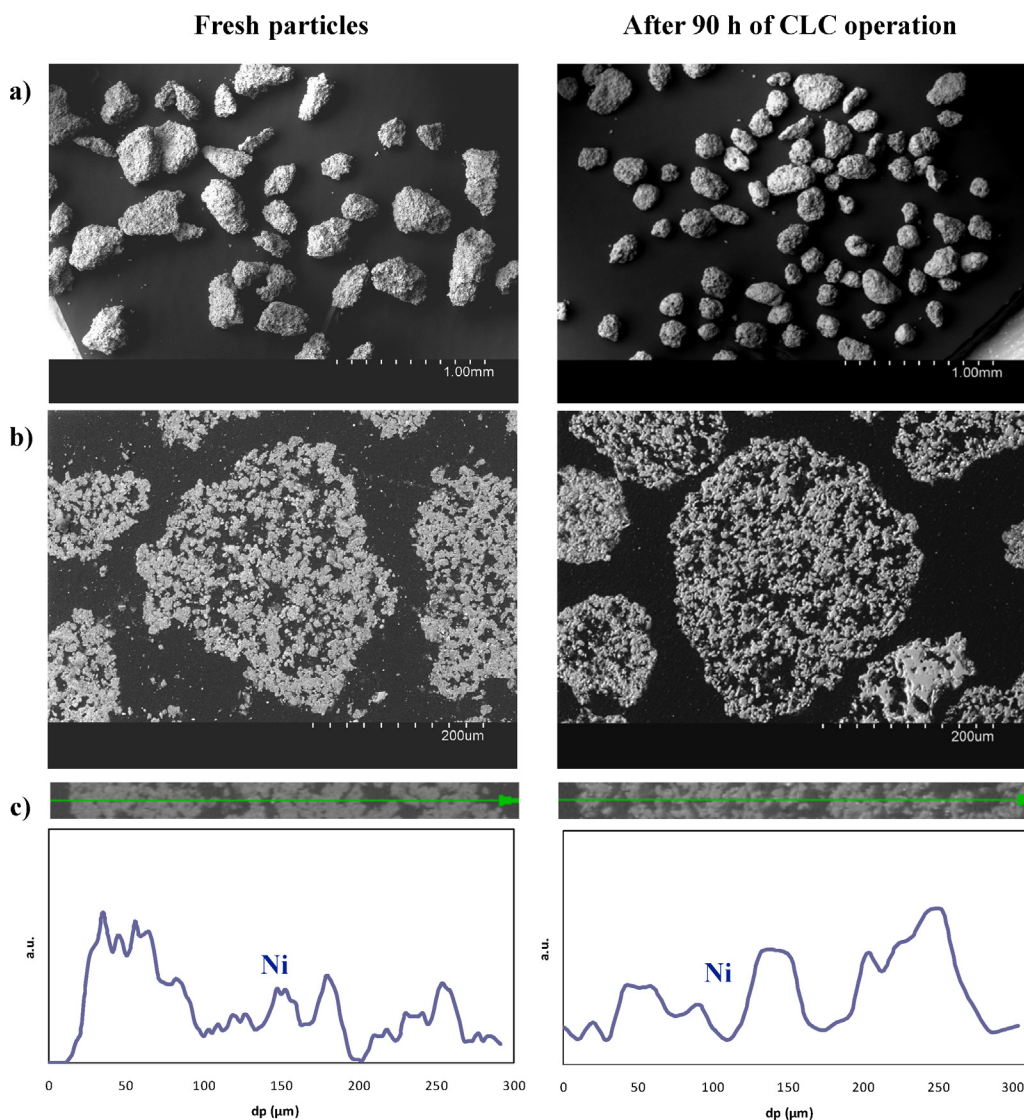


Fig. 2. SEM-EDX images of the oxygen carrier particles of both fresh and after 90 h of operation in the CLC unit: (a) SE (secondary electrons) image of the particles; (b) BSE (back-scattering electrons) image of a cross section of a particle; (c) EDX line profile of Ni in a cross section of a particle.

redistribution or migration of the metal oxide along the cyclic operation in the CLC plant (see Fig. 2c).

Finally, it is important to highlight that no signs of agglomeration were observed in the SEM images. This result agreed with the absence of defluidization problems obtained in the CLC unit during combustion operation.

3.4. XRD analyses

XRD analysis showed that the unique Ni-based crystalline phase present in fresh particles of the Ni11CaAl oxygen carrier was NiO. The strong interaction of the Ca with Al_2O_3 to generate two calcium aluminates, CaAl_2O_4 and CaAl_4O_7 , avoids the formation of NiAl_2O_4 in this material. This behavior was also observed in the particles extracted from the AR after 90 h of continuous operation. In the samples taken out from the FR of the CLC plant, Ni^0 and NiO were the unique Ni-based crystalline phases detected.

3.5. Batch fluidized bed results

The usual behavior of any oxygen carrier operating in a continuous CLC plant includes an increase in the combustion efficiency

as higher is the oxygen carrier-to-fuel ratio used. However, the Ni11CaAl exhibited a different behavior during the operation in the CLC plant [1]. The maximum combustion efficiencies, with values near 99%, were obtained at low oxygen carrier-to-fuel ratios ($\phi = 1.1$ – 1.2). Lower or higher values of ϕ produced a sharp decrease in the combustion efficiency. At $\phi < 1$, partial oxidation of fuel took place producing CO and H_2 , however CH_4 did not appear at the FR outlet stream. At $\phi > 1.2$, CH_4 was the only unburnt product, indicating that the CH_4 partial oxidation/reforming reactions were not occurring at considerable amount in those conditions. Those facts indicated that fuel reaction occurred by different pathways depending on the ϕ value.

It must be considered that, in a continuous CLC process, the ϕ value is related to the variation of the solid conversion in the reactor, ΔX_S , and the reduction conversion of the oxygen carrier in the FR, X_r , as follows:

$$\Delta X_S = X_r = \frac{\eta_c}{\phi} \quad (1)$$

The combustion efficiency, η_c , can be defined as the ratio of oxygen consumed by the gas leaving the FR to that consumed by the gas when the fuel is completely burnt to CO_2 and H_2O . Furthermore,

Table 2
Reactions of Ni-based materials in the FR and AR.

Fuel reactor		
Combustion	$\text{CH}_4 + 4\text{NiO} \leftrightarrow 4\text{Ni} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	(3)
	$\text{H}_2 + \text{NiO} \leftrightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	(4)
	$\text{CO} + \text{NiO} \leftrightarrow \text{Ni} + \text{CO}_2$	(5)
Partial oxidation	$\text{CH}_4 + \text{NiO} \leftrightarrow \text{Ni} + \text{CO} + 2\text{H}_2$	(6)
Catalytic reforming	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	(7)
	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	(8)
Water gas shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	(9)
Methanation	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	(10)
Coke formation	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	(11)
	$\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	(12)
Carbon gasification	$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$	(13)
Air reactor		
Oxygen carrier oxidation	$\text{Ni} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{NiO}$	(14)
Carbon combustion	$\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$	(15)
	$\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}$	(16)

the parameter ϕ was defined by Eq. (2), where F_{MeO} is the molar flow rate of the metal oxide, F_{Fuel} is the inlet molar flow rate of the fuel in the FR, and b is the stoichiometric coefficient of the fuel gas. A value of $\phi = 1$ corresponds to the stoichiometric MeO amount needed for maximum conversion of fuel to CO_2 and H_2O .

$$\phi = \frac{F_{\text{MeO}}}{b \cdot F_{\text{Fuel}}} \quad (2)$$

In this section, different combustion tests using CH_4 as fuel were carried out in a batch fluidized bed reactor with the objective of determining the reasons of the behavior of the Ni11CaAl material during CLC operation. For that, the possible reactions of the Ni-based materials inside the fuel and air reactors must be considered, which are shown in Table 2.

Fig. 3 illustrates the gas product distribution and the solid conversion obtained for the Ni11CaAl material working at 1173 K with a reduction period of 270 s and using CH_4 as reducing agent. The sample analyzed in the batch fluidized bed reactor corresponded to a used sample extracted from the CLC unit at the end of the experimental tests (90 h of operation) carried out by Gayán et al. [1]. During the first moments of reducing reaction, the CH_4 concentration was high. This situation in the batch fluidized bed reactor would be equivalent to the one present at the continuous CLC experimental set-up at which, for a high oxygen carrier-to-fuel ratio (ϕ) value, the resultant combustion efficiency (η_c) was low. The amount of unburnt CH_4 is high at these conditions because the amount of metallic Ni coming from the reduction of NiO is not enough to catalyze the CH_4 reforming reaction (Eq. (7)). The

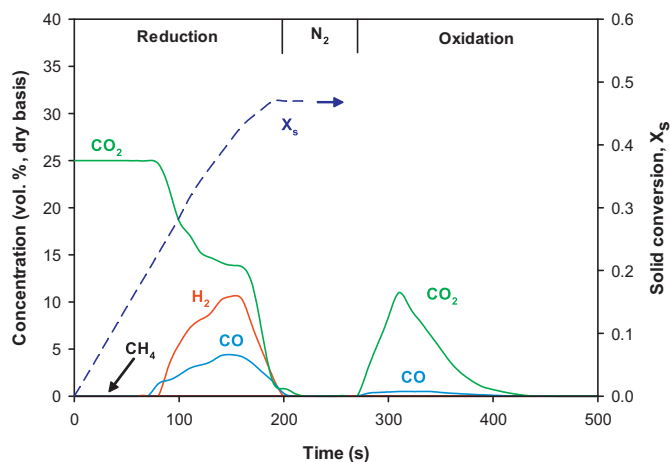


Fig. 4. Gas product distribution (dry basis) during a cycle in the batch fluidized bed reactor working with the Ni18- α Al:HI material. Test conditions: $T = 1173$ K, 30 vol% CH_4 , reduction period = 200 s.

unreacted amount of CH_4 decreased as the time was increased, i.e., as the reduction conversion of the oxygen carrier inside the batch fluidized bed reactor increased, and the catalytic activity of the Ni11CaAl material improved. In this sense, Pröll et al. [14] formulated a mechanism for the reaction between a Ni-based oxygen carrier and hydrocarbon fuels whose first step was based on the hydrocarbon conversion by the steam reforming reaction which was catalyzed by metallic Ni sites. When the solid reached conversion values about 0.7, the CO_2 concentration fell dramatically as a consequence of the oxygen depletion, and CO and H_2 concentrations started to increase. This period corresponds to ϕ values under 1 in the operation in the continuous unit. During the oxidation period, CO_2 and CO were generated by the combustion of C formed in the reduction period by coke formation reactions (Eqs. (11) and (12)).

As it was mentioned before, the Ni11CaAl presented a different combustion behavior in comparison with most of the previous Ni-based oxygen carrier materials tested in the literature [2]. For comparison reasons, Fig. 4 shows the gas product gas distribution obtained for the Ni18- α Al:HI material when CH_4 was used as reducing agent [15]. This oxygen carrier was developed in a previous work by dry impregnation over α -alumina [6] and widely tested in continuous CLC plants [13,16–18]. This material exhibited the usual behavior of the oxygen carriers in a CLC plant in such a way that an increase in the ϕ value produced an increase in the combustion efficiency. It can be observed that the highest CO_2 concentration was obtained immediately just after CH_4 feeding, which indicates that the fuel conversion was complete and mainly selective to CO_2 when the reduction conversion of the oxygen carrier, X_s , was low. Furthermore, CH_4 was not detected during the whole reduction period. CO and H_2 concentrations were negligible during the first part of the reduction period. The CO_2 concentration began to decrease and CO and H_2 appeared when the amount of oxygen available to convert the CH_4 was considerably reduced.

The difference behavior observed in both materials has two main reasons. By one hand, the formation of NiAl_2O_4 in the Ni18- α Al:HI catalyzes the reforming reaction allowing full methane combustion even at low solid conversion values [19]. On the other hand, the low Ni content present in the Ni11CaAl material and the no formation of NiAl_2O_4 makes necessary a very high reduction solid conversion to have enough metallic Ni to catalyze the CH_4 reforming reaction. This result agrees with that concluded by Ortiz et al. [19] who found that the catalytic activity of the oxygen carriers depended on their reduction/oxidation degree and that the

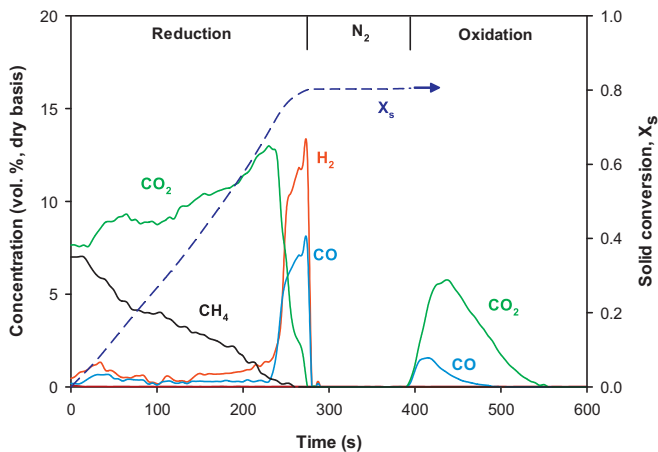


Fig. 3. Gas product distribution (dry basis) during a cycle in the batch fluidized bed reactor working with the Ni11CaAl material. Test conditions: $T = 1173$ K, 15 vol% CH_4 , reduction period = 270 s.

Table 3
Ni11CaAl samples subjected to TPR-TPO and XRD analyses.

Sample ^a	ϕ	ΔX_S	η_c (%)	XRD species
Fresh	–	–	–	NiO, CaAl ₂ O ₄ , CaAl ₄ O ₇
M3-AR	1.1	0.9	99	NiO, CaAl ₂ O ₄ , CaAl ₄ O ₇
M3-FR	1.1	0.9	99	Ni, NiO, CaAl ₂ O ₄ , CaAl ₄ O ₇
M7-AR	2.2	0.3	67	NiO, CaAl ₂ O ₄ , CaAl ₄ O ₇
M7-FR	2.2	0.3	67	Ni, NiO, CaAl ₂ O ₄ , CaAl ₄ O ₇

^a Samples references from Gayán et al. [1].

reforming reactions are of great relevance to achieve a complete CH₄ conversion when using Ni-based materials.

3.6. Temperature-programmed analyses

Temperature programmed reduction-oxidation (TPR-TPO) analyses were carried out to fresh and after-used particles of the Ni11CaAl oxygen carrier to analyze the reduction reactivity of this material and, specifically, the possible variation in the interaction degree between the active metal oxide, NiO, and the support, CaAl₂O₄.

Five different samples were subjected to TPR-TPO tests: a fresh sample of the Ni11CaAl oxygen carrier and samples extracted both from FR and AR after M3 and M7 tests carried out by Gayán et al. [1] using methane as fuel gas (see Table 3). The highest combustion efficiency was achieved during the M3 test. During this test, the oxygen carrier particles exhibited a high reduction conversion of the active metal oxide, NiO ($\Delta X_S \sim 0.9$). The conditions at the M7 test were completely different: the oxygen carrier-to-fuel ratio was high (2.2), which meant a low reduction conversion of NiO ($\Delta X_S \sim 0.3$) and, consequently, a low CH₄ combustion efficiency value. Table 3 shows the XRD species determined for the samples.

Bulk NiO and CaAlO support (mixture of 25% CaAl₂O₄ and 75% CaAl₄O₇, according to XRD) were used as reference materials for TPR tests. For bulk NiO powder, the TPR curve showed a single peak of hydrogen consumption with a maximum at 604 K. For CaAlO support an almost negligible shoulder of hydrogen consumption was observed at 593 K.

Fig. 5 illustrates TPR-1 and TPR-2 profiles for the different samples. TPR-2 profiles corresponded to TPR experiments conducted after oxidation of the samples in a TPO experiment. Table 4 shows the position of all the peaks from TPR-1 profiles and the NiO reducible calculated from these analyses. Fresh sample exhibited two shoulders at 673 K and 723 K and two peaks at 848 K and 973 K. First and second shoulders could be attributed to isolated NiO units on the surface of the support, probably with different crystal size. Peak at 848 K could be attributed to bidimensional NiO monolayer. Finally, the peak at 973 K could be attributed to a moderate interaction with the support forming amorphous Ni-Ca-Al. Nevertheless, the presence of the possible phase NiAl₂O₄ was not detected as it was also concluded from the XRD analyses. The peak corresponding to NiAl₂O₄ would be detected at 1143 K as it was obtained for the Ni18- α Al:HI material [20], a Ni-based oxygen carrier impregnated on α -Al₂O₃. This TPR data confirm that the use of CaAl₂O₄ as

Table 4
Position of peaks and NiO contents (wt%) calculated from TPR-1 profiles. Data in K.

Sample	TPR-1	NiO content (wt%) obtained from TPR-1
Fresh	673 ^a , 723 ^a , 848, 973	11.3
M3-FR	583, 713 ^a	3.2
M3-AR	653, 760	9.9
M7-FR	623, 758	6.6
M7-AR	648, 763	10.7

^a Shoulder.

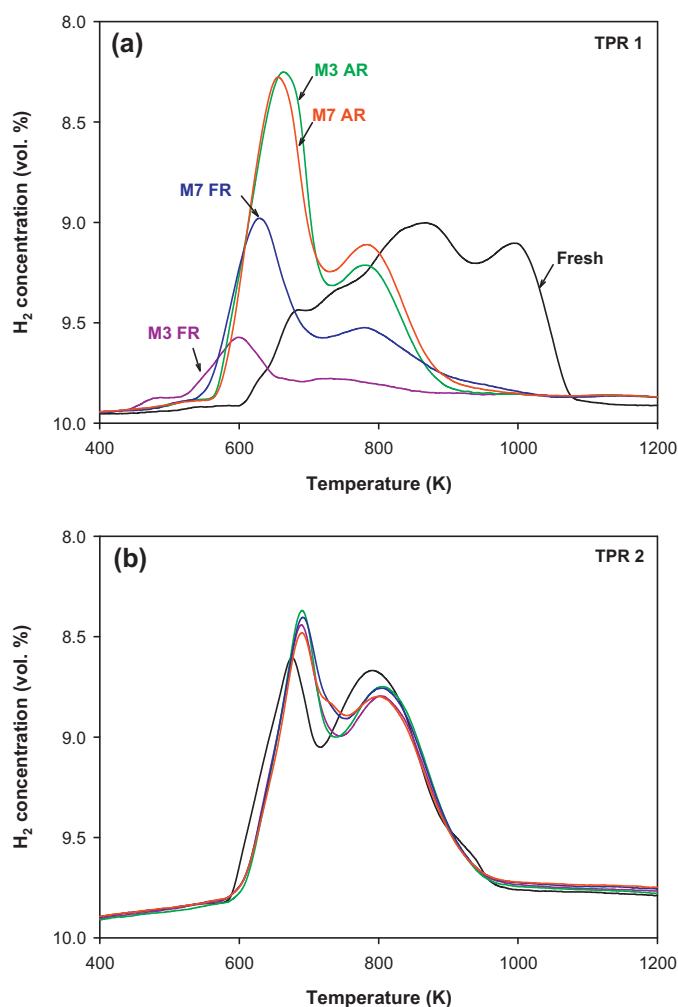


Fig. 5. TPR profiles of Ni11CaAl oxygen carrier particles, fresh and used.

support avoids the formation of NiAl₂O₄, maintaining the high reactivity of the free NiO and the good behavior demonstrated during operation in the CLC plant.

TPR-1 of the samples extracted from the AR gave two peaks at ~ 650 K and ~ 760 K. Comparing the first peak of the M3-AR and M7-AR samples with the one obtained in the fresh sample, it could be concluded that the crystallite size from the formers were homogenized since the resulting peaks were well defined and they did not present any shoulder. First peak could be attributed to isolated NiO units on the surface of the support. The second peak could be attributed to bidimensional NiO monolayer on the top of the support and it could be said that the interaction with the support was weak for both samples.

Regarding the samples extracted from the FR, TPR-1 profile of sample M3-FR exhibited a peak at 583 K and a shoulder at 713 K. The first peak could be attributed to bulk NiO and the shoulder to different interaction ranging from NiO isolated on the support and bidimensional NiO monolayer. In this case, the amount of NiO present in the sample was low as it was expected since the reduction conversion degree of the NiO inside the oxygen carrier particles was quite high ($\Delta X_S \sim 0.9$) as it was mentioned before (see Table 4). Furthermore, from the TPR-1 profile it could be also affirmed that the interaction of NiO with the support was weak. In addition, the TPR-1 profile of sample M7-FR presented two peaks of H₂ consumption at 623 K and 758 K, respectively. The first peak could be attributed to bulk NiO, but it was shifted to a higher temperature. This was probably due to the fact that this sample contained a

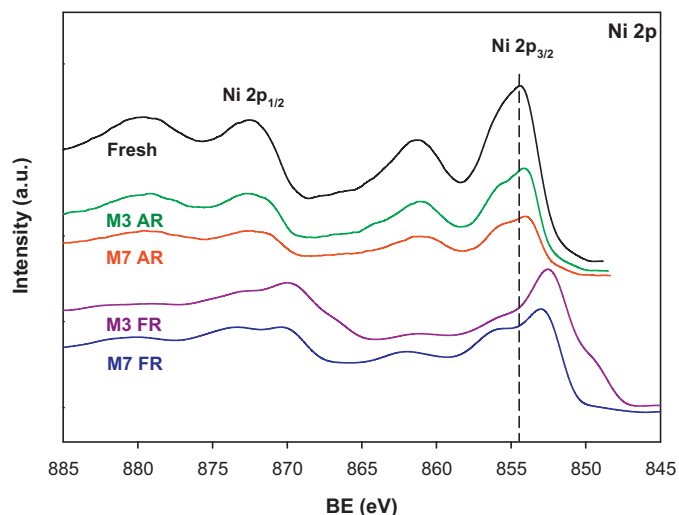


Fig. 6. XPS surface spectra for Ni 2p of Ni11CaAl oxygen carrier particles, fresh and used.

higher amount of NiO since the reduction conversion degree of NiO was quite lower ($\Delta X_5 \sim 0.3$). The second peak could be attributed again to bidimensional NiO monolayer. In conclusion, the profiles of both samples taken from the FR were similar, but the amount of NiO interacting with the support is higher for the sample M7-FR since this sample contained a higher amount of NiO. Finally, it is important to highlight that the NiAl_2O_4 phase was not detected in any of the after-used samples analyzed, neither from the FR nor from the AR. This fact indicated that the Ca present in the support of the oxygen carrier particles was never substituted by elemental Ni. After oxidation of the samples in TPO experiments, new TPR profiles, TPR-2, were obtained. According to Fig. 5b, the profiles of the five samples were quite similar among them, indicating that after total oxidation of metallic Ni, the NiO-support interaction was almost identical. Due to the relatively weak interaction between NiO and the support, it can be concluded that nickel could not be dispersed as uniformly as desired in the oxygen carrier particles.

3.7. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses

The same above samples were analyzed by XPS to characterize the surface of the Ni11CaAl oxygen carrier particles. This allowed us to identify the elements, the oxidation states and the type of chemical structure, as well as to quantify the mass percentage of each element.

Binding energy (BE) regimes containing the $\text{Ni } 2p_{3/2}$ and $\text{Ni } 2p_{1/2}$ emission lines of the Ni11CaAl samples were presented in Fig. 6. The position of the $\text{Ni } 2p_{3/2}$ line for samples varied from 853.2 to 856.1 eV. For these samples, the position of the $\text{Ni } 2p_{1/2}$ line was found at 17.6–18.4 eV higher BEs as compared to $\text{Ni } 2p_{3/2}$ line, indicating the presence of Ni^0 and Ni^{2+} in some samples. For both emission lines a shake up satellite was found at about 6.2–6.0 eV higher BEs from each emission line. The $\text{Ni } 2p_{3/2}$ line around 856 eV with the associated satellite indicated the presence of one or more nickel-oxygen species. In the samples extracted from the FR, M3-FR and M7-FR, the peaks were shifted to lower BEs, indicating the presence of Ni^0 , and the shake-up shrank in both samples, in more extent for sample M3-FR. This fact was consistent with TPR results because the NiO present in M3-FR sample was more reduced than in sample M7-FR. BEs for samples extracted from the AR, M3-AR and M7-AR, were between pure NiO and NiAl_2O_4 . However, from TPR and XRD analyses it was previously concluded that this later phase was never formed. The shift to higher BE would correspond to a stronger interaction than the one related to Ni^{2+} in octahedral

Table 5

Surface analysis from XPS spectra. wt% Ni for each peak is included in brackets.

Sample	Total Ni (wt.%)	Ni 2p region BE (eV)		
		854.1 (6.45)	855.3 (0.32)	856.1 (3.52)
Fresh	9.97			
M3-FR	3.14	853.6 (2.82)		
M3-AR	6.25	854.0 (4.01)		856.1 (2.24)
M7-FR	2.59	853.2 (0.84)	855.2 (1.75)	
M7-AR	4.55	854.0 (3.08)		856.0 (1.47)

sites of the supported Ni structure as NiO with weak interaction with the support.

The fitting of the peaks showed the presence of various contributions with BEs that were given in Table 5. As an example, Fig. 7 illustrates the fitting of the peaks obtained for the M3-AR sample. The BEs of the peaks were assigned to different Ni compounds according to data taken from literature [21,22].

Fresh sample exhibited two contributions: the first peak could be attributed to Ni^{2+} in octahedral sites of the supported Ni structure as bulk NiO and the second peak could be assigned to NiO with strong interaction with the support, but at BEs lower than that corresponding to NiAl_2O_4 . However, no data concerning the interaction of NiO with the support (mixture of 25% CaAl_2O_4 and 75% CaAl_4O_7 , according to XRD analysis) was found in the literature. So that, the Ca 2p region of the spectra for the five samples and the support were examined. In the case of the support, a peak corresponding to Ca $2p_{3/2}$ appeared at a BE of 346.9 eV, a higher value than the corresponding one to CaO, indicating the strong interaction between CaO and Al_2O_3 , forming spinel structures, as it was shown by XRD. The BE for Ca 2p region for the five different samples did not change, indicating that there was not an interchange of Ca by Ni. In this sense, the strong interaction of NiO with the support could be due to the presence of bi-dimensional NiO monolayer in the top of the support.

Samples extracted from the AR exhibited quite similar spectra in relation to the fresh sample. The only difference was the change in the areas of each fitted peak which corresponded to different mass percentages of Ni (reported in Table 5). For both samples, the mass percentage of Ni calculated for each peak was lower than the one corresponding to the fresh sample.

The $\text{Ni } 2p_{3/2}$ line for samples coming from the FR was shifted to lower BEs values, indicating the presence of metallic nickel. Moreover, it could be observed a shrunk of the shake-up satellite for both samples, especially for sample M3 FR, which contained a higher amount of Ni^0 due to the higher reduction conversion degree of the

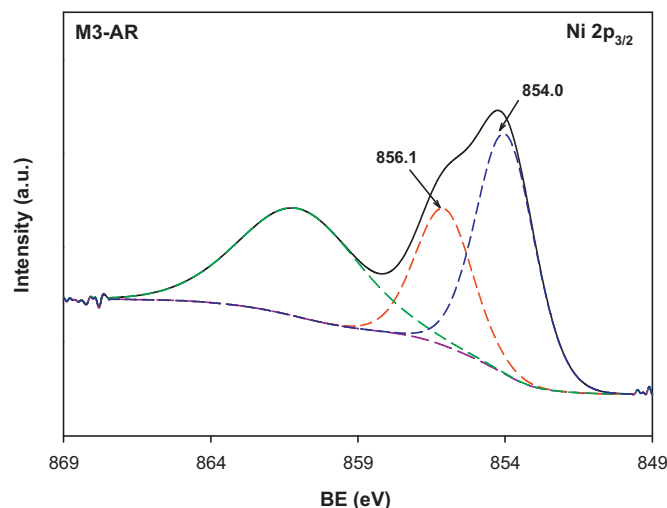


Fig. 7. Deconvolution of the XPS peaks of M3-AR sample in the $\text{Ni } 2p_{3/2}$ region.

NiO present in the oxygen carrier particles in that test. The curve fitting of this line gave two peaks. The first peak corresponded to metallic Ni and the second peak to NiO with weak interaction with the support. The total amount of Ni present on the surface of these samples was similar, however the Ni distribution into components was quite different (see Table 5). For sample M3-FR, most of the Ni was present as metallic Ni due to its higher reduction conversion degree ($\Delta X_S \sim 0.9$) in comparison with the M7-FR test ($\Delta X_S \sim 0.3$). However, for sample M7-FR, most of the Ni was present as NiO with weak interaction with the support. Another difference between the samples extracted from FR after the corresponding experimental tests was the shift to lower BE of the peak corresponding to metallic Ni for sample M7-FR. This shift was most likely due to differentially charging [23]. This fact usually happens with large particles and with particles having no good electrical contact with the support.

As in the case of TPR-TPO tests, XPS analysis again demonstrated that the interaction of NiO with the support was not due to the formation of the less reactive Ni compound, NiAl₂O₄, but due to the presence of bi-dimensional NiO monolayer in the top of the support.

Regarding the mass percentage of Ni present in the different samples analyzed and its distribution into components, it was confirmed the relation between the ϕ value used in the CLC tests and the metallic Ni content, which determines the catalytic activity of the Ni11CaAl material for CH₄ reforming reactions. Ortiz et al. [19] found that the catalytic activity of the impregnated Ni-based oxygen carriers for CH₄ reforming depended on their reduction degree, increasing the catalytic activity when the reduction conversion of the oxygen carrier was increased. Therefore, it could be said that the CH₄ reforming reactions were of great relevance to achieve a high CH₄ conversion in a CLC system. In the previous work carried out by Gayán et al. [1], since a low NiO content was used in the oxygen carrier, the relevance of the reduction degree needed to achieve full CH₄ conversion was more important. Only working at very low oxygen carrier-to-fuel ratios above stoichiometric conditions (1.0–1.2), which corresponded to high reduction conversion values ($\Delta X_S \sim 0.9$), almost full conversion of CH₄ was achieved due to the catalytic activity of the oxygen carrier in those conditions.

Two main reasons can be responsible for the low combustion efficiencies achieved with the Ni11CaAl material at $\phi > 1.2$ in the CLC plant. Firstly, the low reduction conversion degree of the oxygen carrier, ΔX_S , supposes that only a small fraction of the nickel present in the particles is in the form of metallic Ni, which is not enough to carry out the catalytic methane reforming reaction. Secondly, the low NiO content present in the particles, which is clearly beneficial from an environmental point of view, difficult the oxygen availability in the system for the CH₄ combustion through reactions (3)–(6).

Nevertheless, it was demonstrated that this is a highly reactive oxygen carrier, with a low NiO content, which can be used with high efficiency in a continuous CLC plant for combustion of gaseous fuels in a well-defined range of operating conditions. However, the CLC design would be influenced by the minimum solids inventory needed to fulfill the minimum metallic Ni requirements to produce the CH₄ reforming reaction in the FR.

4. Conclusions

A Ni-based oxygen carrier with a low NiO content (11.8 wt% NiO) previously used in a 500 W_{th} CLC unit [1] has been analyzed in terms of reactivity, gas product distribution, and characterization of physical and chemical properties after continuous operation.

Several characterization techniques, such as XRD, TPR-TPO, and XPS, have demonstrated that the use of CaAl₂O₄ as support avoided the formation of the low reactive Ni-based compound NiAl₂O₄. This allowed that all the NiO impregnated was found as free NiO in the oxygen carrier particles giving it a high reactivity which was maintained during the 90 h of continuous operation in the CLC plant.

The results obtained in the batch fluidized bed reactor have revealed the necessity to use very high reduction solid conversion to have enough metallic Ni to catalyze the CH₄ reforming reaction, and therefore to obtain high combustion efficiencies. The no formation of NiAl₂O₄ and the low Ni content present in the Ni11CaAl material are the responsible of this behavior. These results have explained the high combustion efficiency values obtained with this material at low oxygen carrier-to-fuel ratios during the continuous tests carried out in the 500 W_{th} CLC unit.

Acknowledgements

This paper is based on the work performed in the frame of the INNOCUOUS (Innovative Oxygen Carriers Uplifting Chemical–Looping Combustion) Project, funded by the European Commission under the seventh Framework Program (Contract 241401).

References

- [1] P. Gayán, A. Cabello, F. García-Labiano, A. Abad, L.F. de Diego, J. Adánez, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 14 (2013) 209–219.
- [2] J. Adánez, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, L.F. de Diego, *Prog. Energy Combust.* 38 (2012) 215–282.
- [3] R.J. Copeland, G. Alptekin, M. Cesario, Y. Gershanovich, *Proc. 1st National Conf. on Carbon Sequestration*, NETL, Washington, DC, USA, 2001.
- [4] H.J. Ryu, N.Y. Lim, D.H. Bae, G.T. Jin Korean, *J. Chem. Eng.* 20 (2003) 157–162.
- [5] R. Villa, C. Cristiani, G. Groppi, L. Lietti, P. Forzatti, U. Cornaro, S. Rossini, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 204–205 (2003) 637–646.
- [6] P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, A. Abad, C. Dueso, *Fuel* 87 (2008) 2641–2650.
- [7] J.H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8 (1976) 129–137.
- [8] J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, *Energy Fuels* 18 (2004) 371–377.
- [9] L.F. de Diego, P. Gayán, F. García-Labiano, J. Celaya, A. Abad, J. Adánez, *Energy Fuels* 19 (2005) 1850–1856.
- [10] A. Abad, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez, *Energy Fuels* 21 (2007) 1843–1853.
- [11] M. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6978–6987.
- [12] A. Lyngfelt, B. Kronberger, J. Adánez, J.X. Morin, P. Hurst, E.S. Rubin, D.W. Keith, C.F. Gilboy, M. Wilson, T. Morris, J. Gale, K. Thambimuthu, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 7 (2005) 115–123.
- [13] J. Adánez, C. Dueso, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, *Energy Fuels* 23 (2009) 130–142.
- [14] T. Pröll, G. Schöny, K. Mayer, H. Hofbauer, *Proc. 2nd Int. Conf. on Chemical Looping*, Darmstadt, Germany, 2012.
- [15] C. Dueso, *Doctoral Thesis*, University of Saragossa, 2011.
- [16] F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez, A. Abad, C. Dueso, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2499–2508.
- [17] J. Adánez, C. Dueso, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2509–2518.
- [18] C. Dueso, F. García-Labiano, J. Adánez, L.F. de Diego, P. Gayán, A. Abad, *Fuel* 88 (2009) 2357–2364.
- [19] M. Ortiz, L.F. de Diego, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, J. Adánez, *Energy Fuels* 26 (2012) 791–800.
- [20] C. Dueso, A. Abad, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez, A. Lyngfelt, *Fuel* 89 (2010) 3399–3409.
- [21] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R. Rumble, NIST (National Institute of Standards and Technology) X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2003 <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [22] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Mullenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Div., Eden Prairie, MN, 1979.
- [23] M.A. Goula, A.A. Lemonidou, W. Grünert, M. Baerns, *Catal. Today* 32 (1996) 149–156.

Artículo III

Effect of Operating Conditions and H₂S Presence on the Performance of CaMg_{0.1}Mn_{0.9}O_{3-δ} Perovskite Material in Chemical Looping Combustion (CLC)

Arturo Cabello, Alberto Abad,* Pilar Gayán, Luis F. de Diego, Francisco García-Labiano, and Juan Adánez

Instituto de Carboquímica (CSIC), Department of Energy and Environment. Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

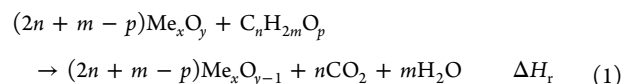
ABSTRACT: Chemical looping combustion (CLC) is considered a promising technology for CO₂ capture and sequestration (CCS), since the CO₂ generated during the combustion process of a gaseous fuel is inherently separated. Recently, perovskite-type particles based on Mn have been investigated for use as oxygen carrier materials in CLC processes. These materials present some advantageous characteristics, in comparison with metal oxides, such as reduced cost, environmentally friendly behavior, and the oxygen uncoupling effect. In this sense, the objective of this study was to assess the performance of the CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} perovskite as an oxygen carrier. The influence of different parameters such as the solids inventory, oxygen carrier-to-fuel ratio (ϕ), operational time, and sulfur content of fuel on CH₄ combustion efficiency, was studied in a continuous 500-W_{th} CLC unit. In addition, the evolution of oxygen carrier reactivity, mechanical integrity, and agglomeration behavior, relative to operating time, was analyzed. When combustion tests were carried out without sulfur addition, it was observed that a very high excess of oxygen over the stoichiometric conditions ($\phi > 11$) was needed to reach full CH₄ conversion. Under these conditions, the oxygen uncoupling effect was relevant to fully convert the fuel, and some O₂ appeared at the outlet of the fuel reactor with concentrations close to 1 vol %. The presence of H₂S in the fuel gas produced the deactivation of the oxygen carrier in terms of an important decrease in the reactivity and oxygen uncoupling capacity, resulting in a relevant drop in the combustion efficiency, decreasing from full combustion to 72% after 17 h of operation with H₂S addition. Moreover, the presence of H₂S caused an unstable circulation of solids, because of agglomeration problems. Therefore, in order to use this reactive oxygen carrier with H₂S-containing fuels in future CLC industrial plants, it would be necessary to fully desulfurize them due to the high sensitivity to sulfur poisoning of this material.

1. INTRODUCTION

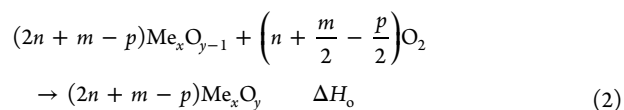
Energy generation is one of the main activities for human development. Since the Industrial Revolution, the demand for energy has increased progressively, being mainly satisfied by using fossil fuels. Approximately 80% of the required energy is obtained from combustion of coal, natural gas, and petroleum-based products.¹ This intensive utilization of fossil fuels has created many environmental problems. Nowadays, special attention has been placed on the considerable increase of the CO₂ concentration in the Earth's atmosphere, because of the great amount of CO₂ emitted. In this sense, the CO₂ concentration has increased from 280 vppm in the preindustrial times up to 400 vppm in July 2013.² As a result, global warming is predicted at midterm, which could eventually result in climate change.³

In order to stabilize the atmospheric CO₂ concentration, different short-term and mid-term solutions have been proposed at worldwide scale to mitigate the CO₂ emissions. Among them, CO₂ capture and storage (CCS) has been identified as a possible solution to contribute in the reduction of CO₂ emissions in the future.⁴ Regarding to the CO₂ capture step, a novel combustion process—the so-called chemical looping combustion (CLC)—has been developed during the last years. CLC is a combustion technology with inherent CO₂ capture where the oxygen needed for combustion of the fuel is supplied by a solid oxygen carrier. The main advantage of this technology, in comparison with other CO₂ capture technologies, is that there is no need of a CO₂ separation step with the

consequent energy savings. In the CLC process, the oxygen carrier particles are continuously circulating between two reactors, i.e., the air reactor and the fuel reactor. Commonly, an oxygen carrier consists of a metal oxide with the capability to oxidize the fuel (e.g., CH₄, syngas, biomass, or coal) to CO₂ and H₂O. Therefore, in the fuel reactor, the metal oxide (Me_xO_y) is reduced to metallic (Me) or reduced forms (Me_xO_{y-1}), while the fuel is oxidized to CO₂ and H₂O (see reaction 1).



After the H₂O condensation, a highly concentrated CO₂ stream is obtained. The oxygen carrier particles are regenerated with air in the air reactor, so that they are ready to start a new redox cycle (see reaction 2).



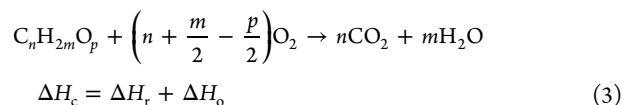
The gas stream obtained at the outlet of this reactor is only composed by N₂ and unreacted O₂. Variation in enthalpy for the

Received: October 17, 2013

Revised: January 10, 2014

Published: January 27, 2014

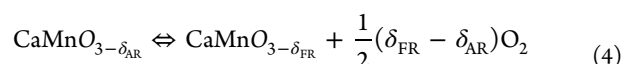
oxidation reaction is $\Delta H_o < 0$, i.e., oxidation of the oxygen carrier is exothermic, but variation of enthalpy for oxygen carrier reduction (ΔH_r) can be higher or lower than zero (0). Globally, the variation of enthalpy for the combustion process (ΔH_c) is the same as that for normal combustion where air directly burns the fuel considered (see eq 3).



The CLC process has been successfully demonstrated for gaseous fuels with a wide range of oxygen carriers in multiple prototype plants, most of them with the configuration of two interconnected fluidized-bed reactors. In this sense, the most-noted achievements have been obtained with Ni-based oxygen carriers^{5–7} and Cu-based^{8,9} oxygen carriers. An overview in literature concerning CLC process for gaseous and solid fuels has been given by Adánez et al.¹⁰

Alternative materials to metal oxides, such as perovskite-type particles, are being investigated to be used as oxygen carriers for the CLC process. Although the physical and chemical behavior of perovskite particles for long-term continuous operations in CLC units are still unknown, some characteristics of this type of materials make them an interesting option for the CLC technology. Advantageous characteristics include a reduced cost of the raw materials used as oxygen carriers, their environmentally friendly behavior, or the capacity of releasing oxygen from its structure, showing an oxygen uncoupling effect. The chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) takes advantage of the oxygen released from certain materials, e.g., CuO or Mn₂O₃, to burn a fuel.¹¹ CLOU process can be particularly advantageous for solid fuels, such as coal or biomass. This has the implication that the fuel conversion will be faster, and a lesser amount of oxygen carrier material will be needed in the system than in conventional CLC,¹² which will also reduce the reactor size and associated costs. Thus, high CO₂ capture rates and full combustion of different types of coal or biomass have been reached with Cu-based oxygen carriers,^{13–15} which were sulfur-resistant.¹⁶ Furthermore, the combustion process of fuel gases can also be benefited by the oxygen uncoupling effect, since the gaseous oxygen released by means of the oxygen carrier particles allows complete fuel combustion through a fast gas-phase chemical reaction. Indeed, the CLOU process has been successfully proved with gaseous fuels¹⁷ and liquid fuels.¹⁸

Perovskite materials proposed to be used as oxygen carriers for CLC present a crystal structure with chemical formula ABO_{3–δ}, where A atoms are larger than B atoms and δ expresses the amount of oxygen deficiency in the perovskite. CaMnO_{3–δ}-based materials have the capacity for capturing and releasing gaseous oxygen under usual operating conditions, i.e., temperature and oxygen partial pressure, for CLC process.¹⁹ The amount of gaseous oxygen that can be provided by this perovskite to burn the fuel is expressed as ($\delta_{FR} - \delta_{AR}$):



A limited fraction of oxygen can be evolved as gaseous O₂, whereas major fraction of oxygen can be transported by gas–solid reaction as in conventional CLC.²⁰ It is believed that the stability of the perovskite structure under CLC conditions can be improved if the material is doped with several cations, such

as La, Mg, Ti, Fe, or Cu. In this sense, a perovskite-type material with composition CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O₃ perovskite was evaluated as an oxygen carrier material for CLOU process with gaseous fuels in a continuous CLC unit.²¹ This material presented high rates of reaction using CH₄ as fuel. However, it was found that the structure of the perovskite underwent changes in its phase composition after being subjected to 70 h of continuous operation.²¹ This type of perovskite has been also doped with Mg, obtaining suitable results both at laboratory scale²² and in a continuous operation unit.²³ At laboratory scale, the CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3–δ} perovskite presented high fuel conversion and reactivity for CH₄ combustion. Furthermore, the fluidization behavior in the reactor system was adequate and the crushing strength was high enough to avoid the formation of significant amounts of dust. Källén et al.²³ found interesting results about the performance of this material when it was subjected to continuous tests in a 10-kW_{th} CLC unit with natural gas in the absence of sulfur. The oxygen carrier presented a good stability of the perovskite structure, and full combustion of CH₄ was achieved when the temperature in the fuel reactor was 1173 K and a high enough circulation rate was maintained. They found an increase in the combustion efficiency when temperature and solids circulation flow rate were increased. However, it was not possible to uncouple the effect of varying both parameters at once. Also, it was not possible to state the ratio of oxygen carrier to fuel and the solids inventory required to reach high fuel conversion. The CLOU effect was evidenced since concentrations as high as 3 vol % O₂ were reached in the fuel reactor when it was fluidized with inert gas at 1123 K. Furthermore, during combustion tests at which complete combustion was achieved, O₂ concentrations higher than 1 vol % were found at the outlet stream from the fuel reactor.

Moreover, a possible drawback of the use of materials based on CaMnO_{3–δ} perovskite is that the presence of Ca could make it sensitive to poisoning by sulfur.²¹ This issue is relevant, since natural gas can contain variable amounts of sulfur. In this sense, the suitability of this material in the CLC with natural gas would depend on its behavior regarding sulfur poisoning.

Therefore, the objective of this work was to evaluate the operational behavior of CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3–δ} perovskite as oxygen carrier in a 500-W_{th} CLC prototype using CH₄ with the presence of H₂S as gaseous fuel. The effect of the oxygen carrier-to-fuel ratio (ϕ), the solids inventory in the fuel reactor, and the content of H₂S in the gaseous fuel stream on the combustion efficiency was analyzed. Thus, the window of operating conditions at which high fuel conversion could be reached using this material as oxygen carrier was also identified. Regarding the effect of sulfur over the oxygen carrier performance, the influence of the presence of H₂S on the gas products distribution and sulfur splitting between the oxygen carrier particles and the outlet gas streams from the fuel reactor and air reactor were also investigated. The evolution of the oxygen carrier properties and its behavior during long-term continuous operation (with and without sulfur addition in the fuel) was also analyzed, focusing the interest on the mechanical and chemical stability as well as the agglomeration behavior.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Oxygen Carrier. The oxygen carrier used in this work was a CaMnO_{3–δ}-based material modified with MgO addition. The chemical formula is CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3–δ}. It was manufactured by VITO (Flemish Institute for Technological Research, Belgium). The composition of

the raw materials was 46.8 wt % Mn_3O_4 , 50.5 wt % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, and 2.7 wt % MgO . The oxygen carrier particles were prepared by means of the spray drying method, followed by a calcination process at 1573 K during 4 h. Particles in the size range of +100 μm to +300 μm were obtained. The main physical and chemical properties of the fresh and after-used oxygen carrier particles are shown in Table 1.

Table 1. Main Characteristics of $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Oxygen Carrier Particles

	fresh sample	S-free used sample ^b	used sample ^c
oxygen transport capacity, R_{OC}	10% ^a	9.4%	9.4%
mean particle size	170 μm	150 μm	155 μm
skeletal density	3660 kg/m^3	3850 kg/m^3	4060 kg/m^3
porosity	31.7%	30.2%	28.6%
specific surface area, BET	0.2 m^2/g	0.3 m^2/g	0.4 m^2/g
crushing strength	1.1 N	1.3 N	1.2 N
AJI	14.2%		9.9%
main XRD phase	CaMnO_3	CaMnO_3	CaMnO_3

^aValue obtained by de Diego et al.²⁰ at 1173 K. ^b54 h in a 500- W_{th} CLC unit, ^c71 h in a 500- W_{th} CLC unit.

2.2. Oxygen Carrier Characterization. The oxygen carrier material was characterized by several techniques in order to evaluate the main physical and chemical changes underwent by the particles during the continuous operation in the CLC pilot plant. The oxygen transport capacity (R_{OC}) was defined as the mass fraction of oxygen carrier that is “transferrable” oxygen, calculated as the mass difference between the oxidized and reduced forms of the perovskite:

$$R_{\text{OC}} = \frac{m_{\text{o}} - m_{\text{r}}}{m_{\text{o}}} \quad (5)$$

where m_{o} and m_{r} are the maximum mass of the oxidized ($\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta_{\text{AR}}}$) and the minimum mass of the reduced ($\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta_{\text{FR}}}$) forms of the material, respectively. The δ_{AR} value is close to 0.1 and depends on the reacting temperature and O_2 concentration, whereas $\delta_{\text{FR}} = 1$ for totally reduced perovskite in H_2 or CH_4 .²⁰

The mean particle size was measured by means of size particle distribution, via a laser diffraction technique, according to ISO 13320 Standard with a LS 13 320 Beckman Coulter equipment. The skeletal density of the particles was determined with a Micromeritics Model AccuPyc II 1340 helium pycnometer. The pore volume was calculated by Hg intrusion in a Quantachrome PoreMaster 33 system. The specific surface was determined by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method by adsorption/desorption of nitrogen at 77 K in a Micromeritics Model ASAP-2020 system. The Shimpo FGN-5X apparatus was used to measure the crushing strength of particles as the force needed to fracture them. The crushing strength was obtained as the average value of at least 20 measurements for particles with a particle size range of $d_{\text{p}} = +100 \mu\text{m}$ to +300 μm . The attrition resistance was determined using a three-hole air jet attrition tester, Model ATT-100M, configured according to ASTM-D-5757-95.²⁴ As specified in the ASTM method, 50 g of material, in this case fresh and used samples after 71 h of operation, were tested under an air flow of 10 L/min and the weight loss of fines was recorded at 1 and 5 h of time on stream, respectively. The percentage of fines after a 5-h test is the Air Jet Attrition Index (AJI). According to this ASTM method, particles smaller than 20 μm in size are considered as fines. Crystalline chemical species were identified by powder X-ray diffraction (XRD) in a Bruker AXS D8 Avance system, with Bragg–Brentano geometry configuration, Cu $K\alpha$ radiation and equipped with secondary graphite monochromator. Finally, the oxygen carrier particles were also analyzed in a scanning electron microscopy (SEM) system (Model ISI DS-130) coupled to an ultrathin window PGT Prism detector for

energy-dispersive X-ray (EDX) analysis in order to determine the microstructure and to carry out elemental microanalyses.

2.3. Reactivity and Oxygen Transport Capacity Tests in TGA.

The reactivity and the oxygen transport capacity of fresh and used particles extracted from the 500- W_{th} continuous CLC plant after different hours of operation were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA). Detailed information about the equipment and the operating procedure was described elsewhere.²⁵ During the TGA tests, ~50 mg of oxygen carrier particles were loaded on a platinum basket and a gas flow of 25 $\text{L}_\text{N}/\text{h}$ was used. Tests at programmed temperature and at a fixed temperature were carried out.

2.3.1. Temperature-Programmed Experiments. The oxygen carrier samples were heated to 473 K in air atmosphere. No reaction occurs during this preheating step. Once this temperature was reached, the desired gas composition was introduced to the reactor and the temperature was increased up to 1273 K at a constant rate of 20 K/min. The weight loss in a H_2 environment, 15 vol % H_2 (nitrogen to balance), was recorded.

2.3.2. Fixed-Temperature Experiments. The oxygen carrier samples were heated to the set operating temperature in an air atmosphere. In this sense, all tests were carried out at 1173 K. Once the weight of oxygen carrier was stabilized, the experiment was started by exposing the material to three alternating redox cycles. These tests were carried out to fresh particles and used particles both before and after H_2S feeding. In order to evaluate the oxygen uncoupling capacity of particles, redox cycles were carried out in alternating pure N_2 and air.

To evaluate reactivity with a fuel gas, 15 vol % CH_4 was used to determine the reactivity of the oxygen carrier particles during the reducing period. To avoid carbon formation by CH_4 decomposition during reduction reaction, 20 vol % H_2O was used in experiments with CH_4 (nitrogen to balance). In this case, the reacting gas was saturated in H_2O by bubbling through a saturator containing H_2O at the convenient temperature. Nitrogen was introduced between each reducing and oxidizing period during 10 s in order to avoid the mixture of the combustible gas with air. Pure air was used during the oxidation period.

The conversion of solids for the reduction reaction was calculated as

$$X_{\text{r}} = \frac{m_{\text{ox}} - m}{R_{\text{OC}}m_{\text{ox}}} \quad (6)$$

where m_{ox} is the mass of the oxidized form of the perovskite, m the instantaneous mass of the sample, and R_{OC} the oxygen transport capacity, given by Table 1. The conversion of the oxidation reaction was calculated as $X_{\text{o}} = 1 - X_{\text{r}}$.

2.4. ICB-CSIC-g1 Facility. The combustion tests were carried out in a 500- W_{th} CLC pilot plant using CH_4 and $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{S}$ mixtures as fuel. This facility was designed and built at Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Figure 1 illustrates a schematic diagram of the facility. Mainly, the fuel reactor (1) was a bubbling fluidized bed, and the air reactor was a bubbling bed in the lower part (3) and a riser with a high gas velocity in the upper part (4). After the cyclone, particles fall down into a solids reservoir, which acts as a loop seal. Here, the solids circulation flow rate can be controlled by means of a mechanical solids valve (7) and measured using a diverting solids valve (6). CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , O_2 , H_2S , and SO_2 were measured in the outlet stream from the fuel reactor, whereas O_2 , CO , CO_2 , and SO_2 were measured at the gas outlet stream from the air reactor. A detailed description of this facility can be found elsewhere.²⁶ In this case, the only difference with respect of the description provided in that work²⁶ is that the chromatograph was calibrated in a different range for H_2S and SO_2 , from 0 to 4000 vppm for each gas.

Used particles at different times of operation were extracted from the 500- W_{th} CLC prototype in order to study their physical and chemical properties. On the one hand, fully oxidized particles were extracted from the air reactor during solid circulation measurements through the diverting solids valve (6). On the other hand, partially reduced samples from the fuel reactor were taken from a small deposit (11) connected to the pipe that goes from the fuel reactor to the loop seal. Particles were cooled in N_2 to room temperature.

Table 2. Operating Conditions and Main Data for the Experiments Carried Out in the ICB-CSIC-g1 Facility

test	fuel gas (vol %)	H ₂ S in (vppm)	\dot{m}_s (kg/h)	oxygen carrier-to-fuel ratio, ϕ	power (W _{th})	solids inventory in fuel reactor (kg/MW)	accumulated combustion time (h)	time with H ₂ S (h)
1	20	0	11.1	11.5	338	888	4	
2	25	0	13.2	10.9	422	711	6	
3	30	0	11.1	7.7	507	592	8.5	
4	35	0	9.7	5.7	593	506	11	
5	40	0	9.7	5.0	677	443	15.5	
6	45	0	9.7	4.5	762	394	18	
7	50	0	9.7	4.0	846	355	22	
8	55	0	9.7	3.7	931	322	24	
9	60	0	9.7	3.4	1015	296	27.5	
10	30	0	4.0	3.1	507	592	30	
11	30	0	11.0	7.1	507	592	35	
12	30	0	16.5	10.7	507	592	38	
13	30	450	17.9	11.5	507	592	43	5
14a	30	3400	17.9	11.5	507	592	44.5	6.5
14b	30	3400	17.9	11.5	507	592	50.5	12.5
14c	30	3400	17.9	11.5	507	592	55	17

inventory in the fuel reactor (in terms of kg/MW_{th}) were changing with the input thermal power. The parameter ϕ was defined as the ratio between the oxygen supplied and the oxygen needed to stoichiometrically react with the fuel flow, and it is calculated by eq 7 as

$$\phi = \frac{R_{OC}\dot{m}_s}{(2F_{CH_4} + 0.5F_{H_2} + 1.5F_{H_2S})M_{O_2}} \quad (7)$$

In test series 10–12, the fuel gas concentration was fixed, i.e., 30 vol % CH₄, and the solids circulation rate was modified at a great extent, from 4 kg/h to 16.5 kg/h. Thus, the parameter ϕ was varied over the range of 3–10, whereas the fuel reactor solids inventory was maintained constant at ~590 kg/MW_{th}.

Finally, the effect of the presence of H₂S in the feeding gas was evaluated in test series 13–14c. In this case, two different H₂S concentrations in the fuel gas (30 vol % CH₄) were considered working with high excess of oxygen ($\phi = 11.5$).

The steady state for the different operation conditions was maintained at least for one hour in each test, which finally gave a total operation of 71 h with the same batch of oxygen carrier particles.

The performance of the CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3- δ} material in the 500-W_{th} CLC unit was evaluated by using the combustion efficiency parameter (η_C). It is defined as the ratio of oxygen consumed by the gas leaving the fuel reactor to that consumed by the gas when the fuel is completely burnt to CO₂ and H₂O. A η_C value of close to 1 indicates that the CLC plant is achieving almost-full combustion for the supplied fuel during operation.

$$\eta_C = 1 - \frac{(x_{CO} + x_{H_2} + 4x_{CH_4})_{out}F_{out}}{(4x_{CH_4} + x_{H_2})_{in}F_{in}} \quad (8)$$

where F_{in} is the molar flow of the inlet gas stream, F_{out} the molar flow of the outlet gas stream, and x_i the molar fraction of the gas i .

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Combustion in the ICB-CSIC-g1 Facility. A batch of particles of the CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3- δ} perovskite was subjected to different combustion tests in the 500 W_{th} continuous CLC facility. As stated earlier, the objectives of these tests were, on the one hand, to determine the behavior of the oxygen carrier during CH₄ combustion, and, on the other hand, to know the effect of the presence of H₂S in the fuel gas, in terms of oxygen carrier reactivity, gas combustion products, sulfur splitting between reactors, and possible agglomeration.

As previously mentioned, the CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3- δ} material has the capacity of releasing gaseous oxygen in the fuel reactor, which favors the combustion of the fuel with a gas–gas phase reaction. Figure 2 shows the oxygen concentration at the outlet

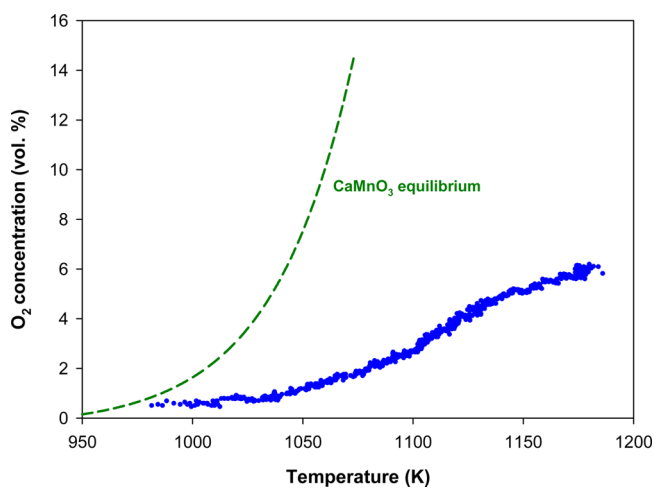


Figure 2. O₂ concentration in the fuel reactor as a function of the fuel reactor temperature during the heating period of the 500-W_{th} continuous CLC unit with N₂.

stream of the fuel reactor, as a function of the temperature during the heating period of the CLC unit when it was fluidized with nitrogen gas. As it can be observed, the O₂ uncoupling was higher as the temperature was increased, reaching a value of 6 vol % at a temperature of 1173 K. This result agreed with the results reported by de Diego et al.,²⁰ who showed that oxygen partial pressures at equilibrium conditions and reaction rates moved toward higher values at higher temperatures. Figure 2 also illustrates the oxygen partial pressure at equilibrium for the CaMnO₃ perovskite when it is completely oxidized as a function of the temperature.²⁷ As it can be observed, the oxygen concentration at the outlet stream of the fuel reactor was always lower than the corresponding value at equilibrium for any temperature. However, these oxygen concentration values can be considered elevated, being higher than those obtained by Källén et al.²³ with the same oxygen carrier. So, oxygen uncoupling reaction could be limited by reaction

kinetics instead of thermodynamic equilibrium. Also, complete oxidation could be not reached in the AR. Note that the oxygen uncoupling also depends on the oxidation degree of the oxygen carrier in the air reactor, being increased as higher is the oxidation degree of the material in this reactor.

3.1.1. Methane Combustion. The behavior of the oxygen carrier when CH_4 was used as fuel for the CLC process was studied by two different ways in order to analyze the effect of solids inventory and the oxygen carrier-to-fuel ratio over the combustion efficiency. First, the fuel concentration in the gas fed to the fuel reactor was varied from 20 vol % to 60 vol %, with the the rest of the significant experimental conditions, such as the solid circulation flow rate (in test series 1–9), the total gaseous flow fed to the fuel reactor, or the fuel and air reactor temperatures, remaining roughly constant. In test series 10–12, the parameter ϕ was modified by means of varying the solid circulation flow rate from 4 kg/h to 16.5 kg/h, whereas the fuel gas concentration was fixed at 30 vol % CH_4 . In this sense, the flow rate of solids entering in the fuel reactor can be controlled by a solid valve located over it, as it was previously mentioned in section 2.4 (see Figure 1).

Figure 3 shows the gas composition obtained at the outlet of the fuel reactor as a function of ϕ when the inlet flow of CH_4

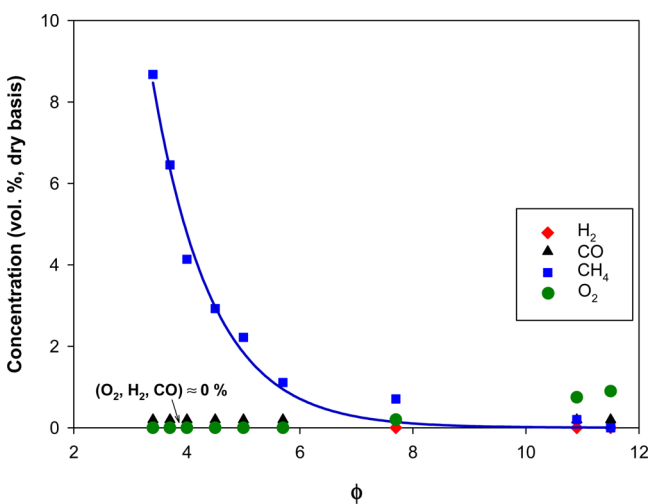


Figure 3. Effect of the oxygen carrier-to-fuel ratio on the gas product distribution at the outlet stream from the FR working with CH_4 as fuel (test series 1–9).

was changed. As the oxygen carrier-to-fuel ratio was decreased, the amount of unconverted gases at the outlet of the fuel reactor was increased. H_2 and CO concentrations were negligible in all tests. However, CH_4 concentration was considerably increased as the oxygen carrier-to-fuel ratio decreased. This suggests that the reforming reactions of CH_4 were not occurring with this oxygen carrier. Furthermore, the presence of unburnt CH_4 at the outlet stream from the fuel reactor, even at ϕ ratios as high as 8, could be explained by the low CH_4 reactivity of the oxygen carrier, as it was demonstrated by TGA analyses.²⁰ Regarding the oxygen uncoupling effect of the oxygen carrier, it was noticeable that some O_2 appears at the outlet stream from the fuel reactor when the CLC unit operated at high ϕ values, especially when $\phi > 10$. Oxygen concentration was ~ 0.9 vol % when the ϕ value was 11.5 and full combustion was achieved. The appearance of unreacted O_2 could be explained by the great amount of available gaseous

oxygen in the fuel reactor, which allows one to fully convert the fuel and also generate an excess quantity that is released at the outlet gas stream. This behavior was previously reported during CLOU experiments with solid fuels.^{14,15} However, working with a lower excess of oxygen, the combustion was incomplete and, consequently, no gaseous oxygen was measured in the fuel reactor.

Figure 4 shows the effect of the ϕ value on the combustion efficiency (η_C) for combustion test series 1–9 and 10–12. In

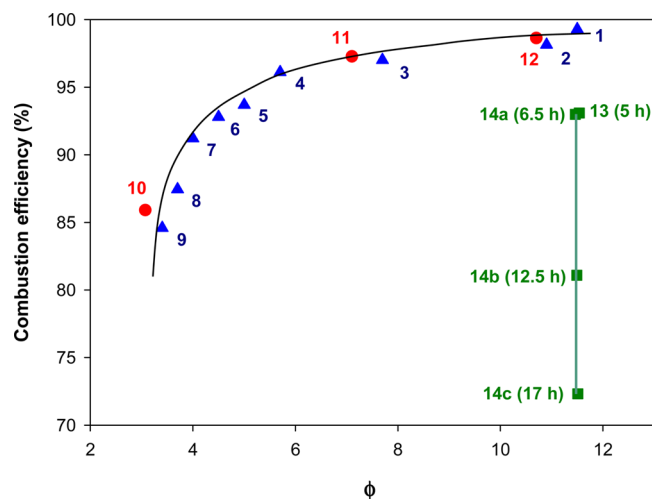


Figure 4. Effect of the oxygen carrier/fuel ratio (ϕ) on the combustion efficiency (η_C) for CH_4 combustion with the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite. Conditions: $T = 1173$ K and (blue triangle, \blacktriangle) test series 1–9, (red circle, \bullet) test series 10–12, and (green square, \blacksquare) test series 13–14c. Numbers corresponds to the tests given in Table 2. Times given in brackets correspond to accumulated hours of operation with H_2S addition.

test series 1–9, higher combustion efficiency values were obtained as the fuel concentration was decreased (see Table 2). In this case, both the oxygen carrier-to-fuel ratio (ϕ) and the solids inventory per MW_{th} increased. This means that a very high excess of oxygen over the stoichiometric conditions ($\phi > 11$) and/or high solids inventory values (>700 $\text{kg}/\text{MW}_{\text{th}}$) were needed to reach full CH_4 conversion. To uncouple the effect of the solids inventory and oxygen carrier-to-fuel ratio, three additional tests (test series 10–12) were carried out varying the solids circulation flow rate, but keeping the fuel composition, as well as the solids inventory, constant. In this case, ϕ was varied but the solids inventory was kept constant (see Table 2). Very similar values of efficiency were reached, whatever the fuel gas concentration or however the solids circulation flow rate was varied. Therefore, it can be concluded that the effect of varying the solids inventory was practically negligible over the CH_4 combustion efficiency. The influence of varying ϕ was greater than the solids inventory variation on the combustion behavior of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material. This means that lower solids inventories than those used in this work also would give similar combustion efficiency values. In fact, a minimum solids inventory of 109 $\text{kg}/\text{MW}_{\text{th}}$ was estimated to reach complete CH_4 combustion with this oxygen carrier,²⁰ but high ϕ values were required to get high combustion efficiencies.

Working with high oxygen carrier-to-fuel ratio (ϕ) values implies that the solid conversion of the oxygen carrier in the fuel reactor was low, i.e., $\Delta X_r \approx 0.1$. Under these conditions, the oxygen uncoupling process can be very relevant in order to

fully convert CH_4 .²⁰ Källén et al.²³ previously tested this material in a 10-kW_{th} continuous CLC unit obtaining similar results, compared to this experimental work. They observed higher gas conversion values as the solids circulation was increased. However, it was not possible to determine the circulation rate exactly; therefore, ϕ was needed to obtain high CH_4 conversions.

The behavior of this material is different with respect to oxygen carriers, based on other metal oxides, such as Ni and Cu, for which ϕ values of <3 were needed to obtain the complete combustion of the gaseous fuel.^{9,28} In this sense, Abad et al.²⁹ concluded that, for Ni- and Cu-based oxygen carriers, the influence of parameter ϕ on the combustion efficiency was low for $\phi \geq 3$, because the average reactivity of solids in the reactor barely varies, and, as a result, the combustion efficiency was unchanged. $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material needed a higher ϕ value to obtain a combustion efficiency value close to 100%. Likely, the oxygen uncoupling effect is responsible for this finding. This material shows an oxygen uncoupling effect for only a small fraction of the total oxygen transport capacity. The oxygen transport capacity for oxygen uncoupling is $\sim 1.4\%$ ²⁰ (i.e., $\sim 10\%$ of the total R_{OC}). This means that the oxygen uncoupling effect is more evident at high ϕ values, corresponding to the case of $\phi \geq 10$ where almost-complete combustion is reached.

3.1.2. Sulfur Distribution. As it was previously mentioned, one of the main concerns of using the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite as the oxygen carrier in a CLC process with gaseous fuels is the possible poisoning by sulfur, because of the presence of calcium in the material structure. From thermodynamics studies, it was concluded that calcium and sulfur could form certain undesired compounds (such as CaSO_4 and CaS) under relevant conditions, which could lead to the damage of the perovskite structure.²¹ For this reason, a major objective of this research work was to evaluate, for the first time, the performance of this promising oxygen carrier under continuous operation when the gaseous fuel contained H_2S . In this sense, the behavior of this material was analyzed in terms of reactivity, combustion efficiency, agglomeration, and on the sulfur splitting between reactors. Two different H_2S concentrations were used in the fuel stream to the fuel reactor: 450 and 3400 vppm. A total operation time of ~ 17 h at combustion conditions with sulfur addition were conducted in the continuous CLC prototype.

Figure 5 shows the gas product distribution obtained at the outlet of fuel reactor and air reactor during test series 12–14c. Test 12 was carried out without sulfur addition and with a high oxygen excess in the CLC plant ($\phi = 10.7$). Under these conditions, almost full combustion of the gaseous fuel was achieved, being the concentration of CH_4 , H_2 , and CO at the outlet stream of the fuel reactor lower than 0.2 vol%. Test series 13–14c were conducted with a similar high oxygen carrier-to-fuel ratio ($\phi = 11.5$), but with the addition of H_2S to the feeding gas stream. During test 13, with a H_2S concentration of 450 vppm, the combustion efficiency of CH_4 decreased with an unburnt CH_4 concentration at the outlet of the fuel reactor of ~ 2.5 vol%. This result revealed that the addition of a small amount of H_2S , together with the fuel gas, immediately affected the behavior of the oxygen carrier, to a great extent, in terms of combustion efficiency reduction. Furthermore, there was no detection of unreacted H_2S and the SO_2 concentration measured at the outlet of both reactors was also negligible (<20 vppm). This indicates that all of the sulfur

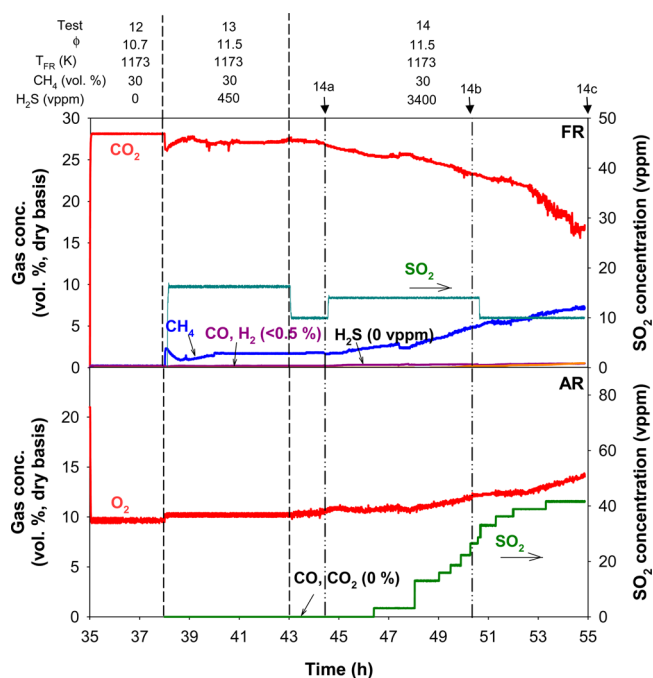


Figure 5. Gas product distribution obtained at the outlet of fuel reactor and air reactor during the combustion experimental tests with CH_4 in the presence of H_2S . $T_{\text{AR}} = 1223$ K.

present in the fuel gas was being accumulated in the oxygen carrier particles. In test 14a, the gas product distribution was initially very similar to that obtained in test 13, despite increasing the sulfur concentration fed to the system by a factor of ~ 8 . However, significant variations in the oxygen carrier performance were observed 2.5 h later, and no stationary state was reached. The combustion efficiency was clearly reduced since the unburnt CH_4 concentration increased, reaching a value of >7 vol% at the end of these experiments with sulfur addition. At the same time, CO_2 concentration measured in dry basis was progressively decreasing. Very small amounts of SO_2 were detected at the outlet of the fuel reactor and air reactor, with values below 20 and 40 vppm, respectively. Likely, the sulfur accumulation in the oxygen carrier can negatively affect the material performance.

Sulfur mass balances were conducted for each test. Less than 3 wt % of the total sulfur fed to the system was released as gaseous sulfur compounds, mostly as SO_2 by air reactor after 7 h with H_2S addition. This indicates that almost all the sulfur was interacting with the perovskite (see Table 3). From the

Table 3. Sulfur Mass Balances.

	test 13	test 14a	test 14b	test 14c	global balance
accumulation time with H_2S^a (h)	5	6.5	12.5	17	
ϕ	11.5	11.5	11.5	11.5	
H_2S fed (vppm)	450	3400	3400	3400	
sulfur distribution (%)					
input	100	100	100	100	100
output gas fuel reactor	2.0	0.3	0.5	0.4	0.5
output gas air reactor	0.0	0.0	0.9	6.1	2.5

^aTime corresponds to accumulated hours of operation with H_2S addition.

global sulfur mass balance, it could be calculated that the total sulfur captured by the oxygen carrier particles represented ~ 0.5 wt % in solids at the end of the experimental campaign. If it is assumed that sulfur was present as CaSO_4 , the fraction of Ca present as CaSO_4 was 2 wt %.

Finally, it is also noteworthy that neither CO_2 nor CO was detected in the air reactor gas stream, which indicated the absence of gas leakage between reactors and no carbon formation on the oxygen carrier particles in the fuel reactor.

Figure 4 illustrates that almost full combustion can be reached at $\phi \geq 10$ (tests 1, 2, and 12) when H_2S was not added to the feed gas. The combustion efficiency decreased dramatically as the time of operation with sulfur addition was increased, maintaining roughly constant the value of the parameter ϕ . In this point, it must be remarked that even low H_2S concentrations (450 vppm) affected the behavior of the oxygen carrier. The combustion efficiency obtained in the continuous CLC unit decreased from full combustion to 72% after 17 h of operation with H_2S addition, confirming the high sensitivity to sulfur poisoning of this material.

3.2. Characterization of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Material. In order to determine the effects of the long-term operation and the presence of H_2S in the fuel gas on the behavior of the oxygen carrier particles, several samples were taken from the filters and the air reactor and fuel reactor beds at different operation times before and after sulfur feeding and were subjected to different characterization techniques. Table 1 shows the main properties of fresh oxygen carrier particles as well as oxygen carrier particles after use.

3.2.1. Reactivity of the Oxygen Carrier. TGA experiments were carried out on different fresh particles, as well as those after use, in order to determine the initial reactivity of this material and its evolution during operation in the continuous CLC unit. Figure 6 illustrates the reduction and oxidation conversion versus time curves for fresh samples, as well as those after use, using CH_4 and air as reducing and oxidizing agents, respectively. Regarding the TGA tests with CH_4 , it can be affirmed that the oxygen carrier particles maintained its reactivity during the first hours of operation (35 h), which corresponded to combustion tests without H_2S . As it can be observed in Table 2, all the experimental tests carried out in this work were conducted under conditions of high excess of oxygen ($\phi > 3$), which implied low solid conversion values ($\Delta X < 0.3$). de Diego et al.²⁰ concluded that, working with a low variation of solids conversion ($\Delta X < 0.4$), the reactivity and the oxygen transport capacity (R_{OC}) of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ particles were kept roughly constant, as was observed from TGA tests.

However, after finalization of the combustion tests with H_2S addition (71 h), the oxygen carrier particles underwent a substantial decrease on its reactivity. The presence of sulfur in the gaseous fuel caused a reduction in the reactivity of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ particles, specifically remarkable when the conversion of solids (X_r) was < 0.2 . Therefore, this decrease in the oxygen carrier reactivity would have a negative effect, even at high ϕ values.

Fresh and used samples were also subjected to pure nitrogen–air cycles during reduction and oxidation stages, respectively, in TGA. The temperature during these redox cycles was fixed at 1173 K. The conversion during this reduction step in N_2 corresponds to the loss of oxygen from the perovskite structure, i.e., the oxygen uncoupling mechanism. The oxygen uncoupling conversion values were calculated

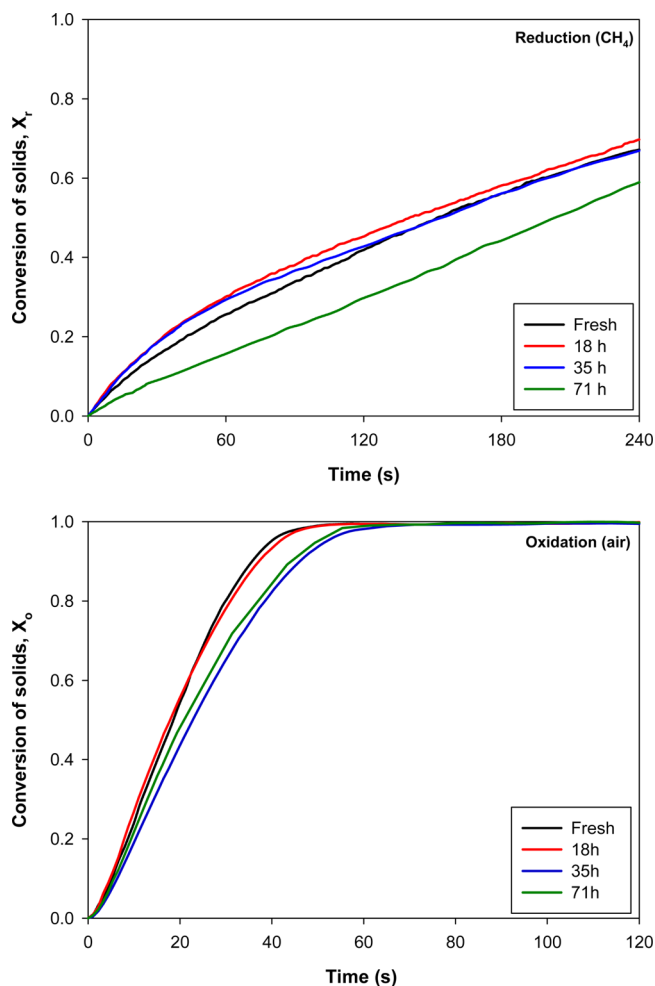


Figure 6. Reduction and oxidation conversion-versus-time curves for $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material at different times of operation in the CLC unit (0, 18, 35, and 71 h). $T = 1173$ K.

taking into account that the capacity to release oxygen of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material ($R_{\text{OC,ou}}$) was 1.4 wt % at 1173 K,²⁰ which was the temperature at which these TGA analyses were conducted. Figure 7 shows that the oxygen carrier particles had lost part of its oxygen uncoupling capacity as the time of operation was increased. This effect was more important during the last hours of operation (from 35 h to 71 h), which included the experimental tests with sulfur addition. This loss of oxygen uncoupling capacity, together with a considerable reduction of reactivity, can explain the decrease of the combustion efficiency, η_c during tests with sulfur addition. Note that operation at high oxygen carrier-to-fuel ratios implies that the oxygen uncoupling capacity may be very relevant to obtain high η_c values when the CLC was continuously operated, as an alternative way to gas–solid reaction for CH_4 conversion.

Figure 6 also shows the oxidation conversion–time curves for $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material. It was observed that the reactivity of the perovskite did not change during the first 18 h of operation. However, after 35 h, i.e., when sulfur was not fed yet, the reactivity underwent a slight decrease, which was maintained until the end of the experimental campaign. However, full oxidation of particles in the air reactor was always found in tests 1–14c. This means that the slight decrease in the oxidation reactivity did not affect the fuel reactor performance, and also that the material reactivity was

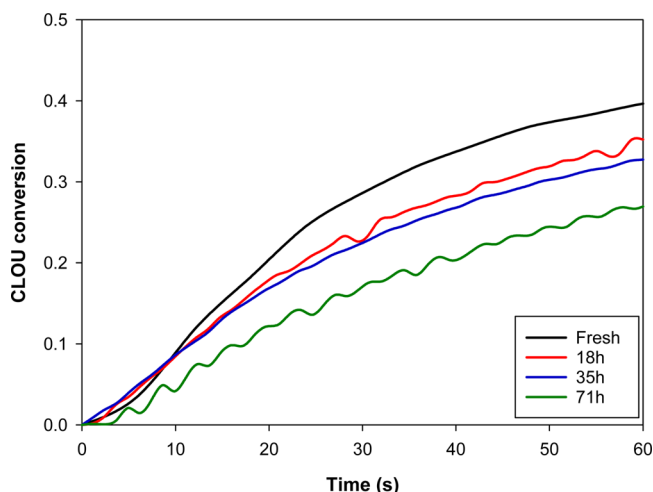


Figure 7. TGA oxygen uncoupling conversion of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material at different times of operation in the CLC unit (0, 18, 35, and 71 h). $T = 1173$ K, first cycle.

still high enough to consider this perovskite as a promising oxygen carrier.

Further experiments were carried out to study the effect of the presence of sulfur on the reactivity of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ particles. TPR tests were conducted on fresh and used samples extracted from the CLC unit during tests 12, 14a, and 14c with 15 vol % H_2 in order to determine the oxygen transport capacity. As it can be observed in Figure 8a, the reduction started at ~ 583 K and finished at 1123 K. The final mass loss of solids was slightly higher for the fresh sample. Used samples presented practically the same final mass, which indicated that the oxygen transport capacity was maintained constant along the test with sulfur addition. Figure 8b shows the reactivity profile for TPR tests. Fresh and used oxygen carrier particles extracted from the CLC plant after test 12 (without sulfur addition) presented a similar pattern in terms of reactivity. In both cases, a homogeneous increase in conversion with temperature was observed. These curves are corresponded to a homogeneous reactivity between 850 K and 1050 K, although two similar and almost superimposed peaks could be observed at ~ 900 K and ~ 1000 K, respectively. However, for the sample extracted after test 14a, the test with sulfur addition, two different peaks of reactivity were observed at 873 K and 1063 K, respectively, with the second one obtained at a higher temperature being more relevant, which indicated that a higher temperature was needed for the reduction reaction. Finally, for the particles extracted after 17 h with sulfur addition, a substantial decrease of its reduction reactivity was found, since the reduction reaction was carried out at temperatures higher than 1073 K. From the global sulfur balance, it was previously mentioned that the mass fraction of sulfur accumulated in the oxygen carrier particles was ~ 0.5 wt %. However, this small quantity of sulfur affected the reactivity of the oxygen carrier to a great extent. A possible cause of this loss of reactivity could be the formation of a thin CaSO_4 layer, which prevents reaction between the gaseous fuel and the manganese oxide in the particles.

3.2.2. Presence of Sulfur. Samples extracted from the fuel reactor and air reactor at the end of tests with sulfur addition were subjected to XRD and SEM-EDX analyses. As observed in Figure 9, no crystalline phases that contained sulfur were detected in the particles taken from the fuel and air reactors.

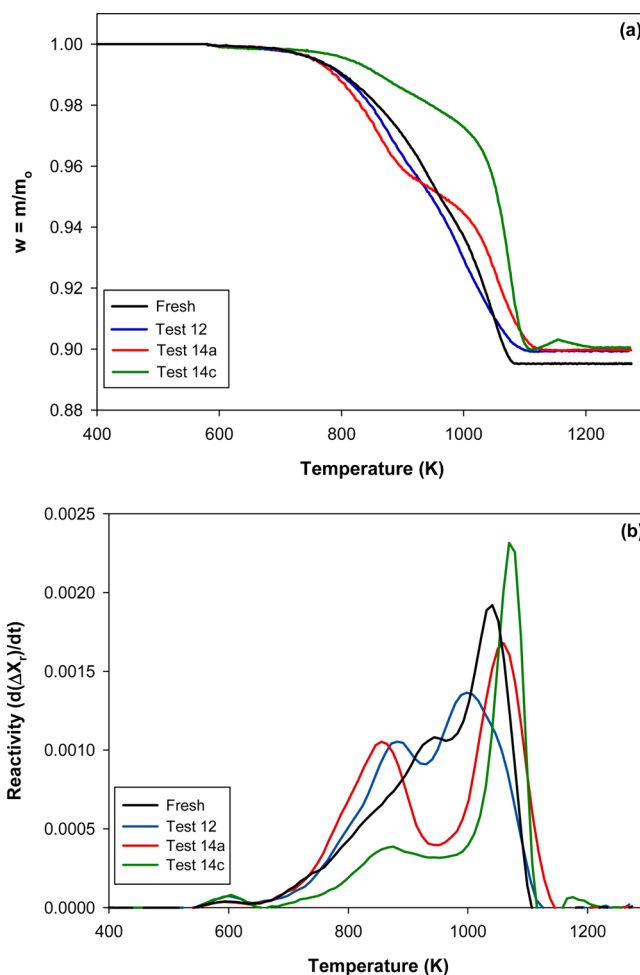


Figure 8. TPR experiments carried out on fresh and used samples extracted after tests 12, 14a, and 14c; (a) mass loss vs temperature curves and (b) reactivity of the oxygen carrier particles vs temperature curves.

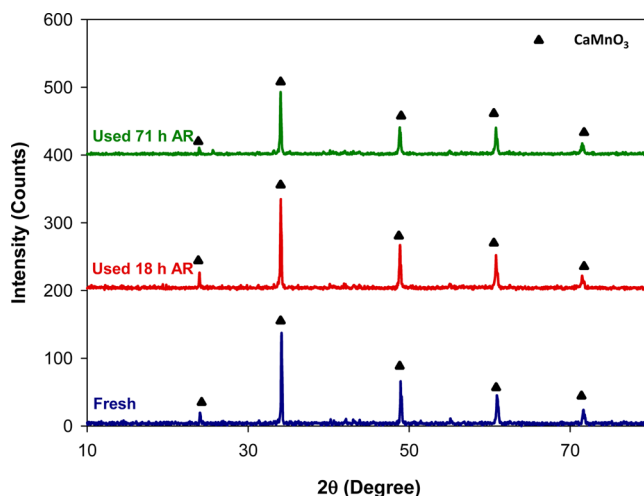


Figure 9. XRD patterns of fresh and used particles extracted from the AR after 18 and 71 h of operation.

Only CaMnO_3 was detected as crystalline phase in fresh samples and particles after use. In this point, it must be taken into account that, from a mass sulfur balance, it was calculated that the total amount of sulfur accumulated in the oxygen

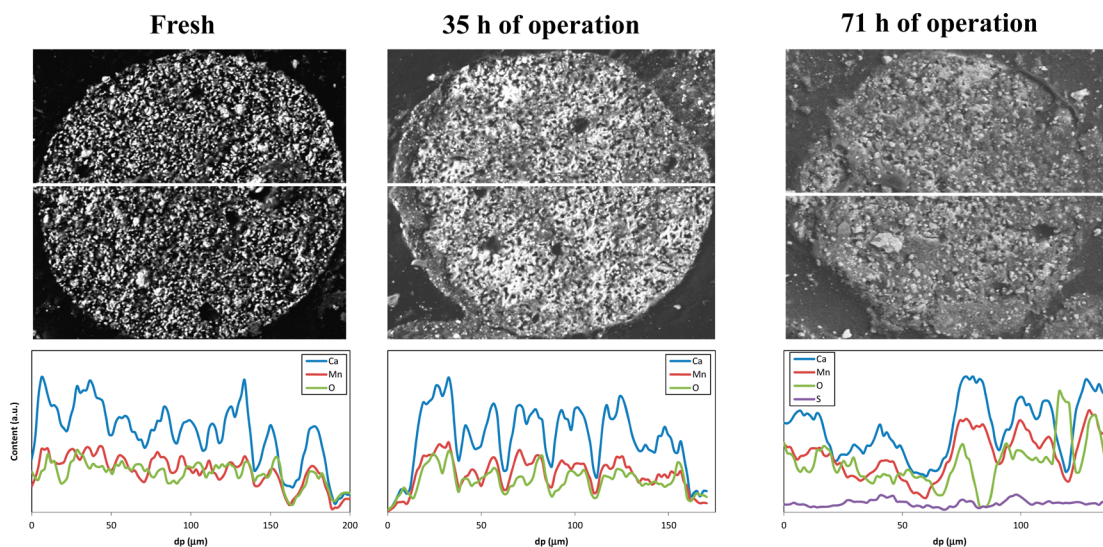


Figure 10. SEM micrograph and EDX line profiles of Ca, Mn, O, and S in the oxygen carrier particles at different operation times.

carrier particles was ~ 0.5 wt %, which is well below the detection level of this equipment (5 wt %).

The oxygen carrier samples were also subjected to SEM-EDX analyses in order to check if sulfur accumulated in the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material. Sulfur contents up to 6 at. % were detected at the surface of oxygen carrier particles taken from the fuel reactor. In the particles extracted from the air reactor, sulfur was detected at the surface, but in lower concentrations (up to 3 at. %). Figure 10 shows the EDX line profiles of Ca, Mn, O, and S in the cross section of fresh and used particles extracted from the fuel reactor after 35 and 71 h of operation, respectively. As can be observed in the particle analyzed from the CLC unit at the end of the combustion tests with sulfur addition, the sulfur content was considerable (0.5–1 at. %) and quite homogeneous throughout the interior of the particle. The strong interaction between sulfur and the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite produced the deactivation of the oxygen carrier, in terms of an appreciable decrease in the reactivity and the combustion efficiency with CH_4 .

Therefore, the use of gaseous fuels with H_2S can be problematic if a $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite is used as the oxygen carrier. Some solutions should be adopted if this material is going to be used in an industrial CLC plant with raw gas. The more-feasible option could be to remove the sulfur compounds before the fuel gas stream was fed to the CLC system.²⁶ In this sense, different processes have been widely applied in industry including treatment with ZnO adsorbents or amine-based solvents.³⁰ The determination of the maximum sulfur concentration allowed in the fuel to use the oxygen carrier material in optimum conditions for the CLC process would be a key point. Since the addition of sulfur could break up the perovskite structure, with the formation of undesired compounds such as CaSO_4 or CaS , it would be advisable to fully clean the fuel before processing it in an industrial CLC plant.

3.2.3. Mechanical Integrity and Agglomeration Behavior.

Table 1 showed the mechanical strength of fresh and used particles extracted from the CLC unit after 71 h of operation. Fresh particles presented a crushing strength of 1.1 N. This parameter was maintained roughly constant along the time of operation, since the value for the sulfur-free used particles and for the used particles was 1.3 and 1.2 N, respectively.

Another analysis carried out was the AJI, usually used for catalysts. Fresh particles presented an AJI value of 14.3%, whereas this parameter decreased up to 9.9% for used particles after 71 h of continuous operation in the CLC unit. A high value was obtained for fresh particles, which was maintained during operation. These values are considered elevated since it is generally accepted in the catalyst industry that materials with an AJI below 5% are suitable for use in a transport reactor.³¹

Moreover, an attrition rate under relevant CLC conditions (high temperatures and cyclic reduction and oxidation reactions) was also measured during the continuous CLC tests. Figure 11 shows the evolution with time of the attrition

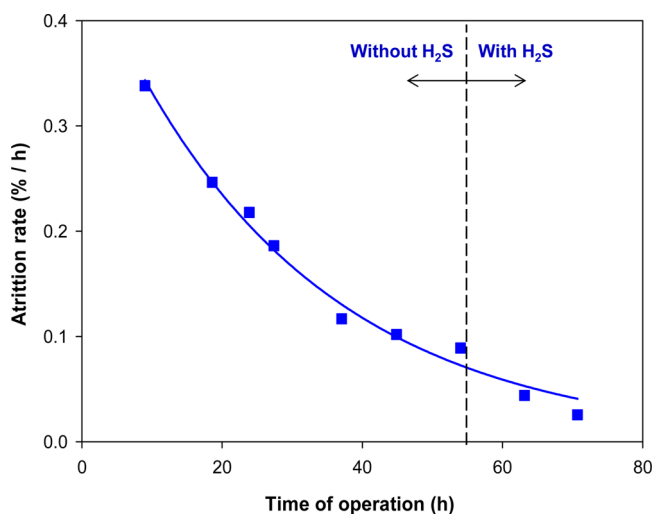


Figure 11. Attrition rate versus time of operation in the ICB-CSIC-g1 facility.

rate corresponding to $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material in the continuous CLC unit. The attrition rate was high during the first hours of operation. The attrition rate progressively decreased after 54 h of operation up to 0.09 wt %/h. During the last 17 h of operation with sulfur addition this value was further reduced up to 0.03 wt %/h. The abrasive attrition generated by the continuous circulation of particles between the two fluidized-bed reactors caused the reduction of the mean

size of the particles, emphasizing this decrease during the first half of operation time, as it can be observed in Figure 12. In this

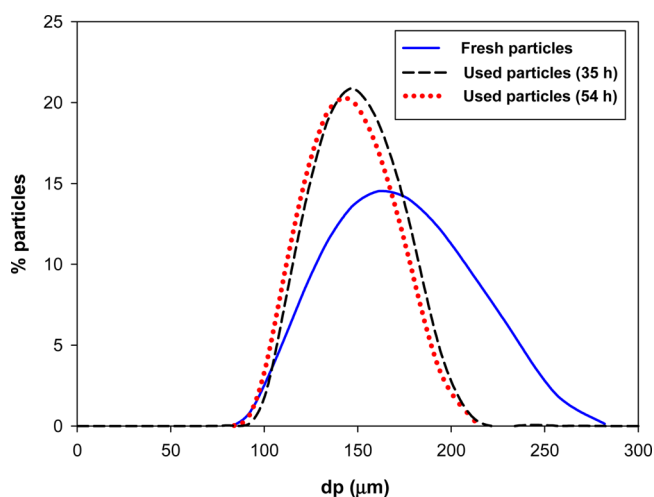


Figure 12. Particle size distribution of $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material at different times of operation.

sense, the mean size of the particles was reduced from $170\ \mu\text{m}$, for the fresh particles, to $150\ \mu\text{m}$ for particles extracted from the CLC unit after 35 h of operation. This reduction of the mean size of the used particles is accompanied by an increase of the skeletal density and a decrease of the porosity (see Table 1).

Particle agglomeration is a relevant issue to be considered in CLC, because it could lead to bed defluidization, which could cause disturbances in solids circulation and channelling of the gaseous stream through the bed getting worse the contact between particles and gas.¹⁰ No signs of agglomeration or defluidization were observed during 70 h of operation; however, at hour 71, an unstable circulation of solids caused by agglomeration problems was detected. The agglomerates blocked the pipes, avoiding an adequate circulation of solids between the two interconnected fluidized-bed reactors. After fuel reactor opening, some agglomerates with a size of 1–3 cm were found in the fuel reactor (see Figure 13a). These agglomerates were brown and black and difficult to crush with the fingers. In a previous work with the same oxygen carrier,²³ small amounts of agglomerates were found in the fuel reactor at the end of the experimental campaign. The agglomerates formed during this experimental work were analyzed by SEM-

EDX to further investigate the agglomerate formation mechanism. Figures 13b and 13c illustrate SEM images of the cross section of two agglomerated particles connected with a “bridge”. It was determined the composition of these particles, especially in the connecting bridges. Neither in the connecting bridges, nor in the core of the agglomerated particles, a significant difference in the Ca:Mn:O ratio, compared to fresh particles and particles after use, was found. Although the mechanism of agglomeration formation was not found, it was demonstrated that sulfur addition affects to the fluid dynamic behavior of the material.

4. CONCLUSIONS

$\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite particles were subjected to different combustion tests in a 500-W_{th} continuous CLC unit to analyze the effect of the oxygen carrier-to-fuel ratio, solids inventory, operational time, and sulfur content in the fuel in relation to CH_4 combustion efficiency, oxygen carrier reactivity, and fluidizability behavior.

Regarding the combustion tests without H_2S addition, an increase of the oxygen carrier-to-fuel ratio (ϕ) led to higher combustion efficiency values. Almost full CH_4 conversion was obtained only in the case of operating with a very high excess of oxygen over the stoichiometric conditions ($\phi > 10$). Under these conditions, some O_2 appeared at the outlet stream from the fuel reactor, suggesting that the oxygen uncoupling effect was very relevant to fully convert CH_4 .

The presence of H_2S in the fuel gas produced the deactivation of the oxygen carrier in terms of an important decrease in the reactivity, oxygen uncoupling capacity, and combustion efficiency. Less than 3.0 wt % of the total amount of sulfur fed to the system was released as a gaseous sulfur compounds, being accumulated in the perovskite. Moreover, the presence of H_2S caused an unstable circulation of solids, because of agglomeration problems.

Considering all the experimental results obtained in this work, it can be concluded that this oxygen carrier present a very good performance for the CLC process with gaseous fuels in terms of reactivity and combustion efficiency when there is no presence of sulfur. However, if it was considered a H_2S -containing fuel, it would be necessary to fully desulfurize it, since the presence of this compound could break up the perovskite structure with the formation of undesired compounds, such as CaSO_4 or CaS .

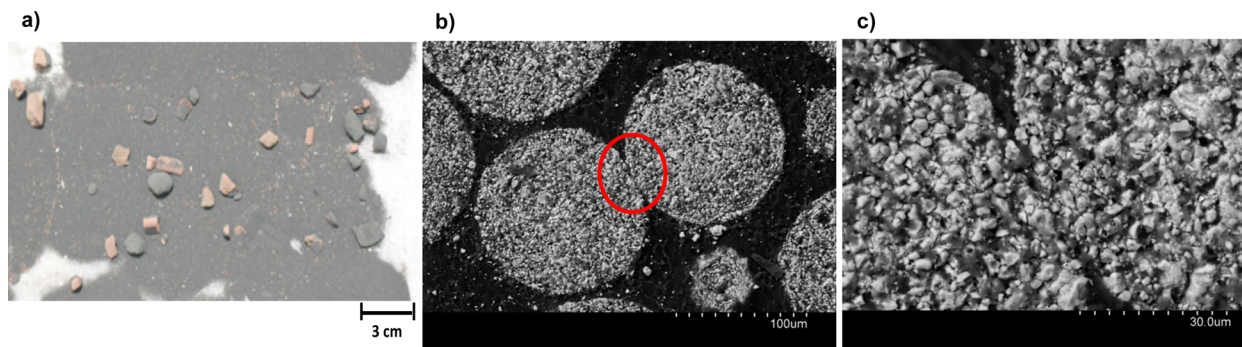


Figure 13. Particle agglomeration: (a) photograph of some of the agglomerates that were found in the FR at the end of experimentation. (b, c) SEM images of the cross section of two agglomerated particles connected with a “bridge”.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: +34 976 733977. Fax: +34 976 733318. E-mail: abad@icb.csic.es.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This paper is based on the work performed in the frame of the INNOCUOUS (Innovative Oxygen Carriers Uplifting Chemical-Looping Combustion) Project, funded by the European Commission under the Seventh Framework Programme (Contract No. 241401).

NOMENCLATURE

F_{CH_4} = molar flow of CH_4 in the fuel reactor ($\text{mol CH}_4 \text{ h}^{-1}$)

F_{H_2} = molar flow of H_2 in the fuel reactor ($\text{mol H}_2 \text{ h}^{-1}$)

$F_{\text{H}_2\text{S}}$ = molar flow of H_2S in the fuel reactor ($\text{mol H}_2\text{S h}^{-1}$)

F_{in} = molar flow of gas fed to the fuel reactor (mol gas h^{-1})

F_{out} = molar flow of gas at the outlet of the fuel reactor (mol gas h^{-1})

ΔH_{c} = variation of enthalpy for the net chemical reaction of combustion (kJ mol^{-1})

ΔH_{o} = variation of enthalpy for the oxidation reaction (kJ mol^{-1})

ΔH_{r} = variation of enthalpy for the reduction reaction (kJ mol^{-1})

m = instantaneous mass of oxygen carrier (kg)

m_{o} = mass of the oxidized form of the oxygen carrier (kg)

m_{r} = mass of the reduced form of the oxygen carrier (kg)

\dot{m}_{s} = solid circulation rate (kg h^{-1})

M_{O_2} = molecular weight of gaseous oxygen; $M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g mol}^{-1}$

R_{OC} = oxygen transport capacity

t = time (s)

T = temperature (K)

x_{CH_4} = molar fraction of CH_4

x_{CO} = molar fraction of CO

x_{H_2} = molar fraction of H_2

X = solid conversion

ΔX = variation of solid conversion

Greek Symbols

ϕ = oxygen carrier-to-fuel ratio

δ = parameter in subscript for oxygen in the oxidized state, according the formula $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

η_{c} = combustion efficiency

Subscripts

AR = air reactor

FR = fuel reactor

o = oxidation

ou = oxygen uncoupling

r = reduction

REFERENCES

- (1) Nakićenović, N. Global Energy Perspectives to 2050 and Beyond. Presented at *International Conference within Austrian EU Presidency, Energy Path—Horizon 2050*, Vienna, March 6, 2006.
- (2) Earth System Research Laboratory (ESRL). <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>, July 2013.
- (3) IPCC. *Climate Change 2007: Synthesis Report*; Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Pachauri, R. K.,

Reisinger, A., Core Writing Team; IPCC: Geneva, Switzerland, 2007; available at <http://ipcc.ch>.

(4) Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., New York, 2005; available at <http://ipcc.ch>.

(5) Ryu, H. J.; Jin, G. T.; Yi, C. K. Demonstration of inherent CO_2 separation and no NO_x emission in a 50 kW chemical-looping combustor: Continuous reduction and oxidation experiment. In *Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technology (GHGT-7)*, Vancouver, Canada, 2004.

(6) Kolbitsch, P.; Bolhàr-Nordenkamp, J.; Pröll, T.; Hofbauer, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 5542–5547.

(7) Linderholm, C.; Abad, A.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2008**, *2*, 520–530.

(8) Adánez, J.; Gayán, P.; Celaya, J.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Abad, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 6075–6080.

(9) de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Celaya, J.; Palacios, J. M.; Adánez, J. *Fuel* **2007**, *86*, 1036–1045.

(10) Adánez, J.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L. F. *Prog. Energy Combust.* **2012**, *38*, 215–282.

(11) Mattisson, T.; Lyngfelt, A.; Leion, H. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2009**, *3*, 11–19.

(12) Adánez-Rubio, I.; Abad, A.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Adánez, J. *Fuel* **2012**, *102*, 634–645.

(13) Abad, A.; Adánez-Rubio, I.; Gayán, P.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Adánez, J. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2012**, *6*, 189–200.

(14) Adánez-Rubio, I.; Abad, A.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Adánez, J. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2013**, *12*, 430–440.

(15) Adánez-Rubio, I.; Abad, A.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Adánez, J. *Fuel Process. Technol.*, **2013**, submitted for publication.

(16) Adánez-Rubio, I.; Abad, A.; Gayán, P.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Adánez, J. *Appl. Energy* **2014**, *113*, 1855–1862 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.022>).

(17) Rydén, M.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 341–348.

(18) Moldenhauer, P.; Rydén, M.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. *Fuel Process. Technol.* **2012**, *104*, 378–389.

(19) Bakken, E.; Norby, T.; Stolen, S. *Solid State Ionics* **2004**, *176*, 217–223.

(20) de Diego, L. F.; Abad, A.; Cabello, A.; Gayán, P.; García-Labiano, F.; Adánez, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (1), 87–103 (DOI: dx.doi.org/10.1021/ie4015765).

(21) Rydén, M.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 356–366.

(22) Hallberg, P.; Jing, D.; Rydén, M.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 1473–1481.

(23) Källen, M.; Rydén, M.; Dueso, C.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 6923–6932.

(24) Standard Test Method for Determination of Attrition and Abrasion of Powdered Catalysts by Air Jets (ASTM D5757-95). In *1995 ASTM Annual Book of Standards*; American Society of Testing and Materials (ASTM): Philadelphia, PA, 1995.

(25) Abad, A.; Adánez, J.; Cuadrat, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L. F. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 689–701.

(26) García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Adánez, J.; Abad, A.; Dueso, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 2499–2508.

(27) Leonidova, E. I.; Leonidov, I. A.; Patrakeev, M. V.; Kozhevnikov, V. L. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 1071–1075.

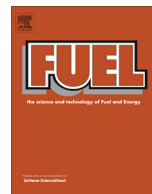
(28) Adánez, J.; Dueso, C.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Abad, A. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 130–142.

(29) Abad, A.; Adánez, J.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Celaya, J. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 533–549.

(30) Thambimutu, K. V. *Gas Cleaning for Advanced Coal-Based Power Generation*; Paper No. IEACR/53; IEA Coal Research: London, 1993.

(31) Gupta, R. P.; Turk, B. S.; Vierheilig, A. A. Desulfurization Sorbents for Transport-Bed Applications. In *Proceedings of the Advanced Coal-Based and Environmental Systems*, Pittsburgh, PA, 1997.

Artículo IV



Performance of a highly reactive impregnated $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier with CH_4 and H_2S in a 500 W_{th} CLC unit



A. Cabello, C. Dueso, F. García-Labiano, P. Gayán*, A. Abad, L.F. de Diego, J. Adánez

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Department of Energy and Environment, Miguel Luesma Castán 4, Zaragoza 50018, Spain

HIGHLIGHTS

- The effect of H_2S on the CLC process using a Fe-based oxygen carrier was analyzed.
- The presence of H_2S hardly affected the reactivity and the combustion efficiency.
- All the sulfur fed was released as SO_2 in the flue gas from the FR.
- No sulfur was detected in the oxygen carrier particles.
- This impregnated Fe-based oxygen carrier was highly reactive and sulfur resistant.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 September 2013

Received in revised form 10 December 2013

Accepted 11 December 2013

Available online 22 December 2013

Keywords:

CO_2 capture

Chemical-looping combustion

Iron

Oxygen carrier

Hydrogen sulfide

ABSTRACT

A synthetic Fe-based oxygen carrier prepared by impregnation using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as support, successfully tested for gas CLC combustion, has been now evaluated with respect to gas combustion in a 500 W_{th} CLC continuous unit when the fuel, CH_4 , contained variable amounts of H_2S .

Full gas combustion was reached at oxygen carrier-to-fuel ratio values higher than 1.5. The presence of sulfur in the fuel gas hardly affected the reactivity and combustion efficiency of the oxygen carrier, independently of the amount of sulfur in the gas stream. All the sulfur introduced as H_2S in the fuel reactor (FR) was released in the same reactor as SO_2 . Furthermore, oxygen carrier particles extracted from the CLC unit after the experimental tests with H_2S addition were characterized by means of different techniques and no sulfur was detected in any case. The impregnated Fe-based oxygen carrier was highly reactive and sulfur resistant, and can be considered as a suitable material for CLC with gaseous fuels that contain sulfur.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Chemical Looping Combustion (CLC) is a combustion technology where an oxygen carrier, usually a metal oxide, is used to transfer oxygen from the combustion air to the fuel, thus avoiding direct contact between air and fuel [1,2]. This technology has the advantage that CO_2 is inherently separated, thus there is no energy loss in the separation and no costs associated with gas separation equipment and operation. The solid circulates between two interconnected reactors, the fuel (FR) and the air reactor (AR). In the FR, the metal oxide reacts with the gaseous fuel to produce CO_2 and H_2O . A high concentrated CO_2 stream, ready for compression and sequestration, can be obtained condensing the steam. The oxygen carrier is oxidized again in the AR so that it is ready to start a new cycle.

In the last years, different metal oxide systems have been proposed to be used as oxygen carriers in the CLC process [2]. Among them, Fe-based oxygen carriers present several advantages such as adequate crushing strength values and a low trend towards carbon formation. Other non-physical-chemical aspects, such as the cost of the oxygen carrier, the availability or its friendly environmental behavior are also advantageous with respect to other metal oxides used for the CLC process.

Iron compounds can present different final oxidation states during reduction reaction (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO and Fe). The reducing gas composition and temperature are the variables that determine the stable Fe species. For an industrial CLC system, only the transformation from hematite to magnetite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4$) is applicable due to thermodynamic limitations [2]. If the iron oxide is further reduced to wustite (FeO) or Fe , the CO_2 purity obtained in the FR decreased considerably since the CO and H_2 concentrations in equilibrium increase in a great extent [3]. However, when alumina or titania is present in the oxygen carrier particles, reduced compounds such as $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ or $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ can be formed allowing full

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733 977; fax: +34 976 733 318.

E-mail address: pgayan@icb.csic.es (P. Gayán).

combustion of the fuel to CO_2 and H_2O . In these conditions, a further reduction of the iron compounds is achieved in comparison with the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ system [4,5].

Up to now, several natural or synthetic Fe-based oxygen carriers have been tested at lab scale (TGA and fluidized bed reactors) and small continuous CLC units for gaseous fuels [6–13]. In general, Fe-based oxygen carriers present weak redox characteristics and low combustion conversions when CH_4 is used as fuel. Nevertheless, our research group at the Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) developed a highly reactive Fe-based oxygen carrier prepared by the incipient hot impregnation method using Al_2O_3 as support [13]. Complete combustion efficiencies were reached at low oxygen carrier-to-fuel ratio (ϕ) values when the temperature in the FR was 1153 K. The corresponding solids inventory in the FR was around 500 kg/MW_{th}, which corresponds to a Fe inventory of 40 kg/MW_{th}. These values are the lowest referred in the literature for any kind of Fe-based oxygen carrier, both natural or synthetic.

A required step for the development of an optimum oxygen carrier for the CLC process is the evaluation of its behavior in similar conditions to the ones present at industrial scale. All the previous works with Fe-based oxygen carriers have been carried out using methane, CO, or/and H_2 to simulate the composition of natural gas, syngas or PSA-off gas. However, real fuel gases at industrial scale can contain variable amounts of sulfur compounds, such as H_2S and COS. Very small amounts of H_2S (~20 vppm) are present in natural gas [14]. In the case of a refinery fuel gas, the H_2S content varied depending on the site, and concentrations up to 800 vppm can be obtained. Finally, this value can be as high as 8000 vppm for raw syngas generated from coal gasification [15].

The presence of sulfur compounds can have a great influence over the design of an industrial CLC plant. Environmentally, the legislation about gaseous emissions must be fulfilled so that the sulfur released as SO_2 in the AR gas outlet stream should be lower than the legal limit value. Furthermore, sulfur can also be emitted in the FR gas outlet stream affecting in this case the quality of the CO_2 produced [16,17].

From an operational point of view, the oxygen carrier can be poisoned by the sulfur compounds formed from the reaction between the metal oxide and sulfurous gases such as H_2S . The damage to the material can be revealed in terms of reactivity, transport capacity and combustion efficiency reduction. Formation of solid sulfur compounds depends on sulfur compound concentrations as well as temperature and pressure [3].

Thermodynamic calculations about the fate of H_2S in a CLC process have been previously conducted taking into account different metal oxides as oxygen carriers, operating conditions (temperature, pressure, and H_2S concentrations) and gaseous fuels (CH_4 , CO or H_2). Jerndal et al. [3] and Wang et al. [18] concluded that there was no risk of iron sulfide or iron sulfate formation under usual CLC process conditions in terms of temperature, concentration of sulfur-containing gases or oxygen excess. However, previous works in our research group [19,20] found that the fate of sulfur in a CLC process could not be predicted based only with thermodynamic analyses. The thermodynamic calculations carried out by García-Labiano et al. [19] regarding the effect of sulfur on Ni-based oxygen carriers predicted the absence of nickel sulfides formation at some operating conditions. However, experimental data showed that the formation of sulfides in the fuel reactor was evident even in those operating conditions selected to avoid sulfides formation according to thermodynamics. This fact was explained according to the different gas atmosphere existing in the lower zone of the fuel reactor, which was a fluidized bed. Furthermore, Forero et al. [20] stated that, according to a thermodynamic study, the formation of copper sulfides should be avoided at oxygen carrier-to-fuel ratios (ϕ) above 1. Nevertheless, the presence of CH_4 and low concentrations of CO_2 and H_2O in the fuel reactor favored

the formation of copper sulfides and the deactivation of the Cu-based oxygen carrier at $\phi = 1.3$. Moreover, other factors like kinetics of sulfur compounds can affect the sulfur gas product distribution in the CLC system predicted by thermodynamics. Finally, it is important to note that the conclusions found by Jerndal et al. [3] and Wang et al. [18] were obtained considering the pair $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ as Fe-species. In this work, alumina is used as support and hence results can be different since $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ specie can appear as Fe-reduced compound instead of Fe_3O_4 .

Up to now, the effect of sulfur on the performance of Fe-based oxygen carriers in continuous CLC units has not been studied yet. In this sense, more tests in continuous facilities are needed to gain an adequate understanding of the behavior and usefulness of these particles for this kind of combustion technology. The aim of this work was to test the performance of a highly reactive synthetic Fe-based oxygen carrier when the fuel, CH_4 , contained variable amounts of H_2S (up to 2000 ppm). The influence of H_2S concentration on the gas products distribution and combustion efficiency, sulfur splitting between FR and AR and oxygen carrier deactivation were investigated under continuous operation in a 500 W_{th} CLC prototype. Moreover, the evolution of the oxygen carrier properties and its behavior during long-term operation was also analyzed.

2. Experimental section

2.1. Oxygen carrier material

A synthetic Fe-based oxygen carrier prepared by impregnation, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier, has been used in this work. Commercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH) particles of 0.1–0.32 mm, with density of 1.3 g/cm³ and porosity of 55.4% were selected as support. The oxygen carrier was prepared impregnating the support heated at 353 K in a planetary mixer with a saturated iron nitrate solution [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] at 333–353 K (3.8 M). The volume of solution added corresponded to the total pore volume of the support particles. This solution was slowly added to the alumina particles with thorough stirring at hot temperature (353 K). The material resulting from the first impregnation was calcined at 823 K in air atmosphere for 30 min to decompose the impregnated metal nitrate into the metal oxide. Finally, after the second impregnation, the oxygen carrier was sintered in a furnace at 1223 K for 1 h. The main physical and chemical properties of this oxygen carrier can be found in Gayán et al. [13].

2.2. Oxygen carrier characterization

Several techniques have been used to physically and chemically characterize both fresh and after-used oxygen carrier particles. The reactivity of the particles was determined by TGA. The force needed to fracture a particle was determined using a Shimpo FGN – 5X crushing strength apparatus. The crushing strength was obtained as the average value of at least 20 measurements. The attrition resistance was determined using a three-hole air jet attrition tester, ATT-100M, configured according to ASTM-D-5757-95 [21]. As specified in the ASTM method, 50 g of material, in this case fresh and used samples, were tested under 10 L/min of air flow. The weight loss of fines was recorded at 1 h and 5 h of time on stream, respectively. The percentage of fines after a 5 h test is the Air Jet Attrition Index (AJI). According to the ASTM method, particles with a size lower than 20 μm are considered as fines. The identification of crystalline chemical species was carried out by powder X-ray Diffraction (XRD) in a Bruker AXS D8 Advance, equipped with monochromatic beam diffracted graphite, using Ni-filtered “Cu $K\alpha$ ” radiation. On the other hand, the reducibility of the oxygen carrier particles was determined by temperature-programmed reduction (TPR) experiments in a flow

apparatus AUTOCHEM II from Micromeritics. Finally, the oxygen carrier particles were also analyzed in a scanning electron microscope (SEM) ISI DS-130 coupled to an ultra thin window PGT Prism detector for energy-dispersive X-ray (EDX) analysis in order to determine the microstructure and to carry out an elemental microanalysis.

2.3. Reactivity of the oxygen carrier

Reactivity tests of fresh and after-used particles were carried out in a TGA, CI electronics type, described elsewhere [22]. The reactivity of the oxygen carrier was determined with CH₄ as reducing gas. All the reactivity tests were carried out at 1223 K and at atmospheric pressure. The gas composition was 15 vol.% CH₄, and 20 vol.% H₂O was added to avoid carbon formation by CH₄ decomposition during reduction reaction. Finally, nitrogen was used to balance. For oxidation reaction, pure air was used as reacting gas. After weight stabilization, the experiment was started by exposing the oxygen carrier to three alternating reducing and oxidizing cycles.

The conversion of solids for the reduction reaction was calculated as:

$$X_r = \frac{m_{ox} - m}{R_{OC} \cdot m_{ox}} \quad (1)$$

m_{ox} being the mass of the fully oxidized solids, m the instantaneous mass of the sample and R_{OC} the oxygen transport capacity for the transformation between Fe₂O₃ and FeO·Al₂O₃. The conversion of the oxidation reaction was calculated as $X_o = 1 - X_r$.

2.4. ICB-CSIC-g1. facility

A schematic diagram of the 500 W_{th} chemical-looping combustion prototype used for the experimental tests is shown in Fig. 1. This facility was composed of two interconnected fluidized-bed reactors, a riser for solid transport, a solid valve to control the solids fed to the FR, a loop seal and a cyclone. This design allowed the variation and control of the solid circulation flow rate between both reactors.

The FR (1) and the AR (3) are two bubbling fluidized-beds (0.05 m i.d.) with a bed height of 0.1 m. The AR was followed by a riser (4) of 0.02 m i.d. and 1 m height. A further description of this CLC prototype is present elsewhere [19,20].

To study the effect of sulfur on the oxygen carrier, the CLC pilot plant included two mass flow controllers for H₂S and H₂. Small amounts of H₂ (up to 1 vol.%) were fed together with H₂S to avoid the decomposition of H₂S in the feeding lines. Furthermore, the gas lines downstream the FR were heated by electrical resistances in order to avoid steam condensation and H₂SO₄ formation. A nondispersive infrared (NDIR) analyzer (Siemens Ultramat U22) was used to detect the SO₂ concentrations obtained at the AR gas outlet stream. To analyze the FR gas outlet stream, a gas chromatograph (Varian 3400-CX GC) equipped with a PORAPAK-Q packed column for chromatographic separation and a sulfur-specific flame photometric detector (FPD) was used. In this way, it was possible the detection of the different gaseous sulfur compounds that could appear in the FR as H₂S, SO₂, COS, CS₂, etc. The chromatograph was calibrated in the range of 0–1500 vppm for H₂S and 0–2000 vppm for SO₂.

2.5. Testing conditions

The total solids inventory in the system was 1.2 kg approximately, of which 0.3 and 0.5 kg were in the FR and AR, respectively. A total operation time of 75 h at hot conditions, 50 of them were with sulfur addition, was carried out using the same batch of

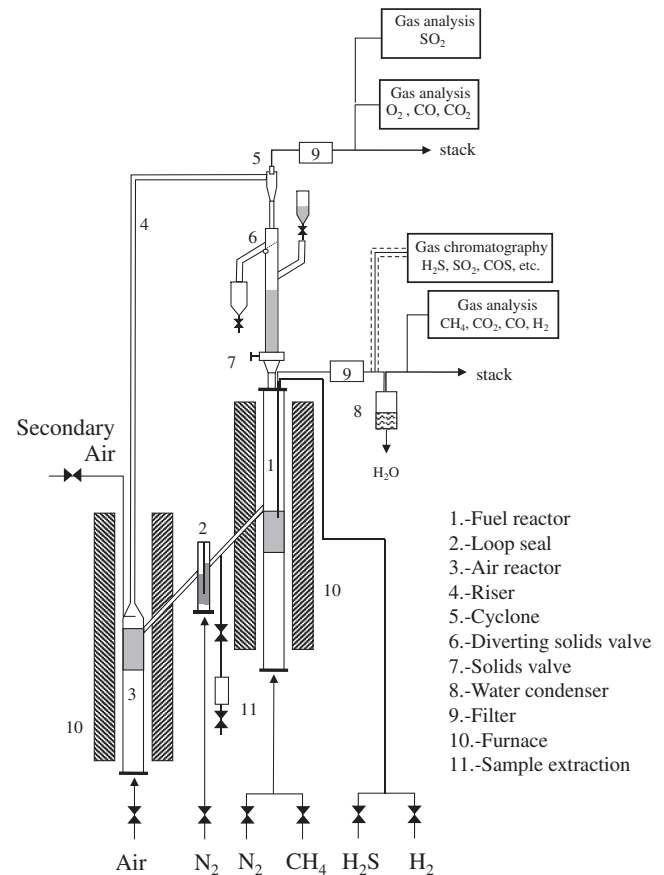


Fig. 1. Schematic diagram of the ICB-CSIC-g1 facility.

oxygen carrier particles. The temperatures in the AR and FR were always kept constant at about 1223 K and 1173 K respectively. The inlet gas flow in the FR was 170 L_N/h (0.1 m/s) for all the tests. Air was used as fluidizing gas in the AR, which was divided into the primary air, added from the bottom bed (720 L_N/h), and the secondary air, added at the top of the bubbling bed to help particle entrainment in the riser (150 L_N/h). Nitrogen was also used to fluidize the bottom loop seal (37.5 L_N/h).

The fuel gas was a stream containing CH₄, different amounts of H₂S and N₂ to balance. H₂S concentrations used in the different tests (750, 1300 and 2000 vppm) were calculated with respect to the total inlet gas flow in the FR, i.e., 170 L_N/h. Three different experimental tests series were carried out within the scope of this work. Table 1 shows a summary of the main variables used in each test. Combustion test 1 is a reference test without sulfur addition. In tests 2–4, it was determined the effect of the H₂S content on the behavior of the Fe-based material working at high oxygen carrier-to-fuel ratios ($\phi = 1.9$). Finally, tests 5–9 were carried out at low oxygen carrier-to-fuel ratios ($\phi < 1.4$) using two different H₂S concentrations to analyze the effect of sulfur when CH₄ was not completely converted.

The oxygen carrier-to-fuel ratio (ϕ) was defined by Eq. (2), as:

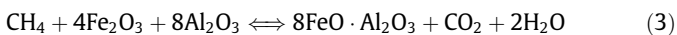
$$\phi = \frac{F_{Fe_2O_3}}{4 \cdot F_{CH_4}} \quad (2)$$

where $F_{Fe_2O_3}$ is the molar flow rate of Fe₂O₃ and F_{CH_4} is the inlet molar flow rate of CH₄ in the FR. This parameter can be defined as the ratio between the oxygen supplied and the oxygen needed to stoichiometrically react with the fuel flow. As the H₂S and H₂ concentrations are practically negligible in relation to the CH₄ concentration fed to the CLC system, it can be considered that a

Table 1
Operating conditions used during experiments with H₂S in the CLC facility.

Test	CH ₄ conc. (vol.%)	H ₂ S in (vppm)	F _g (kg/h)	φ	Power (W _{th})	Accumulated combustion time (h)
1	30	0	16	1.9	507	4
2	30	2000	16	1.9	507	10
3	30	1300	16	1.9	507	18
4	30	750	16	1.9	507	20
5	30	1300	12.0	1.4	507	26
6	30	1300	9.4	1.1	507	34
7	30	1300	8.5	1.0	507	42
8	30	2000	11.2	1.3	507	48
9	30	2000	10.3	1.2	507	54

value of $\phi = 1$ corresponds to the stoichiometric relation between Fe₂O₃ and CH₄ in reaction (3).



In reaction (3) iron aluminate (FeO·Al₂O₃) is the Fe-reduced compound allowing complete combustion of the gaseous fuel to CO₂ and H₂O. In this sense, when hematite, Fe₂O₃, is supported over alumina particles, the oxygen transport capacity of the oxygen carrier is increased by three times in comparison with the transformation from hematite to magnetite (Fe₂O₃–Fe₃O₄) [13].

The combustion efficiency (η_c) has been defined as the ratio of oxygen consumed by the gas leaving the FR to that consumed by the gas when the fuel is completely burnt to CO₂ and H₂O. So, the η_c gives an idea about how the CLC operation is close or far from the complete combustion of the fuel, i.e., $\eta_c = 100\%$.

$$\eta_c = \frac{(2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{out}} \cdot F_{\text{out}}}{(4x_{\text{CH}_4})_{\text{in}} \cdot F_{\text{in}}} \cdot 100 \quad (4)$$

where F_{in} is the molar flow of the inlet gas stream, F_{out} is the molar flow of the outlet gas stream, and x_i is the molar fraction of the gas i . It must be considered that the H₂S combustion process had a very small relevance in the η_c values since the amount of H₂S fed was very low in relation to CH₄.

3. Results

3.1. Thermodynamic calculations

Several thermodynamic studies regarding the fate of sulfur with Fe-based oxygen carriers have been previously carried out [3,18]. These thermodynamic studies were conducted without taking into account the formation of FeO·Al₂O₃ as a reduced iron phase when alumina is used as support.

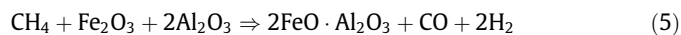
Therefore, a thermodynamic study was now carried out using the HSC Chemistry 6.1 [23] software to determine the fate of sulfur when a Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier was used. This program finds the most stable phase combination and seeks the phase composition where the Gibbs energy of the system reaches its minimum at a fixed mass balance, constant pressure and temperature.

The calculations were conducted considering CH₄ as fuel, H₂S concentrations up to 5000 vppm and operating temperatures from 973 K to 1273 K. Fig. 2 shows the thermodynamic equilibrium of the compounds existing in the FR at 1173 K as a function of the oxygen present in this reactor, that is, as a function of the oxygen carrier-to-fuel ratio, ϕ . The values were expressed as the volumetric percentage of gas composition for methane combustion and the mass percentage of sulfur species present in the products in relation to the methane and sulfur fed into the system, respectively. Regarding the equilibrium gas composition, it can be observed that at ϕ values above 1, complete combustion of CH₄ to CO₂ and H₂O

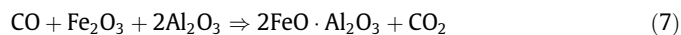
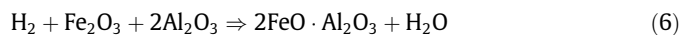
was achieved. In these conditions, Fe₂O₃ and FeO·Al₂O₃ were the only iron species present. If the parameter ϕ was decreased below 1, unreacted H₂ and CO appeared reaching their maximum values when the equilibrium Fe–FeO·Al₂O₃ was found. In that case, CO₂ and H₂O were not present in the gas equilibrium and CH₄ appeared as an unreacted gas. The CH₄ concentration at equilibrium increased at very low ϕ values when hematite was fully reduced to metallic iron. Regarding the sulfur species present in the thermodynamic equilibrium, the unique stable sulfur compound in the FR was SO₂ when $\phi \geq 1$. At sub-stoichiometric conditions, different solid and gaseous sulfur species can appear depending on the amount of oxygen present in the system. Only working at very low oxygen carrier-to-fuel ratios ($\phi < 0.1$), a stable solid sulfur compound, Fe_{0.877}S, could be formed when elemental Fe exists. The thermodynamic calculations made at different temperatures and H₂S concentrations showed similar results.

In order to understand in a better way the results shown in Fig. 2, a compilation of all the possible reactions regarding a Fe-based oxygen carrier that reacts with CH₄ and H₂S is shown, both in the FR and AR.

Using CH₄ as gaseous fuel and Fe₂O₃ impregnated over Al₂O₃ as oxygen carrier, the overall reaction in the FR is given by Eq. (3). CO and H₂ can appear by partial oxidation reaction between CH₄ and the Fe-based oxygen carrier.



Both compounds can later react with the oxygen carrier by the following ways:



When the fuel gas contains H₂S, the number of chemical reactions that can be carried out in the FR increases. At ϕ values above 1, the main reaction that takes place is the one that involves the iron oxide with the H₂S in order to form SO₂ through equation (8).

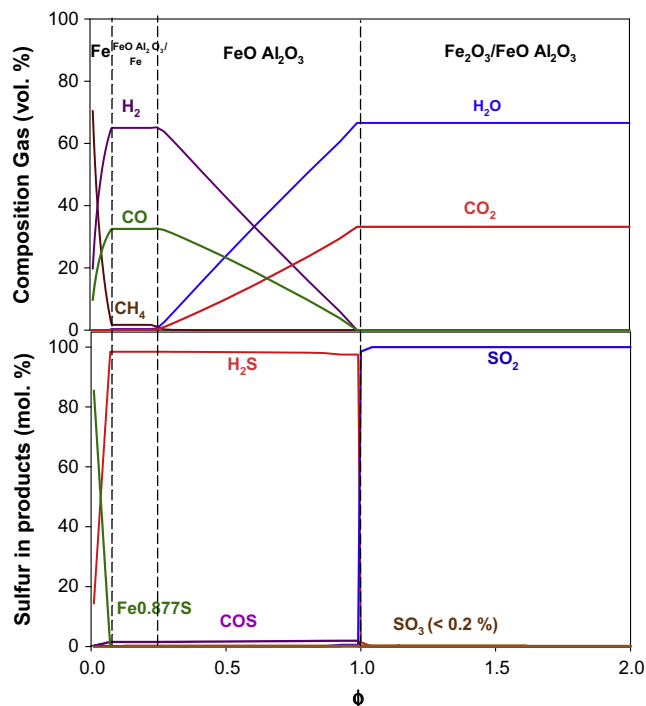
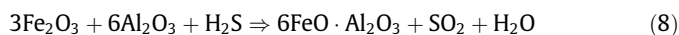


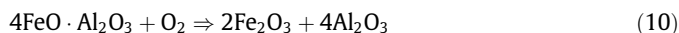
Fig. 2. Thermodynamic equilibrium as a function of parameter ϕ . Fuel gas: CH₄; H₂S: 5000 vppm; $T_{\text{FR}} = 1173$ K.



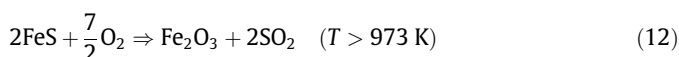
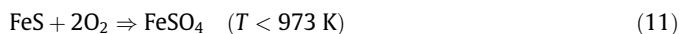
Thermodynamic calculations showed that $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$ was the only stable iron sulfide that could be formed when elemental Fe exists in the equilibrium.



The reduced oxygen carrier particles are transported to the AR where the following reactions can take place. Firstly, the iron aluminate is oxidized to hematite:



Furthermore, the iron sulfide that comes from the FR can react with the oxygen added in the AR to FeSO_4 or Fe_2O_3 with SO_2 release.



As the temperature in the AR of a CLC unit is always higher than 973 K, it would be supposed that the iron sulfide would be released in this reactor in form of SO_2 .

3.2. Effect of H_2S on the combustion efficiency

To determine the behavior of the oxygen carrier in atmospheres that contain sulfur, several tests were carried out in the 500 W_{th} CLC prototype under continuous operating conditions using a mixture of CH_4 and H_2S as fuel gas. Reactivity, combustion efficiency, agglomeration, and sulfur splitting between reactors were analyzed. As it was previously mentioned, concentrations up to 2000 vppm of H_2S were used in the fuel stream fed to the FR.

Fig. 3 summarizes the main results obtained during the experimental work showing the gas concentration of the different compounds measured at the outlet streams of the FR and AR. In this Figure, tests 1–4 with high oxygen carrier-to-fuel ratio values ($\phi = 1.9$) are presented. The combustion of the CH_4 was complete to CO_2 and H_2O . Furthermore, it was also observed that the gas concentration profiles were not affected by the presence of H_2S in the system independently of the H_2S concentration introduced. As it was predicted from the thermodynamic calculations, all the sulfur introduced as H_2S in the FR was oxidized to SO_2 . H_2S , COS and CS_2 were not detected in any case at the outlet of the FR. The concentrations of CO_2 and SO_2 measured in dry basis in the FR were a bit lower than the CH_4 and H_2S concentrations fed into the system due to the small dilution produced by the N_2 flowing from the loop seal into the FR. Moreover, neither CO_2 nor CO was detected in the AR gas stream, which indicated the absence of gas leakage between reactors and no carbon formation in the FR. Finally, it is important to highlight that SO_2 was never detected at the outlet of the AR. The operation of the prototype was very stable for a long period of time even in those cases where high amounts of H_2S were added (1300 and 2000 vppm).

In tests 5–9, at which the oxygen carrier-to-fuel ratios were close to stoichiometry conditions, CO_2 concentration was lower than that corresponding to full fuel combustion and some unconverted CH_4 appeared while CO and H_2 concentrations were very low in all cases (<0.2 vol.%). It must be pointed out that a ϕ value higher than 1.5 at 1153 K was determined in a previous work [13] to obtain full combustion of CH_4 in this facility with the oxygen carrier material. The addition of different amounts of H_2S to the gaseous fuel stream caused a negligible effect on the CO_2 and CH_4 concentrations at the outlet stream from the FR.

The combustion efficiency, η_c , reached in the CLC unit was used as comparison parameter to evaluate the behavior of the oxygen carrier during the different tests carried out. Fig. 4 shows the effect

of the oxygen carrier-to-fuel ratio on the combustion efficiency for each test. As it can be observed, there were no significant differences with respect to the results obtained by Gayán et al. [13] working with the same oxygen carrier in the absence of H_2S . In this sense, it can be concluded that the presence of H_2S in the fuel gas (tests 2–9) hardly affected the combustion efficiency, independently of the amount of sulfur present in the fuel stream.

Regarding the oxygen carrier-to-fuel ratio value needed to obtain full fuel combustion, it can be stated that a ϕ value of 1.5 is a low value that permits to fulfill the mass and energy balances in the CLC system. Furthermore, this oxygen carrier-to-fuel ratio value is similar to those found for other Cu- and Ni-based oxygen carriers for CH_4 combustion [24,25].

Sulfur mass balances made in the CLC system at the different tests are summarized in Table 2. These balances were carried out by integration of the SO_2 concentration present at the gas outlet stream of the FR since the emission of unreacted H_2S in the FR or SO_2 in the AR was never detected in any test. Furthermore, although SO_3 could not be measured continuously, thermodynamic analyses carried out at usual CLC operating conditions demonstrated that the presence of SO_3 was almost negligible in the FR, and for that reason the influence of this compound on the sulfur mass balances was not considered. Sulfur balances closed in a range of ± 5 wt.% in all cases, which can be attributed to experimental errors, indicating the absence of a noteworthy iron sulfides formation in the FR. However, a deeply characterization of used oxygen carrier particles extracted from the CLC unit was made in order to corroborate these results.

Finally, it can be highlighted that a smooth operation of the CLC unit was achieved during the 75 h of experimental work, and operational problems, such as corrosion, were never found due to the presence of H_2S in the CLC plant.

3.3. Characterization of the oxygen carrier

3.3.1. Mechanical integrity and tendency for agglomeration

The mechanical integrity of the fresh and used material was evaluated by different methods. First, the crushing strength of the fresh particles was measured in a dynamometer as 1.5 N. This value dropped up to 0.9 N for oxygen carrier particles taken out from the CLC unit after 75 h of operation. This value is lower to the one reported by Gayán et al. [13] due to a longer operation time (75 h vs 46 h). Also, the attrition index of the fresh particles was determined by the ASTM-D-5757-95 method as 4.7%. Materials with AIJ values below 5% are generally considered suitable for use in a transport reactor in the catalyst industry [26]. However, this value increased up to 12.8% for the particles extracted from the CLC unit at the end of the experimental work. This increase can be due to the drop of the crushing strength that the particles underwent during its long-term operation inside the CLC unit.

Moreover, an attrition rate was experimentally determined during the CLC process. Particles elutriated from both reactors were recovered in the cyclones and filters and weighted to calculate the attrition rate. Those particles whose size was lower than 40 μm were considered as attrited particles. The attrition rate measured of the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier during these experimental tests was similar to the one obtained by Gayán et al. [13] with the same Fe-based oxygen carrier but without H_2S addition. In both cases, the attrition rate was high during the first hours as a consequence of the rounding effects on the irregularities of the particles and because of the fines stuck to the particles during the preparation. Finally, the attrition rate of the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier was stabilized at approximately 0.09 wt.%/h, giving a particle lifetime of 1100 h.

Finally, it is important to point out that during the 75 h of operation at hot conditions in the CLC unit, the oxygen carrier particles

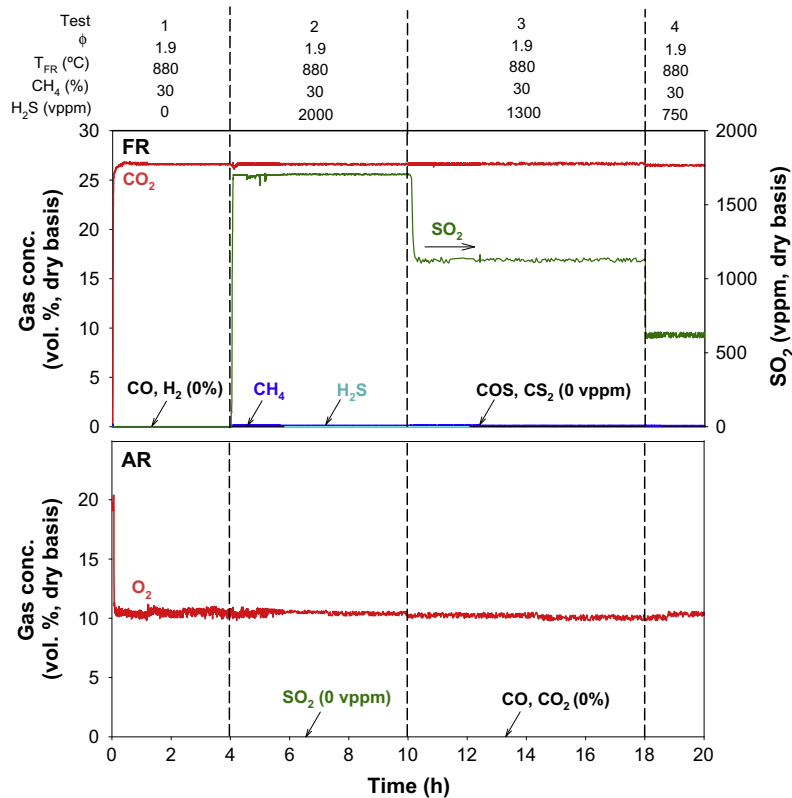


Fig. 3. Gas product distribution obtained at the outlet of AR and FR during different tests.

Table 2
Mass balance of sulfur for each test.

	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5	Test 6	Test 7	Test 8	Test 9
ϕ	1.9	1.9	1.9	1.4	1.1	1.0	1.3	1.2
H ₂ S fed (vppm)	2000	1300	750	1300	1300	1300	2000	2000
Sulfur distribution (%)								
In	100	100	100	100	100	100	100	100
Out gas FR	95.8	97.4	102.3	98.5	96.2	94.9	97.7	95.3
Out gas AR	0	0	0	0	0	0	0	0

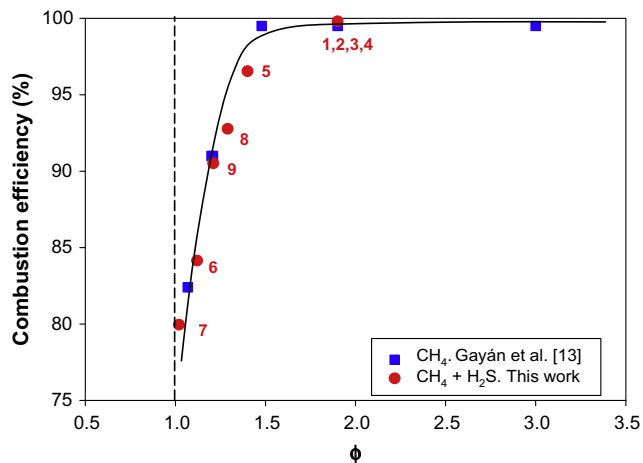


Fig. 4. Effect of the presence of H₂S in the fuel gas on the combustion efficiency for different oxygen carrier-to-fuel ratios, ϕ . Numbers correspond to tests given in Table 1. For comparison reasons, tests carried out by Gayán et al. [13] have been added.

never showed agglomeration or defluidization problems in spite of the H₂S fed.

3.3.2. Oxygen carrier reducibility

Fresh and after-used samples were also analyzed by TPR technique in order to study the reducibility of the Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier. Fig. 5 illustrates the TPR profiles corresponding to the fresh sample and the samples extracted from the AR and FR of the CLC plant after tests 1 and 9. These tests correspond to the reference test without sulfur addition and the last test with H₂S addition in this experimental work, respectively. In this way, the effect of sulfur on the reducibility of the Fe-based oxygen carrier could be evaluated. The TPR profile corresponding to commercial pure Fe₂O₃ particles was also included for comparison purposes.

The fresh sample exhibited three different hydrogen consumption peaks. The first peak at 683 K could be attributed to the reduction of isolated Fe₂O₃ units on the surface of the support to Fe₃O₄ with weak interaction with the support. The second peak at 985 K was attributed to the transition from Fe₃O₄ to FeO. This reduction process took place at higher temperature than that for commercial Fe₂O₃ (see Table 3), suggesting that the alumina had

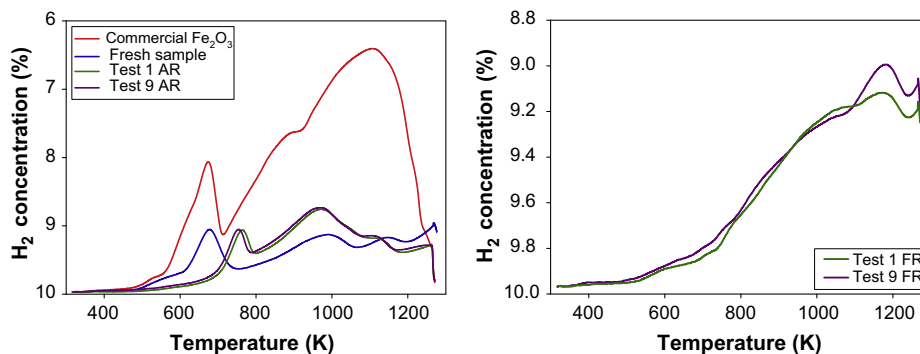


Fig. 5. TPR profiles of commercial Fe_2O_3 and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier particles, fresh and used particles extracted from the AR (left) and FR (right).

a stabilizing effect on the FeO metastable phase formed during reduction. Finally, the third peak corresponding to the last reduction step, the transition from FeO to Fe^0 , took place at 1132 K. This third peak could not be attributed to the spinel formation ($\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) because the reduction temperature was not as high as necessary to reduce the spinel.

The samples extracted from the AR and FR in tests 1 and 9 showed very similar TPR patterns which indicated that the reducibility of the material was not affected by the presence of sulfur in the feeding gas. Regarding the samples taken from the AR, the first H_2 consumption peak had a lower area than the one which corresponded to the reduction process from Fe_2O_3 to Fe_3O_4 . Furthermore, this peak was shifted to a higher temperature (760 K approximately) than that corresponding to the fresh sample, indicating that the interaction between the iron phases and the support was higher as the number of reduction–oxidation cycles in the continuous CLC unit was increased. The intensity of the second peak (~ 970 K) was higher than the one that corresponded to the fresh sample. Nevertheless, the intensity of the third step of reduction (a shoulder for both AR samples) was lower. This result could be explained in terms of that the reduction process $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ took place continuously, as it has been reported elsewhere [27].

In the samples taken from the FR it was observed a continuous H_2 consumption up to a temperature close to 1173 K, when a small peak-shoulder could be found. This TPR profile could be indicative of the presence of different Fe phases in the samples. Thus, the reduction of Fe_2O_3 to Fe_3O_4 was combined with the presence of Fe_3O_4 and iron aluminate ($\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) on the samples. This continuous reduction process can be found described by Ren-Yuan et al. [28]. Finally, the peak-shoulder that appeared at a higher temperature (around 1173 K) could indicate the reduction of $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ to elemental Fe. The iron aluminate compound was only measured from TPR analysis carried out to FR-samples, as in TPR results of fresh and samples collected from the AR was not measured. Thus, it can be concluded that the iron aluminate was formed during the CLC reduction process in the FR. This result confirmed experimentally, as in the work conducted by Gayán et al. [13], that the presence of alumina in the oxygen carrier particles allowed the

reduction of the Fe_2O_3 up to Fe^{+2} , in the form of $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, obtaining complete conversion of the gaseous fuel to CO_2 and H_2O when the oxygen carrier-to-fuel ratio was high enough ($\phi \geq 1.5$). Furthermore, the presence of iron aluminate in the samples extracted from the FR after each experimental test was also determined by X-ray Diffraction (XRD) analyses. In order to avoid the oxidation of these samples, the oxygen carrier particles were cooled in N_2 to room temperature previously to be tested. Fig. 7 shows the powder XRD patterns of fresh and used particles extracted after 75 h of operation both from FR and AR.

3.3.3. Oxygen carrier reactivity

Fig. 6 shows the conversion vs time curves obtained both for the fresh material and the samples extracted from the CLC plant after tests 2 and 9. The data correspond to the third cycle of reduction–oxidation in the TGA. These three samples exhibited very similar reactivity both for reduction and oxidation, corroborating that the oxygen carrier reactivity was hardly affected by the presence of sulfur in the fuel gas.

3.3.4. Oxygen carrier structure

Sulfur mass balances for each experimental test closed in a range of ± 5 wt.%. The objective in this section is to verify, by means of different characterization techniques, the presence, or not, of sulfur in the oxygen carrier particles extracted from the CLC unit

Table 3

Position of peaks for TPR analyses.

Sample	T (K) reduction		
Commercial Fe_2O_3	673	898	1106
Fresh sample	683	985	1132
Test 1 AR	753	969	1105
Test 1 FR	Continuous H_2 consumption		
Test 9 AR	762	971	1105
Test 9 FR	Continuous H_2 consumption		

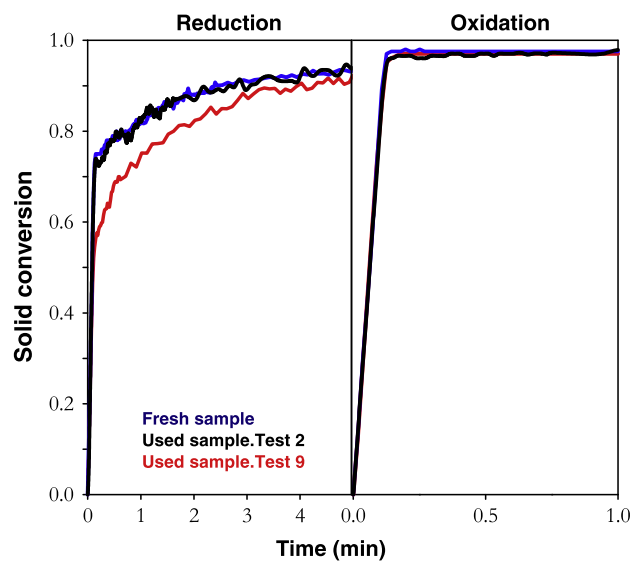


Fig. 6. TGA reactivity of fresh and after used particles. Reducing gas composition: 15 vol.% CH_4 , 20 vol.% H_2O and N_2 to balance. Oxidizing gas composition: pure air. $T = 1223$ K.

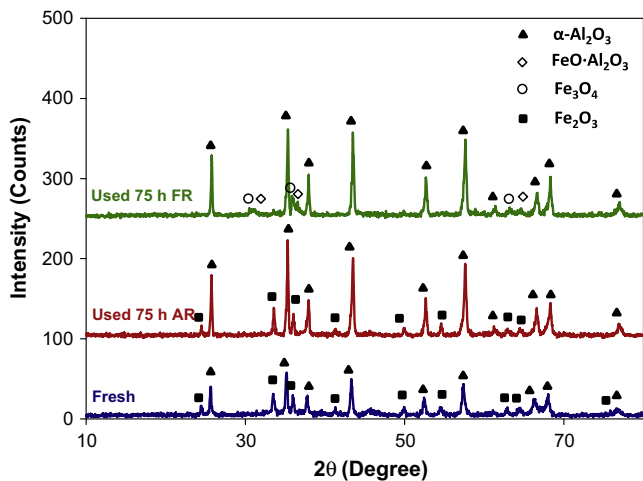


Fig. 7. XRD patterns of fresh and used particles extracted both from FR and AR after 75 h of operation.

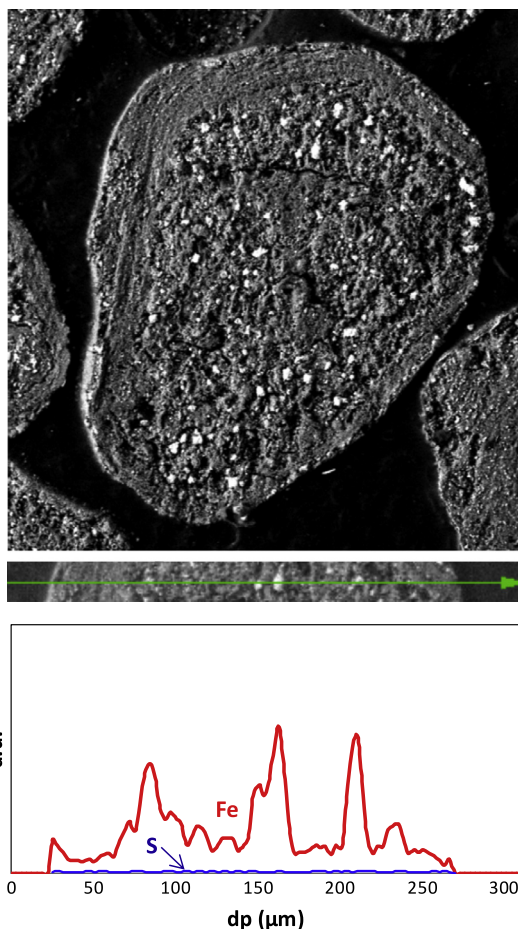


Fig. 8. SEM-EDX image of a cross-section of oxygen carrier particle after 75 h of operation in the CLC unit.

after the experimental tests with H_2S addition. These analyses would confirm that those minor differences in the closure of the sulfur balances were due to experimental errors.

From the powder XRD patterns it was concluded that there was no detection of any crystalline phase that contained sulfur in the structure of the particles, both extracted from the AR and the FR in any experimental test (see Fig. 7). However, it is important to

take into account that crystalline phases present in the samples with a mass percentage lower than 5 wt.% cannot be detected by means of XRD technique.

Oxygen carrier particles were also analyzed by SEM-EDX in order to check if sulfur was formed in the Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier during tests with sulfur addition. Fig. 8 illustrates a SEM image of a cross-section of oxygen carrier particle after 75 h of operation inside the CLC prototype. It can be stated that sulfur was not detected in the particles, neither inside nor in the external surface.

The characterization of this Fe-based material confirmed that no sulfur was detected in any of the used samples indicating that the small deviations in the sulfur mass balances showed in Table 2 can be attributed to experimental errors. Therefore, the oxygen carrier was capable of burning all the H_2S to SO_2 without the formation of iron sulfides.

4. Conclusions

A synthetic Fe-based oxygen carrier prepared by impregnation using $\gamma-Al_2O_3$ as support was evaluated with respect to gas combustion in a 500 W_{th} CLC continuous unit when the fuel, CH_4 , contained variable amounts of H_2S (up to 2000 ppm).

The presence of H_2S in the fuel gas hardly affected the reactivity of the oxygen carrier and the combustion efficiency of the fuel gas, independently of the amount of sulfur present in the fuel stream. Full gas combustion conditions were achieved at $\phi > 1.5$ operating at temperatures of 1173 K and 1223 K in the FR and AR respectively. In addition, all the sulfur fed with the fuel gas was released as SO_2 in the flue gas from the FR. No sulfur was detected in the used samples extracted from the CLC unit after an exhaustive characterization of the oxygen carrier particles.

Some environmental considerations regarding sulfur presence in the different outlet streams of an industrial CLC unit that operated with this Fe-based oxygen can be drawn. Firstly, as the SO_2 emissions released from the AR were non-existent, there would be no difficulty to fulfill the legislation about gaseous emissions in power plants. On the other hand, all the sulfur fed into the system was released as SO_2 in the flue gas from the FR. This could mean important consequences with respect to the quality of the CO_2 ready for sequestration that should be taken into account. The necessity of treatment of the flue gas downstream the FR would depend on the purity requirements of the liquefied CO_2 to be transported, compressed and stored. Currently, there is no legislation about restrictive contaminant contents in CO_2 for transport and storage, and much uncertainty exists about these limits [17].

On the basis of the experimental results obtained in this work, it can be concluded that the Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier presents an optimal behavior for the combustion of methane with hydrogen sulfide in the CLC prototype since this oxygen carrier was no susceptible to be poisoned by sulfur showing a very good reactivity and combustion efficiency when the fuel contained variable amounts of H_2S .

Acknowledgements

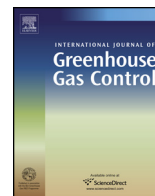
This paper is based on the work performed in the frame of the INNOCUOUS (Innovative Oxygen Carriers Uplifting Chemical – Looping Combustion) Project, funded by the European Commission under the seventh Framework Programme (Contract 241401). P. Gayán thanks to CSIC for the financial support of the project 201180E102.

References

- [1] Ishida M, Zheng D, Akehata T. Evaluation of a chemical-looping combustion power-generation system by graphic exergy analysis. *Energy* 1987;12:145–54.

- [2] Adánez J, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Progress in chemical looping combustion and reforming technologies. *Prog Energy Combust Sci* 2012;38:215–82.
- [3] Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. Thermal analysis of chemical-looping combustion. *Chem Eng Res Des* 2006;84:795–806.
- [4] 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;86:1017–26.
- [5] Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J. Reduction kinetics of Cu-, Ni- and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO + H₂) for chemical looping combustion. *Energy Fuel* 2007;21:1843–53.
- [6] Lyngfelt A, Thunman H. Construction and 100 h of operational experience of a 10-kW chemical-looping combustor. In: Thomas DC, Benson SM, editors. Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations—results from the CO₂ capture project, vol. 1. Oxford, UK: Elsevier; 2005 [chapter 36].
- [7] Son SR, Kim SD. Chemical-looping combustion with NiO and Fe₂O₃ in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:2689–96.
- [8] Mattisson T, García-Labiano F, Kronberger B, Lyngfelt A, Adánez J, Hofbauer H. Chemical-looping combustion using syngas as fuel. *Int J Greenhouse Gas Control* 2007;1:158–69.
- [9] Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A, Johansson M. The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor. *Fuel* 2007;86:1021–35.
- [10] Ortiz M, de Diego LF, Gayán P, Pans MA, García-Labiano F, Abad A, et al. Hydrogen production coupled with CO₂ capture by chemical-looping using mixed Fe–Ni oxygen carriers. In: Proc 1st int conf on chemical looping. Lyon, France; 2010.
- [11] Ortiz M, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Abad A, Pans MA, et al. Hydrogen production with CO₂ capture by coupling steam reforming of methane and chemical-looping combustion: use of an iron based waste product as oxygen carrier burning a PSA tail gas. *J Power Sour* 2011;196:4370–81.
- [12] Moldenhauer P, Ryden M, Lyngfelt A. Testing of minerals and industrial by-products as oxygen carriers for chemical-looping combustion in a circulating fluidized-bed 300 W laboratory reactor. *Fuel* 2012;93:351–63.
- [13] Gayán P, Pans MA, Ortiz M, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, et al. Testing of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit. *Fuel Process Technol* 2012;96:37–47.
- [14] Buckner D, Holmberg D, Griffin T. Techno-economic evaluation of an oxyfuel power plant using mixed conducting membranes. In: Thomas D, Benson S, editors. Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations. Results from the CO₂ capture project, vol. 1. Oxford, UK: Elsevier Ltd.; 2005 [chapter 31].
- [15] Hebden D, Strout HJF. Coal gasification processes. In: Elliot MA, editor. Chemistry of coal utilization. New York: Wiley & Sons; 1981 [chapter 24].
- [16] Sass B, Monzyk B, Ricci S, Gupta A, Hindin B, Gupta N. Impact of SO_x and NO_x in flue gas on CO₂ separation, compression, and pipeline transmission. In: Thomas DC, Benson SM, editors. Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations. Results from the CO₂ capture project, vol. 2. Oxford, UK: Elsevier; 2005 [chapter 17].
- [17] Bryant S, Lake LW. Effect of impurities on subsurface CO₂ storage processes. In: Thomas DC, Benson SM, editors. Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations e results from the CO₂ capture project, vol. 2. Oxford, UK: Elsevier; 2005 [chapter 18].
- [18] Wang B, Yan R, Lee DH, Liang DT, Zheng Y, Zhao H, et al. Thermodynamic investigation of carbon deposition and sulphur evolution in chemical looping combustion with syngas. *Energy Fuels* 2005;22:1012–20.
- [19] García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J, Abad A, Dueso C. Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 1. Fate of sulphur. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:2499–508.
- [20] Forero CR, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Adánez J. Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper-based oxygen carriers: fate of sulphur. *Int J Greenhouse Gas Control* 2010;4:762–70.
- [21] ASTM D5757-95: standard test method for determination of attrition and abrasion of powdered catalysts by air jets; ASTM: Philadelphia, PA; 1995.
- [22] Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy Fuels* 2004;18:371–7.
- [23] HSC Chemistry 6.1, Chemical reaction and equilibrium software with thermochemical database and simulation module; Outotec Research Oy, Pori, Finland; 2008.
- [24] Adánez J, Dueso C, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A. Methane combustion in a 500 W_{th} chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier. *Energy Fuels* 2009;23:130–42.
- [25] Forero CR, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Adánez J. High temperature behaviour of a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion. *Int J Greenhouse Gas Control* 2011;5:659–67.
- [26] Gupta RP, Turk BS, Vierheilig AA. Desulfurization sorbents for transport-bed applications. In: Proceedings of the advanced coal-based and environmental systems. Pittsburgh, USA; 1997.
- [27] Park JY, Lee YJ, Khanna PK, Jun KW, Bae JW, Kim YH. Alumina-supported iron oxide nanoparticles as Fisher–Tropsch catalysts: effect of particle size of iron oxide. *J Mol Catal A: Chem* 2010;323:84–90.
- [28] Ren-Yuan T, Su Z, Chengu W, Dongbai L, Liwu L. An in situ combined temperature-programmed reduction–Mössbauer spectroscopy of alumina-supported iron catalysts. *J Catal* 1987;106:440–8.

Artículo V



Performance of Cu- and Fe-based oxygen carriers in a 500 W_{th} CLC unit for sour gas combustion with high H₂S content



L.F. de Diego^{a,*}, F. García-Labiano^a, P. Gayán^a, A. Abad^a, A. Cabello^a,
J. Adánez^a, G. Sprachmann^b

^a Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Department of Energy and Environment, Miguel Luesma Castán 4, Zaragoza 50018, Spain

^b Shell Global Solutions International BV, Amsterdam, The Netherlands

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 April 2014

Received in revised form 17 June 2014

Accepted 20 June 2014

Keywords:

CO₂ capture

Sour gas

Chemical Looping Combustion

Oxygen carrier

ABSTRACT

Sour gas represents about 43% of the world's natural gas reserves. The sustainable use of this fossil fuel energy entails the application of CO₂ Capture and Storage (CCS) technologies. The Chemical Looping Combustion (CLC) technology can join the exploitation of the energy potential of the sour gas and the CO₂ capture process in a single step without the need of a sweetening pre-treatment unit. In this work, a total of 60 h of continuous operation with sour gas and H₂S concentrations up to 15 vol% has been carried out in a 500 W_{th} CLC unit, from which 40 corresponded to a Cu-based oxygen carrier (Cu₁₄γAl) and 20 to a Fe-based material (Fe₂₀γAl). This is the first time that so high H₂S concentrations are present in a fuel to be burnt in a CLC process. The Cu₁₄γAl oxygen carrier seems to be not recommendable for the combustion of sour gas because, although all the H₂S is burnt to SO₂, copper sulfides were formed at all combustion conditions. In contrast, the Fe₂₀γAl oxygen carrier presented an excellent behavior with no agglomeration problems and maintaining the reactivity of the fresh material. The sour gas (CH₄, H₂ and H₂S) was completely burnt, and neither SO₂ was released in the AR nor iron sulfides were formed at usual CLC operating conditions. These tests demonstrated the possibility to use sour gas in a CLC process with 100% CO₂ capture without any SO₂ emissions to the atmosphere.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Natural gas is a combustible mixture of hydrocarbon gases, being CH₄ the most abundant compound, usually between 70 and 90 vol%. Other light hydrocarbons such as C₂H₆, C₃H₈ and C₄H₁₀ are present in the gaseous mixture in variable concentrations up to 20 vol%. This fuel gas is usually considered as sour gas if the H₂S content exceeds 5.7 mg of H₂S per cubic meter of natural gas (Katz et al., 1959), which is equivalent to approximately 4 ppm by volume under standard temperature and pressure. However, the composition of sour gas can vary widely depending on the extraction location, and wells with H₂S contents in the tens of percentage range are found (Hammer et al., 2006). According to Lallemand et al. (2012) a typical sour gas would contain about 10 vol% H₂S, and high-sour and super-sour gases are considered those fuels with H₂S contents ≈20 vol% and >30 vol%, respectively. Sour gas also contains significant amounts of other acid gas such as CO₂ that can

reach contents higher than 10 vol%. The presence of H₂S in natural gas poses Health and Safety Environmental (HSE) problems due to the high toxicity of H₂S which makes necessary special operating procedures to ensure workers' safety during drilling and in production operations. Furthermore, the presence of H₂S and CO₂ can affect negatively to the economic value of the gaseous fuel due to the additional costs required for special materials compatible with these corrosive compounds and for the natural gas sweetening unit necessary to remove them previous to commercialize the natural gas (Romano, 2007).

It is proved that the natural gas is continuously increasing its role in meeting the world energy demand. According to the International Energy Agency (IEA, 2013), about 43% of the world's natural gas reserves are sour gas sources, which revealed the great relevance of this type of fuel in the present and future energy scenario. The exploiting of the energy potential of sour gas entails the application of CO₂ Capture and Storage (CCS) technologies since the CO₂ content in this fuel can be appreciable as it was previously mentioned. Globally, the proven and probable sour gas resources have an estimated potential of 4 trillion m³ of net natural gas and 15,000 Mt of associated CO₂ (Burgers et al., 2011).

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733 977; fax: +34 976 733 318.
E-mail address: ldediego@icb.csic.es (L.F. de Diego).

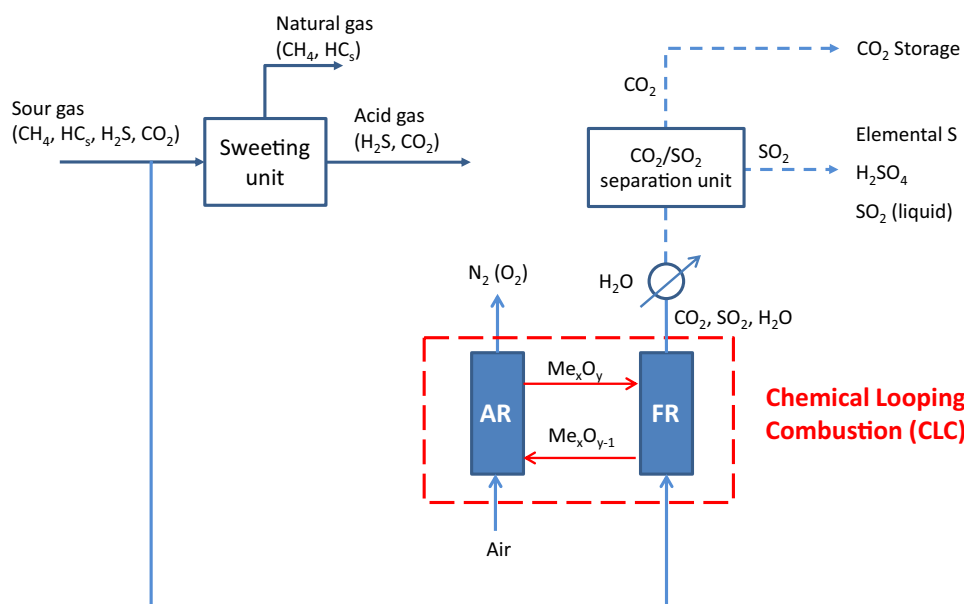


Fig. 1. Scheme to deal with sour gases through Chemical Looping Combustion technology.

Direct combustion of sour gas with a high H_2S content produces a high SO_2 concentration in the flue gas. The separation of SO_2 from the other components of the flue gas implies significant costs due to the large volumes of gas to be treated, making this option economically not viable. Thus, H_2S should be removed from sour gas previously to its combustion. Usually, the process of H_2S removal from natural gas, i.e., the sweetening process, is usually performed by an amine gas treatment process (Maddox, 1974). The waste gas stream obtained from the sweetening process is commonly known as acid gas.

Because the removal of H_2S from natural gas requires additional expenses concerning extra units for acid gas enrichment, other novel technologies such as the Controlled Freeze ZoneTM (CFZ) gas treatment technology (Parker et al., 2011) or Chemical Looping Combustion (CLC) have emerged in the last years as potential single step separation processes of CO_2 , H_2S and other contaminants from a sour gas stream without the use of sorbents or absorbents.

The Chemical Looping Combustion technology would join the exploiting of the energy potential of the sour gas and the CO_2 capture process in a single step. Fig. 1 shows the technology train to deal with sour gases through CLC.

CLC is a combustion technology based on the transfer of oxygen from air to fuel by means of a solid oxygen carrier which is continuously circulating between two interconnected fluidized bed reactors, the air reactor (AR) and the fuel reactor (FR) (Adánez et al., 2012). When a carbonaceous fuel is considered to be burnt, in a first step the fuel is oxidized in the FR to CO_2 and H_2O by a metal oxide (Me_xO_y) which is reduced to a metal (Me) or reduced form ($\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$). A highly concentrated stream of CO_2 is obtained after water condensation and purification. In a second step, the metal or reduced metal oxide is oxidized with air in the AR regenerating the material for a new cycle.

The objective in a CLC process that uses sour gas as fuel is to generate a highly concentrated stream of CO_2 and SO_2 in the FR, avoiding as much as possible the release of sulfur in the AR stream. The SO_2 produced in the FR can be separated at a lower cost since the volumetric flow of the flue gases is seven times less than by means of direct combustion in the burner-boiler, resulting in significantly smaller post-treatment units. Shell Global Solutions International BV company has developed a patent (Mirfenderski and Sprachmann, 2013) where sour gas is used as fuel for thermal

energy conversion without the need of a sweetening pre-treatment utilizing the high caloric content of burning H_2S , with improved capture of the produced SO_2 , whilst maintaining the CO_2 inherent separation characteristics of CLC. The captured SO_2 may be sent to a next destination such as e.g., a sulfuric acid plant, a sulfur recovery plant, liquid SO_2 , or even injection of the CO_2/SO_2 mixture.

The selection of the oxygen carrier for a particular CLC process depends on the type of fuel, the operating conditions to be adopted, the cost and the lifetime of the material, environmental aspects, etc. In addition, the resistance to sulfur is a crucial aspect to be considered when sour gas is used. ICB-CSIC research group studied the behavior of four highly reactive oxygen carriers in a 500 W_{th} continuous CLC unit regarding the presence of H_2S in the gaseous fuel. These oxygen carriers were based on Ni (García-Labiano et al., 2009), Mn (Cabello et al., 2014b), Fe (Cabello et al., 2014a) and Cu (Forero et al., 2010) oxides. The material based on nickel oxide was not suitable to be used for the CLC process with H_2S -containing fuels, at concentrations higher than 100 vppm, since deactivation of the oxygen carrier took place at all operating conditions by Ni_3S_2 formation. Regarding the Mn-based oxygen carrier, in the form of a perovskite ($\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$), the addition of H_2S caused a negative effect on its behavior for the CLC process in terms of agglomeration problems, deactivation and loss of oxygen uncoupling capacity. Thermodynamic analyses conclude that manganese sulfides are not found as predominant sulfur species during the interaction of Mn-based oxygen carriers with sulfur (Jerndal et al., 2006; Wang et al., 2005). The poisoning of this perovskite by H_2S addition was not due to the presence of manganese oxide within its structure, but due to the presence of Ca that could form certain undesired compounds such as CaSO_4 and CaS .

Fe- and Cu-based oxygen carriers presented a good CLC performance using fuels containing H_2S (Cabello et al., 2014a; Forero et al., 2010). In the case of the Fe-based oxygen carrier, the presence of H_2S in the fuel gas did not affect the behavior of the material independently of the amount of sulfur present in the fuel stream. Iron sulfides were not formed, the redox reactivity was maintained during operation and high combustion efficiencies were obtained with and without sulfur presence. Regarding the Cu-based oxygen carrier, the presence of H_2S did not produce the deactivation of the material working at oxygen carrier-to-fuel ratios, ϕ , above 1.5. At these conditions, complete combustion of fuel was achieved and

the great majority of the sulfur fed into the system (≈ 95 vol%) was released in the gas outlet stream of the FR as SO_2 . For ϕ values lower than 1.5, the formation of copper sulfide, Cu_2S , was detected, and the oxygen carrier was deactivated. However, this material was completely regenerated in a H_2S -free atmosphere.

It must be remarked that the maximum H_2S content in all the above works was 3400 vppm. However, the amount of H_2S in sour gas sources can be very elevated, being increased several orders of magnitude (Katz et al., 1959). As above mentioned, the composition of sour gas can vary widely depending on the extraction location, and wells with H_2S contents in the tens of percentage range can be found (Hammer et al., 2006; Lallemand et al., 2012). The presence of sulfur in the fuel can affect to the quality of the concentrated CO_2 stream obtained or to the admissible emission of pollutants if it is released as SO_2 in the FR or AR, respectively. In addition, the possible poisoning of the oxygen carrier by sulfur becomes crucial when using sour gas as fuel because metal sulfides formation decreases the oxygen carrier reactivity, oxygen transport capacity and fuel conversion potential.

Based on previous experience, the objective of this work was to analyze the behavior of two materials based on Cu and Fe, respectively, during sour gas combustion in a 500 W_{th} CLC unit in presence of high H_2S concentrations, up to 15 vol%. The influence of H_2S concentration on the gas products distribution, sulfur

splitting between FR and AR and oxygen carrier deactivation was investigated. Furthermore, the evolution of the main oxygen carrier properties during the time of operation was also analyzed.

2. Experimental

2.1. Oxygen carrier materials

Cu- and a Fe-based oxygen carriers were prepared at ICB-CSIC by the incipient impregnation method using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as support. These materials were designated as $\text{Cu}_{14}\gamma\text{Al}$ and $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$ oxygen carriers respectively. The CuO content in the $\text{Cu}_{14}\gamma\text{Al}$ oxygen carrier particles was 14.2 wt%, whereas the Fe_2O_3 content in the $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$ material was 20.4 wt%. The corresponding oxygen transport capacities, R_{OC} , were 2.9 and 2.0%, respectively. The method of preparation and the main physical and chemical properties of both materials were deeply explained by Adánez et al. (2006) and Gayán et al. (2012).

2.2. ICB-CSIC-g1 facility

Sour gas combustion tests were carried out in the ICB-CSIC-g1 facility (500 W_{th}). Fig. 2 shows a schematic diagram of the unit after the modifications made for safe operation with high H_2S

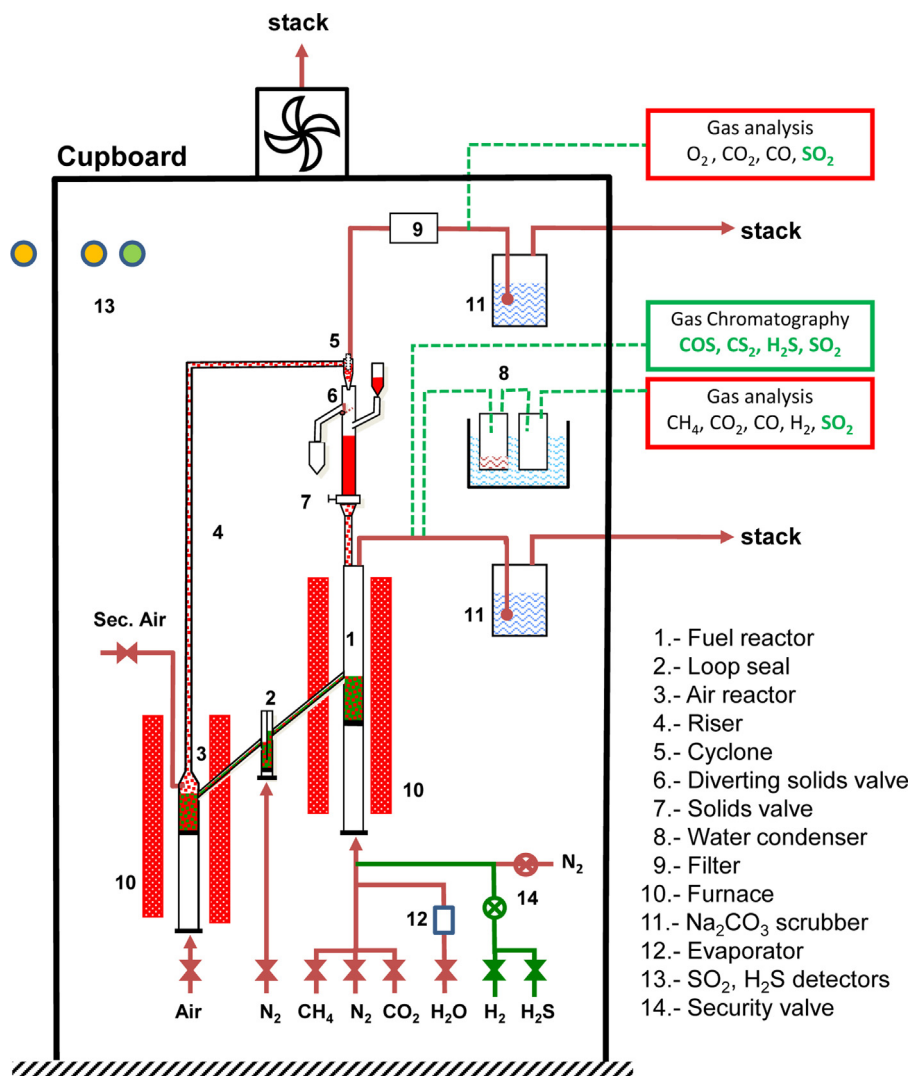


Fig. 2. Scheme of the ICB-CSIC-g1 facility (500 W_{th}) after modifications made for safe operation with high H_2S concentrations.

Table 1
Combustion tests of sour gas with the Cu-based oxygen carrier.

Test	T_{FR} (K)	T_{AR} (K)	Gas composition (vol%)						f_s (kg/h)	ϕ	Time (h)	Accumulated time (h)
			CH ₄	H ₂	H ₂ O	H ₂ S	N ₂	CO ₂				
Cu1	1073	1123	30	5	10	0	55	0	14.7	2.4	2.0	2.0
Cu2	1073	1123	30	5	10	0.3	54.7	0	9.4	1.5	3.0	5.0
Cu3	1073	1123	30	5	10	1	54	0	9.4	1.4	4.0	9.0
Cu4	1073	1123	30	5	10	3	52	0	9.7	1.3	9.5	18.5
Cu5	1073	1123	30	5	10	5	50	0	9.5	1.3	5.0	23.5
Cu6	1073	1123	20	5	10	5	60	0	9.5	1.9	3.5	27.0
Cu7	1073	1123	30	5	10	10	45	0	9.2	1.3	1.5	28.5
Cu8	1073	1123	25	5	10	10	50	0	9.2	1.5	2.5	31.0
Cu9	1073	1123	15	5	10	10	60	0	9.2	2.5	2.0	33.0
Cu10	1073	1123	20	5	10	15	50	0	9.4	1.8	2.5	35.5
Cu11	1073	1123	15	5	10	15	55	0	9.4	2.4	2.5	38.0
Cu12	1073	1123	10	5	10	15	60	0	9.4	3.7	2.0	40.0
Cu13 ^a	1073	1123	30	5	10	5	0	50	9.4	1.3	3.0	3.0

^a New batch of Cu-based material.

concentrations. The atmospheric chemical-looping combustor prototype was composed of two interconnected fluidized-bed reactors, the air reactor and the fuel reactor, separated by a loop seal, a riser for solids transport to the fuel reactor, a cyclone and a solid valve to control the solids fed to the fuel reactor. An important feature of the prototype was the possibility to control and measure the solids circulation rate at any moment through the solids valves located above the FR. Moreover, the prototype allowed the collection of solid material samples from the AR or the FR at any moment for further characterization. A detailed description of the installation can be found elsewhere (García-Labiano et al., 2009; Forero et al., 2010).

The CLC unit was modified by including three mass flow controllers for H₂S, H₂ and H₂O. The synthetic sour gas was fed at the bottom of the reactor. This made necessary the use of a special distributor plate manufactured in Kanthal APM. H₂ was also added to avoid H₂S decomposition in the feeding line. Furthermore, to avoid corrosion problems with reactor alloys some steam was also included in the feeding gas stream. Two scrubbers containing a saturated solution of sodium carbonate were located in the gas outlet streams of the FR and AR reactors to keep the emissions below the Health, Safety and the Environment (HSE) limits. Furthermore, a special installation for gas leakage detection was included in the CLC unit. This security system is composed of three gas detectors, a control unit and two electronic valves. Two gas detectors (one for H₂S and another one for SO₂) were located inside the cupboard covering the CLC plant, and an additional H₂S gas detector was installed outside near the plant. The gas detectors were configured for 5 vppm alarm. All the detectors were connected to the control unit. If a gas leakage was detected, several alarms were switched on and the relays of the control unit acted on the electronic valves. In such case, the H₂S flow was closed and the line was flushed with N₂.

Some specific analyzers for sulfur compounds were placed at the outlet streams of the AR and FR. A non-dispersive infrared (NDIR) analyzer (Siemens Ultramat U22) was used to detect the SO₂ concentration obtained at the AR gas outlet stream. Different solutions were used for on-line gas concentration determination downstream the FR: (a) a NDIR analyzer to measure the SO₂ concentration and (b) a gas chromatograph (Varian 3400-CX GC) equipped with a PORAPAK-Q packed column and a sulfur-specific Flame Photometric Detector (FPD) for the SO₂ determination at low concentrations, and with a thermal conductivity detector (TCD) for SO₂ concentrations above 1 vol%. In this way, it was also possible the detection of the different gaseous sulfur compounds that can appear in the FR such as H₂S, SO₂, COS, CS₂, etc. The chromatograph was calibrated in the range 0–2000 vppm for H₂S and 0–20 vol% for SO₂. It must be remarked that only the SO₂ concentration data corresponding to the NDIR analyzer will be showed in Section 3 of this paper. Furthermore, the sulfur mass balances that

appear in Sections 3.1.3 and 3.2.3 were carried out considering the aforementioned data.

2.3. Testing conditions

The total solids inventory in the system was the same for both oxygen carriers, 1.2 kg approximately, of which 0.3 and 0.5 kg were in the FR and AR, respectively. A total operation time of 60 h of continuous operation with sour gas and different H₂S concentrations up to 15 vol% were carried out in the 500 W_{th} CLC unit, from which 40 h corresponded to the Cu-based oxygen carrier and 20 h to the Fe-based material. The temperatures used in the CLC unit were different for the sour gas combustion tests depending on the oxygen carrier used. In the case of the Cu14- γ Al material, the temperatures in the FR and AR were 1073 K and 1123 K respectively. On the other hand, the Fe-based oxygen carrier was subjected to higher temperatures: 1173 K in the FR and 1223 K in the AR. The gas flows fed to the reactors were identical for all sour gas combustion tests. The inlet gas flow in the FR was 191 L_N/h (0.1 m/s at 1173 K). The AR was fluidized with air, which was divided into the primary air, added from the bottom bed (720 L_N/h), and the secondary air, added at the top of the bubbling bed to help particle entrainment in the riser (150 L_N/h). Nitrogen was also used to fluidize the bottom loop seal (37.5 L_N/h).

Tables 1 and 2 show a summary of the main variables used in the sour combustion tests carried out with the Cu-based and Fe-based materials respectively. The oxygen carrier-to-fuel ratio, ϕ , which was defined as the ratio between the oxygen supplied and the oxygen needed to stoichiometrically react with the fuel flow, was calculated by Eq. (1) as follows:

$$\phi = \frac{F_{MeO}}{b \cdot F_{Fuel}} \quad (1)$$

where F_{MeO} is the molar flow rate of the metal oxide. F_{MeO} can be calculated considering both the solid flow rate (measured by means of a diverting solids valve located below the cyclone, see Fig. 2) and the metal oxide content of the oxygen carrier. F_{Fuel} is the inlet molar flow rate of the fuel in the FR. The parameter b is the stoichiometric coefficient of the fuel gas and depends on the oxygen carrier used during combustion tests (Cu-based or Fe-based oxygen carrier) and on the fuels present in the sour gas composition (CH₄, H₂S and H₂). This parameter was determined as a function of the solids circulation rate, f_s . A value of $\phi = 1$ corresponds to the stoichiometric MeO amount needed for complete conversion of the sour gas to CO₂, SO₂ and H₂O.

Regarding the combustion tests conducted with the Cu14- γ Al material, test Cu1 corresponded to the reference test carried out without H₂S addition. Tests Cu2–Cu4 were performed the first days

Table 2
Combustion tests of sour gas with the Fe-based oxygen carrier.

Test	T_{FR} (K)	T_{AR} (K)	Gas composition (vol%)						f_s (kg/h)	ϕ	Time (h)	Accumulated time (h)
			CH ₄	H ₂	H ₂ O	H ₂ S	N ₂	CO ₂				
Fe1	1173	1223	10	5	20	0	0	65	14.0	4.4	1.5	1.5
Fe2	1173	1223	10	5	20	5	0	60	14.0	3.3	1.5	3.0
Fe3	1173	1223	10	5	20	10	0	55	14.0	2.6	2.0	5.0
Fe4	1173	1223	10	5	20	15	0	50	14.0	2.2	2.0	7.0
Fe5	1173	1223	20	5	20	0	0	55	13.0	2.1	2.0	9.0
Fe6	1173	1223	20	5	20	5	0	50	13.0	1.7	2.0	11.0
Fe7	1173	1223	20	5	20	10	0	45	13.0	1.5	2.0	13.0
Fe8	1173	1223	20	5	20	15	0	40	13.0	1.3	2.5	15.5
Fe9	1173	1223	20	5	20	5	0	50	13.0	1.7	1.5	17.0
Fe10	1173	1223	20	5	20	5	50	0	13.0	1.7	1.5	18.5
Fe11	1173	1223	10	5	20	0	65	0	13.0	3.9	1.5	20.0

of operation with sulfur addition. During these tests, the H₂S concentration was low, reaching values up to 3 vol%. Tests Cu5–Cu6, Cu7–Cu9 and Cu10–Cu12 corresponded to H₂S concentrations of 5, 10 and 15 vol%, respectively. For each H₂S concentration tested in the CLC unit, several CH₄ contents were used. The variation of concentration of both compounds allowed us to check the behavior of the oxygen carrier under different oxygen carrier-to-fuel ratios. At the end of the experimentation, a total of 40 h of continuous operation with H₂S feeding was reached.

Finally, test Cu13 was carried out with a new batch of oxygen carrier particles selecting the same operating conditions as in test Cu5, but replacing N₂ for CO₂ as gas balance. This atmosphere would better represent the atmosphere existing in a FR where only fuel is added. It must be remarked that the CLC unit of ICB-CSIC is limited by the AR design up to 500 W_{th}. This fact makes necessary to use some gas as balance that it is introduced together with the fuel.

In the case of the Fe-based oxygen carrier, most of the tests were carried out using CO₂ as diluting agent. Tests Fe1–Fe4 corresponded to experiments with 10 vol% CH₄, 5 vol% H₂ and increasing amounts of H₂S from 0 up to 15 vol%. Tests Fe5–Fe8 were carried out at a higher CH₄ content (20 vol%) and increasing amounts of H₂S (up to 15 vol%). It must be remarked that in tests Fe7 and Fe8 the ϕ value was very low. After that, it was decided to repeat test Fe6 in order to check if repetitive results were obtained. Finally, tests Fe10 and Fe11 were performed at the same operating conditions as in tests Fe6 and Fe1, but replacing the CO₂ gas balance by N₂. These last tests were carried out to check again if the variation of gas affected to the obtained results. At the end, 20 h of continuous operation was performed with the Fe20 γ Al oxygen carrier.

3. Results

3.1. Tests of sour gas combustion with the Cu14- γ Al oxygen carrier

3.1.1. Thermodynamic calculations for copper materials

A thermodynamic study was carried out using the HSC Chemistry 6.1 (2008) software to determine the fate of sulfur when Cu-based oxygen carriers are used in a CLC plant with sour gas. This program obtains the equilibrium composition by using the method of minimization of the Gibbs free energy of the system for a fixed mass balance, at constant pressure and temperature.

The calculations were performed considering CuO as oxygen carrier and typical sour gas compositions. Fig. 3 shows the thermodynamic equilibrium of the compounds existing in the FR for two sour gas compositions, (sour gas 1: 99.5 vol% CH₄–0.5 vol% H₂S and sour gas 2: 85 vol% CH₄–15 vol% H₂S) as a function of the oxygen carrier-to-fuel ratio, ϕ , and at 1073 K. The reactions considered between the fuel (CH₄ + H₂S) and the active phase of

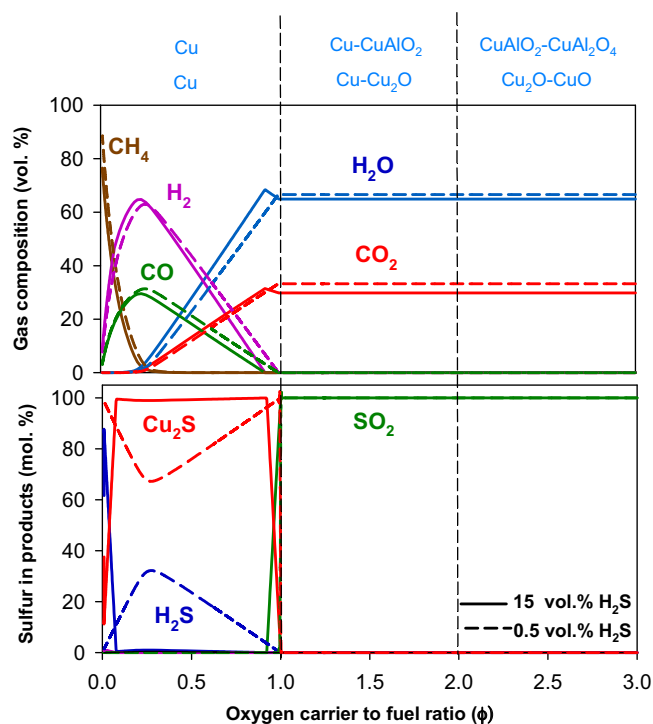
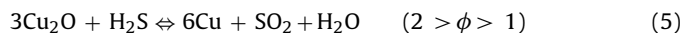
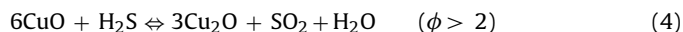
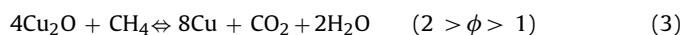
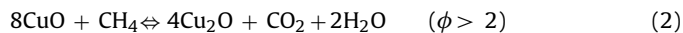


Fig. 3. Thermodynamic calculations for the systems CuO/sour gas and CuAl₂O₄/sour gas. Sour gas 1 composition: 99.5 vol% CH₄–0.5 vol% H₂S. Sour gas 2 composition: 85 vol% CH₄–15 vol% H₂S. $T = 1073$ K.

the oxygen carrier are the following depending on the value of parameter ϕ :



The values obtained from the thermodynamic analysis were expressed as the volumetric percentage of gas product composition for sour gas combustion and as the molar percentage of sulfur species present in the products in relation to the sulfur fed into the system. At ϕ values above 1, complete combustion of fuel gas to CO₂, H₂O and SO₂ was achieved (see Eqs. (2)–(5)). The unique stable sulfur compound at these conditions was SO₂. If the oxygen carrier-to-fuel ratio decreased below 1, unreacted H₂ and CO appeared and reached a maximum when H₂O and CO₂ concentrations are zero. Below that point, CH₄ appeared as an unreacted gas. Moreover, different solid and gaseous sulfur species, mainly Cu₂S

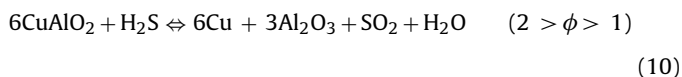
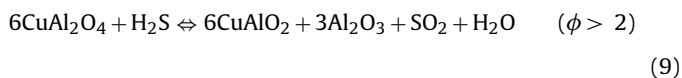
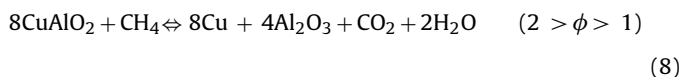
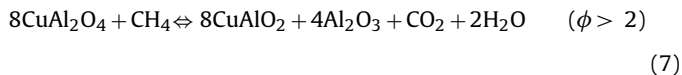
and H₂S, appeared at sub-stoichiometric conditions as a function of the oxygen present in the system. The concentration of H₂S and Cu₂S in equilibrium depended on the H₂ concentration through reaction (6):



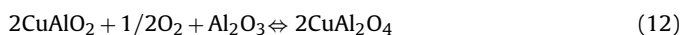
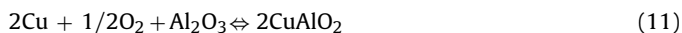
It can be observed that the amount of Cu₂S in equilibrium increased with the H₂S content in the sour gas. Thermodynamic calculations made at different temperatures from 973 to 1273 K showed similar results.

The above results were obtained considering CuO as the only active copper-based species present in the oxygen carrier particles. However, XRD characterization showed that Cu14- γ Al material was composed by CuO and a spinel-structure CuAl₂O₄ due to the interaction between the active phase (CuO) and support (γ -Al₂O₃) (Adáñez et al., 2006). The distribution between CuO and CuAl₂O₄ in the oxygen carrier depends on several factors but the presence of CuAl₂O₄ can be as high as 75% during usual operation. Experience on previous works carried out at ICB-CSIC indicated that both compounds were able to react with fuel gases, i.e., the spinel phase was also reducible by the fuel gas (de Diego et al., 2004, 2005, 2007).

The reduction reactions that take place in the FR between CuAl₂O₄ and the combustible fraction of sour gas are the following:



The oxidation in the AR happens through reactions (11) and (12):



The same thermodynamic calculations as in the previous case with CuO were performed considering CuAl₂O₄ as oxygen carrier. In this case CuAl₂O₄ data given from Jacob and Alcock (1975) were used to carry out the thermodynamic analyses. The obtained results were identical with both Cu-based compounds, CuO and CuAl₂O₄, as it can be observed in Fig. 3.

3.1.2. Combustion tests in the ICB-CSIC-g1 facility

To evaluate the suitability of the Cu14- γ Al material for sour gas combustion, some experimental tests were performed in the 500 W_{th} CLC unit. The combustion efficiency, the sulfur splitting between reactors, and the reactivity of fresh and after-used particles were analyzed for each experiment.

In test Cu1, without H₂S addition, full combustion of CH₄ to CO₂ and H₂O was obtained. This is the usual behavior of this Cu-based material at the operating conditions used here. The absence of carbon formation in the oxygen carrier particles was maintained during the whole experimentation.

During the first 2 h of operation with sulfur addition (3000 vppm) in test Cu2, no SO₂ was detected at the outlet gas stream of the FR or AR. After that, almost all the sulfur fed to the installation was detected as SO₂ at the gas outlet stream from the FR.

During tests Cu3 and Cu4, CH₄ was fully burnt to CO₂ and H₂O. CO, H₂ and H₂S were never detected in the FR stream. The latter compound was mainly transformed into SO₂ through reactions (4), (5), (9) and (10). In addition, variable amounts of SO₂ (up to 300–400 vppm) were found at the outlet of the AR.

During tests Cu5 and Cu6, with a sulfur content of 5 vol% H₂S in the feeding gas, the SO₂ concentration at the outlet gas stream from the FR was maintained quite constant during all the operation time with values close to the sulfur fed. However, the amounts of SO₂ detected at the outlet of the AR increased, reaching values up to 2000 vppm (5720 mg/Nm³) in test Cu5. In test Cu6, CH₄ concentration was decreased, which corresponded to an increase in the value of the parameter ϕ . The response to this change in the gas product distribution was very quick in both reactors, with slightly increasing the SO₂ concentration in the FR and decreasing in the AR up to values of 100–200 ppm (286–572 mg/Nm³). To corroborate if this change could be attributed to the change in the value of ϕ , the conditions of test Cu5 were again reestablished, and the previous values were again reached. This fact demonstrated a relation between the oxygen carrier-to-fuel ratio and the SO₂ concentration obtained at the outlet of the AR, in such a way that the SO₂ concentration was higher as lower was the ϕ value. A similar behavior was found when the solids circulation rate was varied.

A possible explanation to this phenomenon may be that some Cu₂S was formed inside the FR through reaction (6), being favored when more metallic copper was present in this reactor, that is, when the circulation rate or the ϕ value were lower. The Cu₂S transported to the AR could be partially burnt to SO₂ according to reaction (13):



As an example of the sour gas combustion tests, Fig. 4 shows the gas composition obtained at the outlet of the FR and AR for the tests Cu7–Cu9 corresponding to 10 vol% H₂S in the gas feeding. It was observed the same relation between parameter ϕ and the SO₂ concentration obtained at the outlet of the AR as in tests Cu5 and

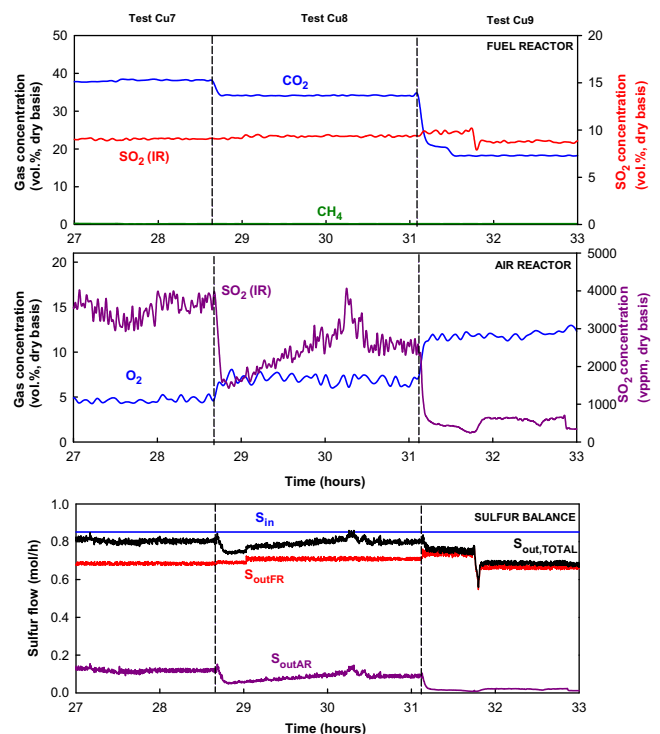


Fig. 4. Gas composition at the outlet stream from the FR and AR, and sulfur balance corresponding to tests Cu7–9 with the Cu14 γ Al material.

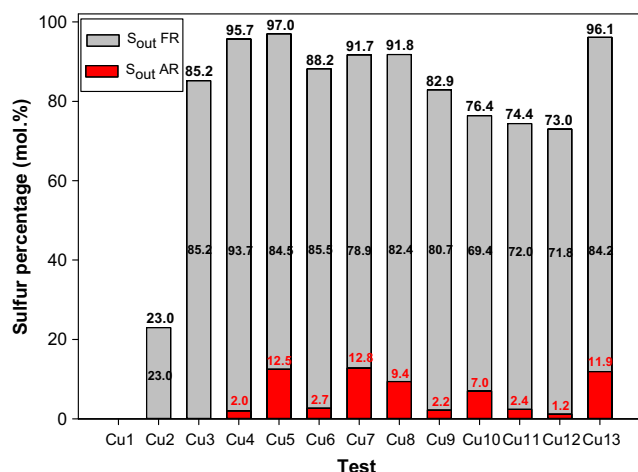


Fig. 5. Sulfur mass balances for the combustion of sour gas with the Cu-based oxygen carrier. Only gas emissions as SO₂ in FR and AR are considered.

Cu6, i.e., the SO₂ concentration was higher as lower was the value of the parameter ϕ . Again, it was possible that some Cu₂S could be formed in the lower zone of the fluidized bed, which was partially released in the AR as SO₂ and some was being accumulated in the particles.

In the lower part of Fig. 4 a graph showing the instantaneous sulfur mass balance was added. This mass balance, expressed as mol of sulfur per hour, includes the sulfur fed to the system, the sulfur detected at the outlet of the FR and AR, and the total sulfur in the gas phase leaving both reactors. The difference between the sulfur fed and the total sulfur detected in the gas phase at the exit of the FR and AR could be due to experimental errors or to formation of copper sulfides in the oxygen carrier particles.

In the experimental tests Cu10–Cu12 performed with the highest concentration of H₂S, i.e., 15 vol%, it was found again the same relation between the SO₂ released in the AR and the parameter ϕ . However, these tests showed the lowest emissions of sulfur in the gas phase among all the tests, which indicated that there were more sulfides formed or more experimental errors in the measurements. It must be considered that tests Cu10–Cu12 correspond to the most extreme conditions, with the highest H₂S concentration, and when the particles have already been subjected to almost 40 h of continuous operation with some sulfur accumulated inside the particles, as it will be showed later (see Section 3.1.4). Nevertheless, agglomeration was never detected in the CLC unit using this oxygen carrier. The presence of sulfur inside the particles did not alter their properties regarding agglomeration because they were prepared under the guidelines proposed by de Diego et al. (2005) to avoid this problem in copper-based oxygen carriers.

After test Cu12, the whole solids inventory was replaced by a new batch of particles and an additional test, test Cu13, was carried out at the same operating conditions as in test Cu5 but using CO₂ instead of N₂ as gas balance. This test was performed to analyze the effect of the reacting atmosphere on the behavior of the oxygen carrier during sour gas combustion. The results obtained in terms of gas product distribution and sulfur mass balance were similar to the obtained in test Cu5 which indicated that the gas balance atmosphere had a negligible effect on the material performance.

3.1.3. Sulfur mass balance

A sulfur mass balance was performed to the different tests carried out in the CLC unit with the Cu14 γ Al material. Sulfur splitting between reactors and the possible formation of copper sulfides in the oxygen carrier particles were analyzed. Fig. 5 shows this balance in terms of percentage of sulfur released in both FR and AR. It

can be observed that most of the sulfur appeared as SO₂ in the FR, and a minor part (less than 13 wt%) in the AR. It can be also noticed that there was an amount of sulfur that was not detected in the gas phase. This amount was high in some tests, which cannot be only attributed to experimental errors. It was concluded that some sulfur was accumulated in the oxygen carrier, as it will be demonstrated in the next characterization section. It must be remarked the behavior of the material during the first experiment with sulfur addition (test Cu2), where there was an important accumulation of sulfur inside the oxygen carrier particles since only a 23% of the sulfur fed was released as SO₂ in the FR. Also, it is remarkable the results obtained in tests Cu10–12 which presented the lowest sulfur emissions in the gas phase, both in FR and AR. These tests correspond to the most extreme conditions, with the highest H₂S concentration, and after 35 h of continuous operation.

According to the thermodynamic data showed in Section 3.1.1, and considering that the tests were always carried out at ϕ values above 1, no copper sulfides should be formed at any of the operating conditions used during the experimental work. However, it is necessary to take into consideration that inside the FR fluidized bed could be a reducing zone with possible high CO and H₂ concentrations and considerable presence of metallic copper that could be responsible of the copper sulfides formation (Forero et al., 2010), see reaction (6). To confirm this possibility, a solid characterization to samples extracted from the system at different times was carried out.

3.1.4. Characterization of the oxygen carrier

Samples of Cu14 γ Al material were extracted from the FR and AR at the end of each experimental test for solid characterization. Table 3 shows the main characteristics of those samples.

XRD characterization showed the main compounds existing in the samples extracted from the AR. The equipment used was a X-ray diffractometer Bruker AXS D8 Advance with Bragg-Brentano geometry configuration, Cu K α radiation and equipped with secondary graphite monochromator. Different crystalline species, such as Al₂O₃, CuAl₂O₄ and CuO, were detected. Regarding stable sulfur phases, no copper sulfides were detected in any case. However, it is reasonable to think that the amounts of copper sulfides were below the detection limit of the apparatus (5 wt%). To check the presence of sulfur in the oxygen carrier particles at lower amounts, the samples were analyzed by ultimate analysis in a Thermo Flash 1112. From this characterization technique, important amounts of sulfur were detected, which are showed in Table 3. Considering Cu₂S as the unique copper sulfide possible at the experimental conditions used in the tests, the content of this compound in the samples was calculated. It seems that the Cu₂S content depends on the operation conditions and it can be concluded that sulfur was being accumulated along time in the oxygen carrier particles during the sour gas combustion tests.

The presence of sulfur inside the particles was also detected by SEM-EDX. The equipment used was a scanning electron microscope (SEM) ISI DS-130 coupled to an ultra-thin window PGT Prism detector for energy-dispersive X-ray (EDX). Fig. 6 illustrates a SEM image of a cross-section of an oxygen carrier particle after 40 h of sour gas combustion inside the CLC prototype. It can be observed that a significant presence of sulfur was detected in those areas where metallic copper was accumulated.

Finally, the reactivity of the oxygen carrier particles along the time of operation was determined in a TGA CI Electronics type, described elsewhere (Abad et al., 2011), using CH₄ as reducing gas. It was observed in Fig. 7 that samples lost some oxygen transport capacity and reactivity. Nevertheless, the reactivity until 40% of solid conversion was maintained high. In this point it must be highlighted that the ϕ values used in the CLC unit were in the range from 1.3 to 3.7, corresponding to variations of solid

Table 3
Main characteristics of fresh and after-used particles of the Cu14- γ Al material.

Test	H ₂ S (vol%)	Time (h)	S ^a (wt%)	Cu ₂ S ^b (wt%)	XRD (AR samples)
Fresh					
Cu1	0	2.0			γ -Al ₂ O ₃ , CuAl ₂ O ₄ , CuO
Cu2	0.3	5.0	0.25	1.23	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ , CuAl ₂ O ₄ , CuO
Cu3	1	9.0			
Cu4	3	18.5	0.23	1.14	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , CuAl ₂ O ₄ , CuO
Cu5	5	23.5			
Cu6	5	27.0	0.33	1.63	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , CuAl ₂ O ₄ , CuO
Cu7	10	28.5			
Cu8	10	31.0			
Cu9	10	33.0	0.40	1.98	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , CuAl ₂ O ₄ , CuO
Cu10	15	35.5			
Cu11	15	38.0			
Cu12	15	40.0	0.38	1.88	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , CuAl ₂ O ₄ , CuO

^a Determined by ultimate analysis.

^b Calculated from a.

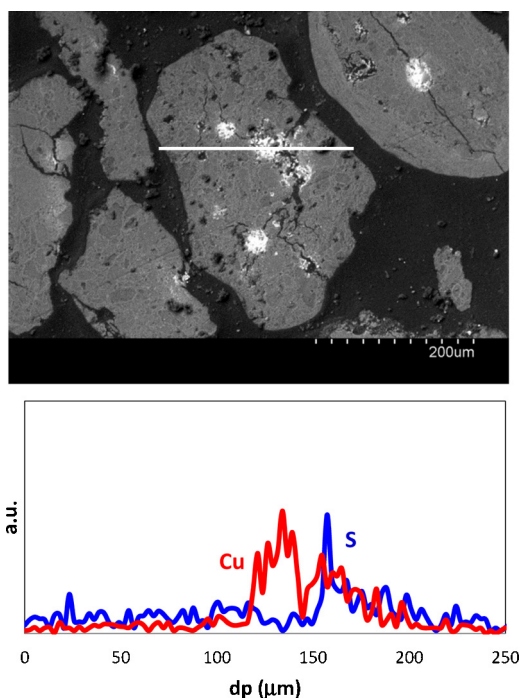


Fig. 6. SEM-EDX image of a cross-section of a Cu14- γ Al oxygen carrier particle after 40 h of sour gas combustion in the CLC unit.

conversion below 0.6 in most of the experiments. By this reason, a decrease in the CH₄ conversion along time was not noticed during combustion tests. However, it is expected that reactivity decreases below acceptable values for long operating times as the existing

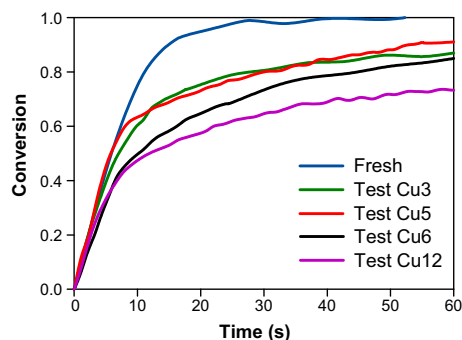


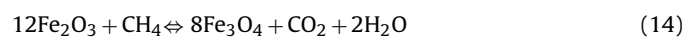
Fig. 7. Reduction reactivity of the Cu14- γ Al material after different combustion tests with sour gas. Reducing gas: 15 vol% CH₄, $T = 1073$ K.

in CLC units at industrial scale. The SO₂ concentrations at the outlet of the AR corresponded to values measured at the operating conditions used in the tests. When these values were normalized to an excess of 6 vol% O₂, the SO₂ emissions were always higher than 200 mg/Nm³, the EU emissions limit for boilers higher than 200 MW_{th}. Considering the above data and the confirmed accumulation of sulfur in the oxygen carrier particles as Cu₂S, the use of Cu-based oxygen carriers for sour gas combustion with high H₂S concentrations is not recommended.

3.2. Tests of sour gas combustion with the Fe20 γ Al oxygen carrier

3.2.1. Thermodynamic calculations for iron materials

Similar calculations to the previously ones were performed for Fe-based materials. Thermodynamic calculations of different sour gas compositions were carried out in a range of temperature from 1073 K to 1373 K. Fig. 8a shows the thermodynamic equilibrium existing at 1223 K, for a sour gas composed by 85 vol% CH₄ and 15 vol% H₂S, as a function of the oxygen carrier-to-fuel ratio, ϕ , when the redox pair considered is Fe₂O₃–Fe₃O₄. In this case, a value of $\phi = 1$ corresponds to the stoichiometric amount of Fe₂O₃ needed for a full conversion of the fuel (CH₄ + H₂S) to CO₂, SO₂ and H₂O through reactions (14) and (15).



Thermodynamic results are expressed as the volumetric percentage of gas composition and as the molar percentage of sulfur species present in the products in relation to the sulfur fed into the system. Furthermore, Fig. 8a includes the different iron species in equilibrium at the different ϕ values considered. At ϕ values above 1, complete combustion of the fuel gas mixture to CO₂, H₂O and SO₂ was achieved. Again, the unique stable sulfur compound working with Fe-based oxygen carriers was SO₂, similarly to the case with the Cu-based oxygen carrier. At sub-stoichiometric conditions, CO₂ and H₂O concentrations decreased as the amount of oxygen provided by the active Fe-based specie was reduced. On the contrary, H₂ and CO concentrations progressively increased reaching their maximum values when the iron oxide was fully reduced to metallic iron. Finally, at very low ϕ values, lower than 0.1, unreacted CH₄ appeared in the equilibrium while the amounts of CO and H₂ dramatically decreased. Different solid and gaseous sulfur species can appear at ϕ values below 1 depending on the oxygen available in the system. The main iron sulfide present was the Fe_{0.877}S and always appeared some H₂S in equilibrium. Small amounts of S₂ (g) were also found at ϕ values close to 1.

However, a special case corresponds to Fe-based oxygen carriers prepared by impregnation on Al₂O₃. In this case, iron aluminate

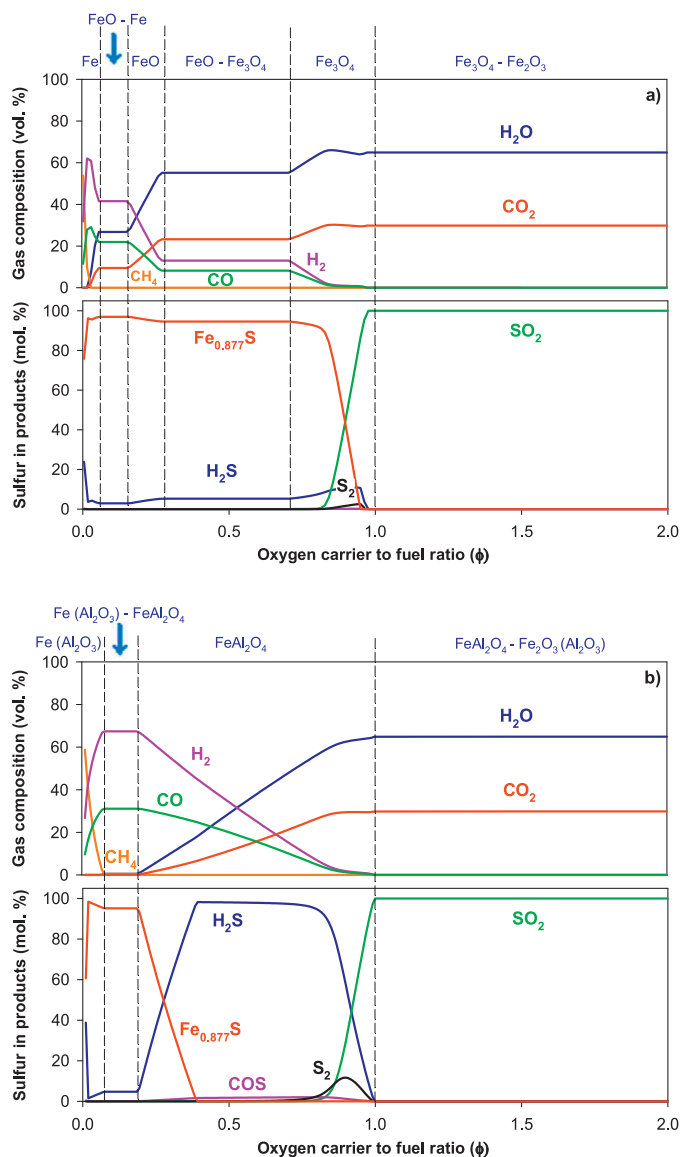
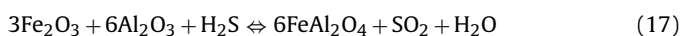
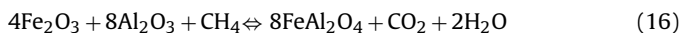


Fig. 8. Thermodynamic calculations for the systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ /sour gas (a) and $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-FeAl}_2\text{O}_4$ /sour gas (b). Sour gas composition: 85 vol% CH_4 –15 vol% H_2S . $T = 1223\text{ K}$.

(FeAl_2O_4) can be formed as reduced compound allowing complete combustion of gas to CO_2 and H_2O (Abad et al., 2007; Cabello et al., 2014a; Gayán et al., 2012; Leon et al., 2008), and increasing three times the oxygen transport capacity of the oxygen carrier in comparison with the redox pair $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$. Additional thermodynamic calculations including Al_2O_3 as solid phase were performed using the HSC Chemistry 6.1 program. Fig. 8b shows the results corresponding to sour gas containing 15 vol% H_2S . In this case, a value of $\phi = 1$ corresponds to the stoichiometric amount of Fe_2O_3 , supported on Al_2O_3 , needed for full conversion of the fuel ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$) to CO_2 , SO_2 and H_2O when the redox pair considered is $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-FeAl}_2\text{O}_4$.



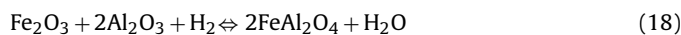
The gas product distribution and the sulfur species at ϕ values higher than 1 were the same as in the previous case when the redox pair $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ was considered: full combustion of fuel gas to CO_2 , H_2O and SO_2 as the unique sulfur compound present

in the system. At sub-stoichiometric conditions, unreacted H_2 and CO appeared reaching their maximum values when the equilibrium $\text{Fe-FeAl}_2\text{O}_4$ was found. In this case, CO_2 and H_2O were not present in the gas equilibrium. CH_4 appeared as an unreacted gas at very low ϕ values when hematite was fully reduced to metallic iron. Interesting results were obtained at sub-stoichiometric conditions regarding sulfur species present in the reaction products. In this case, formation of iron sulfides were only possible at very low values of ϕ ($\phi < 0.4$), with most of the sulfur appearing as H_2S . This can be considered as a remarkable result and even more if we consider that the transformation $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-FeAl}_2\text{O}_4$ supposes to increase three times the oxygen transport capacity with respect to the use of the pair $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$. Thermodynamic calculations made at temperatures from 1073 to 1373 K and sour gas with different H_2S contents showed similar results.

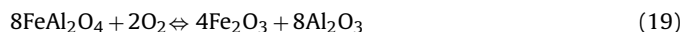
3.2.2. Combustion tests in the ICB-CSIC-g1 facility

The behavior of the Fe-based oxygen carrier in sour gas atmospheres with high H_2S concentrations was analyzed in the ICB-CSIC-g1 facility under continuous operating conditions. Table 2 shows the combustion tests carried out and the experimental conditions used.

During tests Fe1–Fe4, with a CH_4 concentration of 10 vol%, neither CO nor H_2 was detected in the gas outlet stream from FR and full combustion of CH_4 to CO_2 and H_2O was obtained with 100% of carbon capture. Reactions (16) and (18) were considered to take place in the FR:



In addition, neither CO nor CO_2 was detected in the AR in any of the tests, which means that no carbon was ever formed during fuel combustion in the FR. In the AR, the oxidation of the material took place through reaction (19):



Taking into account the results of previous works (Cabello et al., 2014a; Gayán et al., 2012), this is the usual behavior of this Fe-based material at the operating conditions used when no H_2S was fed into the combustor.

Regarding the combustion of the H_2S fed to the CLC system during tests Fe2–Fe4, it must be remarked the very good behavior obtained with this oxygen carrier. All the H_2S was burnt by the oxygen carrier through reaction (17) and the SO_2 concentration obtained at the outlet of the FR was very close to the one corresponding to full combustion of H_2S . No SO_2 was released in the AR in any of the operating conditions.

Due to the excellent results obtained in tests Fe1–4, the CH_4 concentration was increased up to 20 vol% in tests Fe5–Fe9 to analyze the oxygen carrier behavior when the parameter ϕ took lower values (see Table 2). The results obtained in these tests are showed in Fig. 9.

Test Fe5 corresponded to the reference test without H_2S addition and a CH_4 concentration of 20 vol%. In this case, the combustion of CH_4 was almost complete because a very small amount of unreacted CH_4 (<0.8 vol%) appeared at the outlet stream from the FR. Furthermore, neither H_2 nor CO was detected. During test Fe6, full H_2S combustion to SO_2 and almost full combustion of CH_4 to CO_2 and H_2O was achieved in the FR. However, an increase in the H_2S concentration up to 15 vol% (test Fe8) produced a decrease in the percentage of SO_2 obtained in the FR in relation to the H_2S fed. Furthermore, some unconverted CH_4 appeared in the FR and increasing amounts of SO_2 appeared in the AR. This last fact could be as a consequence of the iron sulfides formed in the FR through reaction (20)

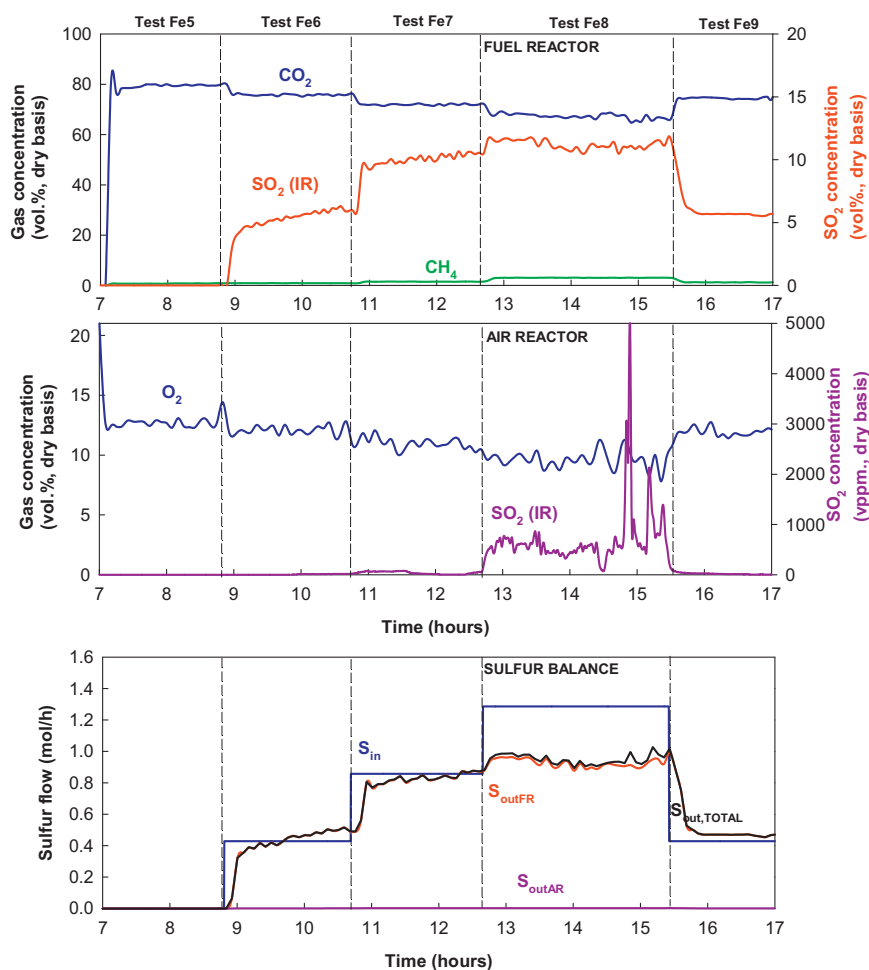
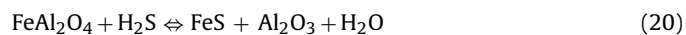


Fig. 9. Gas composition at the outlet stream from the FR and AR, and sulfur balance corresponding to tests Fe5–9 with the Fe₂₀γAl oxygen carrier.

that could be burnt in the AR according to reaction (21) due to the low ϕ values (1.5 and 1.3, respectively) used in these tests.



As it was mentioned in Section 3.2.1, thermodynamic calculations showed that Fe_{0.877}S was the only stable sulfide that could be formed at ϕ values lower than 0.4, through the reaction (20). Nevertheless, in order to facilitate the adjustment of the chemical reactions, FeS has been considered as the stable iron sulfide instead of the Fe_{0.877}S compound.

Comparing the ϕ values needed to boost thermodynamically the formation of iron sulfides with the ones used in the CLC plant during the experimental campaign, it could be concluded that iron sulfides should be not formed in any case at usual operating conditions.

After that, conditions corresponding to test Fe6 were reestablished in test Fe9 to evaluate if iron sulfides were reversible when the amount of oxygen available for combustion increased. In this case, CH₄ concentration at the outlet of the FR decreased, i.e., the combustion behavior of the oxygen carrier particles was improved, and more sulfur, in the form of SO₂, was detected at the outlet of the FR in relation to the amount fed into the CLC system. These results indicated that the possible iron sulfides formed at reducing conditions were reversible and no accumulation in the particles was produced. The regeneration of the iron sulfides would be carried out in the FR by the reverse of reaction (20), that is, by reaction of the iron sulfide with the steam existing in the environment. The

amount of H₂S produced would be further burnt by normal reaction with the oxygen carrier to release SO₂, see reaction (17).

The conclusion obtained after these tests revealed that the CLC unit must be operated at ϕ values higher than 1.5 to obtain full combustion of H₂S to SO₂ in the FR, and therefore to avoid iron sulfides formation and SO₂ emissions at the AR outlet stream.

Finally, in tests Fe10 and Fe11 the CO₂ used as balance in the previous tests was replaced by N₂. The results obtained during test Fe10 indicated that the gas atmosphere had no influence over the combustion process and sulfur distribution behavior. Test Fe11 was performed without H₂S feeding in a N₂ atmosphere to check if the oxygen carrier particles maintained their reactivity after iron sulfides formed during test Fe8 and later regeneration. The results obtained during this new reference test were very satisfactory considering that almost full CH₄ combustion was again achieved.

3.2.3. Sulfur mass balance

With the above experimental data, a sulfur mass balance was carried out to the different sour gas combustion tests. Fig. 10 shows this balance expressed in terms of molar percentage of sulfur considering the amounts released as SO₂ both in the FR and in the AR. It can be observed that in tests Fe2–Fe4 and Fe6–Fe7, all the sulfur detected appeared as SO₂ in the FR, and the mass balances closed within 8% of deviation. This deviation could be due to experimental errors or to some sulfur accumulation in the oxygen carrier particles as iron sulfides. Only in test Fe8, corresponding to a very low oxygen-carrier-to fuel ratio ($\phi = 1.3$), some SO₂ was detected

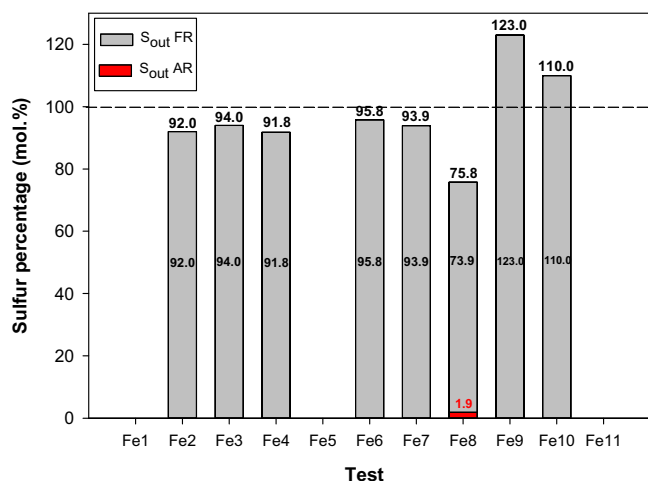


Fig. 10. Sulfur mass balances for the combustion of sour gas with the Fe-based oxygen carrier.

in the AR. Furthermore, during this test the total amount of sulfur detected in the gas phase was lower than in the previous tests. This result would indicate a zone of operating conditions which favored the formation of iron sulfides. Finally, in tests Fe9 and Fe10, more amount than the corresponding to the sulfur fed was obtained at the outlet of the FR, which indicated the regeneration of the oxygen carrier by the disappearance of the iron sulfides formed.

3.2.4. Characterization of the oxygen carrier

Different samples of the Fe₂₀γAl oxygen carrier were extracted from the FR and AR during the 20 h of continuous operation for further solid characterization. Table 4 shows the main characteristics of those samples.

Powder XRD patterns showed the main crystalline phases existing in the fresh and used samples extracted from the AR at different times of operation. The fresh material was composed by Fe₂O₃ and α-Al₂O₃, and this structure was maintained along operation. Iron sulfides were not detected in any case, which could be due to the detection limit of the apparatus. To evaluate the presence of sulfur inside the samples, used particles were subjected to ultimate analyses with a Thermo Flash 1112 analyzer. Sulfur was only detected in the samples extracted after test Fe8 where only the 76 wt% of the sulfur fed was released in the gas phase, and some SO₂ was detected in the AR. Nevertheless, the amount of sulfur was very low. No sulfur was found in the samples of subsequent tests, which meant that the iron sulfides formed had disappeared and the material was completely regenerated.

Table 4
Main characteristics of fresh and after-used particles of the Fe₂₀γAl oxygen carrier.

Test	Gas composition (vol%)		S (wt%) ^a	XRD (AR samples)
	CH ₄	H ₂ S		
Fresh				α-Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
Fe1	10	0		
Fe2	10	5		
Fe3	10	10		
Fe4	10	15	0.00 (0.00)	α-Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
Fe5	20	0		
Fe6	20	5		
Fe7	20	10		
Fe8	20	15	0.02 (0.02)	α-Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
Fe9	20	5		
Fe10	20	5		
Fe11	10	0	0.00 (0.00)	α-Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃

^a Determined by ultimate analysis. Data from FR in brackets.

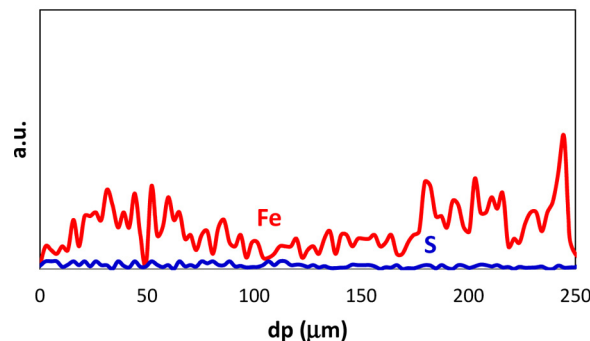
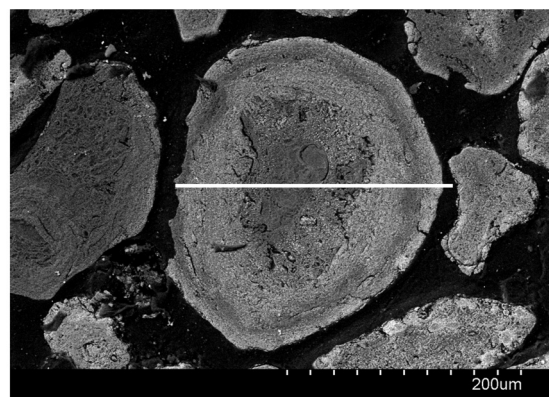


Fig. 11. SEM-EDX image of a cross-section of a Fe₂₀γAl oxygen carrier particle after test Fe8 in the CLC unit.

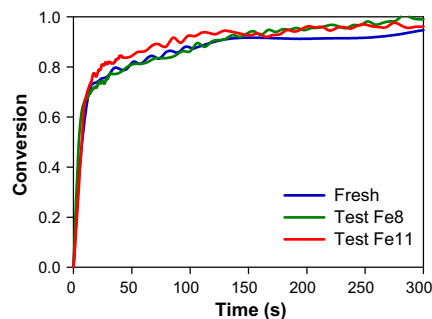


Fig. 12. Reduction reactivity of the Fe₂₀γAl oxygen carrier during the combustion tests with sour gas. Reducing gas: 15 vol% CH₄. T = 1223 K.

The presence of sulfur in the Fe-based oxygen carrier particles was also analyzed by the SEM-EDX techniques. Fig. 11 shows a SEM image of the cross-section of oxygen carrier particles extracted from the CLC unit after test Fe8. The SEM-EDX analysis revealed a small amount of sulfur in the material.

Finally, thermogravimetric experiments were performed to fresh and after-used particles in order to determine the initial reactivity of this material and its evolution during operation in the continuous CLC unit. The reduction reactivity of the particles was analyzed using CH₄ as gaseous fuel. As it can be observed in Fig. 12, the samples maintained their reactivity after 20 h of operation, even in the presence of H₂S concentrations as high as 15 vol%.

4. Conclusions

A total of 60 h of continuous operation with sour gas and different H₂S concentrations up to 15 vol% has been carried out in the ICB-CSIC-g1 facility (500 W_{th}), from which 40 h corresponded to a Cu-based oxygen carrier and 20 h to a Fe-based material.

During the sour gas combustion tests with the Cu_{1.4}γAl material, stable operation was achieved with no agglomeration problems. This oxygen carrier was able to burn completely a synthetic sour gas. Sulfur was mainly released as SO₂ in the FR, although some amounts were also released in the AR. As a general rule, the SO₂ concentration in the AR decreased as higher was the oxygen carrier-to-fuel ratio, ϕ . Nevertheless, with the operating conditions selected during this experimental work it was not possible to reach in this reactor SO₂ emissions lower than 200 mg/Nm³, the EU limit of emissions for boilers higher than 200 MW_{th}. Furthermore, Cu₂S was formed at all operating conditions, being accumulated during operation. Therefore, it was concluded that Cu-based oxygen carriers were not adequate for sour gas combustion in a CLC process.

On the contrary, the behavior of the Fe-based oxygen carrier during the sour gas combustion tests was very satisfactory. The Fe₂O₃γAl material was able to burn completely the sour gas at usual oxygen-carrier-to-fuel ratios. The high reactivity of the fresh material was maintained throughout all the operation time even in the presence of high H₂S concentrations. Furthermore, neither SO₂ was released in the AR nor iron sulfides were formed at oxygen carrier-to-fuel ratios higher than 1.5. Therefore, it is concluded that this Fe-based material is very adequate for the combustion of sour gas, even with high H₂S content, allowing CO₂ capture without any SO₂ emissions to the atmosphere.

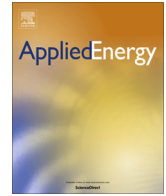
Acknowledgements

This work has been financed by Shell Global Solutions International B.V. within the frame of the agreement PT22648 signed between Shell Global Solutions International B.V. and Instituto de Carboquímica—Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB—CSIC).

References

- Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Adánez, J., 2007. Reduction kinetics of Cu-, Ni- and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO+H₂) for chemical looping combustion. *Energy Fuels* 21, 1843–1853.
- Abad, A., Adánez, J., Cuadrat, A., García-Labiano, F., Gayán, P., de Diego, L.F., 2011. Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion. *Chem. Eng. Sci.* 66, 689–701.
- Adánez, J., Gayán, P., Celaya, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Abad, A., 2006. Chemical-looping combustion in a 10 kW prototype using a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier: effect of operating conditions on methane combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 6075–6080.
- Adánez, J., Abad, A., García-Labiano, F., Gayán, P., de Diego, L.F., 2012. Progress in chemical looping combustion and reforming technologies. *Prog. Energy Combust. Sci.* 38, 215–282.
- Burgers, W.F.J., Northrop, P.S., Kheshgi, H.S., Valencia, J.A., 2011. Worldwide development potential for sour gas. *Energy Proc.* 4, 2178–2184.
- Cabello, A., Dueso, C., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., de Diego, L.F., Adánez, J., 2014a. Performance of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier with CH₄ and H₂S in a 500 W_{th} CLC unit. *Fuel* 121, 117–125.
- Cabello, A., Abad, A., Gayán, P., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Adánez, J., 2014b. Effect of operating conditions and H₂S presence on performance of CaMg_{0.1}Mn_{0.9}O_{3-δ} perovskite material in CLC. *Energy Fuels* 28, 1262–1274.
- de Diego, L.F., García-Labiano, F., Adánez, J., Gayán, P., Abad, A., Corbella, B.M., Palacios, J.M., 2004. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* 83, 1749–1757.
- de Diego, L.F., Gayán, P., García-Labiano, F., Celaya, J., Abad, A., Adánez, J., 2005. Impregnated CuO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion: avoiding fluidized bed agglomeration. *Energy Fuels* 19, 1850–1856.
- de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Celaya, J., Palacios, J.M., Adánez, J., 2007. Operation of a 10 kW_{th} chemical-looping combustor during 200 h with a CuO–Al₂O₃ oxygen carrier. *Fuel* 86, 1036–1045.
- Forero, C.R., Gayán, P., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Abad, A., Adánez, J., 2010. Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper-based oxygen carriers: fate of sulphur. *Int. J. Greenh. Gas Control* 4, 762–770.
- García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Adánez, J., Abad, A., Dueso, C., 2009. Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 1. Fate of sulphur. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2499–2508.
- Gayán, P., Pans, M.A., Ortiz, M., Abad, A., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Adánez, J., 2012. Testing of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit. *Fuel Process. Technol.* 96, 37–47.
- Hammer, G., Lübcke, T., Kettner, R., Pillarella, M.R., Recknagel, H., Commichau, A., Neumann, H.J., Paczynska-Lahme, B., 2006. *Natural Gas. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim.
- HSC Chemistry 6.1., 2008. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Thermochemical Database and Simulation Module. Outotec Research Oy, Pori, Finland.
- IEA, 2013. International Energy Agency. World Energy Outlook 2013.
- Jacob, K.T., Alcock, C.B., 1975. Thermodynamics of CuAlO₂ and CuAl₂O₄ and phase equilibria in the system Cu₂O–CuO–Al₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 58, 192–195.
- Jerndal, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A., 2006. Thermal analysis of chemical-looping combustion. *Chem. Eng. Res. Des.* 84, 795–806.
- Katz, D.L., Cornell, D., Vary, J.A., Kobayasi, R., Elenbaas, J.R., Poettmann, F.H., Weinaug, C.F., 1959. *Handbook of Natural Gas Engineering*. McGraw-Hill Book Company, New York.
- Lallemant, F., Perdu, G., Maretto, C., Weiss, C., Magne-Drisch, J., Lucquin, A.C., 2012. Solutions for the treatment of highly sour gases. Process technologies for the cost-effective treatment of natural gas with high and ultra-high acid gas content. Digital Refining. www.digitalrefining.com/article/1000356
- Leon, 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, 1017–1026.
- Maddox, R.N., 1974. Gas and liquid sweetening, 2nd ed. Campbell Petroleum Series. Norman, OK.
- Mirfenderski, Y., Sprachmann, G., 2013. Chemical-looping combustion of sour gas. Patent 2610216.
- Parker, M.E., Northrop, S., Valencia, J.A., Foglesong, R.E., Duncan, W.T., 2011. CO₂ management at ExxonMobil's Labarge Field, Wyoming, USA. *Energy Proc.* 4, 5455–5470.
- Romano, U., 2007. Encyclopaedia of hydrocarbons, vol. III. New Developments: Energy, Transport, Sustainability. Istituto della enciclopedia italiana Fondata da Giovanni Treccani S.p.a.
- Wang, B., Yan, R., Lee, D.H., Liang, D.T., Zheng, Y., Zhao, H., Zheng, C., 2005. Thermodynamic investigation of carbon deposition and sulphur evolution in chemical looping combustion with syngas. *Energy Fuels* 22, 1012–1020.

Artículo VI



Energy exploitation of acid gas with high H₂S content by means of a chemical looping combustion system



F. García-Labiano^{a,*}, L.F. de Diego^a, P. Gayán^a, A. Abad^a, A. Cabello^a, J. Adánez^a, G. Sprachmann^b

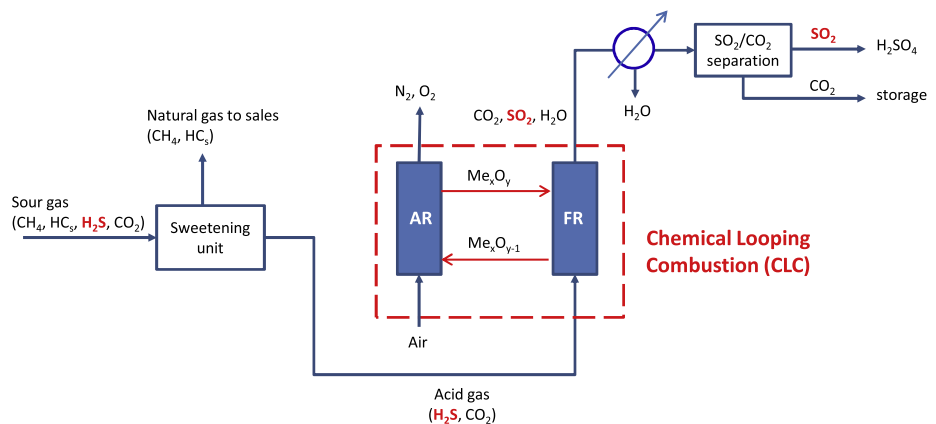
^aInstituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Department of Energy and Environment, Miguel Luesma Castán 4, Zaragoza 50018, Spain

^bShell Global Solutions International BV, Amsterdam, The Netherlands

HIGHLIGHTS

- CLC can exploit the energy potential of acid gas by burning H₂S.
- New combustion process demonstration in a continuous CLC unit.
- Highest H₂S concentrations (20 vol.%) ever used in a CLC process.
- Fe₂O₃/Al oxygen carrier is a suitable material for acid gas combustion.
- H₂S content above 20 vol.% turns the acid gas CLC into an auto-thermal process.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 April 2014

Received in revised form 28 August 2014

Accepted 13 September 2014

Keywords:

Acid gas
Chemical looping combustion
H₂S
H₂SO₄
Oxygen carrier

ABSTRACT

In gas and petroleum industry, the waste gas stream from the sweetening process of a sour natural gas stream is commonly referred as acid gas. Chemical Looping Combustion (CLC) technology has the potential to exploit the combustible fraction of acid gas, H₂S, to produce energy obtaining a flue gas highly concentrated on CO₂ and SO₂, which can be cost-effectively separated for subsequent applications, such as sulfuric acid production. At the same time, a concentrated CO₂ stream ready for storage is obtained. The resistance of oxygen carriers to sulfur becomes crucial when an acid gas is subjected to a CLC process since the H₂S content can be very high. In this work, a total of 41 h of continuous operation with acid gas and H₂S concentrations up to 20 vol.% has been carried out in a 500 W_{th} CLC unit with two oxygen carriers based on Cu (Cu₁₄γAl) and Fe (Fe₂₀γAl). The formation of copper sulfides and the SO₂ emissions in the air reactor made the Cu₁₄γAl material not adequate for the process. In contrast, excellent results were obtained during acid gas combustion with the Fe₂₀γAl oxygen carrier. H₂S was fully burnt to SO₂ in the fuel reactor at all operating conditions, SO₂ was never detected in the gas outlet stream of the air reactor, and iron sulfides were never formed even at H₂S concentrations as high as 20 vol.%. Furthermore, it was found that a H₂S content of 20 vol.% in the acid gas was high enough to turn the CLC process into an auto-thermal process. Based on these results, it can be concluded that the Fe-based materials prepared by impregnation are very adequate to exploit the energy potential of acid gas mixtures with CO₂ capture.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733 977; fax: +34 976 733 318.

E-mail address: glabiano@icb.csic.es (F. García-Labiano).

1. Introduction

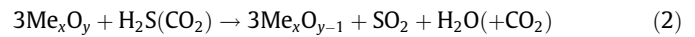
In gas and petroleum industry, the waste gas stream from the sweetening process of a sour natural gas stream is commonly referred as acid gas, which contains significant amounts of H_2S and CO_2 . Usually, this gas is subsequently sent to a Sulfur Recovery Unit (SRU). The core part of the SRU is the Claus plant, in which the H_2S is converted into elemental sulfur. The gaseous effluent from the Claus plant still remains 2–5 wt.% of the total sulfur, which must be further processed in a TGU (Tail Gas Unit) to meet emission standards for SO_2 . This technology allows the gas and petroleum industry to recover as much as 99.9 wt.% of the total sulfur separated from natural gas [1]. Different alternatives to deal with acid gas mixtures have emerged in the last years, such as the injection of compressed acid gas into porous formations, or its solubilization into light hydrocarbons solvent and subsequent injection into depleted reservoirs as a miscible flood Enhanced Oil Recovery (EOR) technique [2,3]. However, these technologies do not exploit the energy potential of its combustible fraction, i.e. H_2S . It must be considered that the oxidation of H_2S is clearly exothermic, as shown in reaction (1).



Within the options based on the energy exploitation of the acid gas, Chemical-Looping Combustion (CLC) emerges as a possible technology. This combustion process is based on the transfer of the oxygen from air to the fuel by means of a solid oxygen carrier avoiding direct contact between fuel and air. CLC has the advantage of an inherent CO_2 separation, avoiding additional separation units and energy penalties. Different gaseous, solids and liquid fossil fuels have been successfully tested in CLC units during the last years [4–8]. However, CLC technology is also open to new other fuels. Fig. 1 shows the technology train to deal with acid gases based on the energy exploitation of this type of gaseous fuel through CLC.

In CLC, the oxygen carrier circulates between two interconnected fluidized beds, the fuel reactor (FR) and the air reactor (AR). In the case of acid gas combustion, H_2S would be oxidized in a first step to SO_2 and H_2O in the FR by a metal oxide which is reduced to a metal or to a reduced form of the corresponding metal oxide (reaction 2). In a second step, the metal or reduced metal oxide is oxidized with air in the AR regenerating the material for a new cycle (reaction 3). After H_2O condensation, a stream only composed by CO_2 and SO_2 would be obtained. In a next step, CO_2 can be easily separated from SO_2 leading to a pure CO_2 stream, ready for compression, transport and storage. On other hand, the

SO_2 pure stream can be used for subsequent applications such as the production of sulfuric acid.



Shell Global Solutions International BV company has developed a patent of an improved process for producing H_2SO_4 with CO_2 capture [9]. In this process, CLC of acid gas with subsequent capture of SO_2 and conversion to H_2SO_4 is used. In this patent, it is commented that the plant economics of this new process in comparison with other processes to produce sulfuric acid is significantly more attractive due to the use of smaller, and hence, cheaper equipment and the lesser energy requirements. In addition, any amount of CO_2 produced during combustion of the acid gas by CLC can be recovered efficiently.

The sulfur fed to a CLC plant can be released by different streams. If SO_2 is produced in the FR gas stream will affect to the quality of the CO_2 obtained. At this moment, there are no regulations about the SO_2 concentration allowed for CO_2 storage since this is still a technology under development [10,11]. Guidance values of concentration for the different gases that are usually present in a CO_2 stream ready for its transport and storage can be found elsewhere [12]. Furthermore, although it is not desirable, sulfur can be also released as SO_2 in the AR gas stream, and the corresponding air emission standards and regulations must be fulfilled. Finally, the H_2S can also react with the oxygen carriers to form metal sulfides. The poisoning of the material can be reflected in terms of a significant drop of its combustion efficiency, reactivity and oxygen transport capacity.

Therefore, the resistance of oxygen carriers to the presence of sulfur in fuels becomes crucial when an acid gas is subjected to a CLC process since the amount of H_2S in an acid gas mixture can be very high, as high as 40 vol.% [2]. Our research group at Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) has studied the performance of four highly reactive oxygen carriers in a 500 W_{th} continuous CLC unit when the fuel contained variable amounts of H_2S (up to 3400 vppm) [13–16]. These oxygen carriers were based on Ni, Cu, Fe and Mn oxides respectively. The best results in terms of fuel combustion performance, reactivity or material deactivation were achieved with the Cu- and Fe-based oxygen carriers [14,15]. These materials were further tested for the combustion of sour gas with very high H_2S content, up to 15 vol.% H_2S [17]. The objective was to demonstrate the possibility to use this fuel for thermal energy conversion without the need of a sweetening pre-treatment with improved capture of the CO_2 and SO_2 produced.

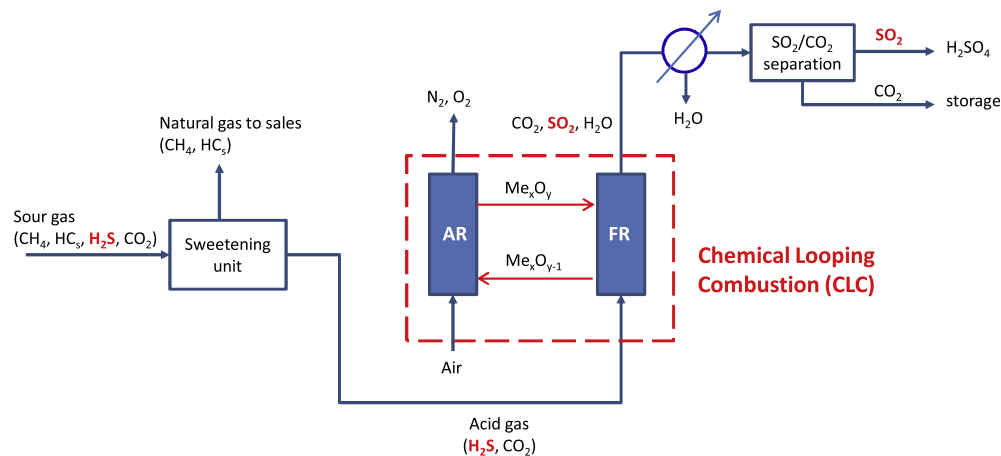


Fig. 1. Scheme to deal with acid gases through CLC technology.

In this paper, the aforementioned Cu- and Fe-based oxygen carriers were assessed for acid gas combustion in a continuous 500 W_{th} CLC prototype using H₂S concentrations up to 20 vol.%. The influence of H₂S concentration on the gas products distribution, sulfur splitting between FR and AR and oxygen carrier deactivation has been investigated. Furthermore, an analysis of the possible energy exploitation of the acid gas was carried out.

2. Experimental

Two synthetic oxygen carriers prepared by impregnation on γ -Al₂O₃ as support have been used in this work: one based on copper and another one based on iron. These materials were designated as Cu14 γ Al and Fe20 γ Al oxygen carriers. The method of preparation and the main physical and chemical properties of both materials were deeply explained elsewhere [18,19].

Acid gas combustion tests were carried out in the ICB-CSIC-g1 facility (500 W_{th}) modified for the safe use of high H₂S content fuels. A detailed description of the installation as well as of the gas analysis system can be found elsewhere [17]. A total of 41 h of continuous operation with acid gas and different H₂S concentrations up to 20 vol.% were carried out, from which 23 h corresponded to the Cu-based oxygen carrier and 18 h to the Fe-based material. It must be remarked that the acid gas combustion tests with the Fe-based material were performed with the same batch of particles previously used during 20 h for the sour gas combustion [17]. Tables 1 and 2 shows a summary of the different operating conditions used during the acid combustion tests. The oxygen carrier-to-fuel ratio, ϕ , was defined as the ratio between the oxygen supplied by the oxygen carrier and the oxygen needed to stoichiometrically react with the fuel flow. This parameter has been calculated considering the solids circulation rate, f_s , used in each test. A value of $\phi = 1$ corresponds to the stoichiometric MeO amount needed for complete conversion of the acid gas to SO₂ and H₂O. It must be remarked test Fe4 was carried out with a H₂S concentration of 20 vol.%. This is the highest H₂S concentration ever tested in a CLC unit.

3. Results

3.1. Tests of acid gas combustion with the Cu14- γ Al oxygen carrier

A series of experimental tests were performed in the continuous CLC unit in order to assess the performance of the Cu14- γ Al material for acid gas combustion. Reactivity, combustion efficiency, fluidization behavior, and sulfur splitting between reactors were analyzed.

Table 1
Combustion tests of acid gas with the Cu-based oxygen carrier.

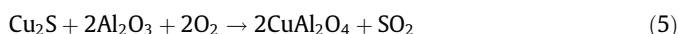
Test	T _{FR} (K)	T _{AR} (K)	Gas composition (vol.%)				f _s ^a (kg/h)	ϕ ^b	Cumulative time (h)
			CO ₂	H ₂	H ₂ O	H ₂ S			
Cu1	1073	1123	85	5	10	0	10.9	42.8	0.5
Cu2	1073	1123	80	5	10	5	10.9	10.7	1.0
Cu3	1073	1123	70	5	20	5	10.9	10.7	6.0
Cu4	1073	1123	65	5	20	10	10.9	6.1	12.0
Cu5	1073	1123	60	5	20	15	10.3	4.0	17.0
Cu6	1073	1123	75	5	20	0	11.8	46.3	17.5
Cu7	1073	1123	70	5	20	5	11.8	11.6	18.5
Cu8	1073	1123	60	5	20	15	11.8	4.6	21.0
Cu9	1073	1123	75	5	20	0	11.8	46.3	23.0

^a f_s = solids circulation rate.

^b ϕ = oxygen carrier-to-fuel ratio.

As an example, Fig. 2 shows the results obtained in test Cu3. This figure illustrates the gas composition obtained at the outlet of the FR and AR and the instantaneous sulfur mass balance. This mass balance, expressed as mol of sulfur per hour, includes the sulfur fed to the system, the sulfur detected at the outlet of the FR and AR, and the total sulfur in the gas phase obtained from both streams. It was observed that H₂S was fully burnt since this compound was never detected in the FR gas outlet stream. The sulfur was mainly transformed into SO₂ in the FR. In addition, variable amounts of SO₂ were detected at the outlet of the AR, reaching values ranged from 200 to 400 vppm (572–1144 mg/Nm³). If these values were normalized to an excess of 6 vol.% O₂, the SO₂ emissions were higher than 35 mg/Nm³, which is the EU emissions limit for boilers higher than 200 MW_{th} for CH₄ combustion.

The appearance of SO₂ in the outlet stream from the AR would indicate the formation of Cu₂S in the FR and its subsequent decomposition in the AR through reactions (4) and (5) considering CuO and CuAl₂O₄ as active copper-based species present in the oxygen carrier particles.



The presence of sulfur in the oxygen carrier particles after operation was corroborated by SEM-EDX analysis and by elemental analysis in a Thermo Flash 1112 elemental analyzer. These results are similar to the ones found during sour gas combustion with this material [17]. Therefore, the utilization of Cu-based oxygen carriers in a CLC process using acid gas as fuel is not recommended.

3.2. Tests of acid gas combustion with the Fe20 γ Al oxygen carrier

3.2.1. Thermodynamic calculations for iron materials

A thermodynamic study was carried out using the HSC Chemistry 6.1 [20] software to determine the fate of sulfur when Fe-based oxygen carriers are used in a CLC plant with acid gas. This program obtains the equilibrium composition by using the method of minimization of the Gibbs free energy of the system for a fixed mass balance, at constant pressure and temperature. The calculations were conducted considering acid gas as fuel with H₂S concentrations ranged from 1 to 30 vol.%, and operating temperatures from 1073 K to 1273 K.

Fig. 3a shows the thermodynamic equilibrium of the compounds existing in the FR as a function of the parameter ϕ when the redox pair considered is Fe₂O₃–Fe₃O₄ (see Eq. (6)). The temperature and the H₂S concentration selected for this example were 1223 K and 15 vol.%, respectively.

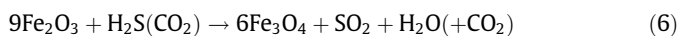


Table 2
Combustion tests of acid gas with the Fe-based oxygen carrier.

Test	T_{FR} (K)	T_{AR} (K)	Gas composition (vol.%)				f_s^a (kg/h)	ϕ^b	Cumulative time (h)
			CO ₂	H ₂	H ₂ O	H ₂ S			
Fe1	1173	1223	70	5	20	5	13.1	9.3	5
Fe2	1173	1223	65	5	20	10	12.5	5.1	10
Fe3	1173	1223	60	5	20	15	12.5	3.6	15
Fe4	1173	1223	55	5	20	20	12.5	2.7	18

^a f_s = solids circulation rate.

^b ϕ = oxygen carrier-to-fuel ratio.

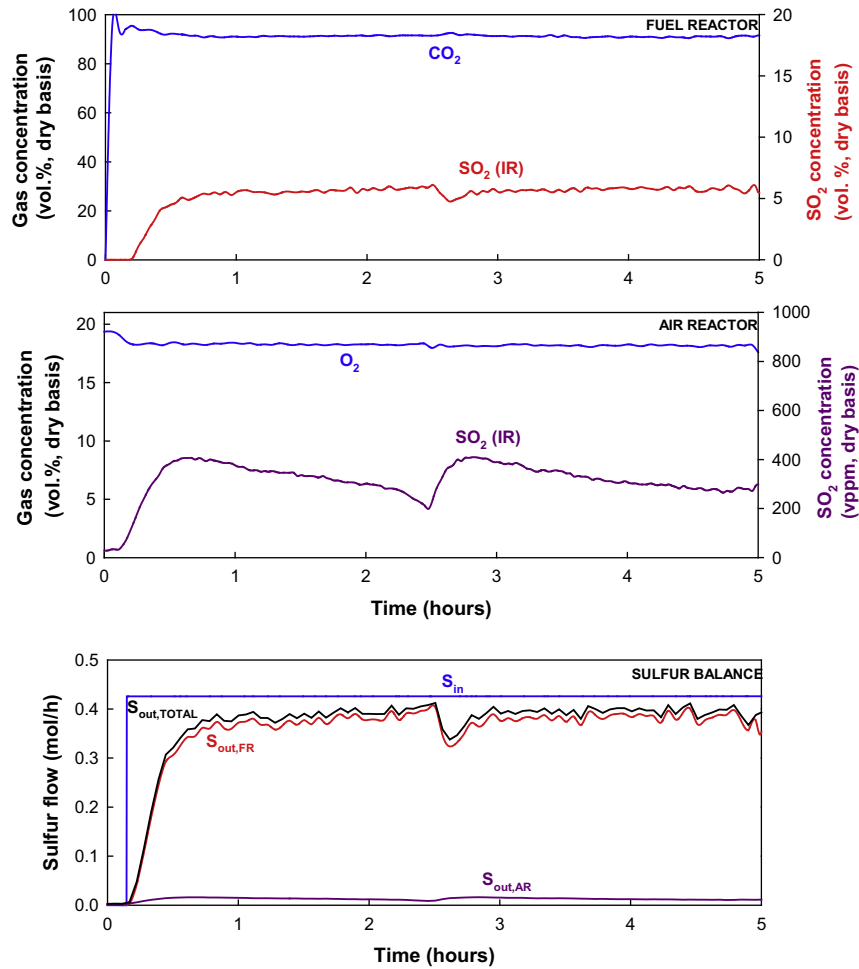
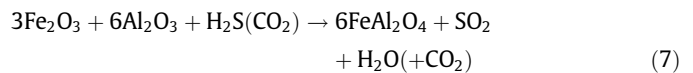


Fig. 2. Gas composition at the outlet stream from the FR and AR, and sulfur balance corresponding to test Cu3 with the Cu14 γ Al material.

The thermodynamics for the reaction of acid gas with iron compounds shows a very promising behavior since SO₂ is the unique sulfur compound possible at ϕ values even below 1, in this case for $\phi > 0.75$. At lower values of ϕ , several sulfur compounds appear, being possible the formation of several iron sulfides (FeS and Fe_{0.88}S) together with other gas sulfur compounds (SO₂, H₂S, COS) and even elemental sulfur (S₂).

However, in Fe-based oxygen carriers prepared by impregnation on alumina, FeAl₂O₄ can be formed as reduced compound [15,19,21]. Therefore, new thermodynamic calculations including Al₂O₃ as solid phase were carried out, and the results are shown in Fig. 3b. In this case, the value of $\phi = 1$ corresponds to the stoichiometric amount of Fe₂O₃ (Al₂O₃) needed for a full conversion of the fuel, H₂S, to SO₂ and H₂O when the redox pair considered is Fe₂O₃ (Al₂O₃) – FeAl₂O₄.



As in the previous calculations, at ϕ values higher than 1, the unique sulfur specie was SO₂. However, interesting results were obtained at substoichiometric conditions. In this case, iron sulfides formation was only possible at very low values of ϕ ($\phi < 0.2$). In most of the substoichiometric region of ϕ , ($0.1 < \phi < 1$) the unique stable iron specie is FeAl₂O₄ because the presence of H₂O avoided the presence of elemental Fe, which is the responsible for the iron sulfides formation. In this zone, most of the sulfur compounds are in the gas phase as H₂S, SO₂, and S₂. The lower concentrations of CO and H₂ present in the acid gas environment compared to the existing ones in a sour gas environment [17] represent an advantage with respect to the possible formation of iron sulfides. The absence of these compounds

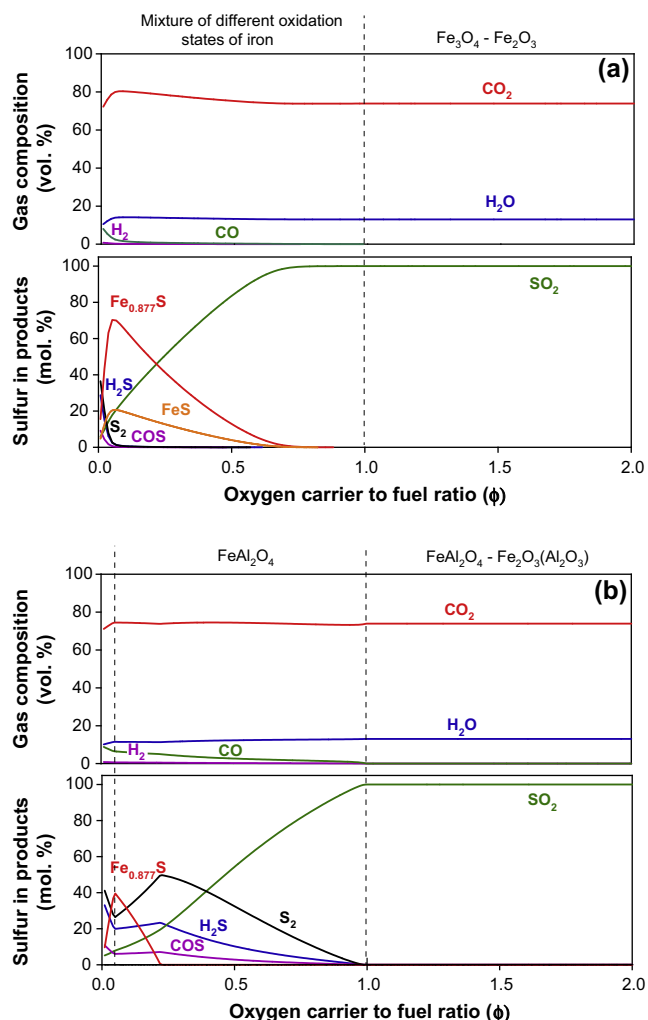


Fig. 3. Thermodynamic calculations for the systems (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4$ /acid gas, and (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{--FeAl}_2\text{O}_4$ /acid gas. Acid gas composition: 15 vol.% H_2S –85 vol.% CO_2 . $T = 1223\text{ K}$.

at very low ϕ values during acid gas combustion can be considered as a remarkable result, and even more if it is taken into consideration that the transformation $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--FeAl}_2\text{O}_4$ supposes to increase 3 times the oxygen transport capacity with respect to the use of the pair $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4$ reaching complete fuel combustion [15,19,22,23]. Thermodynamic calculations made at different temperatures from 1073 to 1273 K showed similar results.

3.3. Combustion tests in the ICB-CSIC-g1 facility

A total of 18 h of continuous operation was carried out with the $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$ oxygen carrier for the combustion of acid gas. Reactivity, combustion efficiency, fluidization behavior, and sulfur splitting between reactors were analyzed.

Fig. 4 shows the gas composition obtained at the outlet of the FR and AR for tests Fe3 and Fe4, which are the tests with the highest H_2S feeding concentrations, i.e., 15 and 20 vol.% H_2S . Moreover, a graph showing the corresponding sulfur mass balances was added. In all operating conditions the H_2S was fully burnt to SO_2 in the FR, and no SO_2 was detected in the outlet gas stream of the AR at any time and operating condition. It must be remarked that high H_2S concentrations, up to 20 vol.%, were used. The results obtained were very satisfactory, and even better than during sour gas combustion [17]. This is due to the higher oxygen carrier-to-fuel ratios

used during the acid gas tests and the more favorable thermodynamic properties of the Fe-based materials for acid gas combustion regarding iron sulfides formation.

With the above experimental data, a sulfur mass balance was performed for the different tests. Fig. 5 shows this balance considering the sulfur released as SO_2 in both the FR and the AR. It can be observed that sulfur only appeared in the FR. The mass balance closed with less than 10% error in all tests. According to the thermodynamic analysis showed in Section 3.2.1, no iron sulfides should be formed during operation taking into consideration the high oxygen carrier-to-fuel ratios used along the experimental campaign. However, a deeply characterization of the solid samples extracted from the system was carried out to confirm it.

3.4. Characterization of the oxygen carrier

Different samples of material extracted from the FR and AR during operation were used for solid characterization. The crystalline phases present in the oxygen carrier particles were determined from powder XRD patterns. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and FeAl_2O_4 were the main phases found in the FR material, and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Fe_2O_3 were the corresponding ones in the AR.

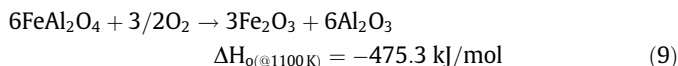
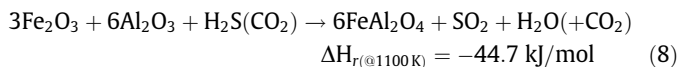
In addition, elemental analysis showed that sulfur was not present in any of the samples. Also, a SEM-EDX analysis was performed to oxygen carrier particles extracted from the CLC unit after the different tests. As, an example Fig. 6 shows the SEM-EDX image of a cross-section of a particle after test Fe4, the experiment with the highest H_2S concentration used, 20 vol.%. This analysis confirmed again the absence of sulfur inside the particles. Consequently, it can be stated that the deviations in the sulfur mass balance showed in Fig. 5 should be due to experimental errors.

Finally, TGA characterization demonstrated that used oxygen carrier particles maintained a high reactivity after 18 h of operating time in the CLC unit even considering the high H_2S content present in the acid gas.

3.5. Energy exploitation of acid gas

The energy exploitation of an acid gas stream in a CLC unit, and the corresponding thermal integration of the whole CLC system, depends on different factors such as the use of a specific oxygen carrier, the solids recirculation rate (related with the oxygen carrier-to-fuel ratio, ϕ) and the energy potential of the fuel in terms of the H_2S content present in the feeding stream.

According to the previous experimental results, only the $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$ material has been demonstrated to be adequate for the combustion of acid gas with high H_2S concentrations without any SO_2 emissions to the atmosphere. Therefore, the analysis of the possible energy exploitation of the acid gas has been carried out with this material. The reactions in the FR and AR would be the following,



The energy and mass balances in a CLC process are related to the reaction heat and the oxygen transport capacity of the oxygen carrier. The reduction reaction can be exothermic or endothermic depending on the redox system considered. In this case, the reduction reaction of $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$ with H_2S to give FeAl_2O_4 is exothermic, see reaction (8). This fact means that the solids circulation rate in a CLC unit for acid gas combustion is not fully limited by the heat balance.

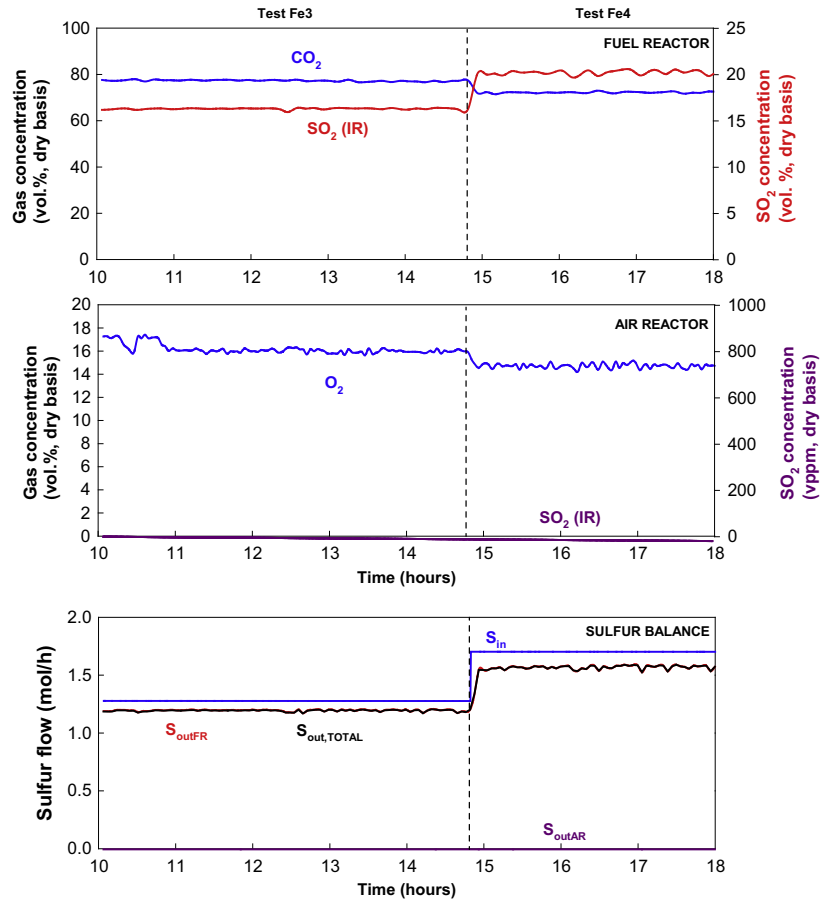


Fig. 4. Gas composition at the outlet stream from the FR and AR, and sulfur balance corresponding to tests Fe3 and Fe4 with the Fe20γAl oxygen carrier.

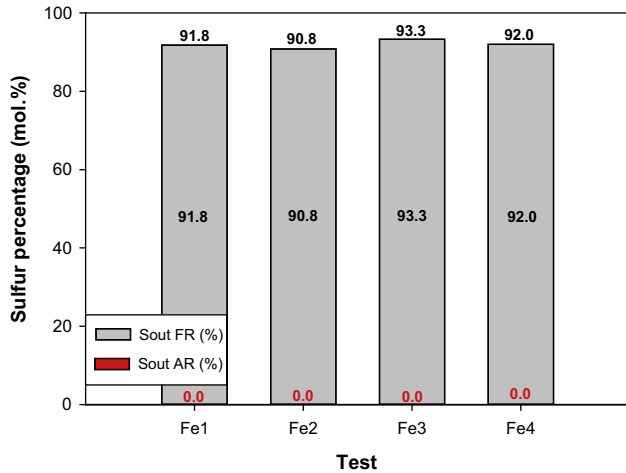


Fig. 5. Sulfur mass balance for the combustion of acid gas with the Fe-based oxygen carrier.

The solids recirculation rate, \dot{m}_{OC} , depends on the rate of oxygen transfer needed for complete combustion of the acid gas to SO₂ and H₂O (see reaction 8), \dot{m}_O , on the oxygen ratio of the redox pair considered, R_O , on the metal oxide content of the oxygen carrier, χ_{OC} , and on the variation of solids conversion in the reactors, ΔX_S ,

$$\dot{m}_{OC} = \frac{\dot{m}_O}{R_O \cdot \chi_{OC} \cdot \Delta X_S} \quad (10)$$

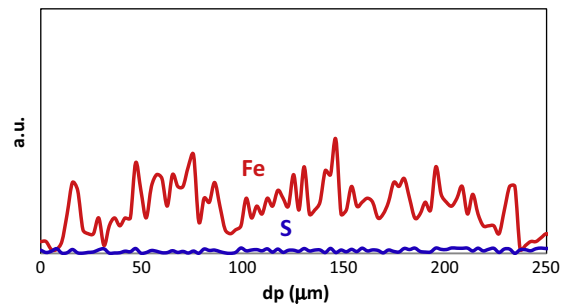
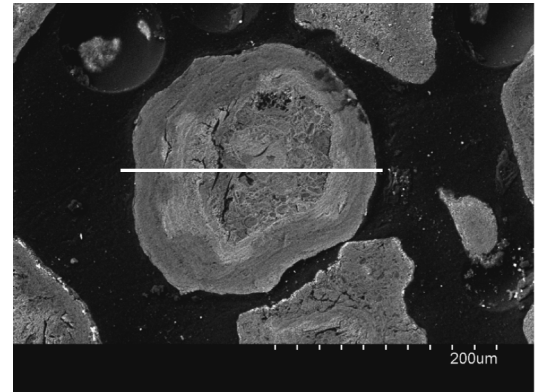


Fig. 6. SEM-EDX image of a cross-section of a Fe20γAl oxygen carrier particle after test Fe4 in the CLC unit.

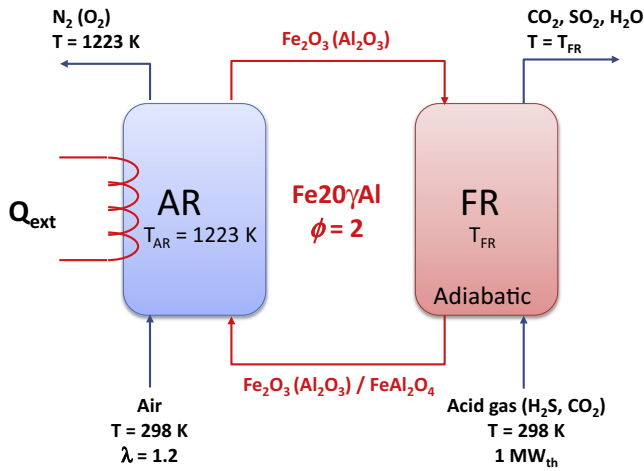


Fig. 7. Scheme of the CLC process considered to analyze the energy potential of acid gas.

To obtain 1 MW of power from the use of H_2S as fuel, the transport of 5.8 mol O/s is necessary (\dot{m}_O), similar to the 5 and 3.8 mol O/s corresponding to the combustion of natural gas and syngas, respectively. This result proves the high energy potential of the acid gas. R_O is the mass fraction of oxygen that can be used in the oxygen transfer, being 0.1 for the pair $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeAl}_2\text{O}_4$. The metal oxide content, x_{OC} , in the $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$ oxygen carrier was 20 wt.%. Finally, ΔX_S is directly related to the oxygen carrier to fuel ratio, ϕ . Assuming a variation of solids conversion of $\Delta X_S = 1$, the solids recirculation rate, \dot{m}_{OC} , per MW of H_2S is 4.6 kg/s. These values are within the usual operating range in a CLC process [24] and would not be a limiting factor.

Finally, as above mentioned, the H_2S content in an acid gas mixture can vary in a great extent. Therefore, an analysis of the use of the energy potential of acid gas in a CLC process as a function of the H_2S content was carried out. Fig. 7 shows the scheme of the CLC process considered. The assumptions and parameters

used for this study were the following: the fuel reactor was adiabatic and full combustion of the acid gas was achieved, the temperature in the air reactor was fixed at 1223 K, the oxygen carrier-to-fuel ratio (ϕ) took a value of 2, an air excess of 20 vol.% was used in the air reactor ($\lambda = 1.2$), the temperature of the inlet gas streams was 298 K, and the temperatures of the outlet gas streams were the same to the existing ones in the reactors. A 1 MW_{th} of acid gas power was taken as reference in all cases.

The temperature in the FR was given by a balance among the heat generated in the exothermic reaction between the H_2S and the oxygen carrier (reaction 8), the heat contained in the hot solids coming from the AR, and the heat needed to raise the temperature of the acid gas stream. Moreover, the heat extracted from the AR depended on the heat generated in the exothermic oxidation reaction (reaction 9), the heat needed to raise the temperature of the air stream, and on the heat transported by the solids coming from the FR.

Fig. 8 shows the thermal power that could be removed from the AR and the temperature of the FR as a function of the volumetric percentage of H_2S in the acid gas stream fed to a CLC unit. From this figure, it can be concluded that a H_2S content of 20 vol.% in the acid gas was high enough to turn CLC into an auto-thermal process. This result means that the heat obtained from the exothermic reaction between the Fe-based oxygen carrier particles and H_2S compensates the heat absorbed by the amount of CO_2 present in the acid gas stream to reach a temperature of 1198 K, only 25 K lower than the temperature fixed at the AR. This is an outstanding result since the $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$ material had already demonstrated an excellent performance in terms of stability, reactivity and combustion behavior at these conditions. Furthermore, if the H_2S content was higher than 75 vol.%, the temperature of the FR would be higher than the 1223 K existing in the AR, and almost 30% of the energy potential of the acid gas could be extracted from the AR to use it in additional processes. Considering a typical acid gas composition with a 35 vol.% H_2S content [9], the temperature in the fuel reactor would be 1208 K and 18% of the energy potential of the acid gas could be used for further energy applications.

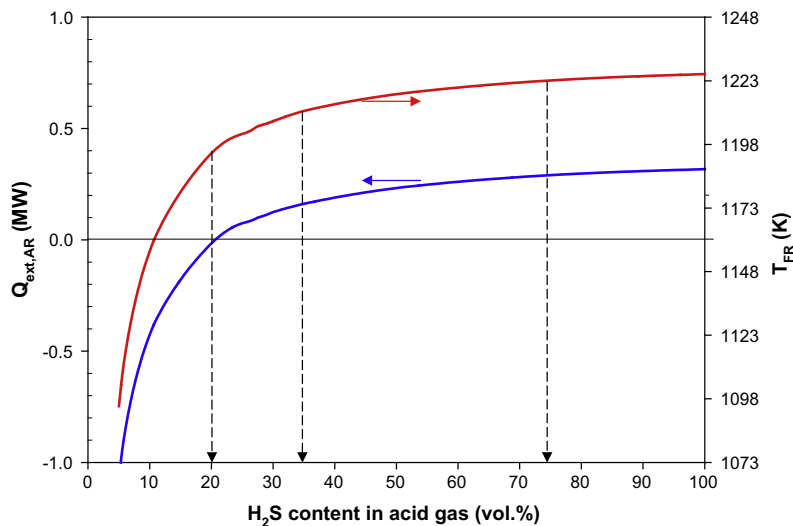


Fig. 8. Relation between the H_2S content present in an acid gas stream (vol.%) and the thermal power extracted from the AR, and the temperature of the FR. $T_{\text{AR}} = 1223$ K; $\phi = 2$; Power = 1 MW_{th} of acid gas; $\lambda = 1.2$.

4. Conclusions

In this work, two oxygen carriers based on copper and iron respectively were subjected to acid gas combustion tests in a continuous 500 W_{th} CLC unit with high H₂S concentrations. The Cu₁₄γAl oxygen carrier was able to burn completely the acid gas to SO₂, being mainly released in the FR. However, some SO₂ amounts were also detected in the outlet stream from the AR, which usually exceeded the EU emission limits established for industrial boilers. In addition, some sulfur, possibly as Cu₂S, was accumulated in the oxygen carrier particles during operation at all operating conditions. According to these results, Cu-based oxygen carriers cannot be proposed to exploit the energy potential of acid gas in a CLC process during long operation times.

In contrast, very satisfactory results were obtained with the Fe₂₀γAl oxygen carrier. This material was always able to burn completely the acid gas, SO₂ was never detected in the gas outlet stream of the AR, and iron sulfides were not formed at any experimental condition.

Furthermore, the analysis of the energy exploitation of the acid gas through CLC technology showed that a H₂S content of 20 vol.% was high enough to turn CLC into an auto-thermal process. This is a remarkable result considering that the Fe₂₀γAl material demonstrated an excellent performance in terms of stability, reactivity and combustion behavior at these conditions. Therefore, it can be concluded that Fe-based materials prepared by impregnation are very adequate to exploit the energy potential of acid gas streams without any SO₂ emission into the atmosphere and with an efficient recovery of the CO₂.

Acknowledgements

This work has been financed by Shell Global Solutions International B.V. within the frame of the agreement PT22648 signed between Shell Global Solutions International B.V. and Instituto de Carboquímica – Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB – CSIC).

References

- [1] Romano U. Encyclopaedia of hydrocarbons. Volume III. New developments: energy, transport, sustainability. Istituto della enciclopedia italiana Fondada da Giovanni Treccani S.p.a; 2009.
- [2] Jammaluddin AKM, Bennion DB, Thomas FB. Acid/sour gas management in the petroleum industry. In: Petroleum exhibition and conference; 2009. Abu Dhabi, U.A.E.
- [3] Burgers WFJ, Northrop PS, Khesghi HS, Valencia JA. Worldwide development potential for sour gas. *Energy Proc* 2011;4:2178–84.
- [4] Adánez J, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Progress in chemical looping combustion and reforming technologies. *Prog Energy Combust Sci* 2012;38:215–82.
- [5] Aisyah L, Ashman PJ, Kwong CW. Performance of coal fly-ash based oxygen carrier for the chemical looping combustion of synthesis gas. *Appl Energy* 2013;109:44–50.
- [6] Markström P, Linderholm C, Lyngfelt A. Operation of a 100 kW chemical-looping combustor with Mexican petroleum coke and Cerrejón coal. *Appl Energy* 2014;113:1830–5.
- [7] Adánez-Rubio I, Abad A, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J. The fate of sulphur in the Cu-based chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) process. *Appl Energy* 2014;113:1855–62.
- [8] Moldenhauer P, Rydén M, Mattisson T, Younes M, Lyngfelt A. The use of ilmenite as oxygen carrier with kerosene in a 300 W CLC laboratory reactor with continuous circulation. *Appl Energy* 2014;113:1846–54.
- [9] Sprachmann G, Smit CJ, Mirfenderski Y. Method for producing sulphuric acid. 2013 (Patent 098329).
- [10] Stanger R, Wall T. Sulphur impacts during pulverized coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage. *Prog Energy Combust Sci* 2011;37:69–88.
- [11] Wall T, Stanger R, Liu Y. Gas cleaning challenges for coal-fired oxy-fuel technology with carbon capture and storage. *Fuel* 2013;108:85–90.
- [12] Vattenfall. CO₂ quality requirements for CO₂ capture, transport and storage from a lignite fired power plant. A report within the CO₂ free power plant project; 2004. Report No. U 04:64.
- [13] García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J, Abad A, Dueso C. Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 1. Fate of sulphur. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:2499–508.
- [14] Forero CR, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Adánez J. Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper-based oxygen carriers: fate of sulphur. *Int J Greenhouse Gas Contr* 2010;4:762–70.
- [15] Cabello A, Dueso C, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, de Diego LF, et al. Performance of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier with CH₄ and H₂S in a 500 W_{th} CLC unit. *Fuel* 2014;121:117–25.
- [16] Cabello A, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Effect of operating conditions and H₂S presence on performance of CaMg_{0.1}Mn_{0.9}O_{3-δ} perovskite material in CLC. *Energy Fuels* 2014;28:1262–74.
- [17] de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Cabello A, Adánez J, et al. Performance of Cu- and Fe-based oxygen carriers in a 500 W_{th} CLC unit for sour gas combustion with high H₂S content. *Int J Greenhouse Gas Contr* 2014;28:168–79.
- [18] Adánez J, Gayán P, Celaya J, de Diego LF, García-Labiano F, Abad A. Chemical-looping combustion in a 10 kW prototype using a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier: effect of operating conditions on methane combustion. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:6075–80.
- [19] Gayán P, Pans MA, Ortiz M, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, et al. Testing of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for a SR/CLC system in a continuous CLC unit. *Fuel Process Technol* 2012;96:37–47.
- [20] HSC Chemistry 6.1. Chemical reaction and equilibrium software with thermochemical database and simulation module. Outotec Research Oy; 2008. Pori, Finland.
- [21] Cabello A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. Kinetic determination of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for use in gas fuelled chemical looping combustion. *Chem Eng J* 2014;258:265–80.
- [22] Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J. Reduction kinetics of Cu-, Ni- and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO + H₂) for chemical looping combustion. *Energy Fuels* 2007;21:1843–53.
- [23] 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;86:1017–26.
- [24] Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Celaya J. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2007;62:533–49.

Artículo VII

Reduction and Oxidation Kinetics of a $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion

Luis F. de Diego, Alberto Abad,* Arturo Cabello, Pilar Gayán, Francisco García-Labiano, and Juan Adánez

Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, Zaragoza 50018, Spain

S Supporting Information

ABSTRACT: The objective of this study was to establish the reaction kinetics involved in redox cycles of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material to be used as an oxygen carrier in the chemical-looping-combustion process. The oxygen-transport capacity and reactivity of this material during consecutive reduction and oxidation steps with gaseous compounds (CH_4 , H_2 , CO , and O_2) were studied in a thermogravimetric analysis apparatus. The oxygen uncoupling properties of this material were also analyzed. It was found that material reactivity increased with the number of redox cycles, whereas the oxygen-transport capacity decreased with the cycle number until it was stabilized or “activated”. Conversion versus time curves at different temperatures (973–1273 K) and reacting gas concentrations (5–60 vol %) were used for kinetic determination. The grain model with control by chemical reaction and diffusion through the product layer was used to obtain the kinetic parameters for fresh and “activated” particles.

1. INTRODUCTION

According to the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), warming of the climate system is unequivocal and is induced by human activities, as a consequence of the so-called greenhouse gases (GHGs) emitted to the atmosphere.¹ CO_2 emissions from burning fossil fuels in power generation are considered to be the largest source of GHGs contributing to global warming. Therefore, it is generally accepted that a reduction in CO_2 emissions is necessary as soon as possible. CO_2 capture and storage appears to be a necessary option if significant reductions in CO_2 emissions are to be achieved. In this regard, chemical-looping combustion (CLC) is suggested as one of the best alternatives for reducing the economic and energy costs associated with the obtention of a highly concentrated CO_2 stream from processes where a carbon-based fuel is used in power generation.^{2,3}

The CLC process is based on the transfer of oxygen from air to the fuel by means of a solid oxygen carrier, thereby avoiding direct contact between fuel and air. The oxygen carrier consists of a metal oxide, Me_xO_y , which often is supported on an inert material in order to provide a porous structure and to provide particle stability throughout the cycles. Figure 1 shows a general

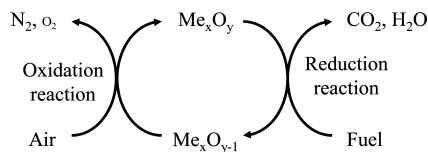


Figure 1. General scheme of a CLC system for gaseous fuels.

scheme of this process. In a first step, the fuel is oxidized to CO_2 and H_2O by the oxygen carrier, which is reduced to a metal or a reduced form ($\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$). The reduced oxygen carrier is further oxidized with air in a second step, and the regenerated material is ready to start a new cycle. To carry out the CLC process, most of the experimental CLC plants that exist worldwide use a

configuration composed of two interconnected fluidized-bed reactors, similar to the circulating fluidized bed (CFB) concept. Thus, conversion of the fuel happens in the so-called fuel reactor, while the oxygen carrier is regenerated in the so-called air reactor. The gas produced in the fuel reactor primarily contains CO_2 and H_2O . After water condensation and purification, a highly concentrated stream of CO_2 is achieved that is ready for transport and storage. CLC is therefore a combustion process with inherent CO_2 separation. Fuels such as gases, liquids, and solids can be processed in a CLC system. A review of the development status of this technology can be found elsewhere.⁴

A key issue for the implantation of CLC technology in a thermal power plant for energy generation with CO_2 capture is the development of suitable oxygen-carrier materials. Mainly, the oxygen carrier must allow high fuel conversion toward CO_2 and H_2O in order to be able to transfer a high enough oxygen mass fraction of material that is highly reactive during repeated reduction and oxidation cycles and resistant to attrition, fragmentation, and agglomeration phenomena. Moreover, additional issues such as toxicity, environmental impact, and cost are relevant during material selection.

Materials based on one metal oxide are frequently proposed for use as the oxygen carrier in CLC.^{4,5} Consequently, most of the oxygen-carrier materials to date are based on nickel, copper, iron, or manganese oxides. Copper and manganese materials have received attention of late because they can generate gaseous oxygen at conditions existing in a fuel reactor. The chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) process takes advantage of this property in order to reach complete combustion of the fuel.⁶ A proof of concept for the CLOU process has been successfully demonstrated burning coal or biomass with a copper-based oxygen carrier.^{7–9}

Received: May 17, 2013

Revised: August 23, 2013

Accepted: November 22, 2013

Published: November 22, 2013

Manganese-based particles can be considered a promising material because they fulfill most of the basic requirements to be considered an oxygen carrier.¹⁰ Thus, manganese oxide supported on magnesia-stabilized zirconia was shown to operate successfully with syngas as the fuel. However, this material suffered from lower reactivity with methane. Moreover, the oxidation state Mn_2O_3 could not be exploited for this kind of material because only oxidation from MnO to Mn_3O_4 was possible at the temperature of interest to the CLC process.¹¹ It would be very interesting to increase the oxidation state to Mn^{III} or even Mn^{IV} because the oxygen uncoupling property of manganese could be used; additionally, the oxygen-transport capacity would be increased.⁶ $\text{ABO}_{3-\delta}$ perovskite-type structures ($B = \text{Mn}$) have shown to improve the oxidation degree of Mn ,^{12,13} and oxygen uncoupling behavior was observed.¹⁴ $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ perovskite-type materials showed high reactivity with methane.^{15,16} Nevertheless, $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ doped with several cations, e.g., La, Mg, Ti, Fe, or Cu, is believed to increase the stability of the perovskite structure under CLC conditions.¹⁶

A perovskite-type material with composition $\text{CaMn}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ was seen to have the desired thermodynamic properties during continuous operation in a CLC unit.¹⁷ Oxygen uncoupling behavior was evidenced, which was not previously found for $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mg}-\text{ZrO}_2$ particles.¹⁰ Similar conversion of methane with $\text{CaMn}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mg}-\text{ZrO}_2$ particles was found in the same CLC unit at a similar fuel reactor temperature and for a similar amount of solids per thermal fuel energy produced. Thus, a combustion efficiency of 99% was achieved in both cases at 1223 K and with an inventory corresponding to 600 kg $\text{MW}_{\text{th}}^{-1}$. However, changes in the perovskite structure were found that could result in a loss of the oxygen uncoupling property of this material.¹⁷

Results recently obtained at the laboratory scale with a perovskite-type material doped with magnesium showed that this material is suitable for an oxygen carrier.^{18,19} Tests with a $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material in continuously operating units showed near-complete methane conversion.^{19,20} A combustion efficiency of 98% at 1173 K with a solids inventory of 600 kg $\text{MW}_{\text{th}}^{-1}$ was achieved. Moreover, the oxygen carrier showed excellent stability of the perovskite structure and good fluidization behavior under a nonsulfurous environment. For these reasons, a $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material can be considered a promising oxygen-carrier material.

Further development is needed in order to estimate the relevant design parameters for use of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material in CLC, e.g., solids circulation flow rate or solids inventory in the fuel and air reactors. These parameters depend on the oxygen-transport capacity and reactivity of the oxygen carrier. The use of proper kinetic data for oxygen-carrier reduction with reacting gases resulted in the successful validation of reactor models for CLC or chemical-looping-reforming systems with copper-, nickel-, iron-, manganese-, and CaSO_4 -based oxygen carriers for both methane and coal combustion.^{21–34} It must be considered that the oxygen carrier will react in different environments during its stage in the fluidized-bed fuel reactor. Therefore, to determine the kinetic parameters from experimental data obtained under different operating conditions of temperature and gas concentration, it is necessary to make proper use of the reaction kinetics in a reactor model.³⁵

The objective of this study was to determine the kinetics of both reduction and oxidation reactions taking place in the CLC process using $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen-carrier particles. The selected material was studied in a thermogravimetric analysis

(TGA) apparatus, analyzing its reactivity with CH_4 , H_2 , and CO as the reducing gases and O_2 for oxidation reaction. The effect of the temperature and gas concentration on the reaction rate was examined. In addition, the oxygen uncoupling kinetics was determined. In the future, kinetic data obtained in this work will be implemented in a reactor model for the prediction, design, and optimization purposes of a CLC system with $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as the oxygen carrier.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Material. The oxygen-carrier particles were manufactured by VITO (Flemish Institute for Technological Research, Belgium) using the spray-drying method. Raw materials were 46.8 wt % Mn_3O_4 , 50.5 wt % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, and 2.7 wt % MgO . After preparation, particles were calcined at 1573 K for 4 h. The general formula of the calcined particles was $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. The 125–200 μm size fraction was used for kinetic determination. Particles did not show any gain in mass during additional thermal treatment in air at temperatures in the interval 973–1273 K; therefore, the calcined material was in the oxidized state.

2.2. Experimental Setup. The reactivity and oxygen-transport capacity of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material was determined in a thermogravimetric analyzer (CI Electronics Ltd.). Reduction with CH_4 , H_2 , and CO and oxygen-carrier oxidation with O_2 were performed by exposing the sample to CH_4 , H_2 , CO , and O_2 , respectively, diluted in nitrogen. To avoid carbon formation in the reactor, 20 vol % H_2O was used in the reacting gas mixture when CH_4 was the reducing gas, whereas 20 vol % CO_2 was present, together with CO . Also, the oxygen release rate of a fully oxidized material was studied in an inert environment using high-purity N_2 . Every experimental condition was evaluated starting with a new fresh sample. About 50 mg of oxygen-carrier particles was loaded on a platinum basket, and a gas flow of 25 $\text{L}_\text{N} \text{h}^{-1}$ was fed. External and interparticle diffusion were of low relevance under these conditions. Moreover, previous calculations showed a high enough rate of mass and heat transfer inside and outside of similar particles, so the particles could be considered isothermally and homogeneously converted.³⁶

Temperature-programmed reductions (TPRs) were carried out to determine the maximum oxygen-transport capacity of the oxygen-carrier material. Later, 10 redox cycles at fixed temperature (1173 K) were carried out to evaluate evolution of the redox properties with the cycle number. These experiments were focused on analysis of the oxygen-transport capacity and reactivity for both oxygen uncoupling and reaction with a gas (CH_4 , H_2 , O_2 , or N_2). Experiments with CH_4 , H_2 , O_2 , or N_2 in the reacting atmosphere were subsequently performed at several reacting temperatures and gas concentrations to determine the kinetics of reduction and oxidation of the oxygen carrier. More information about the experimental setup is found in the Supporting Information.

2.2.1. Determination of the Oxygen-Transport Capacity (TPR). TPRs were carried out in three different environments: high-purity N_2 , 15 vol % H_2 , and 15 vol % CH_4 . The oxygen-carrier sample was heated to 473 K in an air atmosphere. No reaction occurred during this preheating step. After this temperature was reached, the desired gas composition was introduced into the reactor and the weight loss was recorded, while the temperature was increased up to 1273 K at a constant rate of 20 K min^{-1} .

Table 1. Oxygen-Transport Capacity for Different Redox Systems with $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

stoichiometric formula	descriptive formula	Mn oxidation state	accumulated R_{OC} (wt %) ^a	accumulated R_{OC} (wt %) ^b
$\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$	$\text{CaO} \cdot (\text{MgO})_{0.1} \cdot (\text{MnO}_2)_{0.9}$	Mn^{IV}	0.0	
$\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.83}$				0.0
$\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.73}$			2.0	1.2
$\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.45}$	$\text{CaO} \cdot (\text{MgO})_{0.1} \cdot (\text{Mn}_2\text{O}_3)_{0.45}$	Mn^{III}	5.2	4.4
$\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.3}$	$\text{CaO} \cdot (\text{MgO})_{0.1} \cdot (\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.3}$	$\text{Mn}^{\text{II}} + \text{Mn}^{\text{III}}$	6.9	6.2
$\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{CaO} \cdot (\text{MgO})_{0.1} \cdot (\text{MnO})_{0.9}$	Mn^{II}	10.4	9.7

^aExpected oxygen-transport capacity considering reduction from $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ at 1273 K. ^bExpected oxygen-transport capacity considering reduction from $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.83}$ at 1273 K.

2.2.2. Evolution of the Redox Properties with the Cycle Number. The oxygen-carrier sample was heated to the desired temperature in an air atmosphere. After the set temperature was reached, the experiment started by exposing the oxygen carrier to alternating reducing and oxidizing conditions. In order to prevent fuel and air mixing, a nitrogen flow was passed after the oxidizing and reducing processes. In general, the inert period was 10 s in order to minimize decomposition of the oxygen carrier before reaction with the fuel gas.

To evaluate the stability of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material with the redox cycle number, two series of 10 redox cycles each were carried in N_2 or CH_4 . The reduction period was 350 s, whereas oxidation was continued until no change in mass was observed, which was usually confirmed in 300 s. A temperature of 1173 K and 15 vol % CH_4 were chosen for these experiments because these conditions are often used during evaluation of a material as an oxygen carrier. Thus, the results obtained can be compared to the results available in the literature for other materials.

Three additional series of 10 cycles were carried out at 1173 K with 15 vol % CH_4 in order to evaluate the stability of the oxygen uncoupling property through redox cycles. In this case, the reducing period was different in each series (40, 90, and 600 s), thus achieving a different conversion of solids.

2.2.3. Redox Cycles for Kinetic Determination. Different gas concentration and temperature values were used to obtain the conversion versus time curves necessary for kinetic determination. To analyze the effect of the fuel gas concentration (CH_4 , CO , or H_2) on the reduction reaction rate, four different concentrations were used: 5, 15, 30, and 60 vol %. To determine the oxidation kinetics, oxygen concentrations of 5, 10, 15, and 21 vol % were used. These oxidation experiments were performed using 15 vol % H_2 during the reduction step. All of these experiments were carried out at 1073 K. To observe the effect of the temperature on the reaction rate, reduction and oxidation reactions were carried out at the following temperatures: 973, 1023, 1073, 1123, 1173, 1223, and 1273 K. The fuel gas concentration during these experiments was 15 vol %, while the oxygen concentration was 10 vol %. Moreover, oxygen release in a nitrogen atmosphere was analyzed at temperatures in the same temperature interval.

For kinetic determination, five redox cycles were carried out under every condition in TGA. Variation in the reactivity with redox cycles was observed. Thus, the data corresponding to the first cycle were used to determine the kinetics of fresh particles, whereas the data corresponding to the fifth cycle were considered for kinetic determination of "activated" particles.

3. RESULTS

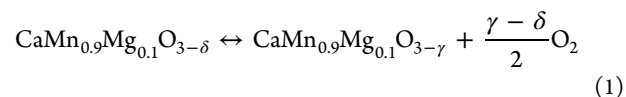
The oxygen-transport capacity and reactivity with several reacting gases (CH_4 , H_2 , CO , and O_2) as well as the oxygen uncoupling properties of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material were

analyzed in a TGA apparatus. In addition, evolution of these properties with the cycle number was determined. The kinetics of reduction and oxidation reactions of $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ particles was obtained from evolution of solids conversion with time, under different operating conditions, i.e., temperature and gas concentration.

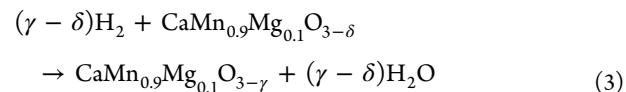
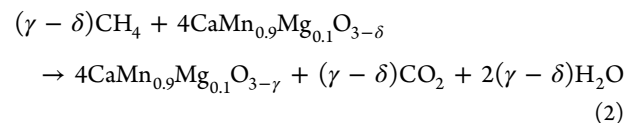
3.1. Determination of the Oxygen-Transport Capacity.

A perovskite structure is characterized by a unit cell $\text{ABO}_{3-\delta}$, with A being a large cation and B a small cation. The oxygen vacancies in the solid are given by the parameter δ , which is related to the oxygen-transport capacity. However, in $\text{ABO}_{3-\delta}$ perovskite materials, such as $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, the stoichiometric amount of oxygen depends on the temperature and oxygen concentration.³⁷ Thus, the mass of a fully oxidized oxygen carrier will depend on these parameters. Discussion regarding the equilibrium composition in the Ca–Mn–O system and its application to the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material is given in the Supporting Information. It should be pointed out here that the degree of oxidation depends on the temperature. Thus, for $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ oxidation in air, the value of $3 - \delta$ decreases from 2.9 to 2.83 when the temperature increases from 1073 to 1273 K. The lower limit for the fraction of oxygen in perovskite, i.e., $3 - \delta$, is taken as the boundary between the cubic structure of perovskite and Ca_2MnO_4 or CaMn_2O_4 formation.³⁷ In this case, $\delta < 0.25$ for $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ would be required in order to maintain the perovskite structure. A further loss of oxygen would produce a change in the solid structure and the appearance of other compounds.

Mass losses corresponding to the oxygen uncoupling property of this material, i.e., generation of gaseous oxygen, according to the reaction



Nevertheless, the material is able to transfer oxygen to a fuel, e.g., CH_4 , H_2 , or CO , until $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ formation; i.e., the maximum value allowed for γ is 1. When CH_4 , H_2 , or CO is used as the reducing gas, the chemical process corresponds to the general reactions



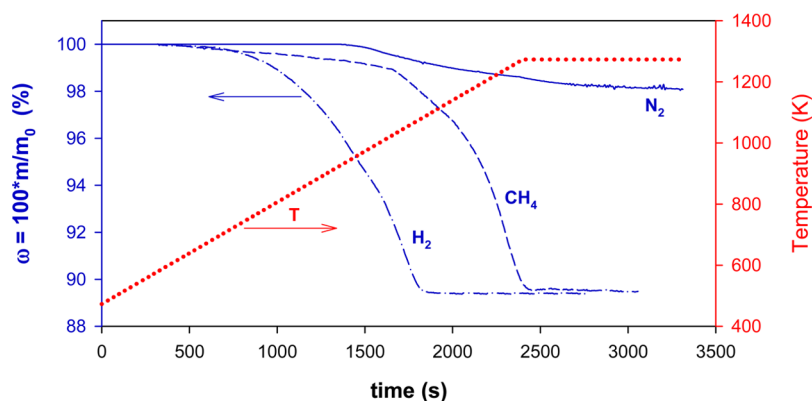
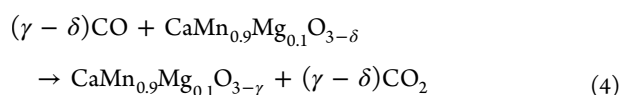


Figure 2. Normalized mass-loss profiles for TPR (20 K min^{-1}) in TGA in (—) 100 vol % high-purity N_2 , (---) 15 vol % CH_4 + 20 vol % H_2O , and (-·-) 15 vol % H_2 as well as temperature evolution (···).



with the condition that $\gamma > \delta$. For these cases, a descriptive formula is also shown in Table 1 as the Ca–Mg–Mn–O material is being reduced. The fully oxidized perovskite corresponds to the formula $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$, whereas the limit in oxygen transference is found for a value of $\gamma - \delta = 0.9$, corresponding to the reduced compound $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$.

The mass difference between the oxidized and reduced forms defines the oxygen-transport capacity of the oxygen carrier, R_{OC} , which is calculated as

$$R_{\text{OC}} = \frac{m_o - m_r}{m_o} \quad (5)$$

where m_o and m_r are the masses of the oxidized and reduced forms of the material, respectively. In this work, two different definitions of the oxygen-transport capacity, $R_{\text{OC,t}}$ and $R_{\text{OC,ou}}$ are used depending on the fraction of oxygen involved in the chemical process. Thus, $R_{\text{OC,t}}$ is used to describe the solids conversion for the total fraction of oxygen that can be transferred to a fuel, e.g., CH_4 , H_2 , or CO . $R_{\text{OC,ou}}$ is used to describe the conversion during the oxygen uncoupling reaction, which can occur without the presence of a reducing gas. A detailed description of the calculations of $R_{\text{OC,t}}$ and $R_{\text{OC,ou}}$ can be found in the Supporting Information.

Table 1 shows variations in the oxidation state of Mn and the oxygen-transport capacity as the material is reduced from $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ to $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$. The results shown in this section are based on the thermodynamic properties of the $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ material³⁷ (see the Supporting Information). Because of the special thermodynamic properties of the perovskite material, the value of δ in the oxidized state depends on the oxygen concentration and temperature at which the oxidation is carried out. The fully oxidized state, i.e., $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$, can be reached during oxidation in air at a temperature lower than 1100 K. When oxygen is evolved in nitrogen, the perovskite structure is stable up to a minimum value of $3 - \delta$. For example, the boundary of $3 - \delta$ is 2.73 at 1273 K but has a low dependence on the temperature. Thus, the oxygen-transport capacity for oxygen uncoupling is $R_{\text{OC,ou}} = 2.0 \text{ wt } \%$ at 1273 K, with the perovskite considered to be completely oxidized (see Table 1). Nevertheless, if a complete oxidation–reduction cycle (oxidation in air and reduction in nitrogen) is considered at isothermal conditions, the oxygen-transport capacity for oxygen

uncoupling depends on the temperature. Thus, $R_{\text{OC,ou}} = 1.7 \text{ wt } \%$ at 1073 K but decreases to 1.2 wt % at 1273 K.

The total oxygen-transport capacity at 1273 K is $R_{\text{OC,t}} = 10.4 \text{ wt } \%$ in the case of reduction of $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ to $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$. Nevertheless, the oxygen-transport capacity also depends on the oxidation temperature as the non-stoichiometry of perovskite decreases with temperature. Thus, if the temperature in a complete oxidation–reduction cycle is 1273 K, then $R_{\text{OC,t}} = 9.7 \text{ wt } \%$ for reduction from $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.83}$ to $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$.

TPR experiments were conducted in the TGA apparatus to determine the mass in the reducing state. The oxidized state was considered to be fresh particles as received after calcination in air. Thus, the mass loaded in the sample holder of the TGA apparatus was considered to be m_o as $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$, i.e., the fully oxidation degree for the perovskite material. This assumption is supported by thermodynamic equilibrium at the initial conditions.³⁷

Figure 2 shows the normalized mass-loss variation, ω , during TPR experiments in N_2 , H_2 , or CH_4 . The parameter ω represents the fraction of mass lost during reduction of the fully oxidized oxygen carrier and was calculated as

$$\omega = \frac{m}{m_o} \quad (6)$$

According to eqs 5 and 6, the oxygen-transport capacity can be calculated as

$$R_{\text{OC}} = 1 - \omega_r \quad (7)$$

where ω_r is the normalized mass loss when the sample was fully reduced. Here, the oxidized compound is $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$.

When only N_2 was fed to the reactor, oxygen generation started at a temperature of 930 K and slowly continued at the maximum temperature of 1273 K. In addition, the maximum normalized mass-loss variation corresponded to an oxygen-transport capacity for the oxygen uncoupling property of $R_{\text{OC,ou}} = 1.92 \text{ wt } \%$. In this case, a value of $\gamma - \delta = 0.166$ was deduced, indicating that only a fraction of the oxygen atoms participated in the oxygen uncoupling behavior. The oxygen released was slightly lower than that required to induce a change in the perovskite structure (see Table 1). After that, the reaction rate was slow because of the low driving force under this condition: the oxygen concentration at equilibrium conditions for the composition $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.734}$ is 0.03 vol % at 1273 K (see the Supporting Information).

TPR tests were also carried out with 15 vol % CH₄ or H₂ (see Figure 2). This reduction is representative of what would happen in the fuel reactor of a CLC system. Thus, the oxygen-transport capacity in a reducing environment was determined. In these cases, the reaction started at 610 and 580 K with CH₄ or H₂, respectively. The reaction rate with CH₄ or H₂ was faster than oxygen generation. Moreover, reduction with H₂ was faster than that with CH₄; in fact, reduction with H₂ finished when the reaction temperature was 1100 K, whereas reduction with CH₄ proceeded until the maximum temperature, i.e., 1273 K, was reached. Nevertheless, the normalized mass loss of the fully reduced sample was the same in both cases ($\omega_r = 0.895$). This indicates that the total oxygen-transport capacity was the same regardless of the reducing gas used. The oxygen-transport capacity of the CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3- δ} material to oxidize a fuel gas was $R_{OC,t} = 10.5$ wt %, which corresponds to a value of $\gamma - \delta = 0.92$. So, approximately one atom of oxygen can be transferred to the fuel per 1 mol of CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3- δ} . This value correlates well with the theoretical reduction from CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{2.9} to CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O₂ (see Table 1).

3.2. Evolution of the Redox Properties with the Cycle Number. **3.2.1. Oxygen-Transport Capacity and Reactivity Related to the Oxygen Uncoupling Property.** The CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{2.9} material has a maximum capacity to release gaseous oxygen in an inert environment of about 2 wt % (see Table 1 and Figure 2). The stability of this capability with the cycle number was analyzed by performing two different test series of 10 redox cycles at 1173 K. At this temperature, the fully oxidized state is CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{2.87}, and the theoretical capacity to release oxygen is 1.5 wt %. In the first series, the reduction stage consisted of pure N₂ for 350 s, and therefore the mass loss during reduction was solely due to gaseous oxygen evolution from the oxygen carrier following reaction (1). Figure 3 shows

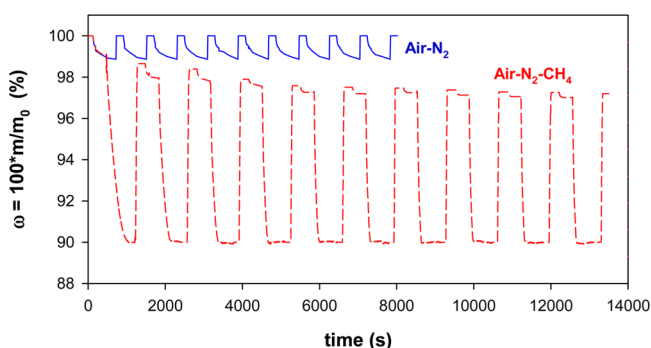


Figure 3. Normalized mass variations during reduction–oxidation cycles in TGA starting from fresh particles. Reduction environment: (—) 100 vol % N₂ during 350 s; (---) 100 vol % N₂ during 350 s, followed by 600 s in 15 vol % CH₄ + 20 vol % H₂O. Oxidation by air. $T = 1173$ K.

variation of the normalized mass with nitrogen and oxygen alternated during the stages of reduction and oxidation, respectively. The oxygen carrier showed good stability regarding the regeneration capability during the oxidation step. The mass loss during the reduction step was about 1.1 wt % and was constant throughout the cycles. The reduction reaction rate was slow at the end of every cycle because of the low driving force under these conditions: the oxygen concentration at equilibrium was 0.01 vol %, ³⁷ and the total mass loss expected, i.e., 1.5 wt %, was not reached.

Nevertheless, the oxygen carrier should react with a fuel gas in a real case. A second test series of 10 redox cycles was carried out with the reduction step consisting of 350 s in N₂, followed by 600 s with 15 vol % CH₄ to analyze the behavior of its oxygen uncoupling property when the oxygen carrier reacted with a fuel gas (see Figure 3). In this case, the capability of the oxygen carrier to transport oxygen decreased through the cycles. However, most remarkable was the loss of the oxygen uncoupling capacity with the cycle number.

To evaluate variation in the reactivity with the cycle number, the normalized conversion of solids was calculated for every reaction, i.e., reduction ($X_{N,r}$) or oxidation ($X_{N,o}$) as

$$X_{N,r} = \frac{m_o - m}{R_{OC}m_o} \quad (8)$$

$$X_{N,o} = \frac{m - m_r}{R_{OC}m_o} \quad (9)$$

In this case, the oxygen-transport capacity to calculate the normalized conversion was $R_{OC,ou} = 1.5$ wt %. Parts a and b of Figure 4 show evolution of $X_{N,r}$ versus time curves obtained in the 10 consecutive cycles for the cases of reduction in N₂ and reduction in N₂ followed by reduction in CH₄. In the case of reduction with N₂ only, the reactivity was maintained throughout the redox cycles. On the contrary, the reactivity and oxygen uncoupling capacity were seriously reduced when reduction in N₂ was followed by reaction with CH₄ (see Figure 4b).

The maintenance of the oxygen uncoupling property may be connected to the stability of the perovskite structure, which, in turn, is related to the reduction degree reached during reaction with CH₄. A deep reduction will produce a change in the solid structure and the appearance of other compounds, e.g., CaMn₂O₄,³⁷ with a lower capacity for oxygen uncoupling and likely a different reactivity.

3.2.2. Oxygen-Transport Capacity and Reactivity with Reacting Gases. Three series of 10 reduction–oxidation cycles each were carried out in the TGA apparatus to analyze variation in the oxygen-transport capacity and reactivity of the oxygen carrier with the cycle number. Each cycle consisted of a reduction step with 15 vol % CH₄ at 1173 K followed by an oxidation period in air. The reduction period was different for each series. Times of 40, 90, and 600 s were used. The oxidation period lasted 220 s in all cases, assuring the maximum oxidation degree possible in every cycle, corresponding to the formula CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{2.87}. The corresponding total oxygen-transport capacity was $R_{OC,t} = 10.1$ wt % at 1173 K.

Parts a–c of Figure 5 show normalized mass variation during each series of 10 cycles. Different behavior was observed depending on the length of the reduction period. Obviously, the oxygen carrier became more reduced as the reduction period increased. When the reduction period was as short as 40 s (see Figure 5a), the reduction degree of the oxygen carrier was low and stayed constant through the 10 redox cycles. Also, the oxygen carrier was completely oxidized in air during the oxidation step, indicating good oxygen-carrier particle stability under these conditions. Reduction proceeded up to the stoichiometry $3 - \delta = 2.7$. The results agree with the good recyclability found for CaMnO_{3- δ} reduction to CaMnO_{2.5},³⁸ which corresponds to CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{2.45} (see Table 1).

After the 10 redox cycles under these conditions, a reduction step was carried out until complete reduction was achieved. It was confirmed that the oxygen-transport capacity was maintained constant at 10 wt %, which agrees with reduction to

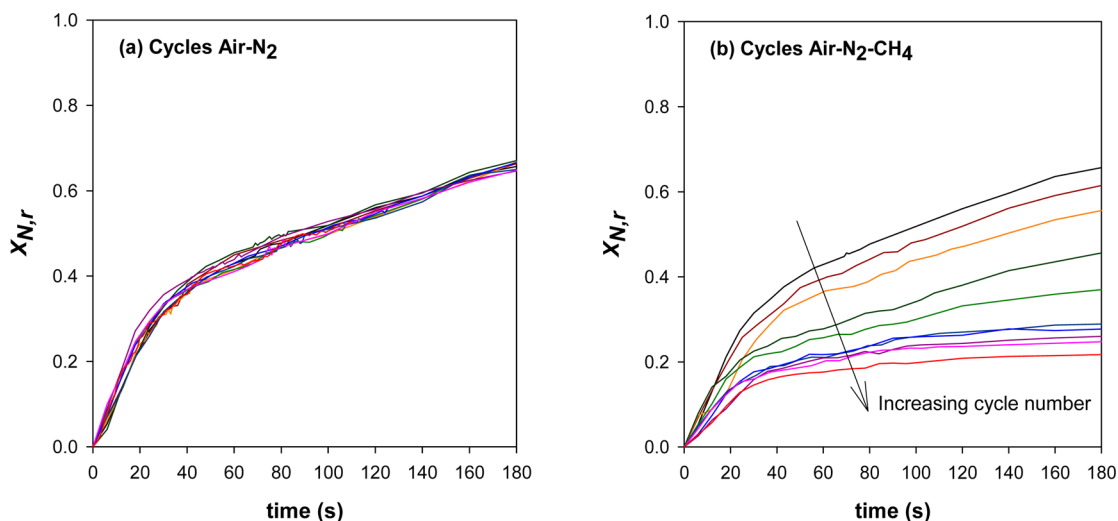


Figure 4. Evolution of normalized conversion versus time through 10 redox cycles of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material during the reduction period. Environment during the reduction step: (a) 100 vol % N_2 during 350 s; (b) 100 vol % N_2 during 350 s, followed by 600 s in 15 vol % CH_4 + 20 vol % H_2O . Oxidation by air. $T = 1173$ K.

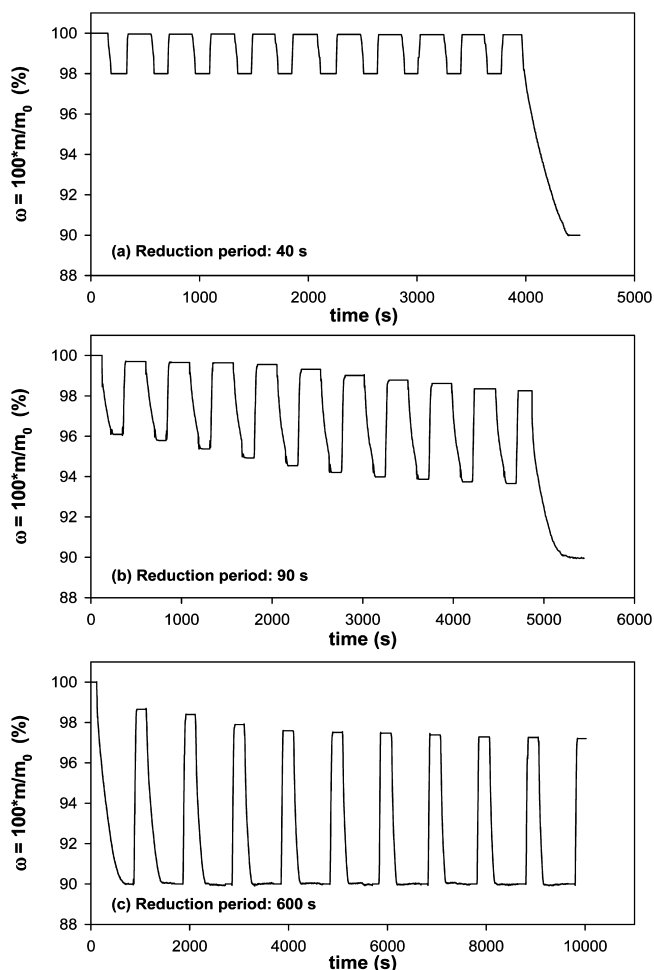


Figure 5. Normalized mass variations during reduction–oxidation cycles in TGA starting from fresh particles. Reducing gas: 15 vol % CH_4 + 20 vol % H_2O . Oxidation by air. $T = 1173$ K.

$\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$. Figure 6a shows the normalized conversion for the reduction reaction over time for consecutive cycles when the reduction period lasted 40 s. The $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material

presented a rather low reactivity, which was maintained constant under these conditions.

The behavior of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material was different when the reduction period was longer. Figure 5b shows normalized mass variation during 10 redox cycles with the reduction period lasting 90 s. Again, the oxygen carrier was not completely reduced, but the reduction degree increased with the cycle number. The value of $3 - \delta$ was 2.5 for the 1st reduction but decreased to $3 - \delta = 2.3$ for the 10th reduction. At the same time, the oxygen carrier was not oxidized up to the same initial level. In fact, the degree of oxidation decreased with the cycle number. This indicates that the effective oxygen-transport capacity decreases with the cycle number under these conditions. The final oxygen-transport capacity was evaluated by the complete reduction of the sample after the 10th redox cycle, where $R_{\text{OC},t} = 8.5$ wt %. With regard to the reactivity evolution (see Figure 6b), the oxygen carrier had a gradual gain in its reduction reaction rate for a reduction period of 90 s.

The changes in the reactivity and oxygen-transport capacity were more intense when reduction was complete in every cycle (see Figure 5c). The oxidation degree after every complete redox cycle clearly decreased through the cycles. This decrease was of lower relevance as of the fifth cycle. The oxygen-transport capacity after 10 redox cycles was $R_{\text{OC},t} = 7.5$ wt %. The oxygen-transport capacity may have been affected by the formation of a compound with a lower oxidation state for Mn, i.e., CaMn_2O_4 , which has been confirmed in cycled particles.¹⁸ In this case, the oxygen uncoupling property of this material decreased with the cycle number, but the reactivity increased up to the fourth or fifth cycle and then stabilized (see Figure 6c). From the fifth cycle, the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material could be considered to have achieved a maximum conversion rate in the reduction reaction. Therefore, an activation process was observed that made the reduction reactivity increase about 4 times during the first redox cycles.

Figure 7a shows the normalized conversion during the oxidation reaction for 10 consecutive cycles in the series, where the oxygen carrier was completely reduced in the reduction step. From these data, it was concluded that the oxidation rate remained constant through consecutive redox cycles. Nevertheless, the oxidation degree decreased with the

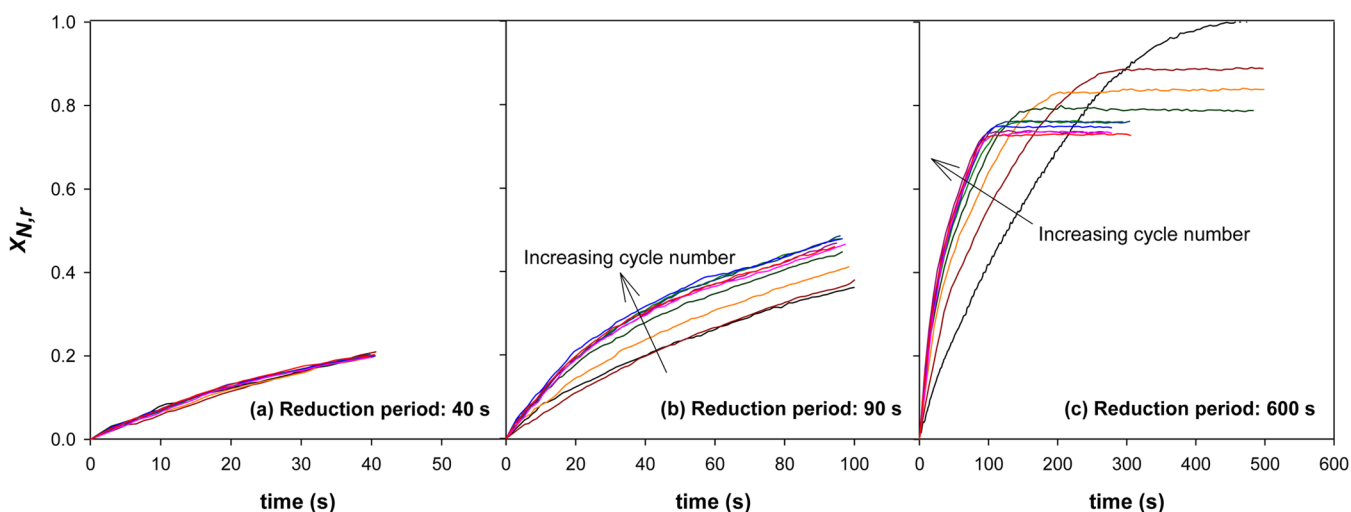


Figure 6. Evolution of normalized conversion versus time through 10 redox cycles of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material during the reduction period. Reducing gas: 15 vol % CH_4 + 20% H_2O . $T = 1173$ K.

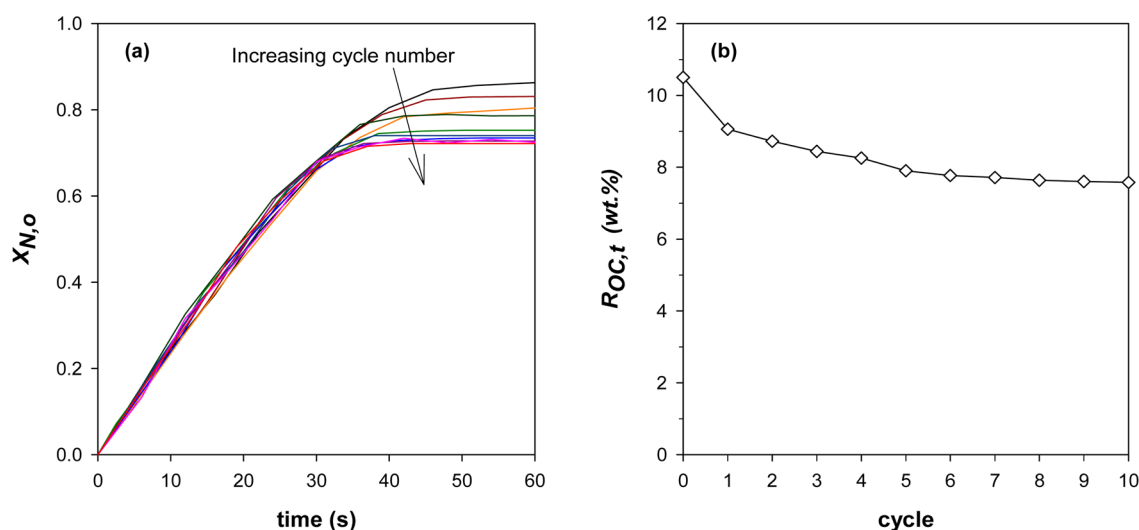


Figure 7. (a) Evolution of normalized conversion versus time through 10 redox cycles of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material during the oxidation period in air. (b) Evolution of the oxygen-transport capacity with the redox cycle. $T = 1173$ K. Reduction period in the cycles with 15 vol % CH_4 for 600 s.

cycle number, and therefore the oxygen-transport capacity decreased. The final values of the normalized conversion for reduction and oxidation reactions decreased as far as a value of 0.75, which corresponds to an oxygen-transport capacity of $R_{\text{OC},t} = 7.5$ wt %. This value was lower than the initial $R_{\text{OC},t}$ of fresh particles because the oxygen carrier was not able to recover the initial oxidation state. Figure 7b shows evolution of the oxygen-transport capacity, $R_{\text{OC},t}$ with the cycle number. It is observed that $R_{\text{OC},t}$ mainly decreased during the first five cycles, but the decrease in the $R_{\text{OC},t}$ value was slower during subsequent cycles. The formula for the oxidized state corresponding to the $R_{\text{OC},t}$ value obtained from the fifth cycle is $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.63}$, which is a value between oxidation of Mn to Mn^{III} and Mn^{IV} (see Table 1). This means that 60 wt % of Mn remains as Mn^{III} , whereas 40 wt % is regenerated to the upper oxidation state Mn^{IV} .

3.3. Redox Cycles for Kinetic Determination. As shown above, the reactivity and oxygen-transport capacity of $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ particles differs depending on the operational conditions and number of redox cycles. Thus, the reaction rates of fresh and activated $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ materials are obtained under different temperatures (973–1273 K) and gas concen-

trations (5–60 vol %). These results are presented as conversion versus time curves and used to determine the kinetic parameters of the reduction and oxidation reactions. The results obtained for the first reduction or oxidation are considered for kinetic determination of fresh particles. The fifth redox cycle was selected for kinetic determination of activated particles because it was previously shown that the reactivity barely changed after this cycle (see Figures 6c and 7a).

The conversion values are obtained from eqs 8 and 9 by using the oxygen-transport capacity corresponding to the reaction considered and reacting temperature (see the Supporting Information). Thus, the conversion values ranged from 0 to 1 in all cases. When reduction by a fuel gas is considered, $R_{\text{OC},t}$ varies from 10.4 wt % at 973 K to 9.7 wt % at 1273 K for fresh particles. For activated particles, the $R_{\text{OC},t}$ value is 7.5 wt %. For the oxygen uncoupling reaction, the $R_{\text{OC},\text{ou}}$ value also depends on the temperature because $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ is more oxidized as the temperature decreases; i.e., the δ parameter is higher with the temperature. Thus, values for $R_{\text{OC},\text{ou}}$ of 1.74 and 1.05 wt % correspond to 1073 and 1273 K, respectively. Kinetics of the

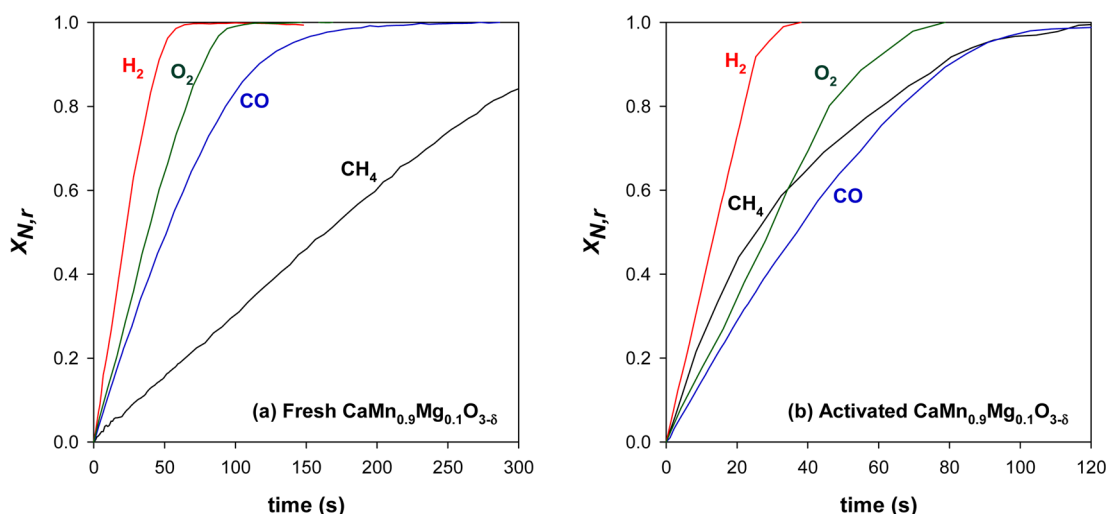


Figure 8. Conversion versus time curves during the reduction period with CH_4 , H_2 , or CO and the oxidation period by O_2 for (a) fresh and (b) activated particles. $T = 1173 \text{ K}$; 15 vol % fuel; 10 vol % O_2 .

oxygen uncoupling reaction with activated particles are not calculated because of its low relevance.

3.3.1. Effect of the Fuel Type. Common reducing gases during fuel combustion in a CLC system are CH_4 , H_2 , and CO . So, the reactivity with these gases was evaluated. To compare the oxygen-carrier reactivity with these gases, Figure 8a shows the conversion versus time curves for the different reducing gases. The reactivity of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material followed the order $\text{H}_2 > \text{CO} > \text{CH}_4$ for fresh particles, while it was $\text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO}$ for activated particles. Oxidation was relatively fast, reaching a conversion value of 80% in 60 s for fresh particles and in 45 s for activated particles. Moreover, the oxidation rate was not dependent on the fuel gas used in the previous reduction stage. The rate index, calculated by eq 10, is often used for reactivity comparison purposes.

$$\text{rate index (\%/min)} = 100 \times 60 R_{\text{OC}} \frac{dX}{dt} \quad (10)$$

The rate index at 1173 K and 15 vol % fuel gas or 10 vol % O_2 is shown in Table 2. For the reduction reaction, higher rate index

Table 2. Oxygen-Transport Capacity and Rate Index for the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Material with Different Reacting Gases at 1173 K

	fresh particles		activated particles	
	R_{OC} (wt %)	rate index	R_{OC} (wt %)	rate index
CH_4	10.1	1.9	7.5	11.2
H_2	10.1	13.7	7.5	16.7
CO	10.1	6.3	7.5	6.6
O_2	10.1	8.2	7.5	7.8
N_2	1.5	0.8	0.6	n.a.

values were found for activated particles. It should be noted that the rate index depended on both the reactivity and oxygen-transport capacity. Therefore, the increase in the reactivity could have been compensated for to some degree by the decrease in the oxygen-transport capacity, as was the case for CO . Mention should be made of the increase in the rate index shown by CH_4 after activation. Thus, it was necessary to activate the particles in order to achieve high reactivity with methane, although in this case the oxygen uncoupling property was significantly reduced.

Furthermore, the rate index for oxidation was lower for activated particles, as a consequence of the unchanged reactivity with the redox cycles but of a decrease in the oxygen-transport capacity. In general, values for activated particles were in the medium-to-upper range of values of the rate index for oxygen-carrier materials.^{39–41}

3.3.2. Effect of the Gas Concentration. To determine the effect of the gas concentration on the kinetics of the reduction reaction, several experiments were carried out at 1073 K and with different gas concentrations. At this temperature, the material was able to be fully oxidized to $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$, with the oxygen-transport capacity $R_{\text{OC,t}} = 10.4 \text{ wt \%}$. The conversion versus time curves obtained with CH_4 , H_2 , CO , or O_2 as reacting gases are shown in Figures 9 and 10 for fresh and activated particles, respectively.

There was a direct relationship between the fuel concentration and reaction rate. As expected, an increase in the fuel gas concentration produced an increase in the reaction rate. In addition, a decrease in the reaction rate was observed with the conversion of solids, particularly for CO . This may indicate a change in the controlling mechanism of the reaction, most likely from chemical reaction control to control by diffusion in the product layer of the grains at high conversion values. This had to be taken into account when the kinetic model was formulated.

3.3.3. Effect of the Reacting Temperature. The effect of the temperature on the reaction rate of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material was investigated in the interval 973–1273 K. Parts a–d of Figure 11 show the conversion versus time curves for reduction of fresh material with CH_4 , H_2 , and CO as well as oxidation with O_2 . Similarly, Parts a–d of Figure 12 show conversion versus time curves for activated particles. In all cases, the reaction rate was affected by the temperature. An increase in the temperature produced an increase in the reduction rate, although this effect was rather low for oxidation.

A decrease was observed in the reaction rate as the solids conversion increased, particularly for reduction with CO . As mentioned previously, this may have been due to a change in the controlling mechanism from chemical reaction to diffusion in the product layer. Nevertheless, the decrease in the reaction rate was less relevant at high temperatures ($\geq 1173 \text{ K}$), suggesting that diffusion in the product layer had less importance at these temperatures.

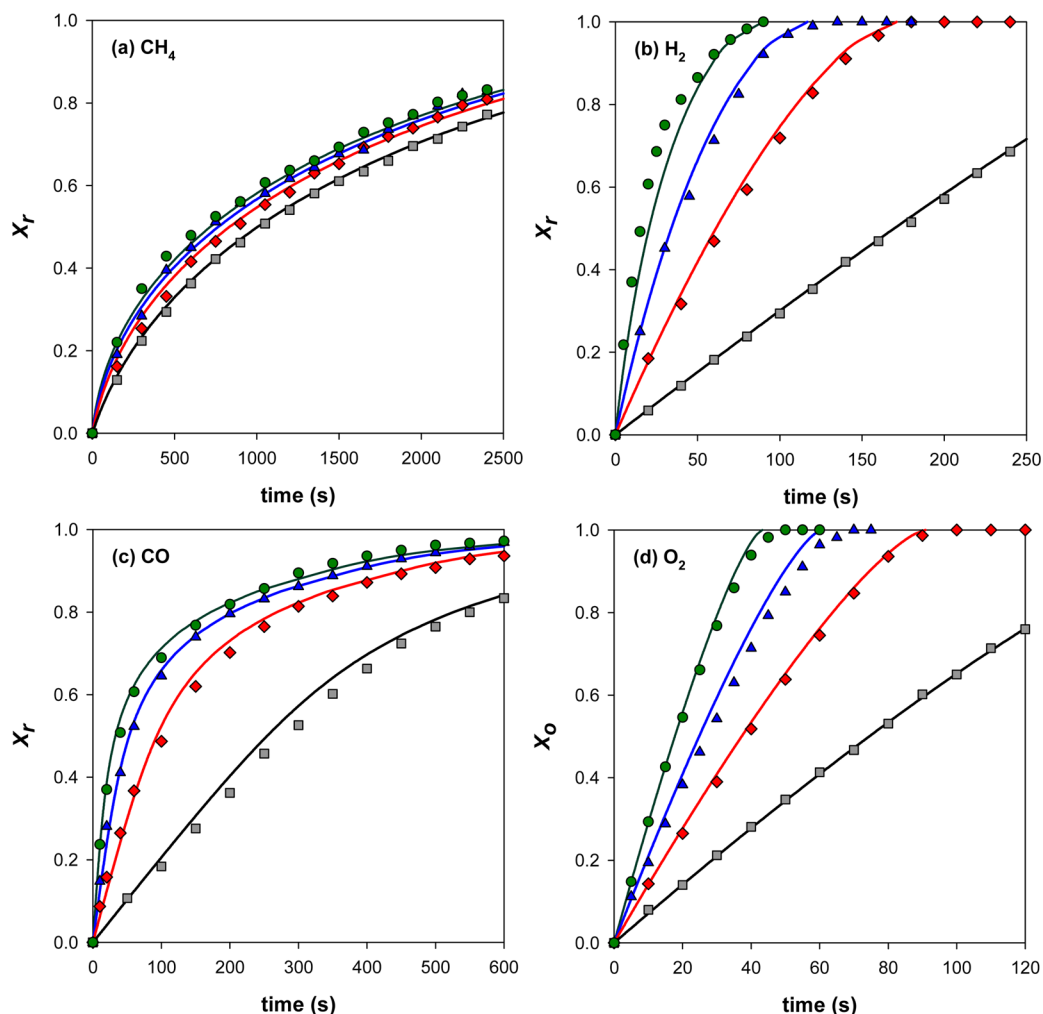


Figure 9. Effect of the gas concentration on the reaction rate of fresh $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ particles with (a) CH_4 , (b) H_2 , (c) CO , and (d) O_2 . $T = 1073$ K. Continuous line: model predictions. Gas concentration for reduction reactions: (gray ■) 5 vol %; (red ◆) 15 vol %; (blue ▲) 30 vol %; (green ●) 60 vol %. Oxygen concentration: (gray ■) 5 vol %; (red ◆) 10 vol %; (blue ▲) 15 vol %; (green ●) 21 vol %.

The effect of the temperature on the oxygen uncoupling rate of fresh $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ particles was also analyzed. Figure 13 shows the conversion versus time curves obtained during reaction in pure N_2 . The need for high temperatures in order to achieve high oxygen uncoupling reaction rates can be observed.

4. KINETIC MODEL

The grain model was considered for reduction and oxidation reactions. The particle was assumed to be formed by a certain amount of spherical grains, each following the shrinking-core model during reduction or oxidation.⁴² Some information on the controlling mechanism can be extracted from the shape of the conversion versus time curves. It was observed that reduction with a fuel gas or oxidation by oxygen showed a linear dependence on the reacting time at low conversion values and that the reaction rate decreased over time at higher solids conversion values. In fact, there was a sharp decrease in the reaction rate in some cases. The linear dependence of conversion on time can be attributed to a reaction in the gas–solid interphase with chemical reaction control. Readman et al.⁴³ proposed that in this case oxygen coverage on the surface of the grains was constant during the reduction period. The oxygen diffused from the bulk metal oxide onto the surface where the

reaction took place, but this process did not limit the reaction rate under the applied conditions. Additionally, the decrease in the reaction rate at higher conversion values was attributed to a change in the controlling mechanism from chemical reaction to diffusion through the product layer around the grains.

With all of the above considerations and considering the resistance to gas film mass transfer and the diffusion inside the particle to be negligible, the equations that describe this model are the following:⁴⁴

$$t = \tau_{\text{ch}}X + \tau_{\text{pl}}[1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)] \quad (11)$$

where

$$\tau_{\text{ch}} = \frac{1}{k_s(C_i^n - C_{i,\text{eq}}^n)} \quad (12)$$

$$k_s = k_{s,0}e^{-E_{\text{ch}}/R_gT} \quad (13)$$

and

$$\tau_{\text{pl}} = \frac{1}{D_{\text{pl}}(C_i^{n'} - C_{i,\text{eq}}^{n'})} \quad (14)$$

$$D_{\text{pl}} = D_{\text{pl},0}e^{-E_{\text{pl}}/R_gT} \quad (15)$$

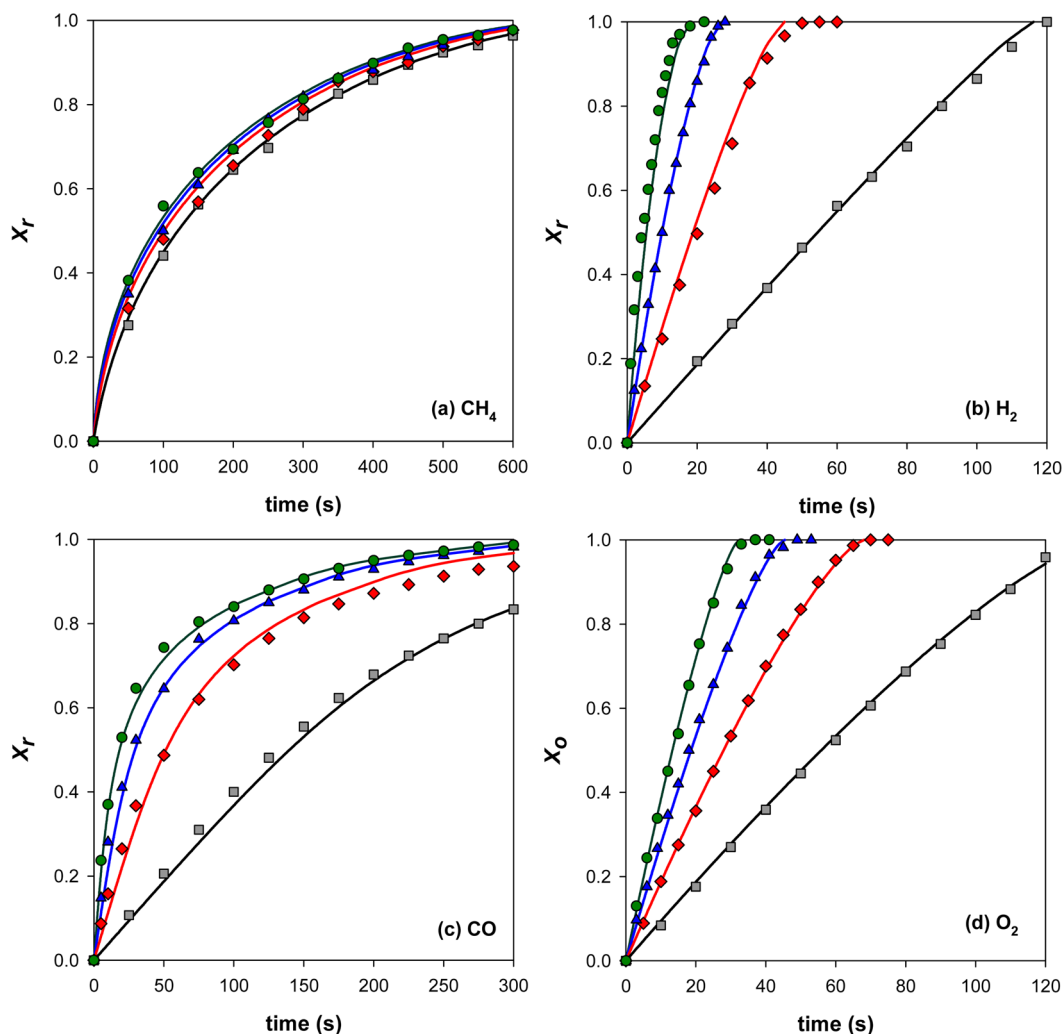


Figure 10. Effect of the gas concentration on the reaction rate of activated $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ particles with (a) CH_4 , (b) H_2 , (c) CO , and (d) O_2 . $T = 1073$ K. Continuous line: model predictions. Gas concentration for reduction reactions: (gray ■) 5 vol %; (red ◆) 15 vol %; (blue ▲) 30 vol %; (green ●) 60 vol %. Oxygen concentration: (gray ■) 5 vol %; (red ◆) 10 vol %; (blue ▲) 15 vol %; (green ●) 21 vol %.

where $C_{i,\text{eq}}$ is the equilibrium concentration of the reacting gas. The equilibrium concentration of each fuel gas, i.e., CH_4 , H_2 , or CO , was assumed to be zero; in other words, the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material was able to fully convert the fuel gas to CO_2 and H_2O .

When a sharp decrease in the reaction rate with time was observed, an additional term that modified the effective diffusivity through the product layer became necessary, with D_{pl} calculated as

$$D_{\text{pl}} = D_{\text{pl},0} e^{-E_{\text{pl}}/R_g T} e^{-k_X X} \quad (16)$$

where

$$k_X = k_{X,0} e^{-E_X/R_g T} \quad (17)$$

These two equations were only used for reduction of the $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material with CO .

In the case of the oxygen uncoupling reaction (see eq 1), the oxygen concentration at equilibrium conditions was considered. Only chemical reaction control was considered, and evolution of conversion over time was defined by the following equation:

$$t = \frac{1}{k_s(C_{\text{O}_2,\text{eq}}^n - C_{\text{O}_2}^n)} X \quad (18)$$

The oxygen concentration at equilibrium conditions depends on the temperature and sharply decreases with solids conversion. A detailed description of this dependence is given in the Supporting Information.

5. DETERMINATION OF THE KINETIC PARAMETERS

5.1. Reduction and Oxidation Reactions. The kinetic model described in section 4 was used to determine the kinetic parameters for the reduction reaction with CH_4 , H_2 , and CO and oxidation with O_2 . The kinetic parameters for the chemical reaction for the reactions considered were obtained from analysis of the τ_{ch} values obtained for different gas concentrations and temperatures (see the Supporting Information for more details). Parts a and b of Figure 14 show a plot of $\ln(1/\tau_{\text{ch}})$ versus $\ln(C_i)$ for the reaction with CH_4 , H_2 , CO , or O_2 of fresh and activated particles, respectively. The reaction order, n , was obtained from the slope of the figure, with $\ln(k_s)$ being the intercept. The chemical reaction kinetic constant, k_s , as a function of the temperature was obtained from experiments carried out at different temperatures.

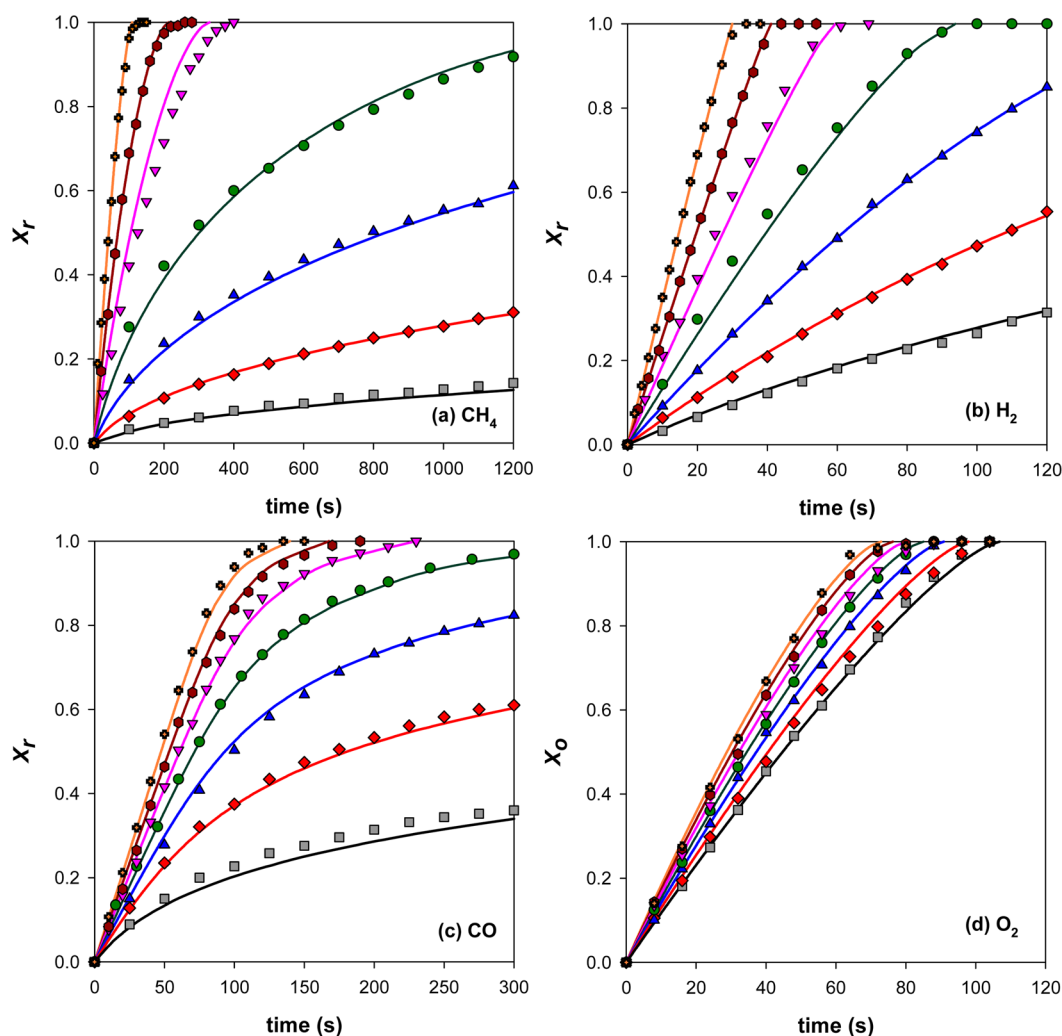


Figure 11. Effect of the temperature on the reaction rate of fresh $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-s}$ material with (a) CH_4 , (b) H_2 , (c) CO , and (d) O_2 . 15 vol % reducing agent or 10 vol % O_2 . Continuous line: model predictions. Reacting temperature: (gray \blacksquare) 973 K; (red \blacklozenge) 1023 K; (blue \blacktriangle) 1073 K; (green \bullet) 1123 K; (pink \blacktriangledown) 1173 K; (burgundy \bullet) 1223 K; (orange \circ) 1273 K.

Parts a and b of Figure 15 show the Arrhenius plots of the $\ln(k_s)$ values as a function of $1/T$ for fresh and activated particles. The slope of the curves is E_{ch}/R_g , whereas the intercept value is $\ln(k_{s,0})$. The calculated kinetic parameters for each reaction are shown in Tables 3 and 4. For chemical reactions of fresh particles, values for the activation energies ranged from 25 to 107 kJ mol^{-1} . The activation energies determined for H_2 and CO (85 and 40 kJ mol^{-1} , respectively) were lower than those for CH_4 (107 kJ mol^{-1}). In general, the activation energies were lower for activated particles, except CO , which showed a similar value for both fresh and activated material. Also, the activation energy was the same for fresh and activated particles in the oxidation reaction because the reactivity was not affected by redox cycles. The calculated reaction order was $n = 1$ for all of the reacting gases except CH_4 , which was $n = 0.5$, for both fresh and activated particles.

Once the kinetic parameters for chemical reaction were obtained, the kinetic parameters for diffusion through the product layer were obtained by fitting the conversion curves obtained at different gas concentrations and temperatures. It was found that the diffusion mechanism was not dependent on the reacting gas concentration in the reduction reactions with CH_4 , H_2 , or CO . However, it was dependent on the oxygen

concentration during oxidation, with $n' = 1$. This result suggests that the limiting process was the diffusion of oxygen anions toward the outer surface of the particle, which agrees with the formulation of the kinetic model.

Values were obtained for the effective diffusivity in the product layer, D_{pl} , at each temperature. Furthermore, the decay constant for reduction with CO , k_x , was obtained at several temperatures. The values of the corresponding preexponential factor and the activation energies were obtained assuming Arrhenius dependence for D_{pl} and k_x on the temperature (see eqs 15 and 17). Parts a and b of Figure 16 show the Arrhenius plots, and the kinetic parameter values are shown in Tables 3 and 4 for fresh and activated solids. A lower activation energy value can be observed for activated particles. Also, the activation energy was higher for CO , which could be a consequence of a variable diffusivity with solids conversion. All of the differences shown in the reduction with CO , which includes slight variation in the activation energy for k_s after activation or the need for a variable effective diffusivity in the product layer, suggest a different reaction mechanism during CO oxidation.

5.2. Oxygen Uncoupling Reaction. In this case, a τ_{ch} value was not adequate to describe the reaction progress because the oxygen concentration at equilibrium conditions varied with

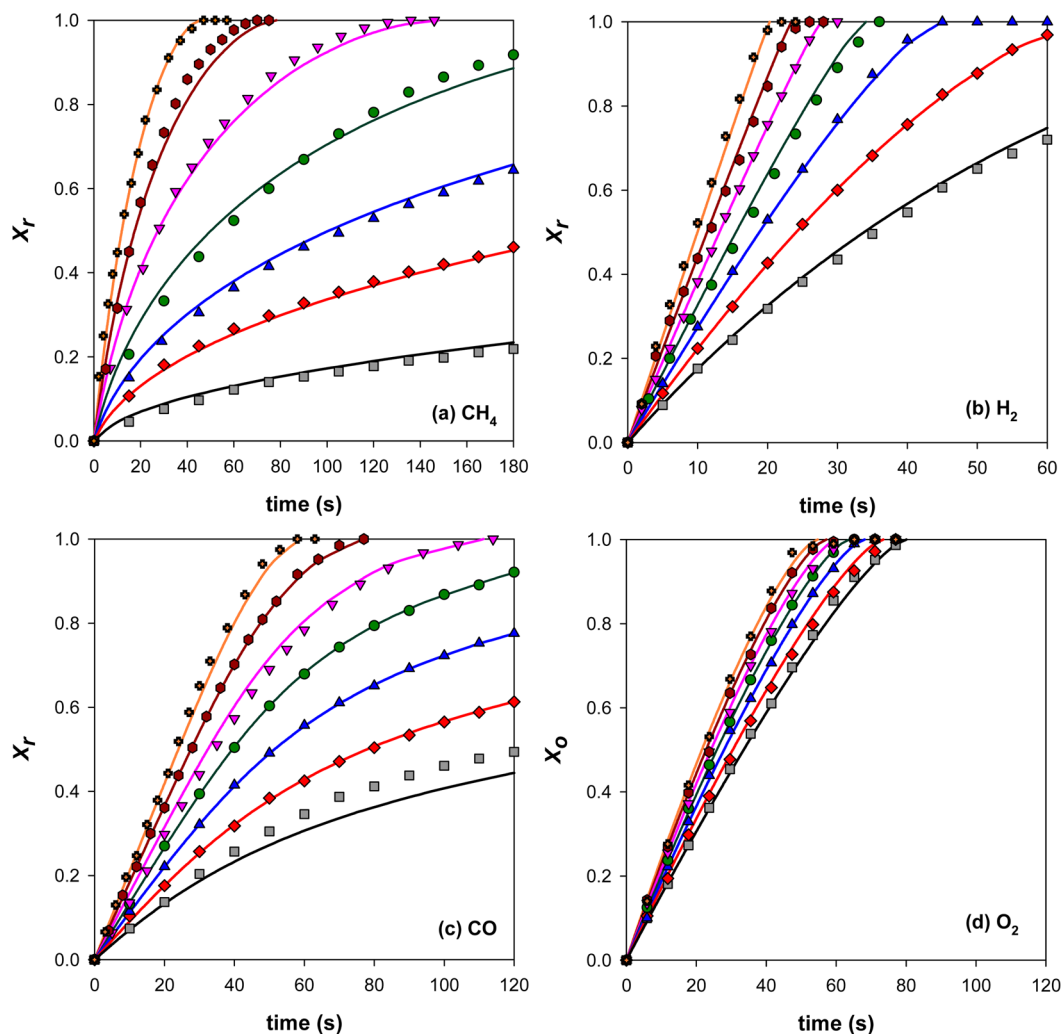


Figure 12. Effect of the temperature on the reaction rate of activated $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material with (a) CH_4 , (b) H_2 , (c) CO , and (d) O_2 . 15 vol % reducing agent or 10 vol % O_2 . Continuous line: model predictions. Reacting temperature: (gray ■) 973 K; (red ◆) 1023 K; (blue ▲) 1073 K; (green ●) 1123 K; (pink ▼) 1173 K; (burgundy ●) 1223 K; (orange ○) 1273 K.

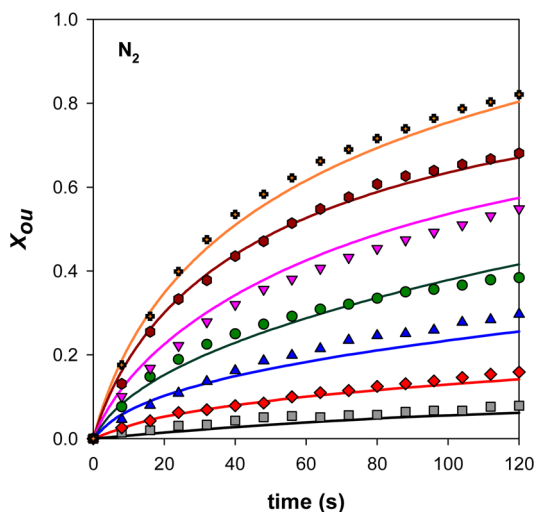


Figure 13. Effect of the temperature on the oxygen uncoupling reaction rate of fresh $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material in pure N_2 . Continuous line: model predictions. Reacting temperature: (gray ■) 973 K; (red ◆) 1023 K; (blue ▲) 1073 K; (green ●) 1123 K; (pink ▼) 1173 K; (burgundy ●) 1223 K; (orange ○) 1273 K.

solids conversion. So, a value of k_s was determined for every temperature by fitting the experimental conversion versus time curves by means of eq 18. The reaction order affected the curvature of the conversion versus time lines. The reaction order was also determined by the fitting method, with $n = 0.5$. The dependence of the k_s values on the temperature for the oxygen uncoupling reaction is shown for fresh material in Figure 15a, and the kinetic parameters are shown in Table 3.

5.3. Confidence in the Kinetic Parameters. The conversion versus time curves predicted by the reaction model with the kinetic parameters obtained are shown in Figures 9–13. As can be seen, the conversion curves are well predicted in the entire range of operating conditions studied, i.e., gas concentration, temperature, and reaction type. The kinetic data obtained in this work will be useful for inclusion in mathematical models for the design and optimization of CLC reactors. The choice of kinetic parameters must be suited to the characteristics of the particles used. For example, activation was not seen during 70 h of operation in a CLC unit operating at high oxygen-carrier circulation rates,¹⁹ so suitable kinetics for model validation should be those for fresh particles. Moreover, an oxygen uncoupling process may be relevant, and this mechanism should be considered.

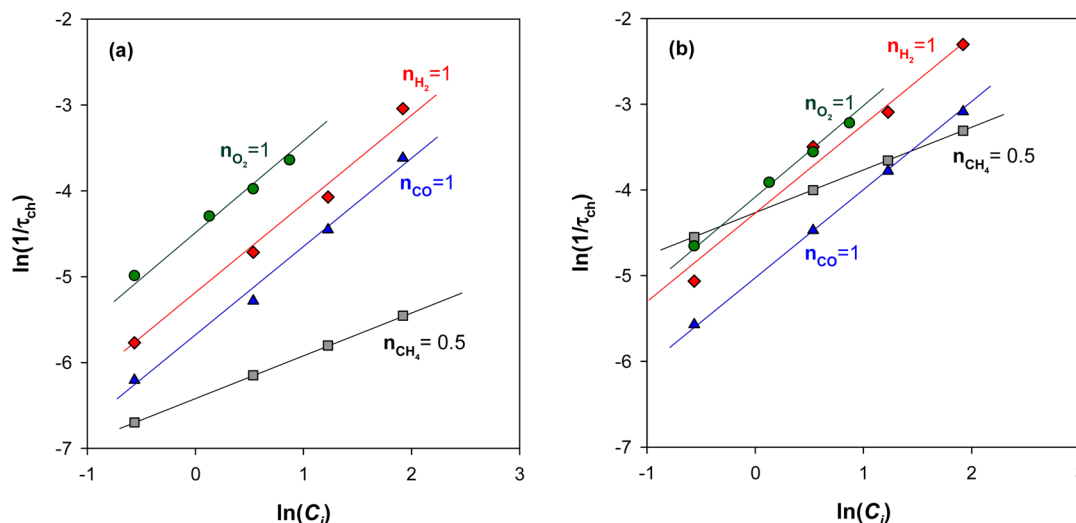


Figure 14. Plot to obtain the reaction order with respect to CH₄ (gray ■), H₂ (red ◆), CO (blue ▲), and O₂ (green ●) for (a) fresh and (b) activated particles. T = 1073 K.

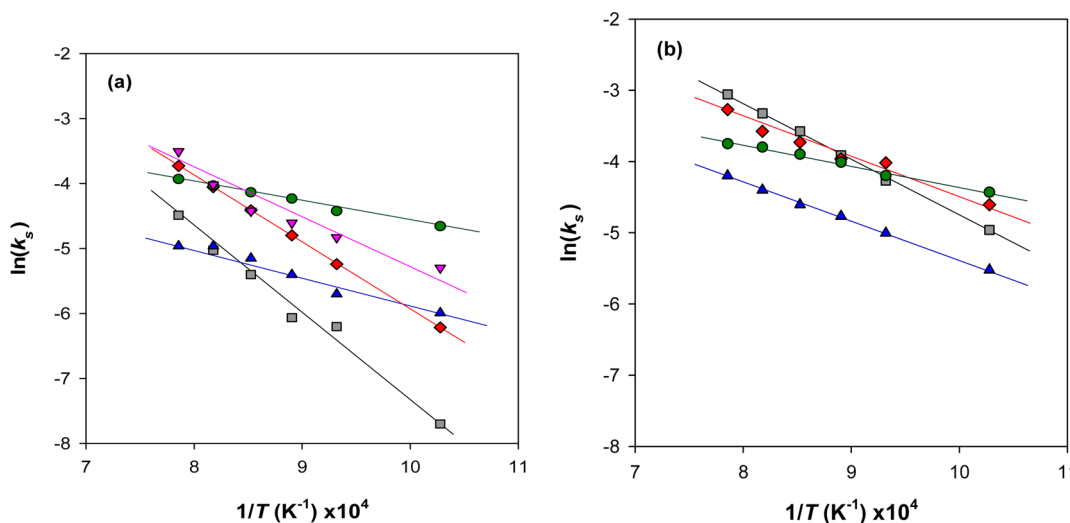


Figure 15. Arrhenius plots for the kinetic constant k_s for the reactions of CH₄ (gray ■), H₂ (red ◆), CO (blue ▲), and O₂ (green ●) for (a) fresh and (b) activated particles. The kinetic constant values for oxygen uncoupling reaction in N₂ for fresh particles are also included (pink ▼).

Table 3. Kinetic Parameters for the Reaction of Fresh CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} Particles with CH₄, CO, H₂, and O₂ and Oxygen Uncoupling in N₂

		units	CH ₄	H ₂	CO	O ₂	N ₂
n	order of the reaction		0.5	1	1	1	0.5
$k_{s,0}$	preexponential factor of k_s	$m^{3n} mol^{-n} s^{-1}$	2.7×10^2	7.2×10^1	3.1×10^{-1}	2.1×10^{-1}	4.4
E_{ch}	activation energy for k_s	kJ mol ⁻¹	107.3	84.7	39.7	25.1	55.6
n'	order of diffusion		0	0	0	1	
$D_{pl,0}$	preexponential factor of D_{pl}	$m^{3m} mol^{-m} s^{-1}$	4.1×10^9	6.7×10^8	4.9×10^{18}	3.1×10^{-2}	
E_{pl}	activation energy for D_{pl}	kJ mol ⁻¹	291.2	234.2	424.8	13.4	
$k_{x,0}$	preexponential factor of k_x				5.4×10^2		
E_x	activation energy for k_x	kJ mol ⁻¹			43.9		

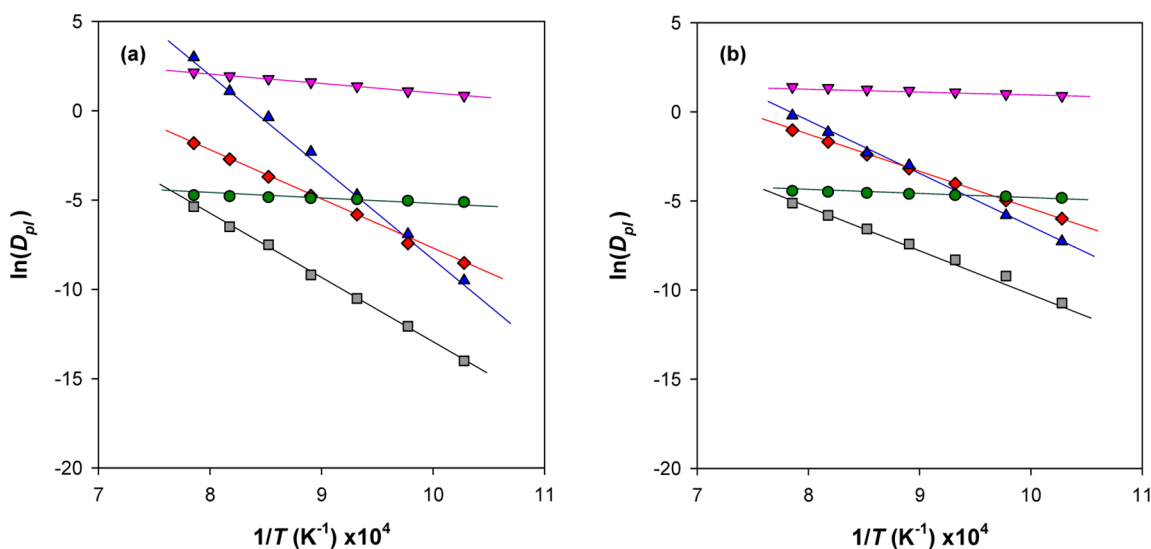
6. IMPLICATIONS OF REACTION KINETICS ON THE CLC PERFORMANCE

Some indications can be drawn from the kinetic determination about the optimum operating conditions in a CLC unit. In order to ensure high oxygen transference rate, high temperature would be advisable in all cases to improve methane conversion in a CLC unit. It can be asserted that the oxygen uncoupling mechanism

should be dominant for fresh particles in order to achieve a high oxygen-transfer rate. This is due to the low reactivity of fresh material with CH₄. The implication in a CLC unit is that a high solids circulation flow rate would be necessary. Considering that $R_{OC,ou}$ is about 1/10th of $R_{OC,pl}$ the required oxygen carrier to fuel ratio would be higher than 10. Here, the oxygen carrier to fuel ratio, ϕ , is defined as the flow of oxygen available in circulating solids divided by the oxygen required to fully convert the fuel to

Table 4. Kinetic Parameters for the Reaction of Activated $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ with CH_4 , CO , H_2 , and O_2

	units	CH_4	H_2	CO	O_2	N_2
n	order of the reaction	0.5	1	1	1	
$k_{s,0}$	preexponential factor of k_s	2.4×10^1	2.0	1.0	2.8×10^{-1}	
E_{ch}	activation energy for k_s	66.1	42.9	44.9	25.1	
n'	order of diffusion	0	0	0	1	
$D_{\text{pl},0}$	preexponential factor of D_{pl}	3.2×10^5	3.5×10^6	7.0×10^9	4.2×10^{-2}	
E_{pl}	activation energy for D_{pl}	187.8	170.4	242.2	13.4	
$k_{\text{x},0}$	preexponential factor of k_{x}			1.8×10^1		
E_{x}	activation energy for k_{x}			16.2		

Figure 16. Arrhenius plots for the effective diffusivity in the product layer D_{pl} for the reaction of CH_4 (gray ■), H_2 (red ◆), CO (blue ▲), and O_2 (green ●) for (a) fresh and (b) activated particles. k_{x} for CO is also shown (pink ▼).

CO_2 and H_2O . Lower oxygen carrier to fuel ratio values will limit the relevance of the oxygen uncoupling, and poor methane conversion in a CLC unit can be expected. Taking 1 MW of fuel as a reference, and assuming full conversion of gas, the solids circulation flow rate can be calculated by⁴⁰

$$\dot{m}_{\text{OC}} = \frac{2dM_{\text{O}}}{R_{\text{OC},t}\Delta H_c^\circ} \phi \quad (19)$$

Table 5 shows the solids circulation flow rate assuming $\phi = 1$ or 10 and for CH_4 , H_2 , and CO as the fuel gas. A reacting temperature of 1223 K was assumed; thus, $R_{\text{OC},t} = 0.096$. If natural gas is used as the fuel, the real value may be close to the value for CH_4 . However, if syngas is used as the fuel, the real value

Table 5. Minimum Solids Circulation Flow Rate and Minimum Solids Inventory in the Fuel and Air Reactors for Fresh and Activated $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ with CH_4 , H_2 , and CO

	comments	units	CH_4	H_2	CO
\dot{m}_{OC}	$\phi = 1$	$\text{kg s}^{-1} \text{MW}^{-1}$	0.8	0.7	0.6
\dot{m}_{OC}	$\phi = 10$	$\text{kg s}^{-1} \text{MW}^{-1}$	8.3	6.9	5.9
Fresh Particles					
m_{FR}	reaction with gases	kg MW^{-1}	109	27	65
m_{FR}	oxygen uncoupling	kg MW^{-1}	680	564	482
m_{AR}		kg MW^{-1}	42	35	30
Activated Particles					
m_{FR}	reaction with gases	kg MW^{-1}	27	21	43
m_{AR}		kg MW^{-1}	40	34	29

could be between those for CO and H_2 , depending on the syngas composition.⁴¹ A solids circulation flow rate as high as 16 kg s^{-1} per MW_{th} can be achieved with the current CFB technology.⁴⁰ Thus, this oxygen carrier could be used inside the limits defined by the solids circulation flow rate required.⁴

However, with lower circulation rates, the oxygen carrier to fuel ratio is low enough to allow a high variation in the solids conversion. The activation process can then take place. Thus, reactivity of the oxygen carrier with CH_4 is highly increased and a lower oxygen carrier to fuel ratio could be allowed in order to achieve high conversion of methane in a CLC unit.

Complementary to the rate index shown in Table 2, the minimum oxygen-carrier inventory in the fuel and air reactor is a suitable parameter to compare the quality of a material as an oxygen carrier. The minimum oxygen-carrier inventory is determined following the methodology shown in a previous work.⁴⁰ Thus, the solids inventory in every reactor can be calculated by

$$m_{\text{FR}} = \frac{2dM_{\text{O}}}{R_{\text{OC}}\Delta H_c^\circ} \frac{1}{[dX_{\text{red}}/dt]\Phi_{\text{FR}}} \quad (20)$$

$$m_{\text{AR}} = \frac{2dM_{\text{O}}}{R_{\text{OC}}\Delta H_c^\circ} \frac{1}{[dX_{\text{ox}}/dt]\Phi_{\text{AR}}} \quad (21)$$

where the parameters Φ_{FR} and Φ_{AR} are the characteristic reactivity in the fuel and air reactors, respectively. For the kinetic model used in this work, the values for the characteristic reactivity were between 0 and 1.⁴⁰ The minimum solids inventory was calculated for the case of the upper limit of Φ_{FR}

and Φ_{AR} , which meant that variation in the solids conversion was low.⁴ With this condition, chemical reaction control was assumed to be the controlling mechanism to calculate the reduction rate, $[dX_{red}/dt]$, and oxidation rate, $[dX_{ox}/dt]$.

Reduction with CH_4 , H_2 , or CO was considered in order to calculate the solids inventory in the fuel reactor. The reaction rates were calculated for an average gas concentration, which depended on the reaction order, gas conversion, and possible gas expansion during fuel conversion.⁴⁰ The average gas concentration for a fuel conversion of 99.9% was used, which in this case were 12 vol % CH_4 and 14 vol % for H_2 and CO . For fresh particles, the oxygen uncoupling rate, $[dX_{ou}/dt]$, was also considered for fresh particles. In this case, R_{OC} was $R_{OC,ou}$ in eq 20, which corresponded to the oxygen-transport capacity to calculate X_{ou} . An average oxygen concentration of zero was assumed to calculate $[dX_{ou}/dt]$, whereas the oxygen concentration at equilibrium was given by the maximum oxidation state in the air reactor. Assuming that the oxygen concentration at the air reactor exit was 4 vol %, corresponding to an air excess of 20%, the perovskite material is oxidized to $CaMg_{0.1}Mn_{0.9}O_{2.824}$ at 1223 K. Thus, the oxygen concentration at equilibrium is 4 vol % at 1223 K.

To calculate the solids inventory in the air reactor, the average concentration was 11 vol %, corresponding to a concentration at the air reactor exit of 4 vol % O_2 . Note that $R_{OC} = R_{OC,t}$ must be used to calculate the solids inventory in the air reactor (eq 21).

Table 5 shows the minimum solids inventory in the fuel and air reactors for fresh and activated particles. The solids inventory in the fuel reactor for fresh particles is higher than that for activated particles owing to the lower reactivity of fresh particles. Also, the solids inventory follows the reactivity order with different gases. The minimum solids inventory values for this material can be used for comparison purposes. Thus, these values are lower than those reported for other manganese-based materials.^{4,11}

Note that the solids inventories corresponding only to the oxygen uncoupling mechanism are higher than those corresponding to reaction with gases. This is due to the low value of $R_{OC,ou}$ compared to $R_{OC,t}$. Nevertheless, the oxygen uncoupling mechanism can be relevant for fuel conversion, where the fuel gas concentration seeing the particles is low. This fact can be relevant in the bottom bed, where the fuel concentration in the emulsion phase can be low,^{21,22} or at the top of the reactor, where the fuel is highly converted. In these sections of the reactor, the oxygen transference rate via oxygen uncoupling may be faster than the direct gas–solid reaction between the fuel and oxygen carrier.

7. CONCLUSIONS

The oxygen-transport capacity and reactivity of the $CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\delta}$ material for the reduction and oxidation reactions were determined by TGA using CH_4 , H_2 , CO , or O_2 as reacting gases. The oxygen uncoupling property of this material was also analyzed.

Fresh particles showed an oxygen uncoupling property, with an oxygen loss of 1.1 wt % at 1173 K in N_2 , but showed low reactivity against CH_4 . The oxygen uncoupling mechanism may have been dominant for fresh particles when a high solids circulation rate was used.

This material showed an activation process for the reduction reaction when variation of the solids conversion in consecutive redox cycles was higher than 50%. During activation, the reactivity of the oxygen carrier with CH_4 , H_2 , or CO increased, but the oxidation reactivity was not affected by the cycle number. Also, the oxygen-transport capacity decreased from an initial

value of 10.5 wt % to a stable value of 7.5 wt % after 10 redox cycles, and the oxygen uncoupling property was strongly reduced. The kinetics of activated particles could be relevant if a low solids circulation rate were to be used in a CLC unit.

The grain model, assuming mixed control by chemical reaction and diffusion through the product layer, was able to predict the experimental results under different gas concentrations, temperatures, or reaction types. The results suggested that diffusion of the oxygen anions in the product layer was the controlling mechanism during the diffusion stage. For comparison purposes, the minimum solids inventory in the fuel and air reactors was determined by using kinetic data. The total minimum solids inventory in a CLC unit is 151 or 67 kg MW_{th}^{-1} for fresh or activated particles, respectively. These values are lower than the values calculated for other manganese-based materials because of their higher reactivity.

In the future, the kinetic model can be included in reactor models to predict the performance of this perovskite material in a CLC unit.

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

Detailed description of the TGA apparatus, thermodynamic analysis of the Ca–Mn–O system, and determination of the kinetic parameters. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

✉ Corresponding Author

*Phone: +34 976 733 977. Fax: +34 976 733 318. E-mail: abad@icb.csic.es.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This paper is based on the work produced within the framework of the INNOCUOUS (Innovative Oxygen Carriers Uplifting Chemical Looping Combustion) Project, funded by the European Commission under the Seventh Framework Programme (Contract 241401). The authors thank Frans Snijkers from VITO and Prof. Anders Lyngfelt from Chalmers University of Technology for supplying the $CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\delta}$ material.

■ NOMENCLATURE

C_i = reacting concentration of gas i (mol m^{-3})

D_{pl} = effective product layer diffusivity ($\text{m}^{3n'} \text{mol}^{-n'} \text{s}^{-1}$)

$D_{pl,0}$ = preexponential factor for effective product layer diffusivity ($\text{m}^{3n'} \text{mol}^{-n'} \text{s}^{-1}$)

E_i = activation energy of process i (J mol^{-1})

k_s = chemical kinetic constant ($\text{m}^{3n} \text{mol}^{-n} \text{s}^{-1}$)

$k_{s,0}$ = preexponential factor for the chemical kinetic constant ($\text{m}^{3n} \text{mol}^{-n} \text{s}^{-1}$)

k_X = decay constant for the product layer diffusivity

$k_{X,0}$ = preexponential factor for the decay constant for the product layer diffusivity

m = instantaneous mass of the oxygen carrier (kg)

m_o = mass of the oxidized form of the oxygen carrier (kg)

m_r = mass of the reduced form of the oxygen carrier (kg)

n = reaction order for the chemical reaction

n' = exponential constant for the gas concentration in the product layer diffusion process

R_g = constant for ideal gases ($R_g = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
 R_{OC} = oxygen-transport capacity
 $R_{OC,ou}$ = oxygen-transport capacity for the oxygen uncoupling process
 $R_{OC,t}$ = total oxygen-transport capacity with a fuel gas
 t = time (s)
 T = temperature (K)
 X = conversion of solids
 X_N = normalized conversion of solids

Greek Symbols

γ = parameter in the subscript for oxygen in the reduced state, according the formula $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\gamma}$
 δ = parameter in the subscript for oxygen in the oxidized state, according the formula $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$
 ϕ = oxygen carrier to fuel ratio
 τ_i = time for complete conversion when the reaction is controlled by process i (s)
 ω = normalized mass-loss variation

Subscripts

ch = chemical reaction
 eq = equilibrium
 o = oxidation
 ou = oxygen uncoupling
 pl = product layer
 r = reduction

REFERENCES

- (1) *Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Pachauri, R. K., Reisinger, A., Eds.; IPCC: Geneva, Switzerland, 2007.
- (2) *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H. C., Loos, M., Meyer, L. A., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2005.
- (3) Ekström, C.; Schwendig, F.; Biede, O.; Franco, F.; Haupt, G.; de Koeijer, G.; Papapavlou, D.; Røkke, P. E. Techno-economic evaluations and benchmarking of pre-combustion CO_2 capture and oxy-fuel processes developed in the European ENCAP project. *Energy Proc.* **2009**, *1*, 4233.
- (4) Adanez, J.; Abad, A.; Garcia-Labiano, F.; Gayan, P.; de Diego, L. F. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38*, 215.
- (5) Hossain, M. M.; de Lasa, H. I. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO_2 separations—a review. *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 4433.
- (6) Mattisson, T.; Lyngfelt, A.; Leion, H. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2009**, *3*, 11.
- (7) Abad, A.; Adánez-Rubio, I.; Gayán, P.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Adánez, J. Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5 kW_{th} continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2012**, *6*, 189.
- (8) Adánez-Rubio, I.; Abad, A.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Adánez, J. Performance of CLOU process in the combustion of different types of coal with CO_2 capture. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2013**, *12*, 430.
- (9) Adánez-Rubio, I.; Abad, A.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Adánez, J. Biomass combustion with CO_2 capture by Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2013**, *19*, 541–551.
- (10) Abad, A.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A.; Rydén, M. Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier. *Fuel* **2006**, *85*, 1174.
- (11) Zafar, Q.; Abad, A.; Mattisson, T.; Gevert, B.; Strand, M. Reduction and oxidation kinetics of $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mg}-\text{ZrO}_2$ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 6556.
- (12) Sarshar, Z.; Kleitz, F.; Kaliaguine, S. Novel oxygen carriers for chemical looping combustion: $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{BO}_3$ ($B = \text{Co}, \text{Mn}$) perovskites synthesized by reactive grinding and nanocasting. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4258.
- (13) Sarshar, Z.; Sun, Z.; Zhao, D.; Kaliaguine, S. Development of Sinter-Resistant Core-Shell $\text{LaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3@m\text{SiO}_2$ Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 3091.
- (14) Leion, H.; Larring, Y.; Bakken, E.; Bredesen, R.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. Use of $\text{CaMn}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_3$ as Oxygen Carrier in Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 5276.
- (15) Fossdal, A.; Bakken, E.; Øye, B. A.; Schøning, C.; Kaus, I.; Mokkelbost, T.; Larring, Y. Study of inexpensive oxygen carriers for chemical looping combustion. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 483.
- (16) Arjmand, M.; Hedeyati, A.; Azad, A. M.; Leion, H.; Rydén, M.; Mattisson, T. $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{or Cu}$) as Oxygen Carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). *Energy Fuels* **2013**, *27*, 1473.
- (17) Rydén, M.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T. $\text{CaMn}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_3$ as oxygen carrier for chemical-looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU)—Experiments in a continuously operating fluidized-bed reactor system. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 356.
- (18) Hallberg, P.; Jing, D.; Rydén, M.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. Chemical Looping Combustion and Chemical Looping with Oxygen Uncoupling Experiments in a Batch Reactor Using Spray-Dried $\text{CaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Mg}$) Particles as Oxygen Carriers. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 1473.
- (19) Internal communication in the INNOCUOUS project. Innovative Oxygen Carriers Uplifting Chemical-Looping Combustion Project, funded by the European Commission under the Seventh Framework Programme, Contract 241401.
- (20) Källen, M.; Rydén, M.; Dueso, C.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as oxygen carrier in a gas-fired 10 kW_{th} chemical-looping combustion unit. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 6923.
- (21) Abad, A.; Adánez, J.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P. Modeling of the chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen-carrier. *Combust. Flame* **2010**, *157*, 602.
- (22) Abad, A.; Adánez, J.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Kolbitsch, P.; Pröll, T. CLC Modeling: the fuel-reactor at fast fluidization—Conversion of CH_4 using a NiO-based oxygen-carrier in a 120 kW_{th} unit. *Proceedings of the 1st International Conference on Chemical Looping*, Lyon, France, 2010.
- (23) Abad, A.; Adánez, J.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; García-Labiano, F.; Lyngfelt, A. Fuel reactor model validation: assessment of the key parameters affecting the chemical-looping coal combustion process. Submitted for publication, 2013.
- (24) Mahalatkar, K.; Kuhlman, J.; Huckaby, E. D.; O'Brien, T. Computational fluid dynamic simulations of chemical looping fuel reactors utilizing gaseous fuels. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 469.
- (25) Mahalatkar, K.; Kuhlman, J.; Huckaby, E. D.; O'Brien, T. CFD simulation of a chemical-looping fuel reactor utilizing solid fuel. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 3617.
- (26) Mahalatkar, K.; Kuhlman, J.; Huckaby, E. D.; O'Brien, T. Simulations of a Circulating Fluidized Bed Chemical Looping Combustion System Utilizing Gaseous Fuel. *Oil Gas Sci. Technol.* **2011**, *66*, 301.
- (27) Deng, Z.; Xiao, R.; Jin, B.; Song, Q.; Huang, H. Multiphase CFD Modeling for a Chemical Looping Combustion Process (Fuel Reactor). *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 1754.
- (28) Deng, Z.; Xiao, R.; Jin, B.; Song, Q. Numerical simulation of chemical looping combustion process with CaSO_4 oxygen carrier. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2009**, *3*, 368.
- (29) Brown, T. A.; Dennis, J. S.; Scott, S. A.; Davidson, J. F.; Hayhurst, A. N. Gasification and Chemical-Looping Combustion of a Lignite Char in a Fluidized Bed of Iron Oxide. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 3034.

(30) Yazdanpanah, M. M.; Forret, A.; Gauthier, T.; Delebarre, A. Modeling of CH₄ combustion with NiO/NiAl₂O₄ in a 10 kW_{th} CLC Pilot Plant. *Proceedings of 2nd International Conference on Chemical Looping*, Darmstadt, Germany, 2012.

(31) Peltola, P.; Ritvanen, J.; Tynjälä, T.; Pröll, T.; Hyppänen, T. One-dimensional modelling of chemical looping combustion in dual fluidized bed reactor system. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2013**, *16*, 72.

(32) Cloete, S.; Johansen, S. T.; Amini, S. An assessment of the ability of computational fluid dynamic models to predict reactive gas–solid flows in a fluidized bed. *Powder Technol.* **2012**, *215–216*, 15.

(33) Iliuta, I.; Tahoces, R.; Patience, G. S.; Riffart, S.; Luck, F. Chemical-Looping Combustion Process: Kinetics and Mathematical Modeling. *AIChE J.* **2010**, *56*, 1063.

(34) Ortiz, M.; de Diego, L. F.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Adánez, J. Catalytic Activity of Ni-Based Oxygen-Carriers for Steam Methane Reforming in Chemical-Looping Processes. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 791.

(35) García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Adánez, J.; Abad, A.; Gayán, P. Reduction and Oxidation Kinetics of a Copper-Based Oxygen Carrier Prepared by Impregnation for Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 8168.

(36) García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Adánez, J.; Abad, A.; Gayán, P. Temperature variations in the oxygen carrier particles during their reduction and oxidation in a chemical-looping combustion system. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 851.

(37) Leonidova, E. I.; Leonidov, I. A.; Patrakeev, M. V.; Kozhevnikov, V. L. Oxygen non-stoichiometry, high-temperature properties, and phase diagram of CaMnO_{3-δ}. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 1071.

(38) Bakken, E.; Norby, T.; Stølen, S. Nonstoichiometry and reductive decomposition of CaMnO_{3-δ}. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 217.

(39) Johansson, M.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. Comparison of oxygen carriers for Chemical-Looping Combustion. *Therm. Sci.* **2006**, *10*, 93.

(40) Abad, A.; Adánez, J.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Celaya, J. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 533.

(41) Abad, A.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Adánez, J. Reduction and oxidation kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based oxygen carriers using syngas (H₂ + CO) for chemical-looping combustion. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 1843.

(42) Szekely, J.; Evans, J. W. A structural model for gas–solid reactions with a moving boundary. *Chem. Eng. Sci.* **1970**, *25*, 1091.

(43) Readman, J. E.; Olafsen, A.; Smith, J. B.; Blom, R. Chemical looping combustion using NiO/NiAl₂O₄: mechanisms and kinetics of reduction-oxidation (Red–Ox) reactions from in situ powder X-ray diffraction and thermogravimetry experiments. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1382.

(44) Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*; John Wiley and Sons: New York, 1981.

Artículo VIII



Kinetic determination of a highly reactive impregnated $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier for use in gas-fueled Chemical Looping Combustion



A. Cabello, A. Abad*, F. García-Labiano, P. Gayán, L.F. de Diego, J. Adánez

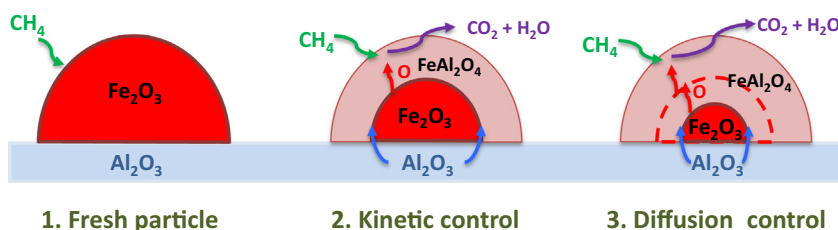
Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Department of Energy and Environment, Miguel Luesma Castán 4, Zaragoza 50018, Spain

HIGHLIGHTS

- The reduction and oxidation kinetics of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ material was determined by TGA.
- FeAl_2O_4 was formed as the only stable Fe-based phase during reduction reactions.
- The shrinking core model (SCM) was applied to calculate the kinetic parameters.
- The minimum solids inventory in a CLC unit was 150 kg MW^{-1} for CH_4 combustion at 1223 K.
- Reduction reactions were controlled by chemical reaction and diffusion in product layer.

GRAPHICAL ABSTRACT

Scheme of the reacting mechanism for CH_4 reduction with the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier.



ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 May 2014

Received in revised form 15 July 2014

Accepted 16 July 2014

Available online 25 July 2014

Keywords:

CO_2 capture

Chemical Looping Combustion

Oxygen carrier

Iron

Reaction kinetic

Impregnated

ABSTRACT

The objective of this work was to determine the kinetic parameters for reduction and oxidation reactions of a highly reactive Fe-based oxygen carrier for use in Chemical Looping Combustion (CLC) of gaseous fuels containing CH_4 , CO and/or H_2 , e.g. natural gas, syngas and PSA-off gas. The oxygen carrier was prepared by impregnation of iron on alumina. The effect of both the temperature and gas concentration was analyzed in a thermogravimetric analyzer (TGA).

The grain model with uniform conversion in the particle and reaction in grains following the shrinking core model (SCM) was used for kinetics determination. It was assumed that the reduction reactions were controlled by two different resistances: the reaction rate was controlled by chemical reaction in a first step, whereas the mechanism that controlled the reactions at higher conversion values was diffusion through the product layer around the grains. Furthermore, it was found that the reduction reaction mechanism was based on the interaction of Fe_2O_3 with Al_2O_3 in presence of the reacting gases to form FeAl_2O_4 as the only stable Fe-based phase. The reaction order values found for the reducing gases were 0.25, 0.3 and 0.6 for CH_4 , H_2 and CO , respectively, and the activation energy took values of between 8 kJ mol^{-1} (for H_2) and 66 kJ mol^{-1} (for CH_4). With regard to oxidation kinetics, the reacting model assumed a reaction rate that was only controlled by chemical reaction. Values of 0.9 and 23 kJ mol^{-1} were found for reaction order and activation energy, respectively.

Finally, the solids inventory needed in a CLC system was also estimated by considering kinetic parameters. The total solids inventory in the CLC unit took a minimum value of 150 kg MW^{-1} for CH_4 combustion, which is a low value when compared to those of other Fe-based materials found in the literature.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Abbreviations: CGSM, Changing Grain Size Model; CLC, Chemical Looping Combustion; SCM, shrinking core model; DRM, Diffusion Reaction Model; ICP-AES, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy; MVM, Modified Volumetric Model; TGA, thermogravimetric analyzer; TPR, temperature-programmed reduction; VM, Volumetric Model; XRD, X-ray diffraction.

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733 977; fax: +34 976 733 318.

E-mail address: abad@icb.csic.es (A. Abad).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.083>

1385-8947/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

role in reducing CO₂ emissions and stabilizing its concentration in the atmosphere with reasonable cost-effectiveness, mitigating its negative effects on the environment. The main disadvantages of these technologies are their higher initial costs and the energy penalty on the overall combustion process. In this context, over the last years there has been considerable growth in interest in developing new, cost-effective combustion processes that generate highly concentrated CO₂ streams. One of these new processes is Chemical Looping Combustion (CLC) which has emerged as an environmentally-acceptable alternative for energy production from fossil fuels given that CO₂ separation is inherent to the actual combustion process.

The concept on which the CLC process is based was first proposed in 1954 by Lewis and Gilliland [3] to produce pure CO₂ from fossil fuels. Three decades later, in 1983, Ritcher and Knoche [4] presented CLC technology as a suitable process with which to increase the thermal efficiency of a power plant, which was supported by works performed by Ishida et al. [5–7]. At the beginning of the current century Lyngfelt et al. [8] proposed CLC for the capture CO₂ at a low cost. The CLC design was based on two interconnected fluidized beds with a solid, known as an oxygen carrier, circulating between them. This oxygen carrier is often composed of a metal oxide, which is the source of oxygen in this process, and an inert material which acts as support in order to increase mechanical strength. The main role of this oxygen carrier is to prevent the direct contact between fuel and air during the combustion process, for which this material is circulated between two reactors: the fuel reactor, where the reduction of the oxygen carrier and combustion of the fuel take place, and the air reactor, where the oxygen carrier is oxidized.

One key aspect for optimum performance of a CLC system is the oxygen carrier, which has to be able to fully convert the fuel to CO₂ and H₂O and to present high reactivity with the fuel and air throughout a large number of redox cycles. Furthermore, it must fulfill other characteristics, such as high attrition resistance and not presenting any problems of agglomeration or carbon deposition. Finally, environmental and economic aspects must be also considered for the final selection of an optimum oxygen carrier [9].

Iron-based oxygen carriers are gaining considerable importance for the CLC process, since they present better environmental compatibility and a lower cost in comparison with other metal oxides. These oxygen carriers have shown adequate reactivity under atmospheric [10–12] and pressurized [13] conditions and high reactivity with CO and H₂, and do not present thermodynamic limitations to fully convert CH₄, CO and H₂ to CO₂ and H₂O if the reduction of the iron oxide, in the form of haematite (Fe₂O₃), is limited to the form of magnetite (Fe₃O₄). Nevertheless, if the Fe-based oxygen carriers include Al₂O₃ as support material, FeAl₂O₄ can be formed as a reduced compound and also achieve complete combustion of gas to CO₂ and H₂O [14–17]. Thus, the oxygen transport capacity of the oxygen carrier is increased three times in comparison with the Fe₂O₃–Fe₃O₄ redox couple. Furthermore, Fe-based oxygen carriers present a low tendency to carbon deposition [18] and no risk of sulfide or sulfate formation at any concentration or operating temperature when H₂S-containing gases are used as fuels [17,19,20].

Fe-based oxygen carriers have traditionally presented lower reactivity with fuel gases compared to Ni-, Cu-, and Mn-based oxygen carriers, mainly for reduction with CH₄. Consequently, incomplete combustion of CH₄ occurred in different continuous CLC plants when Fe-based materials were used [21–28]. Among these materials there were synthetic oxygen carriers prepared by different methods [21–23], iron-containing minerals [24–27] and residues [27,28]. Our research group at Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) has recently developed a highly reactive Fe-based oxygen carrier prepared by the impregnation method [16]. This

material showed complete combustion of CH₄ during continuous operation in a 0.5 kW_{th} CLC unit [16]. Additionally, it presented adequate resistance to agglomeration and attrition, even when H₂S was present in the gas fuel at very high concentrations [17,19,20].

Process modeling is a powerful tool with which to design and optimize a CLC unit. A proper model of the fuel and air reactors in a CLC system must take into consideration the oxygen transport capacity and the reaction kinetics of the oxygen carrier particles. Kinetic determination of redox reactions becomes crucial for the simulation, design and optimization of CLC units because the solids inventory needed in the fuel and air reactors is directly related to oxygen carrier reactivity [29]. Moreover, oxygen transport capacity greatly affects the solids recirculation rate needed between the fuel and the air reactors.

Several works deal with the kinetic determination of reduction and oxidation reactions between oxygen carriers and common gases used for CLC, i.e., CH₄, CO, H₂ and O₂. Table 1 shows a summary of the research works found in the literature regarding kinetic data determined for Fe-based oxygen carrier particles. This table includes information related to the composition of the oxygen carriers, method of preparation, properties of the evaluated materials, experimental conditions studied, and the type of reactor and model used to determine the kinetic data. The existence of different conditions inside the fluidized beds makes it essential to determine the reaction rates for a wide range of temperature and fuel concentration values. Furthermore, it is also important to calculate kinetic data for all relevant gases, i.e. CH₄, CO, H₂ and O₂, and Fe-based redox systems applicable for CLC process, such as Fe₂O₃–Fe₃O₄, Fe₂O₃–FeAl₂O₄ and Fe₂TiO₅–FeTiO₃. From the analysis of the data collected in Table 1, it can be concluded that most of the works produced to date do not provide sufficient information with which to model a CLC system using an Fe-based material as an oxygen carrier. Theoretical kinetic studies, relevant from a basic-science point of view, have been also conducted to investigate the mechanisms of interaction between reacting gases and Fe-based oxygen carriers [39–48], suggesting that the Fe₂O₃–support interaction influences material reactivity. However, these works do not provide enough practical information for CLC system design and simulation.

The aforementioned Fe-based material [16] can be considered a promising oxygen carrier for use during the scale-up of the CLC process. Therefore, determination of kinetic data would be essential in order to design, optimize and scale-up a CLC system based on this oxygen carrier. CH₄, CO and/or H₂ are considered major components in natural gas, syngas and PSA-off gas. Thus, the objective of this work was to determine the kinetic parameters for the reduction of the highly reactive Fe-based oxygen carrier with CH₄, CO and/or H₂, as well as the kinetics of oxidation with O₂. The effect of both temperature and gas concentration on reaction rate was evaluated. Moreover, the obtained parameters were further used to estimate the recirculation rate and the solids inventory needed in a CLC system.

2. Material and methods

2.1. Oxygen carrier

A kinetic study of redox reactions for CLC was conducted for a promising Fe-based oxygen carrier prepared at ICB-CSIC. This oxygen carrier was prepared by the incipient impregnation method and was composed of Fe₂O₃, as active material, supported on γ -Al₂O₃. A detailed description of the method of preparation can be found elsewhere [16]. The total Fe₂O₃ content in the particles used in this work was 20 wt.%. The main physicochemical properties of

Table 1
Summary of kinetic data for Fe-based oxygen carriers.

Oxygen carrier	Method of preparation	Experimental conditions	Kinetic model	Redox system	Reference
Fe ₂ O ₃ <i>d_p</i> = 125 μm <i>R_{OC}</i> = 10.0%	Solid state calcination	TGA; <i>T</i> = 773–1173 K CH ₄	Diffusion control <i>n</i> = n.a.; <i>E_{act}</i> = 271 kJ/mol	Fe ₂ O ₃ /FeO	[30]
Fe ₂ O ₃ <i>d_p</i> = 300–425 μm <i>R_{OC}</i> = 3.3–10.0%	Mechanical mixing	Fluid bed; <i>T</i> = 723–1123 K 1.5–10 vol.% CO	DRM <i>n</i> = 1.0; <i>E_{act}</i> = 75 kJ/mol <i>n</i> = 1.0; <i>E_{act}</i> = 94 kJ/mol	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ Fe ₃ O ₄ /FeO	[31]
Multi-crystal Fe <i>d_p</i> = n.a. <i>R_{OC}</i> = 30.0%	n.a.	TGA; <i>T</i> = 973–1173 K 0.07–5.25 vol.% O ₂	Nucleation and growth model <i>n</i> = n.a.; <i>E_{act}</i> = n.a.	Fe ₂ O ₃ /Fe	[32]
94 wt.% Fe ₂ O ₃ <i>d_p</i> = 60–100 μm <i>R_{OC}</i> = 9.4%	Crush and sieve	TGA; <i>T</i> = 973–1098 K 15–35 vol.% CH ₄	Two parallel reactions (R1 and R2) R1: <i>n</i> = n.a.; <i>E_{act}</i> = 34 kJ/mol R2: nucleation and grow model; <i>n</i> = n.a.; <i>E_{act}</i> = 39 kJ/mol	Fe ₃ O ₄ /FeO Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	[33]
45 wt.% Fe ₂ O ₃ on Al ₂ O ₃ <i>d_p</i> = 90–250 μm <i>R_{OC}</i> = 1.3%	Impregnation	TGA; <i>T</i> = 773–1273 K Total pressure: 1–30 atm 5–70 vol.% H ₂ 5–70 vol.% CO 5–21 vol.% O ₂	CGSM <i>n</i> = 0.8; <i>E_{act}</i> = 24 kJ/mol <i>n</i> = 1.0; <i>E_{act}</i> = 20 kJ/mol <i>n</i> = 1.0; <i>E_{act}</i> = 14 kJ/mol	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	[13]
58 wt.% Fe ₂ O ₃ on Al ₂ O ₃ <i>d_p</i> = 90–106 μm <i>R_{OC}</i> = 4.0%	Mechanical mixing	TGA; <i>T</i> = 1073–1123 K 20–70 vol.% CH ₄ 20–70 vol.% H ₂ 20–70 vol.% CO	SCM with <i>F_g</i> = 3 <i>n</i> = 0.2; <i>E_{act}</i> = 45 kJ/mol <i>n</i> = 0.85; <i>E_{act}</i> = 22 kJ/mol <i>n</i> = 1.0; <i>E_{act}</i> = 19 kJ/mol	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ – FeAl ₂ O ₄	[34]
60 wt.% Fe ₂ O ₃ on Al ₂ O ₃ <i>d_p</i> = 90–250 μm <i>R_{OC}</i> = 4.1%	Freeze granulation	TGA; <i>T</i> = 873–1223 K 5–70 vol.% CH ₄ 5–70 vol.% H ₂ 5–70 vol.% CO 5–21 vol.% O ₂	SCM with <i>F_g</i> = 3 <i>n</i> = 1.3; <i>E_{act}</i> = 49 kJ/mol <i>n</i> = 0.5; <i>E_{act}</i> = 24 kJ/mol <i>n</i> = 1.0; <i>E_{act}</i> = 20 kJ/mol <i>n</i> = 1.0; <i>E_{act}</i> = 14 kJ/mol	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ – FeAl ₂ O ₄	[14,29]
60 wt.% Fe ₂ O ₃ on bentonite <i>d_p</i> = 106–150 μm <i>R_{OC}</i> = 2.0%	Mechanical mixing	TGA; <i>T</i> = 973–1273 K 10 vol.% CH ₄ 10 vol.% O ₂	Red: MVM; Ox: SCM <i>n</i> = n.a.; <i>E_{act}</i> = 29 kJ/mol <i>n</i> = n.a.; <i>E_{act}</i> = 6 kJ/mol	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	[21]
75–95 wt.% Fe ₂ O ₃ on MgO <i>d_p</i> = 100–300 μm <i>R_{OC}</i> = 7.5–9.5%	Hot incipient wetness impregnation	TGA; <i>T</i> = 973–1098 K 5–20 vol.% CH ₄	Two-competing reactions (R1 and R2) R1: <i>n</i> = n.a.; <i>E_{act}</i> = 50 kJ/mol R2: <i>n</i> = n.a.; <i>E_{act}</i> = 65 kJ/mol	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ Fe ₃ O ₄ /FeO	[35]
80 wt.% Fe ₂ O ₃ on TiO ₂ <i>d_p</i> < 250 μm <i>R_{OC}</i> = 2.7–24.0%	Solid-state mixing	TGA; <i>T</i> = 873–1223 K 3 vol.% H ₂ in Ar Air	Red:VM; Ox: SCM <i>n</i> = n.a.; <i>E_{act}</i> = 34 kJ/mol <i>n</i> = n.a.; <i>E_{act}</i> = 0 kJ/mol	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ – FeO–Fe	[36]
Pre-oxidized ilmenite (Fe ₂ TiO ₅) <i>d_p</i> = 150–300 μm <i>R_{OC}</i> = 4.0%	Thermal treatment	TGA; <i>T</i> = 1073–1123 K 5–50 vol.% CH ₄ 5–50 vol.% H ₂ 5–50 vol.% CO 5–21 vol.% O ₂	SCM with <i>F_g</i> = 3 <i>n</i> = 1.0; <i>E_{act}</i> = 165 kJ/mol <i>n</i> = 1.0; <i>E_{act}</i> = 109 kJ/mol <i>n</i> = 1.0; <i>E_{act}</i> = 113 kJ/mol <i>n</i> = 1.0; <i>E_{act}</i> = 12 kJ/mol	Fe ₂ O ₃ .TiO ₂ / FeO.TiO ₂	[37]
Activated ilmenite (Fe ₂ TiO ₅) <i>d_p</i> = 150–300 μm <i>R_{OC}</i> = 3.3%	Thermal treatment + activation in a fluidized bed	TGA; <i>T</i> = 1073–1123 K 5–50 vol.% CH ₄ 5–50 vol.% H ₂ 5–50 vol.% CO 5–21 vol.% O ₂	SCM with <i>F_g</i> = 3 <i>n</i> = 1.0; <i>E_{act}</i> = 136 kJ/mol <i>n</i> = 1.0; <i>E_{act}</i> = 65 kJ/mol <i>n</i> = 0.8; <i>E_{act}</i> = 80 kJ/mol <i>n</i> = 1.0; <i>E_{act}</i> = 25 kJ/mol	Fe ₂ O ₃ .TiO ₂ / FeO.TiO ₂	[37]
98 wt.% Fe ₂ O ₃ <i>d_p</i> = 50–200 μm <i>R_{OC}</i> = 3.2%	Crush and sieve	TGA; <i>T</i> = 1073–1223 K 33 vol.% CH ₄	Avrami–Erofe'ev phase change model <i>n</i> = n.a.; <i>E_{act}</i> = 215 kJ/mol	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	[38]

the oxygen carrier particles are shown in Table 2. This oxygen carrier is hereafter referred to as Fe₂₀γAl.

2.2. Characterization techniques

Different techniques were used to physically and chemically characterize fresh particles of the Fe₂₀γAl material. The total Fe₂O₃ content was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP–AES) with a Jobin Yvon 2000 spectrometer. The mean particle size was measured by means of size particle distribution, via laser diffraction technique, according to the ISO 13320 Standard with LS 13 320 Beckman Coulter equipment. The skeletal density of the particles was determined with a

Micromeritics Model AccuPyc II 1340 helium pycnometer. A Shimpo FGN–5X apparatus was used to measure the crushing strength of particles as the force needed to fracture them. Crushing strength was obtained as the average value of at least 20 measurements for particles with a particle size range of *d_p* = +200–400 μm. Porosity was measured by Hg intrusion in a Quantachrome PoreMaster 33, whereas the specific surface was determined by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method by adsorption/desorption of nitrogen at 77 K in a Micromeritics ASAP–2020 (Micromeritics Instruments Inc.). Crystalline chemical species were identified by powder X-ray diffraction (XRD) in a Bruker AXS D8 Advance system, with Bragg–Brentano geometry configuration, Cu Kα radiation and equipped with secondary graphite monochromator. Finally,

Table 2
Main physicochemical properties of the Fe₂₀γAl material.

	Fresh material
Fe ₂ O ₃ (wt.%)	20 ¹
Oxygen transport capacity, R_{OC}	0.02
Particle size (μm)	200–400
Skeletal density (kg m ⁻³)	3950
Crushing strength (N)	1.5
Porosity (%)	50.5
Specific surface area, BET (m ² g ⁻¹)	39.1
XRD	Fe ₂ O ₃ , α-Al ₂ O ₃

¹ Determined by ICP-AES.

the reducibility of the Fe-based oxygen carrier particles was determined by temperature-programmed reduction (TPR) experiments in an AUTOCHEM II flow apparatus from Micromeritics. In the TPR technique, the temperature was increased from room temperature to 1273 K at a constant rate of 7 K min⁻¹ with a flow of 20 ml min⁻¹ of a 10 vol.% H₂/90 vol.% Ar mixture.

2.3. Experimental setup and procedure

The kinetics of reduction and oxidation reactions with the Fe-based oxygen carrier was determined from experiments at atmospheric pressure in a TGA, CI Electronics type, described elsewhere [37]. Three different gases were used as reducing agents, i.e., CH₄, CO and H₂, whereas O₂ was used for the oxidation reactions. In all cases, the redox agents were diluted in N₂.

The samples of approximately 50 mg of oxygen carrier were loaded in a platinum basket, and a gas flow of 25 LN/h was fed into the reactor of the TGA system. External and interparticle diffusion have low relevance under these conditions [14]. Furthermore, García-Labiano et al. [49] found that oxygen carrier particles can be considered isotherm under usual operating conditions, and that mass transfer inside them is negligible.

The oxygen carrier particles were heated to the operating temperature in an air atmosphere. When the sample weight was stabilized, the oxygen carrier was exposed to a reduction and an oxidation cycle. In order to prevent the mixing of fuel and air, a 2-min flow of N₂ was fed between the reducing and oxidizing period. This material showed excellent stability in redox reactivity over hundreds of cycles [17]. Data obtained during the first redox cycle were selected for kinetic determination.

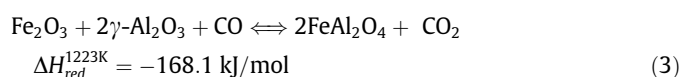
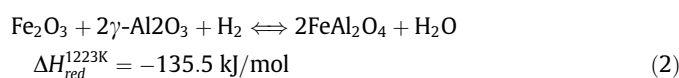
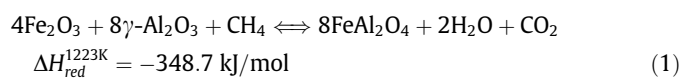
Different fuel gas (CH₄, CO and H₂) concentrations ranging from 5 to 60 vol.% were used to determine the kinetics of the reduction reaction. In order to prevent carbon deposition, 20 vol.% of H₂O or CO₂ were added to the reacting mixture when CH₄ or CO were used as fuel gases, respectively. To analyze oxidation reactivity, it was initially necessary to reduce the sample to FeAl₂O₄, simulating the behavior expected in a CLC process when iron oxide (Fe₂O₃) supported on Al₂O₃ is considered as the oxygen carrier. In this case, as mentioned in the introduction section, it was possible to reach complete fuel combustion to CO₂ and H₂O, obtaining FeAl₂O₄ as the reduced form of the oxygen carrier. For this reason, the previous reducing periods were conducted at 1223 K in a 15 vol.% CO + 20 vol.% CO₂ (N₂ to balance) atmosphere. Under these conditions and with the addition of CO₂, the reduction of Fe₂O₃ was stopped at FeAl₂O₄, and no further reduction to metallic iron was produced. This fact was also confirmed by XRD analysis of reduced samples. The oxygen carrier particles were subsequently ready to be subjected to the oxidizing period. The O₂ concentration for oxidation was varied from 5 to 21 vol.%.

To study the effect of the temperature on reduction and oxidation reaction rates, this parameter was varied between 973 and 1323 K. When the reduction reaction was studied, the fuel gas

concentration was always 15 vol.% and the samples were oxidized at 1223 K in an air atmosphere. On other hand, in order to evaluate the influence of temperature on oxidation kinetics, a 10 vol.% O₂ concentration was always used and, as mentioned above, the reducing period was conducted at 1223 K in a 15 vol.% CO + 20 vol.% CO₂ (N₂ to balance) atmosphere.

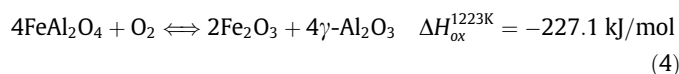
2.4. Data evaluation

The following reactions took place between Fe₂O₃ and the reducing gases:



As can be observed, all the reduction reactions were exothermic at 1223 K, a usual operating temperature for the CLC process.

For the oxidation of FeAl₂O₄, the following reaction was expected:



The conversion of solids, X_s , was calculated with Eqs. (5) and (6) for the reduction or oxidation period, respectively.

$$X_{S,\text{red}} = \frac{m_{\text{ox}} - m}{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}} = \frac{m_{\text{ox}} - m}{R_{OC} \cdot m_{\text{ox}}} \quad (5)$$

$$X_{S,\text{ox}} = \frac{m - m_{\text{red}}}{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}} = 1 - \frac{m_{\text{ox}} - m}{R_{OC} \cdot m_{\text{ox}}} \quad (6)$$

where m is the actual mass of the sample, m_{red} the mass of reduced sample, m_{ox} the mass of oxidized sample. The difference between m_{ox} and m_{red} is the maximum amount of oxygen that can be transferred from the oxygen carrier to the fuel, which is defined by the oxygen transport capacity, R_{OC} . In the case of iron materials, this amount of oxygen depends on the final oxidation state during the reduction reaction. In this kinetic study, the amount of oxygen that could be provided by the oxygen carrier material to allow complete combustion of fuel to CO₂ and H₂O was considered to correspond to the reduction from hematite (Fe₂O₃) to iron aluminate (FeAl₂O₄) [9]. Therefore, the conversion of solids and, consequently, the reduction and oxidation kinetics were calculated by taking this redox couple as a reference.

3. Results

3.1. Analysis of Fe₂O₃ reduction to FeAl₂O₄

Prior to conducting the kinetic study of this oxygen carrier, evaluation was made of what would be the most appropriate method for kinetic determination. There are mainly two methods for kinetics determination, known as the isothermal method and non-isothermal method. In this sense, different experiments for reduction reaction were carried out in a TGA system either at a fixed temperature or by TPR. From a TPR profile, see Fig. 1, three hydrogen consumption peaks were well identified at 683, 985 and 1132 K, respectively. These three peaks corresponded to the following reducing transitions: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe [17]. None of these peaks could be attributed to the reduction of

FeAl_2O_4 since the peak corresponding to the reduction from FeAl_2O_4 to Fe^0 would have been detected at a higher temperature [17].

In order to analyze the reduction pathway under relevant conditions in CLC, isothermal experiments were conducted at 1223 K with a reducing gas mixture of 5 vol.% H_2 , 48 vol.% H_2O (N_2 to balance). The reduction period was stopped at different times during the operation in order to obtain several degrees of solid conversion. The corresponding samples were further subjected to XRD analyses with the aim of observing the crystalline iron phases at different degrees of oxygen carrier reduction. In all cases, the XRD technique revealed that the only Fe-based reduced phase found in the oxygen carrier was iron aluminate, FeAl_2O_4 together with unreacted Fe_2O_3 , regardless of the degree of the oxygen carrier reduction. This result was also corroborated by thermodynamic analyses carried out with HSC Chemistry 6.1 software [50]. Moreover, tests performed with this material in a continuous CLC unit for CH_4 combustion revealed the presence of FeAl_2O_4 in the oxygen carrier particles extracted from the fuel reactor as the only reduced compound [16,17].

With the above experimental data, it can be concluded that different results regarding the reduction mechanism were found depending on the method selected for kinetic determination. However, the isothermal method, based on the experiments carried out in the TGA at a fixed temperature, provided a better fit with the conditions found in the CLC process. In this respect, it was concluded that the isothermal method was suitable to determine reaction kinetics of this material for use under typical conditions in CLC.

It was also concluded that the reduction reaction mechanism was based on the interaction of Fe_2O_3 with Al_2O_3 in presence of the reacting gases to form FeAl_2O_4 as the only stable Fe-based phase. Thus, as previously mentioned, the conversion of solids and, consequently, the reduction and oxidation kinetics were calculated taking the $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{--FeAl}_2\text{O}_4$ redox couple as a reference.

3.2. Isothermal analysis of reduction reaction

The reduction kinetics of the $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$ oxygen carrier was studied in a TGA by using three different fuels: CH_4 , H_2 and CO . The kinetics were determined in a wide range of temperatures (from 973 to 1323 K) and gas concentrations (from 5 vol.% to 60 vol.%) typically found in a CLC unit.

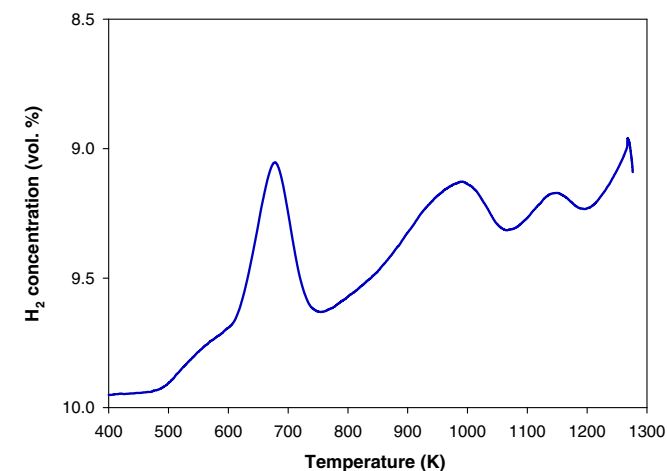


Fig. 1. TPR profile of fresh particles of the $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$ oxygen carrier.

3.2.1. Effect of fuel type

Fig. 2 shows the conversion vs time curves for the three fuel gases used to determine reduction kinetics. The reduction tests with H_2 and CH_4 were performed by adding 20 vol.% H_2O to the reacting mixtures, whereas 20 vol.% of CO_2 was added for TGA tests with CO . As can be observed, the reduction rate was very high in the three cases up to a solid conversion value of 0.6. Beyond this point, the oxygen carrier presented a slightly different behavior depending on the reducing gas being considered. In the cases of H_2 and CH_4 , the reaction rate decreased rapidly, continuing at a very slow rate from this point. Consequently, complete reduction from Fe_2O_3 to FeAl_2O_4 was not achieved using these reacting agents. However, when CO was considered as the reducing gas, the reaction rate was also considerably reduced at conversion values higher than 0.6, but it was still high enough to completely reduce the oxygen carrier to FeAl_2O_4 after 600 s. At that point, the reduction reaction stopped and no further reduction to metallic iron took place, even though the experiment in the TGA was prolonged until 3600 s. A remarkable result obtained from the reduction tests with CO is that the active iron oxide content calculated from the TGA tests coincides accurately with the theoretical content derived from the preparation method for the oxygen carrier, i.e. the incipient impregnation method, as well as with the corresponding content determined from ICP-AES analysis, see Table 2. The haematite (Fe_2O_3) content of the oxygen carrier particles was 20 wt.% in all three cases. These results mean that reduction tests in a TGA using a mixture of CO and CO_2 as reacting gas can be considered an additional, valid method to determine the mass percentage of active iron oxide in an Fe-based oxygen carrier supported on alumina. Reduction with H_2 gave a value of 15 wt.% Fe_2O_3 [16], which corresponded to the fraction of Fe_2O_3 that was highly reactive.

3.2.2. Effect of gas products on the reduction reaction

Different gas products can be formed during the combustion process of a gaseous fuel, of which CO_2 and H_2O are the most relevant. The presence of different amounts of these products on the reaction atmosphere could affect the reaction rate. In order to evaluate the effect of H_2O on the reduction reaction rate of the $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$ oxygen carrier, several tests were carried out with H_2 acting as reducing gas and by varying the $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ratio from 0 to 10 approximately. Fig. 3a illustrates the reduction conversion obtained for this material with H_2 when the H_2O content was

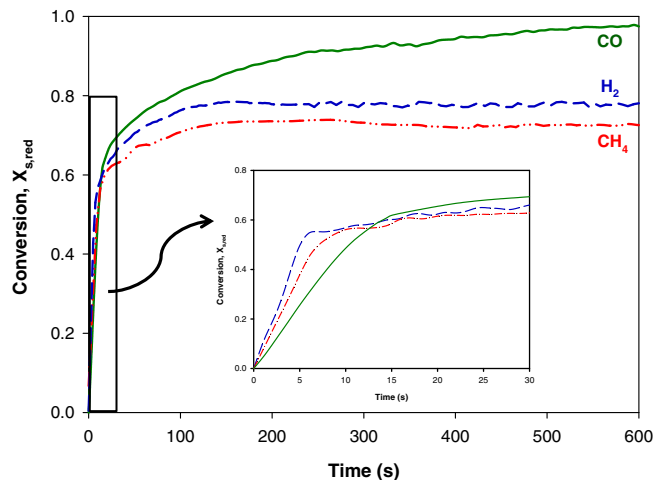


Fig. 2. Conversion vs time curves during reduction period with CH_4 , CO and H_2 . Testing conditions: $T = 1223$ K; reducing gas mixtures: 15 vol.% $\text{H}_2 + 20$ vol.% H_2O ; 15 vol.% $\text{CO} + 20$ vol.% CO_2 ; and 15 vol.% $\text{CH}_4 + 20$ vol.% H_2O (N_2 to balance).

varied from 0 to 48 vol.%. When H₂O was not added to the reducing gas mixture, the oxygen carrier was reduced beyond FeAl₂O₄, although it could not be completely reduced to metallic iron. When H₂O was added to the reducing gas, the reaction rate stopped after 50 s of reduction at a solids conversion of 0.75 approximately. A further increase in the amount of H₂O slightly changed the oxygen carrier reactivity and the reaction rate with H₂. This means that the reduction of FeAl₂O₄ to Fe⁰ is prevented if H₂O is present in the reducing gas mixture.

On the other hand, Fig. 3b shows the conversion vs time curves obtained with 5 vol.% CO when the CO₂ concentration was increased from 0 to 50 vol.%. In all cases, the reaction rate was very fast up to a solids conversion value of 0.75 approximately. This degree of conversion was obtained after 30 s of reduction reaction. For higher times, the reaction rate was considerably decreased, but the oxygen carrier particles were able to be reduced completely to FeAl₂O₄. When CO₂ was not added to the reducing gas mixture, the oxygen carrier was reduced beyond FeAl₂O₄. When CO₂ was added together with the reducing gas, the behavior of the oxygen carrier was practically the same, regardless of the CO₂ concentration used. Thus, the reduction reactivity with CO was hardly affected when the amount of CO₂ was varied from 10 to 50 vol.% in the reaction gas mixture.

From the results obtained in this section it can be concluded that the presence of different concentrations of H₂O and CO₂, the

main products of the combustion reaction, in the reacting gas mixtures affected neither the reaction rate nor the reactivity of the oxygen carrier. Only the avoidance of these gases in the reaction gas mixture increased the reaction rate during the reaction at high solids conversion values, characterized by slow reactivity. However, H₂O and CO₂ are considered to be in the gas reacting in the fuel reactor because they would be quickly generated in the fuel reactor, or can even be present in fluidizing gases, e.g. in the fuel gas itself or in gases introduced into loop seals. Therefore, kinetic determination was obtained considering the presence of H₂O or CO₂ in the reacting gas mixture.

3.2.3. Effect of gas concentration

The concentration of fuel gases inside a fuel reactor varies with height along the fluidized bed. The oxygen carrier is usually in contact with high fuel concentration values at the bottom, whereas the concentration of fuel gases decreases dramatically at the top of the bed in such a way that the gaseous mixture is mainly composed of CO₂ and H₂O.

The effect of fuel gas concentration on the reduction of the Fe₂O₃ oxygen carrier was determined by carrying out experiments in a TGA with different concentrations of CH₄, CO and H₂ at a temperature of 1223 K. In the cases of CH₄ and H₂, the fuel gas concentration was varied from 5 to 30 vol.%, while the concentration of CO was increased up to 60 vol.%. The conversion vs time curves corresponding to the three fuel gases are shown in Fig. 4(a–c). An increase in the reaction rate was noticed during the first part of the reduction period as the fuel gas concentration was increased. At the beginning of the period, the reaction rate was very fast for all the fuel gases (for 10 s for CH₄ and H₂ and for 20 s for CO, respectively), however it decreased immediately, continuing at a very low rate for the rest of the period. In this second period, characterized by a low reaction rate, the fuel gas concentration barely affected the reduction rate of the oxygen carrier with the different fuel gases. This behavior indicates that the corresponding reduction reactions are controlled by two different resistances. The change in controlling mechanism happens at conversion values of 0.45 for CH₄ and H₂ and at 0.7 for CO.

3.2.4. Effect of temperature

The effect of temperature on the reduction reactivity of the Fe₂O₃ oxygen carrier was also evaluated. In this case, the concentration of the reducing gases for these tests was set at a fixed value and the temperature was varied from 973 to 1323 K. This range of values includes the usual operating temperatures in a CLC system. Fig. 5(a–d) shows solids conversion as a function of time for the following reducing gas mixtures: (a) 15 vol.% CH₄ + 20 vol.% H₂O; (b) 15 vol.% CO + 20 vol.% CO₂; (c) 15 vol.% H₂ + 20 vol.% H₂O; and (d) 5 vol.% H₂ + 48 vol.% H₂O. The gas mixtures were completed with N₂ in all four cases. The reaction rate and final reduction conversion of the oxygen carrier were affected by the temperature, since an increase in this parameter produced an increase in both terms. In the case of the final conversion reached for the oxygen carrier this means that the reduction degree to iron aluminate (FeAl₂O₄) was clearly influenced by the temperature.

Solids conversion was quite low at $T < 1073$ K, mainly for CH₄ and H₂, but the reaction rate was relatively fast during the first seconds of the reduction period when $X_{S,red} < 0.2$. As in the case of the study of the effect of gas concentration (see Section 3.2.3), this behavior indicates that the reducing reaction is controlled by two different resistances depending on solids conversion. At low $X_{S,red}$ values, the reaction rate was fast. However, as the oxygen carrier particles were reduced to a greater extent, the control step changes and the reaction rate quickly decreased. The same behavior was observed at higher temperatures for all the reducing gases, with

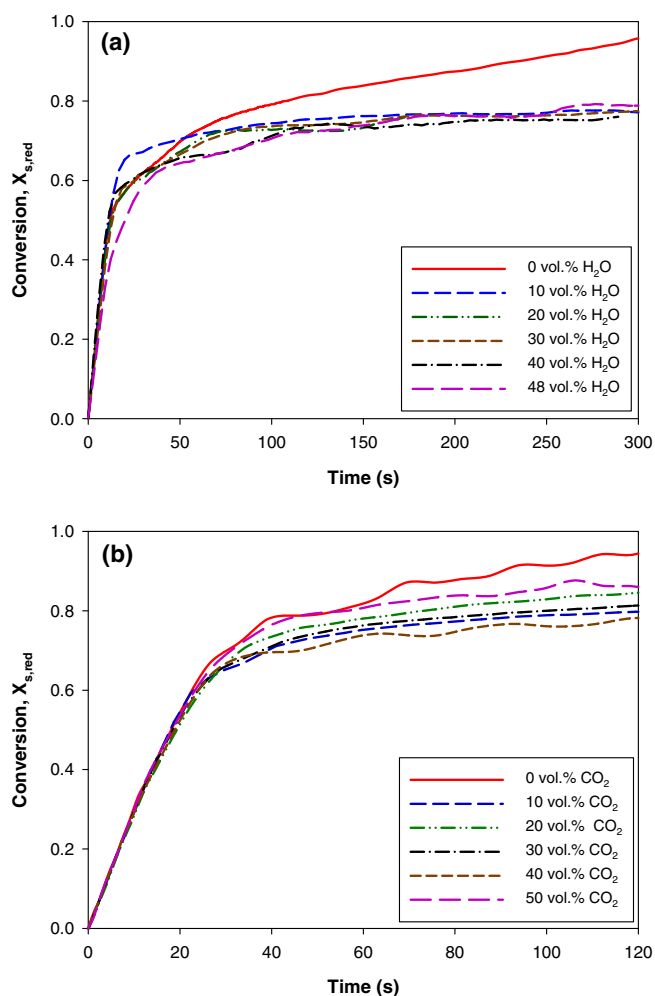


Fig. 3. Effect of H₂O and CO₂ presence on the reduction conversion of the Fe₂O₃ oxygen carrier with H₂ (a) and CO (b). Testing conditions: $T = 1223$ K; reducing gases: 5 vol.% H₂ and 5 vol.% CO.

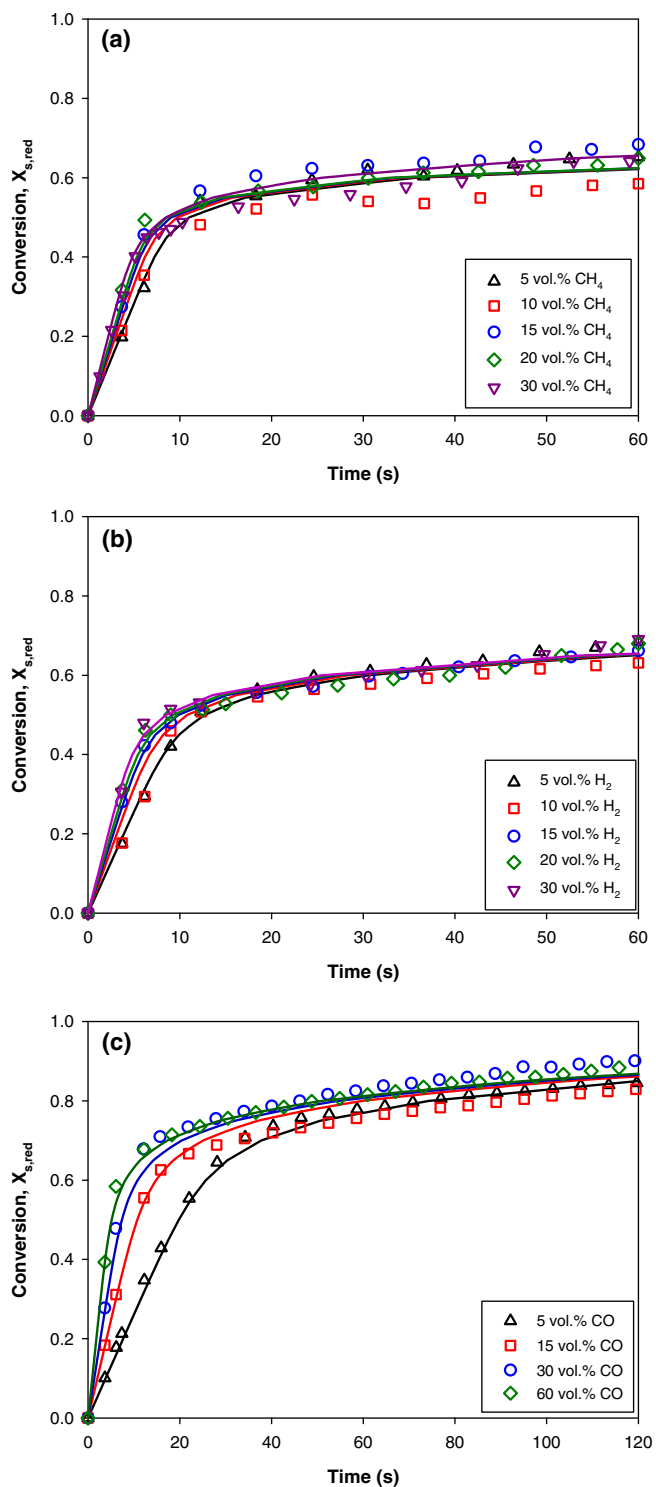


Fig. 4. Effect of fuel gas concentration on the reduction reaction for CH₄ (a), H₂ (b) and CO (c). $T = 1223$ K. The continuous lines are results predicted by the model using kinetic parameters obtained in this work.

the difference that the reduction conversion at which the reaction rate changed from fast to slow increased with temperature. This fact was the main reason for the increase in conversion achieved at long times with temperature. The effect of temperature on the reaction rate during the second step, which was characterized by a low reaction rate, was low. This fact can be seen because the conversion vs time curves obtained at different temperatures were practically parallel.

3.3. Isothermal analysis of oxidation reaction

Oxidation of the oxygen carrier takes place in the air reactor. Fully or partially reduced particles coming from the fuel reactor are exposed to air in the air reactor with the aim of regenerating the material for a new reduction step. Different O₂ concentrations exist in the air reactor. The O₂ concentration varies along the bed height from 21 vol.% to the O₂ concentration in the exhaust air stream. An O₂ concentration of 4 vol.% at the top of the bed, a typical value in a CLC plant [51], is equivalent to 20% excess air in the air reactor. Therefore, the concentration in the studies using the TGA was varied between 5 and 21 vol.% O₂ (N₂ to balance), and the temperature from 1073 to 1273 K. The experiments were carried out following the procedure described in the experimental section.

3.3.1. Effect of O₂ concentration

Fig. 6 illustrates the conversion of the oxygen carrier during oxidation at 1223 K with 5, 10, 15 and 21 vol.% O₂. The oxidation reaction rate increased as the O₂ concentration was increased. These conversion vs time curves evidence the high speed at which the oxidation reaction took place. The oxygen carrier samples were fully oxidized in all cases and the time for complete conversion ranged between 15 s and 50 s.

3.3.2. Effect of temperature on the oxidation reaction

The effect of the temperature on the oxidation reaction was also investigated in this work. The influence of this parameter was studied between 1073 and 1273 K. Fig. 7 shows solids conversion as a function of time for an O₂ concentration of 10 vol.%. In this case the variation in temperature scarcely affects the reaction rate. As in the previous case (see Section 3.2.1), the oxidation reaction was very fast and the samples were always fully oxidized at the end of the oxidation period.

3.4. Kinetic model

The kinetic parameters of the reduction and oxidation reactions can be determined using a particle reaction model that fits adequately with the experimental results. For materials prepared by impregnation, the grain model with uniform conversion in the particle and reaction in grains following shrinking core model [52]. From previous figures (Figs. 3–7), some information was acquired regarding the mechanisms controlling the reduction and oxidation reactions with the Fe₂₀Al oxygen carrier. The reaction rate was observed to be very fast with all gases at the beginning of the reduction period. However, it decreased immediately and continued at a very low rate for the rest of the period. This behavior indicates that the corresponding reduction reactions are controlled by two different resistances. Furthermore, it should be taken into account that magnetite (Fe₃O₄) never appears as the Fe-based reduced phase and FeAl₂O₄ was the only reduced compound in the presence of H₂O or CO₂ when the oxygen carrier was reduced by H₂ or CO₂, respectively.

Fig. 8, is a schematic illustration of the proposed reacting mechanism for CH₄ reduction with the Fe₂₀Al oxygen carrier. The reacting model for reduction kinetics assumes a first step with the reaction rate controlled by chemical reaction in the grain surface [53,54]. During this first step, alumina and oxygen must diffuse towards the reaction interphase. As a result, a product layer of FeAl₂O₄ is formed. In the second step, the mechanism that controls the reaction at higher conversion values is the diffusion through the product layer of FeAl₂O₄ around the grains. Moreover, the reduction rate during this step is independent of the fuel gas concentration. This fact suggests that diffusion of the reacting gas is blocked, but oxygen must diffuse outwards [53]. Thus, chemical

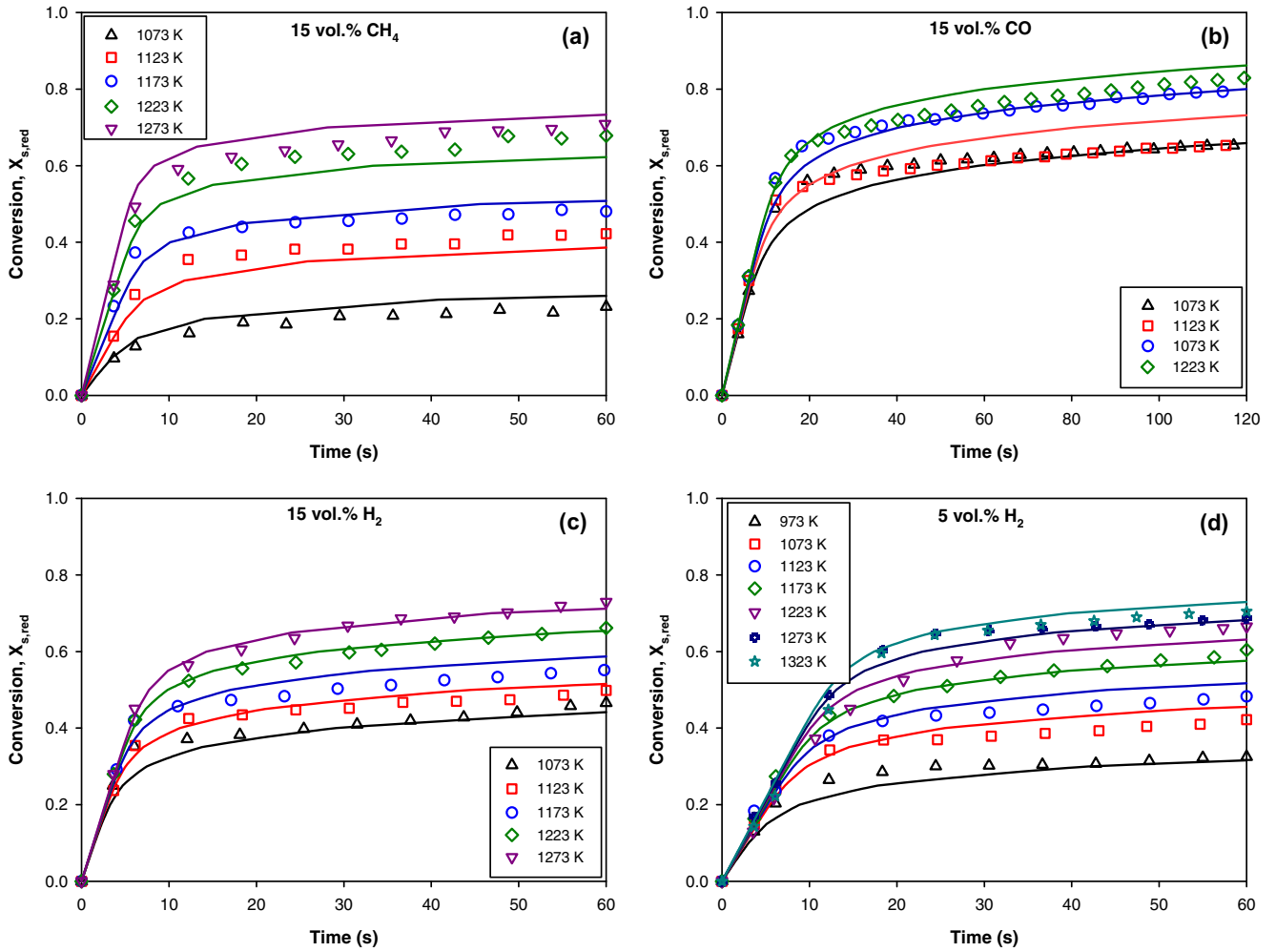


Fig. 5. Effect of the temperature on the reduction reaction of the Fe₂₀γAl oxygen carrier. Reducing gas mixtures: (a) 15 vol.% CH₄ + 20 vol.% H₂O; (b) 15 vol.% CO + 20 vol.% CO₂; (c) 15 vol.% H₂ + 20 vol.% H₂O; and (d) 5 vol.% H₂ + 48 vol.% H₂O. The continuous lines are results predicted by the model using kinetic parameters obtained in this work.

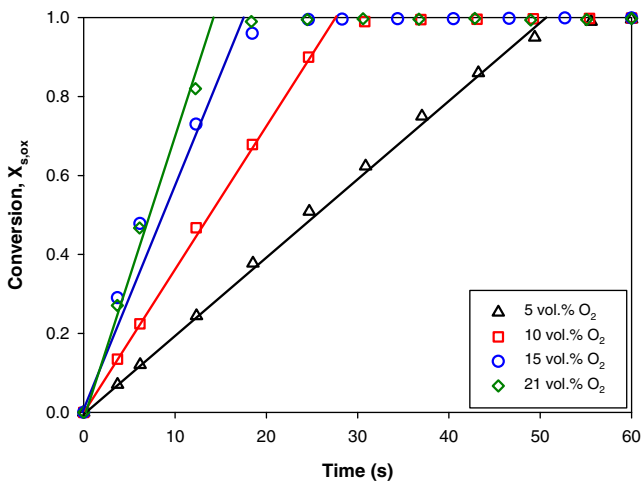


Fig. 6. Effect of O₂ concentration on the oxidation reaction of the Fe₂₀γAl oxygen carrier. Operating conditions: T = 1223 K. The continuous lines are results predicted by the model using kinetic parameters obtained in this work.

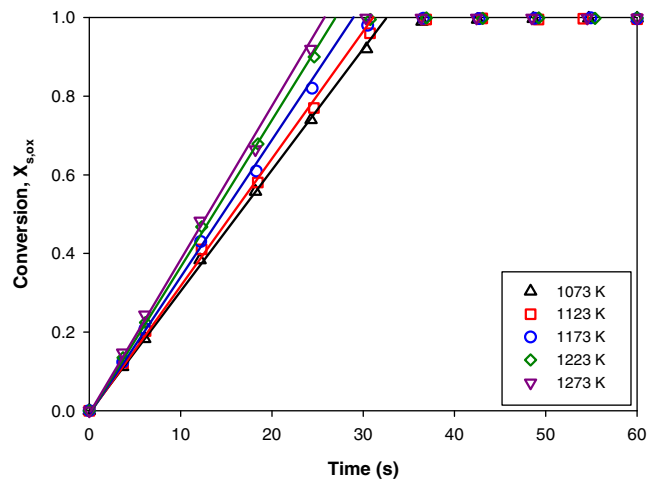


Fig. 7. Effect of temperature on the oxidation reaction of the Fe₂₀γAl oxygen carrier with O₂ (10 vol.%). The continuous lines are results predicted by the model using kinetic parameters obtained in this work.

reaction still takes place on the grain surface, but the reaction rate is now limited by oxygen diffusion through the product layer. A third step, based on the reaction of FeAl₂O₄ with H₂ or CO in a highly reducing atmosphere to form metallic iron, was not

considered for the reacting model since this step must not take place in a CLC process if complete combustion of the fuel gas is desired, because of thermodynamic restrictions for H₂ or CO conversion when FeAl₂O₄ is reduced to Fe⁰ [9].

Taking the above comments and conditions in the TGA into consideration, the dependence of solids conversion with time for this Fe-based oxygen carrier is described by the following equation [55]:

$$t = \tau_{ch} \cdot X_{S,red} + \tau_{pl}(1 - 3(1 - X_{S,red})^{2/3} + 2(1 - X_{S,red})) \quad (7)$$

where τ_{ch} and τ_{pl} are the times for complete reduction conversion of the particle owing to the chemical reaction and the diffusion through the product layer. τ_{ch} is calculated as follows:

$$\tau_{ch} = \frac{1}{k_s \cdot C_i^n} \quad (8)$$

where k_s is the chemical kinetic constant, which follows an Arrhenius-type expression with temperature:

$$k_s = k_{s,0} e^{-\frac{E_{ch}}{R_g T}} \quad (9)$$

The time of complete conversion for the diffusion through the product layer reaction, τ_{pl} , is defined by expression (10):

$$\tau_{pl} = \frac{1}{D_{pl} \cdot C_i^{m'}} \quad (10)$$

In this experimental work, a sharp decrease in the reaction rate over time was observed when the diffusion through the product layer of FeAl_2O_4 controlled the reduction reaction. This suggests that the effective product layer diffusivity, D_{pl} , is affected both by temperature and solids conversion. In this case, an additional term to the effect with temperature is included, which modifies the effective diffusivity through the product layer [56,57], with D_{pl} calculated as:

$$D_{pl} = D_{pl,0} e^{-k_X \cdot X_{S,red}} e^{-\frac{E_{pl}}{R_g T}} \quad (11)$$

where

$$k_X = k_{X,0} e^{-\frac{E_X}{R_g T}} \quad (12)$$

With regard to oxidation kinetics, the reacting model assumes a reaction rate only controlled by chemical reaction, since the reaction rate was very fast for the complete conversion of the oxygen carrier. The dependence of oxidation conversion on time for this $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$ oxygen carrier is described by the following equation:

$$t = \tau_{ch} \cdot X_{S,ox} \quad (13)$$

3.5. Determination of kinetic parameters

The kinetics parameters for reduction with CH_4 , H_2 , CO and oxidation with O_2 were calculated with the kinetic model presented in the previous section.

In a first stage, the kinetic parameters corresponding to the case where the reaction rate is controlled by the chemical reaction in the gas–solid interphase were determined. Thus, the first step of the reaction is described by the following equation:

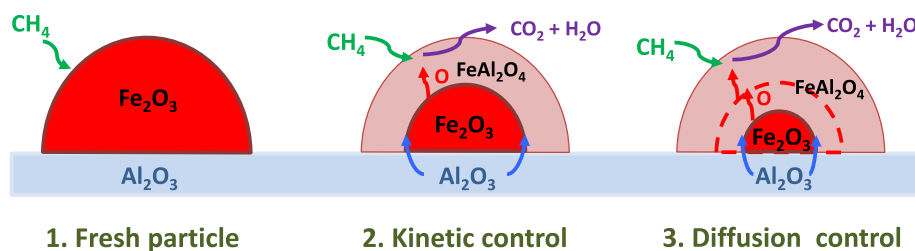


Fig. 8. Scheme of the reacting mechanism for CH_4 reduction with the $\text{Fe}_{20}\gamma\text{Al}$ oxygen carrier.

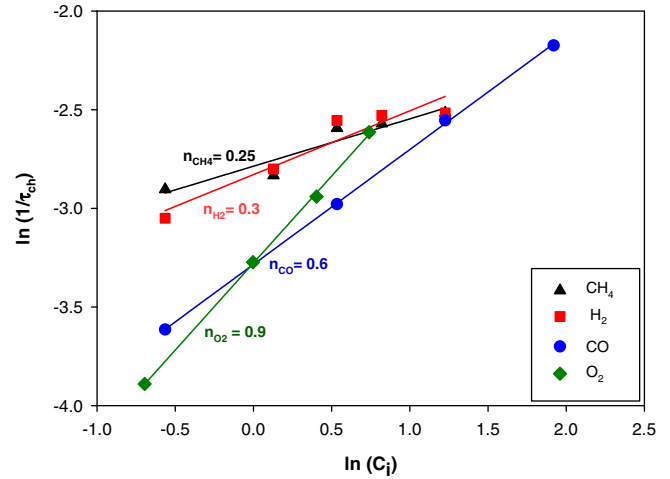


Fig. 9. Plot of $\ln(C_i)$ vs $\ln(1/\tau_{ch})$ to obtain the reaction order with respect to CH_4 , H_2 , CO and O_2 .

$$t = \tau_{ch} \cdot X_S \quad (14)$$

τ_{ch} values are obtained at different C_i by fitting each experimental curve. Thus, the following equation was deduced from expression (8).

$$\ln\left(\frac{1}{\tau_{ch}}\right) = \ln k_s + n \cdot \ln C_i \quad (15)$$

Fig. 9 shows a plot of $\ln(C_i)$ vs $\ln(1/\tau_{ch})$ in order to calculate the reaction order, n , with respect to each reducing or oxidizing agent. This parameter was obtained for each gas from the slope of each curve. Furthermore, the chemical kinetic constant, k_s , could be obtained from the intercept. The reaction order calculated for reduction with CH_4 and oxidation with O_2 were the lowest and the highest, respectively. The reaction order for reduction with CH_4 was very similar to that obtained by Moghaderi and Song [34] with a Fe-based oxygen carrier supported on Al_2O_3 and prepared by mechanical mixing using the shrinking core model (SCM) for kinetic determination. In the case of reduction with H_2 and CO , these authors found values that were considerably higher. With regard to oxidation reaction, Abad et al. [29] determined a reaction order of 1 with O_2 using a Fe-based oxygen carrier prepared by freeze granulation, which is a value very similar to the one found in this work.

By fitting the conversion vs time curves in Figs. 5 and 7 with the model, parameter k_s was determined at each temperature. The Arrhenius plot obtained from the reduction and oxidation reactions is shown in Fig. 10(a). From the slope of the curves, the activation energy, E_{ch} , was determined for each reaction. The highest value was obtained for CH_4 , i.e., 66 kJ/mol, whereas the activation energies for H_2 , CO and O_2 were considerably lower, ranging from 8

to 23 kJ/mol. The value of the activation energy for oxidation reaction, i.e., 23 kJ/mol, was higher in comparison with other kinetic studies conducted in the literature on Fe-based oxygen carriers [21,29,36]. The opposite behavior was found with the activation energies for reduction reactions with CO and H₂. In these cases, the values determined in this work were slightly lower than the ones found in the literature, see Table 1.

As mentioned previously, diffusion through the product layer became the limiting step that controlled the reduction reactions at higher solids conversion values. The corresponding kinetic parameters fitting the conversion curves for different gas concentrations and temperatures were also calculated.

It was found that the reacting gas concentration had no influence over the diffusion mechanism. Furthermore, it was observed that the decay constant, k_X , was not dependent on the reacting temperature since there were no perceptible variations in the slope of the conversion vs time curves when the reaction rate was controlled by the diffusion mechanism. It should be noted that parameter k_X affects the intensity of the reaction rate decrease in the second step, which was similar at all temperatures tested in this work. Therefore, the activation energy for k_X was considered to be $E_X = 0 \text{ J mol}^{-1}$.

Fig. 10(b) illustrates a plot of $\ln(D_{pl})$ vs the inverse of the temperature in order to determine the pre-exponential factor, $D_{pl,0}$, and the activation energy, E_{pl} , for the reduction reactions. Both parameters achieved the highest values for CH₄ reduction, see Table 3.

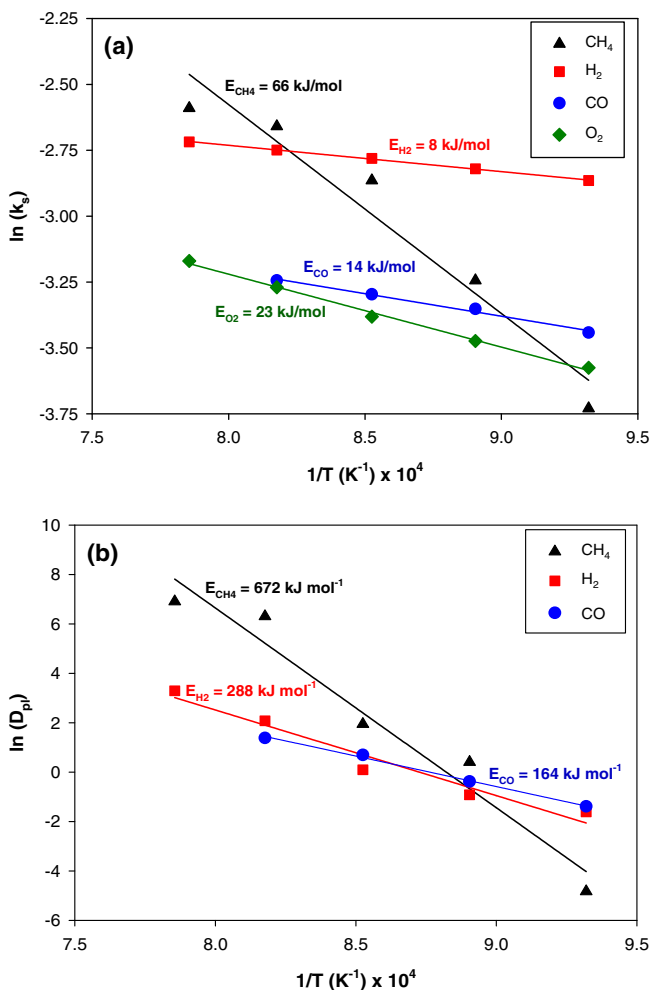


Fig. 10. Arrhenius plots to determine activation energy for k_s (a), and effective product layer diffusivity, D_{pl} (b), for the reaction of CH₄, H₂, CO and O₂ with the Fe₂O₃/Al oxygen carrier.

Finally, the decay constant, k_X , was also calculated. This parameter took the highest value for the reduction reaction with CH₄, since the decrease in the reaction rate with time was slightly more noticeable with this gas than with the other reducing gases. Table 3 shows the kinetic parameters obtained in this work for reduction of Fe₂O₃/Al material with CH₄, H₂ and CO, as well as for oxidation with O₂.

As can be observed in Figs. 4–7, the theoretical curves determined from the reaction model correctly predicted the experimental results obtained during the whole reacting time for each type of gas, temperature and concentration considered.

4. Discussion

The reaction kinetics and oxygen transport capacity determined in this work can be used to evaluate relevant parameters for the design of a CLC system, such as the solids circulation rate between the fuel reactor and the air reactor and the solids inventory in both reactors.

The solids circulation rate must be high enough to transfer oxygen for fuel combustion and to provide the heat necessary to maintain optimum temperatures in the system. In the case of an Fe-based oxygen carrier supported on Al₂O₃ for which the Fe₂O₃/Al₂O₃-FeAl₂O₄ redox couple is considered, heat plays a less important role because both reduction and oxidation reactions are exothermic [9]. Thus, there are no restrictions on the solids circulation rate in order to maintain a low temperature difference between both reactors [29].

In a previous work, Abad et al. [29] developed a simplified model to determine the solids inventory and the solids circulation rate in a CLC system taking into consideration the reactivity and oxygen transport capacity of the oxygen carrier particles. This method enables the magnitude order of the design parameters to be established and, therefore, a comparison between oxygen carriers can be made by analyzing the obtained values.

4.1. Solids recirculation rate

The solids circulation rate depends on the oxygen carrier and the fuel used, as well as on the variation of solids conversion in the fuel reactor and air reactor. As previously mentioned, the recirculation rate was calculated according to the model developed by Abad et al. [29]. This parameter is defined by Eq. (16), expressed as the mass flow of fully oxidized oxygen carrier material, taking as a reference the 1 MW_{th} of power provided by the fuel and assuming complete gas conversion ($\Delta X_g = 1$).

$$\dot{m}_{OC} = \frac{\dot{m}_c}{\Delta X_s} \quad (16)$$

where \dot{m}_c is the characteristic circulation rate, a specific parameter for each oxygen carrier–fuel combination.

$$\dot{m}_c = \frac{2 \cdot d \cdot M_O}{R_{OC} \cdot \Delta H_C^0} \quad (17)$$

The oxygen transport capacity of the material, R_{OC} , is defined as $R_{OC} = R_O \cdot x_{MeO}$, where x_{MeO} is the mass percentage of metal oxide in the oxygen carrier. The active Fe₂O₃ content in the oxygen carrier was 20 wt.% and $R_O = 10 \%$ for the Fe₂O₃-FeAl₂O₄ redox couple. Thus, the oxygen transport capacity was $R_{OC} = 0.02$. The \dot{m}_c parameter took values of 4.0, 3.3 and 2.8 kg s⁻¹ MW⁻¹ for this material when considering CH₄, H₂ and CO as fuels, respectively.

Fig. 11 illustrates the circulation rate, \dot{m}_{OC} , as a function of the variation of solids conversion in the fuel reactor if CH₄ is used for reduction reaction. The solids circulation rate in a CLC unit is often evaluated by using the oxygen carrier to fuel ratio, ϕ , which

Table 3
Kinetic parameters for reaction of Fe₂₀γAl oxygen carrier particles with reducing (CH₄, H₂, CO) and oxidizing gases (O₂).

		Units	CH ₄	H ₂	CO	O ₂
<i>n</i>	Order of the reaction	–	0.25	0.3	0.6	0.9
<i>k</i> _{s,0}	Pre-exponential factor of <i>k</i> _s	m ³ⁿ mol ^{–n} s ^{–1}	4.34 · 10 ¹	1.45 · 10 ^{–1}	1.59 · 10 ^{–1}	3.64 · 10 ^{–1}
<i>E</i> _{ch}	Activation energy for <i>k</i> _s	kJ/mol	66	8	14	23
<i>n'</i>	Order of diffusion	–	0	0	0	–
<i>D</i> _{pl,0}	Pre-exponential factor of <i>D</i> _{pl}	m ^{3n'} mol ^{–n'} s ^{–1}	9.80 · 10 ³⁰	1.40 · 10 ¹³	2.29 · 10 ⁹	–
<i>E</i> _{pl}	Activation energy for <i>D</i> _{pl}	kJ/mol	672	288	204	–
<i>k</i> _{X,0}	Pre-exponential factor of <i>k</i> _X	–	20	14	10	–
<i>E</i> _X	Activation energy for <i>k</i> _X	kJ/mol	0	0	0	–

expresses the molar ratio between the potential flow oxygen in circulating oxygen carrier and the required flow of oxygen for fuel combustion. Thus, the ϕ parameter is also included in Fig. 11. It can be observed that \dot{m}_{OC} parameter decreased as the variation of solids conversion, ΔX_s , increased. The minimum circulation rate for CH₄ combustion with the Fe₂₀γAl oxygen carrier at $\Delta X_s = 1$ was 4.0 kg s^{–1} MW^{–1}. On the other hand, the solids circulation flow was dependent on the operating conditions and the configuration of the riser in the CLC unit. For usual conditions of velocity, temperature and excess of air, the maximum circulation rate in a CLC system is established at 16 kg s^{–1} MW^{–1} [29]. Therefore, a solids conversion higher than 0.25 would be necessary for this material in order to maintain the flow of solids under the average maximum limit of 16 kg s^{–1} MW^{–1} if CH₄ is used as the feed gas for the CLC unit.

Furthermore, it must be taken into consideration that temperature greatly affected the reduction conversion degree of the oxygen carrier, and, consequently, the solids circulation rate. It can be inferred from Fig. 5 that, depending on the operating temperature in the CLC system, the maximum variation of reduction conversion reached by this material in the fuel reactor would be different. As a first approximation, it was assumed that the oxygen carrier would only be reduced in a real CLC system up to solids conversion values within the range at which the reaction kinetics was controlled by chemical reaction. Therefore, the maximum variation of reduction conversion was determined from experimental results for the different reacting gases in a usual range of operating temperatures, see Fig. 12. From the results shown in Figs. 11 and 12, important conclusions regarding adequate operating temperatures in the fuel

reactor and solids circulation rates in the CLC system can be deduced if the Fe₂₀γAl material is used as an oxygen carrier. For CH₄ combustion, it was concluded that $\Delta X_s < 0.25$ would not be allowed if a maximum limit of 16 kg s^{–1} MW^{–1} were assumed [29]. Therefore, temperatures lower than 1100 K could not be used in the fuel reactor since the maximum variation of reduction conversion reached at this temperature (see Fig. 12) would require a solids circulation rate higher than the upper limit. On the contrary, at temperatures higher than 1273 K, the corresponding values of $\Delta X_{s,ch}$ and solids circulation rate were 0.57 and 7.0 kg s^{–1} MW^{–1} respectively.

4.2. Solids inventory

In a CLC process, it is desirable to minimize the amount of oxygen carrier existing in the fuel and air reactors in order to reduce the size of the plant fan power and the cost relative to the oxygen carrier. The solids inventory can be determined from a mass balance to the oxygen carrier and fuel gas in both reactors in combination with reaction kinetics. Furthermore, the solids inventory is also directly related to the reactivity and oxygen transport capacity of the oxygen carrier.

As in the case of the determination of the solids circulation rate, the calculation of the solids inventory was also based on the methodology developed by Abad et al. [29]. The solids inventory in the fuel reactor and air reactor, $m_{OC,FR}$ and $m_{OC,AR}$, can be expressed according to Eqs. (18) and (19):

$$m_{OC,FR} = \dot{m}_c \frac{\tau_r}{\Phi_{FR}} \quad (18)$$

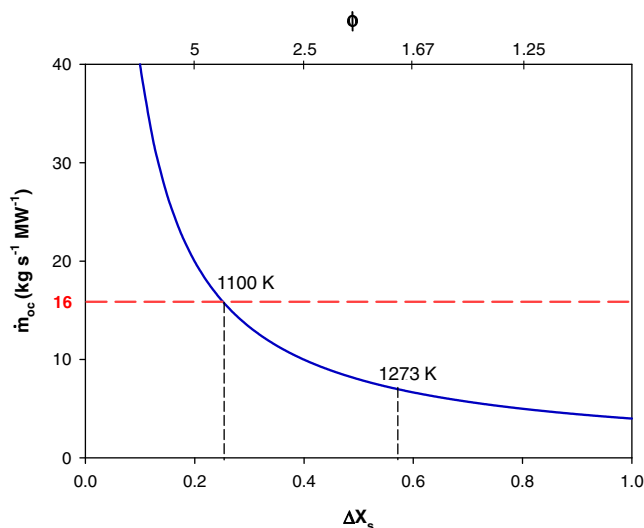


Fig. 11. Solids circulation rate vs variation of solids conversion in the fuel reactor using the Fe₂₀γAl material as oxygen carrier. Reducing gas: CH₄.

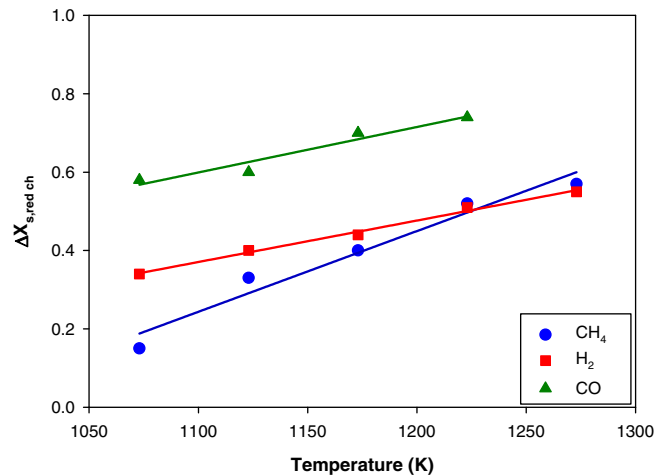


Fig. 12. Variation of reduction conversion in chemically controlled reaction for Fe₂₀γAl material reached in the fuel reactor for CH₄, H₂ and CO combustion in a usual range of operating temperatures for CLC.

$$m_{OC,AR} = \dot{m}_c \frac{\tau_o}{\Phi_{AR}} \quad (19)$$

where τ_r and τ_o are the times for complete conversion of the particles in the fuel reactor and air reactor, respectively. These parameters are obtained at an average reacting gas concentration calculated from the following expression:

$$\bar{C}_i = \frac{\Delta X_g \cdot C_{i,0}^n}{\int_{X_{g,in}}^{X_{g,out}} \left[\frac{1+\varepsilon_g X_g}{1-X_g} \right]^n dX_g} \quad (20)$$

where ε_g represents the expansion of volume as a result of the chemical reaction and can be calculated as:

$$\varepsilon_g = \frac{V_{g,X_g=1} - V_{g,X_g=0}}{V_{g,X_g=0}} \quad (21)$$

where $V_{g,X_g=0}$ and $V_{g,X_g=1}$ are the volumes of the gas mixture at $X_g = 0$ and $X_g = 1$, respectively. This parameter changes its value depending on the fuel gas considered for the CLC process. For example, ε_g takes a value of 2 for CH_4 , 0 for H_2 and CO and -0.21 for the oxidation reaction with air.

The average concentrations were determined at 1223 K in both reactors taking into consideration the reaction order, n , shown in Table 3. When 100 vol.% fuel gas concentration at the fuel reactor inlet and a final gas conversion of 0.999 was considered, the average CH_4 , H_2 and CO concentrations in this reactor were 15.7, 30.7 and 24.6 vol.%, respectively. On other hand, for an oxidation reaction in the air reactor with 21 vol.% O_2 and 20 vol.% excess air, the resulting average O_2 concentration was 11.2 vol.%. The times for complete conversion of the particles in the fuel reactor, considering a temperature of 1223 K, were 13.7, 11.0 and 14.2 s for CH_4 , H_2 and CO combustion, respectively. In the case of oxidation reaction, the time for complete conversion of the Fe_2O_3 oxygen carrier particles in the air reactor at 1223 K was 23.9 s.

Eqs. (18) and (19) are also dependent on parameters Φ_{FR} and Φ_{AR} which are the characteristic reactivity in the fuel reactor and air reactor respectively. Assuming perfect mixing of the solids in both reactors, Φ_j can be expressed as a function of the variation of solids conversion and as a function of the solids conversion in the inlet of each reactor. For the kinetic model used in this work, the expressions for Φ_j are the following and take a value between 0 and 1:

$$\Phi_{FR} = 1 - \exp\left(-\frac{(1 - X_{S,red in FR})}{\Delta X_S} \Phi_{FR}\right) \quad (22)$$

$$\Phi_{AR} = 1 - \exp\left(-\frac{(1 - X_{S,ox in AR})}{\Delta X_S} \Phi_{AR}\right) \quad (23)$$

The total solids inventory in the CLC system, defined in terms of kilograms of fully oxidized oxygen carrier per MW of fuel, can be calculated adding the masses obtained in the fuel reactor and air reactor:

$$m_{OC} = m_{OC,FR} + m_{OC,AR} \quad (24)$$

For comparison purposes, the minimum solids inventory in the CLC system was calculated for the three reducing gases considered in this work, i.e., CH_4 , H_2 and CO considering fuel and air reactors at 1223 K. In this case, $\Delta X_{S,red ch} = 0.52$, and the active Fe_2O_3 content was 10.4 wt.%; see Fig. 12. Thus, $R_{OC} = 1.04$ wt.%. But the reacting time to achieve the solids conversion $\Delta X_{S,red ch}$, i.e. τ'_r to be used in Eq. (18) instead of τ_r , was conveniently reduced by (see Appendix A)

$$\tau'_r = \Delta X_{S,red ch} \tau_r \quad (25)$$

The minimum solids inventory was obtained when the variation of solids conversion in the reactors was very low ($\Delta X_S \rightarrow 0$) and the characteristic reactivity reached the highest value. For

the kinetic model used in this work, the highest value of parameter Φ_j is 1. The minimum solids inventories for CH_4 , H_2 and CO combustion were 149, 116 and 109 kg MW^{-1} , respectively, see Table 4. A comparison between the expected performance of different oxygen carriers can easily be made by contrasting the minimum solids inventory values. The minimum solids inventories obtained for the Fe_2O_3 material were compared to the ones found for the Fe_4Al oxygen carrier prepared by freeze granulation [29] or ilmenite [37]. In fact, the high reactivity of Fe_2O_3 with CH_4 resulted in a lower solids inventory in the fuel reactor for Fe_2O_3 (54 kg/ MW_{th}) compared to that of Fe_4Al (950 kg/ MW_{th}) and of activated ilmenite (272 kg/ MW_{th}), even when the iron content in these materials was higher. Thus, it can be concluded that the Fe_2O_3 oxygen carrier, prepared by the incipient impregnation method, presents much higher reactivity with CH_4 , and hence the minimum solids inventory needed in the CLC unit reactor is lower in comparison with the other Fe-based material.

In real conditions, the solids inventory depends on the degree of oxidation of the oxygen carrier particles in the inlet of both reactors and on the value of ΔX_S . Furthermore, it must be also taken into consideration that in real conditions, the variation of solids conversion, ΔX_S , is defined by the solids circulation rate established in the CLC system, see Eq. (16), and it is possible that the oxygen carrier will not completely oxidized when it enters the fuel reactor.

Fig. 13 illustrates the total solids inventory of the Fe_2O_3 oxygen carrier needed in a CLC unit for CH_4 combustion as a function of the oxidation conversion of the particles at the inlet of the fuel reactor considering that the variation of solids conversion, ΔX_S , is limited to the minimum value related to the maximum solids circulation rate of 16 kg s^{-1} MW^{-1} . Thus, these calculations were made for a variation of solids conversion of 0.25, see Fig. 11. This value of ΔX_S is adequate because it is within the optimum range proposed by Abad et al. [29], i.e., $\Delta X_S = 0.2-0.5$, to obtain low solids inventories and reasonable circulation rate values.

Now, the method to calculate Φ_{FR} was modified from that shown by Abad et al. [29] to consider the active Fe_2O_3 fraction as being only the fraction reacting with chemical control, but the solid fraction reacting with slow diffusional controlled reaction was assumed to be inert; see Appendix A. Thus, to calculate Φ_{FR} by Eq. (22), a modified conversion $X'_{S,red}$ was used, which ranges from 0 to 1 when the solids conversion varies from 0 to $X_{S,red ch}$. Considering the case of CH_4 combustion at 1223 K, $X_{S,red ch}$ was established at 0.52 approximately (see Fig. 12), which means that for a variation of solids conversion of $\Delta X_S = 0.25$, $\Delta X'_S$ takes a value of 0.48.

With the above considerations, the inlet conversion of solids to the fuel reactor must fulfill $X_{S,ox in FR} > \Delta X_S + (1 - X_{S,red ch})$ because the fraction $(1 - X_{S,red ch})$ is considered inert for the reduction reaction. It can be observed in Fig. 13 that the minimum oxidation conversion at the inlet of the fuel reactor is $X_{S,ox in FR} = 0.73$ for $\Delta X_S = 0.25$. If the value of parameter $X_{S,ox in FR}$ is very close to the aforementioned limit, the availability of oxygen for the reduction conversion will be low because the oxygen carrier particles are reduced to a great extent and, consequently, the required solids inventory in this reactor will tend towards infinity. At the same

Table 4

Minimum solids inventories for CH_4 , H_2 and CO combustion in fuel and air reactors of a CLC unit with Fe_2O_3 as oxygen carrier ($T = 1223$ K).

	CH_4	H_2	CO
Min. solids inventory in FR (kg)	54	37	42
Min. solids inventory in AR (kg)	95	79	68
Min. total solids inventory (kg)	149	116	109

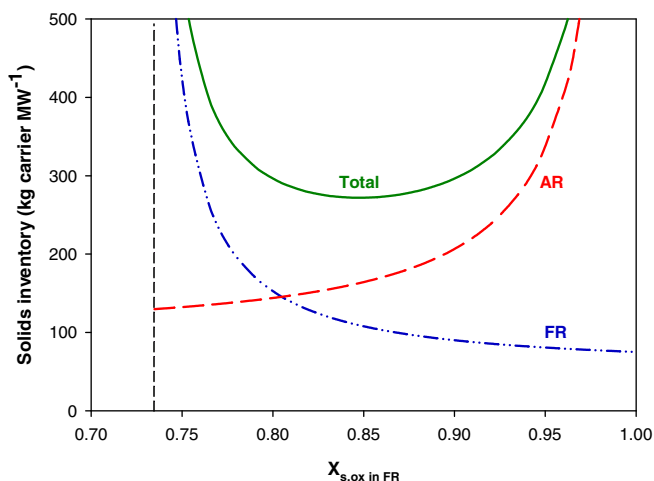


Fig. 13. Total solids inventory of the Fe₂₀γAl material as a function of the solids conversion at the inlet of the fuel reactor ($X_{S,ox in FR}$). Reducing agent: CH₄, $\Delta X_s = 0.25$, $T = 1223$ K. It is assumed that the Fe₂₀γAl oxygen carrier is only reduced up to solids conversion values within the range at which the reaction kinetics is controlled by chemical reaction.

time, a low value of $X_{S,ox in FR}$ implies that the solids inventory needed in the air reactor decreases. The opposite reasoning can be made for very high values of oxidation conversion at the fuel reactor inlet. The combination of both effects over the total solids inventory entails the presence of a minimum which corresponds to the optimum solids inventory in the CLC system under these conditions. In this case, the minimum amount of this material is 272 kg MW⁻¹ at an approximated value of $X_{S,ox in FR} = 0.85$.

Finally, it should be remarked that the value of solids inventory calculated for a real CLC system would be from 2 to 10 times higher [58] because the method for determination does not take into consideration such fluidization effects as the resistance to gas exchange between the bubbles and the emulsion in the fluidized beds. For example, Gayán et al. [16] found that for this oxygen carrier a solids inventory of 500 kg MW⁻¹ was necessary for complete combustion of CH₄ in the fuel reactor of a 500 W_{th} continuous CLC unit. Thus, the total solids inventory in this CLC unit would be within the range established by Abad et al. [58] taking into consideration the value calculated in this work. Therefore, these values are valid for comparison purposes with other oxygen carriers, but not for design purposes.

The results obtained from this simplified model provide valuable information for comparison purposes with different materials and a first approximation to the total solids inventory needed in a real CLC system. For example, when using this calculation method, the Fe₂₀γAl oxygen carrier presents a much lower value of total solids inventory for CH₄ combustion in comparison with another Fe-based oxygen carrier supported on Al₂O₃ with 60 wt.% Fe₂O₃ prepared by freeze granulation [29]. This fact emphasizes the high reactivity achieved by oxygen carriers prepared by means of the impregnation method. On other hand, the solids inventory obtained for the Fe₂₀γAl material is higher than the ones found for Ni- or Cu-based oxygen carriers in that work [29]. However, it must be considered that iron is significantly cheaper and more environmentally friendly than either nickel or copper.

5. Conclusions

The isothermal method in a TGA was identified as the proper method with which to obtain the reduction and oxidation kinetics of the Fe₂₀γAl oxygen carrier with CH₄, H₂, CO and O₂ as reacting

gases under typical CLC conditions. The effect of temperature and the concentration of the reacting gases on reaction rate of Fe₂₀γAl material were studied.

The Fe₂₀γAl oxygen carrier was always reduced to FeAl₂O₄ at typical temperatures in CLC regardless of the final solids conversion achieved in the oxygen carrier samples. The formation of Fe₃O₄ as a reduced Fe-based phase was never found in the particles. This result suggested that the reduction reaction mechanism was based on the interaction of Fe₂O₃ with Al₂O₃ in presence of the reacting gases to form FeAl₂O₄ as the only stable Fe-based phase. Furthermore, it was found that the reduction rate and the final solids conversion were clearly affected by the temperature. Nevertheless, complete regeneration was found after the oxidation step with O₂.

The grain model with uniform conversion in the particle and reaction in grains following the shrinking core model (SCM) was used for kinetics determination, assuming a first step of reduction controlled by chemical reaction, followed by a second step controlled by the diffusion through the product layer around the grains. The reaction order values found for the reducing gases ranged between 0.25 and 0.6. Additionally, the lowest and the highest activation energy values were found for reduction reactions with H₂ and CH₄ respectively, 8 and 66 kJ/mol. With regard to oxidation kinetics, the reacting model assumed a reaction rate that was only controlled by chemical reaction. The reaction order took a value of 0.9 and the activation energy for oxidation reaction with O₂ was 23 kJ/mol.

Finally, the solids inventory needed in a CLC system was also estimated taking into consideration the results obtained from the kinetics study. Firstly, it was found that the minimum solids inventories for CH₄, H₂ and CO combustion with the Fe₂₀γAl oxygen carrier were 149, 116 and 109 kg MW⁻¹, respectively. Furthermore, the solids inventory was calculated for usual operating conditions in a CLC unit, such as $\Delta X_s = 0.25$ and a temperature in the fuel reactor and air reactor of 1223 K. Under these conditions, and considering CH₄ as fuel gas, the minimum total solids inventory was 272 kg MW⁻¹.

Acknowledgements

This paper is based on the work carried out within the framework of the SUCCESS project, funded by the European Commission under the seventh Framework Programme (Contract 608571). This research was supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN Project: ENE2011-26354) and by FEDER.

Appendix A. Determination of solids inventory. Modification to the calculation method proposed by Abad et al. [29] considering that complete reduction of the oxygen carrier was not possible owing to diffusional limitations

Considering the reaction kinetics obtained in this work, it can be assumed that diffusion-controlled reaction does not take place to any relevant extension in a CLC unit because this takes much more time than the average residence time of particles in the fuel reactor. Thus, additional expressions were defined in order to calculate the total solids inventory in the fuel reactor for the case where the oxygen carrier is only reduced up to solids conversion values within the range at which the reduction is controlled by chemical reaction.

Thus, the solids conversion had to be recalculated to be used in Eqs. (22) and (23). Namely, the active Fe₂O₃ content, and therefore the actual oxygen transport capacity R'_{OC} , depends on the $X_{S,red ch}$ value shown in Fig. 12 as

$$R'_{OC} = X_{S,red ch} \cdot R_{OC} \quad (A.1)$$

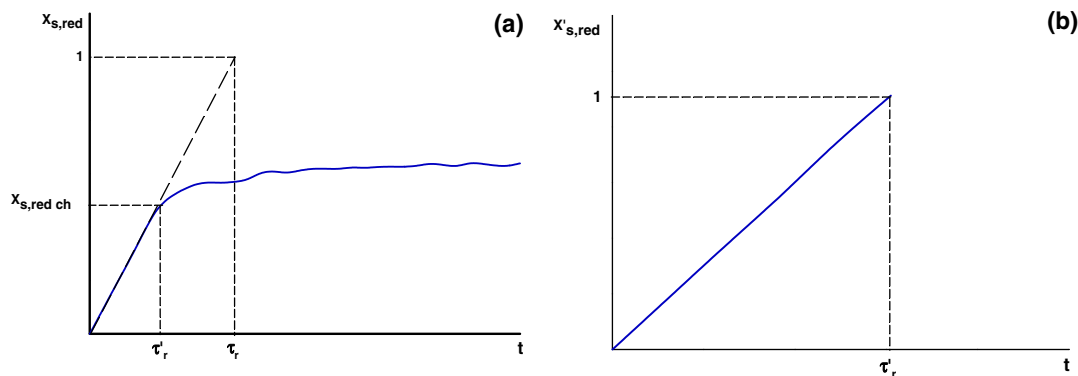


Fig. A1. (a) Determination of τ'_r and $X_{S,red ch}$ parameters from reduction conversion vs time curve (Fig. 5a). (b) Normalized reduction conversion vs time curve when the reduction reaction is controlled by chemical reaction. Operating conditions: reducing gas, 15 vol.% CH₄; temperature: 1223 K.

Therefore, the solid fraction reacting with slow diffusion-controlled reaction is assumed to be inert. The solids inventory in the fuel reactor can be calculated in these conditions as follows:

$$m_{OC,FR} = \frac{2 \cdot d \cdot M_O}{\Delta H_C^0} \cdot \frac{\tau'_r}{R'_{OC}} \cdot \frac{1}{\Phi'_{FR}} \quad (A.2)$$

Fig. A1(a) illustrates an example of a conversion vs time curve for CH₄ combustion from which both τ'_r and $X_{S,red ch}$ parameters can be calculated. $X_{S,red ch}$ is the maximum conversion reached by the oxygen carrier particles when the reduction reaction is controlled by chemical reaction. The time corresponding to this reduction conversion is defined as τ'_r . The calculation method considers a modified conversion $X'_{S,red}$, which ranges from 0 to 1 when the solids conversion varies from 0 to $X_{S,red ch}$. τ'_r can be determined at each temperature and reducing gas concentration with the kinetic data obtained in this work as

$$\tau'_r = \Delta X_{S,red ch} \tau_r \quad (A.3)$$

Thus, it was deduced that

$$\frac{\tau_r}{R_{OC}} = \frac{\tau'_r}{R'_{OC}} \quad (A.4)$$

and consequently, Eq. (A.2) can be written as

$$m_{OC,FR} = \frac{2 \cdot d \cdot M_O}{\Delta H_C^0} \cdot \frac{\tau_r}{R_{OC}} \cdot \frac{1}{\Phi'_{FR}} \quad (A.5)$$

The characteristic reactivity in the fuel reactor was also redefined according to the following expression:

$$\Phi'_{FR} = 1 - \exp\left(-\frac{(1 - X'_{S,red in FR})}{\Delta X'_S} \Phi'_{FR}\right) \quad (A.6)$$

where $X'_{S,red in FR}$ and $\Delta X'_S$ are calculated as (see Fig. A1(b)):

$$X'_{S,red in FR} = \frac{X_{S,red in FR}}{X_{S,red ch}}, \quad X_{S,red in FR} < X_{S,red ch} \quad (A.7)$$

$$\Delta X'_S = \frac{\Delta X_S}{X_{S,red ch}}, \quad \Delta X_S < X_{S,red ch} \quad (A.8)$$

Furthermore, $X'_{S,ox in FR}$ can be calculated as:

$$X'_{S,ox in FR} = \frac{X_{S,ox in FR} - X_{S,ox min}}{1 - X_{S,ox min}} \quad (A.9)$$

Considering that $X_{S,ox min} = 1 - X_{S,red ch}$, $X_{S,ox in FR}$ can be defined according to Eq. (A.10) as follows:

$$X_{S,ox in FR} = X'_{S,ox in FR} \cdot X_{S,red ch} + (1 - X_{S,red ch}) \quad (A.10)$$

References

- [1] IPCC, 2013. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Technical Summary. Working Group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report (AR5).
- [2] IPCC, 2005, in: B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer (Eds.), Special report on carbon dioxide capture and storage. Working group II of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2005.
- [3] W.K. Lewis, E.R. Gilliland, Production of pure carbon dioxide, S.O.D Company, US Patent: 2 665 971, United States, 1954.
- [4] H.J. Richter, K. Knoche, Reversibility of combustion processes. Efficiency and costing – second law analysis of processes, ACS Symp. Ser. 235 (1983) 71–85.
- [5] M. Ishida, D. Zheng, T. Akehata, Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis, Energy 12 (1987) 147–154.
- [6] M. Ishida, H. Jin, A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion, Energy 19 (1994) 415–422.
- [7] M. Ishida, H. Jin, A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction kinetics, J. Chem. Eng. Jpn. 27 (1994) 296–301.
- [8] A. Lyngfelt, B. Leckner, T. Mattisson, A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 3013–3101.
- [9] J. Adánez, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, L.F. de Diego, Progress in chemical looping combustion and reforming technologies, Prog. Energy Combust. Sci. 38 (2012) 215–282.
- [10] J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, J.M. Palacios, Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion, Energy Fuels 18 (2004) 371–377.
- [11] T. Mattisson, M. Johansson, A. Lyngfelt, Multicycle reduction and oxidation of different types of iron oxide particles – application to chemical-looping combustion, Energy Fuels 18 (2004) 628–637.
- [12] M. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt, Investigation of Fe₂O₃ with MgAl₂O₄ for chemical-looping combustion, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 6978–6987.
- [13] F. García-Labiano, J. Adánez, L.F. de Diego, P. Gayán, A. Abad, Effect of pressure on the behaviour of copper-, iron-, and nickel-based oxygen carriers for chemical looping combustion, Energy Fuels 20 (2006) 26–33.
- [14] A. Abad, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez, Reduction kinetics of Cu-, Ni- and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO+H₂) for chemical looping combustion, Energy Fuels 21 (2007) 1843–1853.
- [15] M. Ortiz, L.F. de Diego, P. Gayán, M.A. Pans, F. García-Labiano, A. Abad, J. Adánez, Hydrogen production coupled with CO₂ capture by chemical-looping using mixed Fe-Ni oxygen carriers, in: Proc 1st Int Conf on Chemical Looping, Lyon, France, 2010.
- [16] P. Gayán, M.A. Pans, M. Ortiz, A. Abad, L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, Testing of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit, Fuel Process. Technol. 96 (2012) 37–47.
- [17] A. Cabello, C. Dueso, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, L.F. de Diego, J. Adánez, Performance of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier with CH₄ and H₂S in a 500 W_{th} CLC unit, Fuel 121 (2014) 117–125.
- [18] P. Cho, T. Mattisson, A. Lyngfelt, Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 668–676.
- [19] L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, P. Gayán, A. Abad, G. Sprachmann, Performance of Cu- and Fe-based oxygen carriers in a 500 W_{th} CLC unit for sour gas combustion with high H₂S content, Int. J. Greenhouse Gas Control 28 (2014) 168–179.
- [20] F. García-Labiano, J. Adánez, L.F. de Diego, P. Gayán, A. Abad, A. Cabello, G. Sprachmann, Energy exploitation of acid gas with high H₂S content by means of a chemical looping combustion system, submitted for publication.

- [21] S.R. Son, S.D. Kim, Chemical-looping combustion with NiO and Fe₂O₃ in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2689–2696.
- [22] A. Abad, T. Mattisson, A. Lyngfelt, M. Johansson, The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor, *Fuel* 86 (2007) 1021–1035.
- [23] A. Lyngfelt, H. Thunman, Construction and 100 h of operational experience of a 10-kW chemical-looping combustor, in: D.C. Thomas, S.M. Benson (Eds.), *Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations - Results from the CO₂ capture project*, vol. 1, Elsevier, Oxford, UK, 2005 (chapter 36).
- [24] T. Pröll, K. Mayer, J. Bolhär-Nordenkamp, P. Kolbitsch, T. Mattisson, A. Lyngfelt, H. Hofbauer, Natural minerals as oxygen carriers for chemical looping combustion in a dual circulating fluidized bed system, *Energy Proc.* 1 (2009) 27–34.
- [25] P. Kolbitsch, J. Bolhär-Nordenkamp, T. Pröll, H. Hofbauer, Operating experience with chemical looping combustion in a 120 kW dual circulating fluidized bed (DCFB) unit, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 4 (2010) 180–185.
- [26] M. Rydén, M. Johansson, E. Cleverstam, A. Lyngfelt, T. Mattisson, Ilmenite with addition of NiO as oxygen carrier for chemical-looping combustion, *Fuel* 89 (2010) 3523–3533.
- [27] P. Moldenhauer, M. Rydén, A. Lyngfelt, Testing of minerals and industrial by-products as oxygen carriers for chemical-looping combustion in a circulating fluidized-bed 300 W laboratory reactor, *Fuel* 93 (2012) 351–363.
- [28] M. Ortiz, P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, A. Abad, M.A. Pans, J. Adánez, Hydrogen production with CO₂ capture by coupling steam reforming of methane and chemical-looping combustion: Use of an iron-based waste product as oxygen carrier burning a PSA tail gas, *J. Power Sources* 196 (2011) 4370–4381.
- [29] A. Abad, J. Adánez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Celaya, Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 533–549.
- [30] K.S. Go, S.R. Son, S.D. Kim, Reaction kinetics of reduction and oxidation of metal oxides for hydrogen production, *J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5986–5995.
- [31] C.D. Bohn, J.P. Cleeton, C.M. Müller, J.F. Davidson, A.N. Hayhurst, S.A. Scott, J.S. Dennis, The kinetics of the reduction of iron oxide by carbon monoxide mixed with carbon dioxide, *AIChE J.* 56 (2010) 1016–1029.
- [32] J. Bao, Z. Li, H. Sun, N. Cai, Experiment and rate equation modeling of Fe oxidation kinetics in chemical looping combustion, *Combust. Flame* 160 (2013) 808–817.
- [33] E.R. Monazam, R.W. Breault, R. Siriwardane, G. Richards, S. Carpenter, Kinetics of the reduction of hematite (Fe₂O₃) by methane (CH₄) during chemical looping combustion: A global mechanism, *Chem. Eng. J.* 232 (2013) 478–487.
- [34] B. Moghtaderi, H. Song, Reduction properties of physically mixed metallic oxide oxygen carriers in chemical looping combustion, *Energy Fuels* 24 (2010) 5359–5368.
- [35] E.R. Monazam, R.W. Breault, R. Siriwardane, D.D. Miller, Thermogravimetric analysis of modified hematite by methane (CH₄) for chemical-looping combustion: a global kinetics mechanism, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 14808–14816.
- [36] E. Ksepko, M. Sciazko, P. Babinski, Studies on the redox reaction kinetics of Fe₂O₃–CuO/Al₂O₃ and Fe₂O₃/TiO₂ oxygen carriers, *Appl. Energy* 115 (2014) 374–383.
- [37] A. Abad, J. Adánez, A. Cuadrat, F. García-Labiano, P. Gayán, L.F. de Diego, Reaction kinetics of ilmenite for chemical-looping combustion, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 689–702.
- [38] S. Nasr, K.P. Plucknet, Kinetics of iron ore reduction by methane for chemical looping combustion, *Energy Fuels* 28 (2014) 1387–1395.
- [39] C. Dong, S. Sheng, W. Qin, Q. Lu, Y. Zhao, X. Wang, J. Zhang, Density functional theory study on activity of α-Fe₂O₃ in chemical-looping combustion system, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8647–8652.
- [40] F. Li, Z. Sun, S. Luo, L.S. Fan, Ionic diffusion in the oxidation of iron-effect of support and its implications to chemical looping applications, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 876–880.
- [41] F. Li, S. Luo, Z. Sun, X. Bao, L.S. Fan, Role of metal oxide support in redox reactions of iron oxide for chemical looping applications: experiments and density functional theory calculations, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3661–3667.
- [42] C. Dong, X. Liu, W. Qin, Q. Lu, X. Wang, S. Shi, Y. Yang, Deep reduction behavior of iron oxide and its effect on direct CO oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 2562–2569.
- [43] Q. Tan, W. Qin, Q. Chen, C. Dong, W. Li, Y. Yang, Synergetic effect of ZrO₂ on the oxidation–reduction reaction of Fe₂O₃ during chemical looping combustion, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 10022–10027.
- [44] W. Li, Q. Chen, T. Mi, Density functional theory study of interaction between CO and oxygen carrier Fe₂O₃@SBA-15, *Adv. Mater. Res.* 610 (2013) 498–501.
- [45] D.D. Miller, R. Siriwardane, Mechanism of methane chemical looping combustion with hematite promoted with CeO₂, *Energy Fuels* 27 (2013) 4087–4096.
- [46] W. Qin, Q. Chen, Y. Wang, C. Dong, J. Zhang, W. Li, Y. Yang, Theoretical study of oxidation–reduction reaction of Fe₂O₃ supported on MgO during chemical looping combustion, *Appl. Surf. Sci.* 266 (2013) 350–354.
- [47] W. Qin, Y. Wang, C. Dong, J. Zhang, Q. Chen, Y. Yang, The synergetic effect of metal oxide support on Fe₂O₃ for chemical looping combustion: a theoretical study, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 718–723.
- [48] L. Wang, Q. Li, W. Qin, Z. Zheng, X. Xiao, C. Dong, Activity of Fe₂O₃ and its effect on CO oxidation in the chemical looping combustion: a theoretical account, *Adv. Mater. Res.* 726 (2013) 2040–2044.
- [49] F. García-Labiano, L.F. de Diego, J. Adánez, A. Abad, P. Gayán, Temperature variations in the oxygen carrier particles during their reduction and oxidation in a chemical looping combustion system, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 851–862.
- [50] HSC Chemistry 6.1, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Thermochemical Database and Simulation Module, Outotec Research Oy., Pori, Finland, 2008.
- [51] Q. Zafar, A. Abad, T. Mattisson, B. Gevert, Reaction kinetics of a freeze-granulated NiO/MgAl₂O₄ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion, *Energy Fuels* 21 (2007) 610–618.
- [52] F. García-Labiano, L.F. de Diego, J. Adánez, A. Abad, P. Gayán, Reduction and oxidation kinetics of a copper-based oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 8168–8177.
- [53] J.E. Readman, A. Olafsen, J.B. Smith, R. Blom, Chemical looping combustion using NiO/NiAl₂O₄: mechanisms and kinetics of reduction–oxidation (Red–Ox) reactions from in situ powder X-ray diffraction and thermogravimetry experiments, *Energy Fuels* 20 (2006) 1382–1387.
- [54] C. Dueso, M. Ortiz, A. Abad, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez, Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming, *Chem. Eng. J.* 188 (2012) 142–154.
- [55] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [56] L.F. de Diego, A. Abad, A. Cabello, P. Gayán, F. García-Labiano, J. Adánez, Reduction and oxidation kinetics of a CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3–δ} oxygen carrier for chemical-looping combustion, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 87–103.
- [57] J. Adánez, F. García-Labiano, A. Abad, L.F. de Diego, P. Gayán, Regeneration of sulfided dolomite with steam and carbon dioxide, *Energy Fuels* 15 (2001) 85–94.
- [58] A. Abad, J. Adánez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, Modelling of the chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen-carrier, *Combust. Flame* 3 (2010) 602–615.

