

INDICE

1. Introducción	2
1.1 Problemática ambiental	2
1.2 Captura y almacenamiento de CO ₂ (CAC)	3
1.3 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno. Chemical – Looping Combustion	5
2. Sección experimental	10
2.1 Preparación del transportador de oxígeno	10
2.2 Planta piloto ICB-CSIC-g1	11
3. Resultados	17
3.1 Ensayos en la planta de CLC en continuo	17
3.1.1 Combustión de metano	20
3.1.2 Combustión de gas de síntesis	21
3.1.3 Combustión de hidrocarburos ligeros	22
3.2 Comportamiento del transportador de oxígeno	23
4. Discusión	30
4.1 Consideraciones relativas a los criterios de diseño de plantas de CLC	32
4.2 Comportamiento del transportador de oxígeno	34
5. Conclusiones y trabajo futuro	36
5.1 Conclusiones	36
5.2 Trabajo futuro	37
6. Bibliografía	38

1. Introducción

1.1 Problemática ambiental

El calentamiento del sistema climático es inequívoco, como evidencian ya los aumentos observados del promedio mundial de la temperatura del aire y del océano, el deshielo generalizado de nieves y hielos o el aumento del promedio mundial del nivel del mar [1].

El aumento de la temperatura global del planeta tiene efectos significativos sobre el medioambiente y el ser humano tales como la disminución de la capacidad de producción de alimentos y de los recursos de agua disponibles o el empeoramiento de la calidad de los ecosistemas.

Los cambios en las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI) y de aerosoles alteran el balance energético del planeta y son los principales responsables del cambio climático. En este sentido, el dióxido de carbono (CO_2) es el GEI de origen antropogénico más importante. En la Figura 1 se puede observar como sus emisiones anuales han aumentado un 80% desde 1970 hasta 2004 y representaban en ese año el 77% de las emisiones totales. Este hecho ha provocado que la concentración media de CO_2 en la atmósfera se dispare desde las 280ppm de la era preindustrial a las 396 ppm en mayo de 2012 [2]. El mayor crecimiento de GEIs durante ese periodo de tiempo proviene de la combustión de combustibles fósiles para el sector industrial, de transporte y de generación de energía.

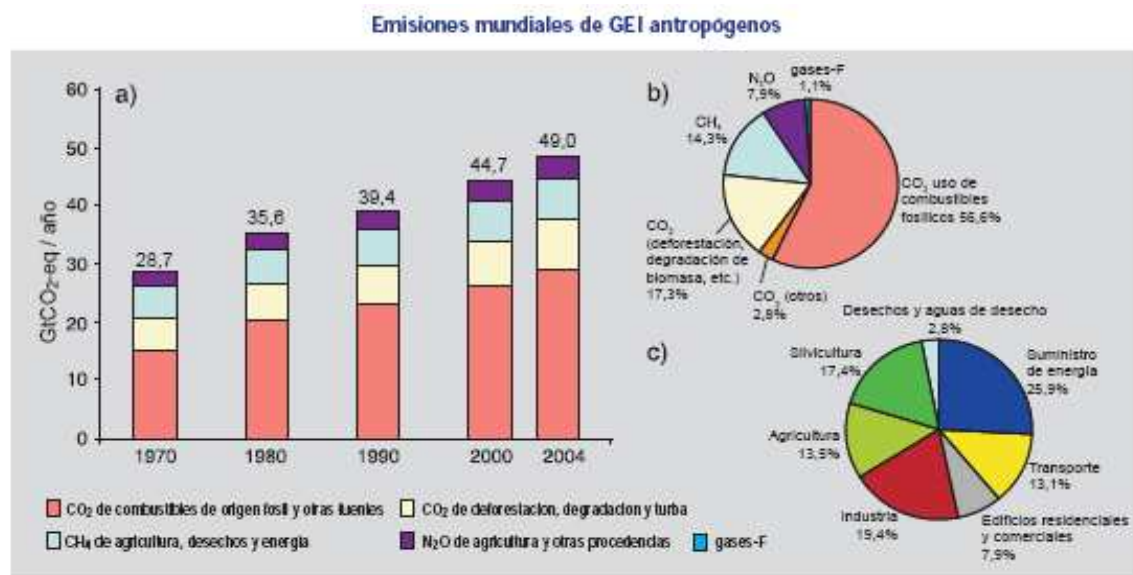


Figura 1. a) Emisiones anuales mundiales de GEI antropogénicos entre 1970 y 2004. b) Parte proporcional que representan los diferentes GEI antropogénicos respecto de las emisiones totales en 2004. c) Parte proporcional que representan diferentes sectores en las emisiones totales de GEI antropogénicos en 2004 [1].

Para lograr la estabilización de la concentración atmosférica de gases de efecto invernadero, el IPCC ha elaborado varios modelos para predecir la evolución con el tiempo de las emisiones de CO₂ a la atmósfera. Las conclusiones son dispares dependiendo del escenario supuesto, el cual depende del desarrollo económico y social global, de la intensidad del uso de los combustibles fósiles y de las alternativas disponibles para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera. En la Figura 2 se indican las diferentes alternativas para conseguir una reducción de las emisiones de CO₂ en un escenario plausible en el que se fija un límite de la concentración de CO₂ en la atmósfera de 550 ppmv en el año 2100.

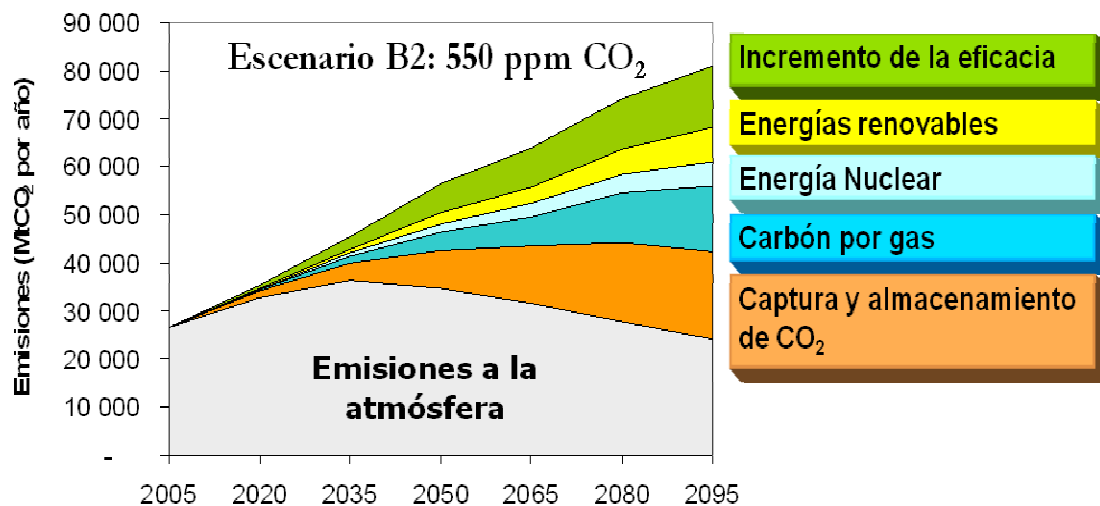


Figura 2. Escenario a largo plazo de emisiones de CO₂ para una concentración de CO₂ en la atmósfera de 550ppm, basado en datos del IPCC WG1 [3].

Se observa que para llegar a tener una reducción significativa de dichas emisiones resulta necesaria la utilización de diferentes estrategias, entre las que se encuentra la captura y almacenamiento de CO₂ (CAC).

1.2 Captura y almacenamiento de CO₂ (CAC)

La captura y el almacenamiento de CO₂ consisten en la separación del CO₂ emitido por la industria y las fuentes relacionadas con la generación de energía del resto de gases que lo acompañan, el transporte de CO₂ a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo (de siglos a milenios). La aplicación más directa de esta vía de reducción de emisiones de CO₂ puede realizarse en las centrales de producción de energía ya que son fuentes estacionarias en las que resultaría factible la incorporación de un sistema de captura de CO₂. Además, estas centrales de producción de energía representan, tal y como se ha comentado previamente, un porcentaje importante de las emisiones totales de CO₂ generadas por el ser humano.

La corriente de gases de salida generada en la combustión de combustibles fósiles contiene entre el 4 y el 14% de CO₂, dependiendo del combustible utilizado, siendo el resto principalmente nitrógeno (N₂). Si se quisiera almacenar directamente esa corriente, los costes de transporte serían prohibitivos, debido a la dificultad de mover un caudal tan alto y a las dificultades técnicas que surgirían al tener que comprimir una corriente

diluida de CO_2 . Asimismo, se disminuiría el tiempo de utilización de los depósitos de CO_2 . Por ello, resulta necesaria la utilización de tecnologías que permitan la separación del CO_2 del resto de gases de salida de la combustión. En la actualidad son tres las vías más desarrolladas de captura de CO_2 :

- Captura posterior a la combustión
- Captura previa a la combustión
- Combustión sin N_2 u oxicomcombustión

En la Figura 3 se muestra un esquema de estas tres vías.

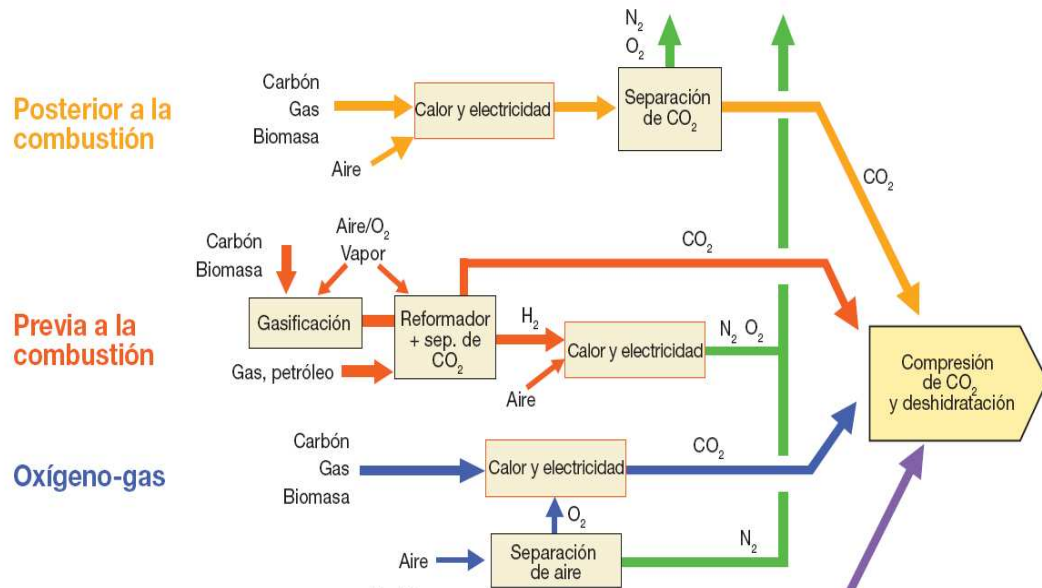


Figura 3. Sistemas de captura de CO_2 [1].

En los sistemas de captura de CO_2 posterior a la combustión, se separa el CO_2 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 CO_2 ha de realizarse en una corriente diluida (concentración de CO_2 entre el 4-14%) y a presión atmosférica.

Los sistemas de captura previa a la combustión procesan el combustible primario en un reactor con vapor y aire u 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 el vapor en un segundo reactor ("reactor de conversión") se produce H_2 adicional y CO_2 . La mezcla resultante de H_2 y CO_2 puede separarse en un flujo de gas de CO_2 y en otro de H_2 . Si el CO_2 es almacenado, el H_2 será un producto energético que podrá ser consumido para generar energía eléctrica y/o calor sin emitir CO_2 a la atmósfera.

Los sistemas de combustión sin N_2 (oxicomcombustión) utilizan O_2 en lugar de aire para la combustión del combustible primario con objeto de producir un gas de combustión compuesto únicamente por vapor de agua y CO_2 . Esto da origen a un gas con alta concentración de CO_2 y fácilmente separable del vapor de agua por condensación. El

inconveniente de esta tecnología es el empleo de O₂ puro que tiene una importante penalización energética, debida al proceso criogénico de separación del O₂ del aire.

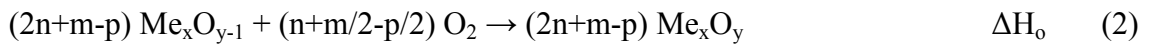
Analizando brevemente estos tres procesos, se observa que su principal inconveniente reside en la gran cantidad de energía que requieren, reduciendo de esta manera la eficacia global del proceso, lo cual supone un aumento considerable en el coste de la energía generada. Por ello, en los últimos años se están realizando importantes esfuerzos para desarrollar nuevas tecnologías con el objetivo principal de reducir el coste de la captura del CO₂, el cual domina entre el resto de los costes involucrados en el proceso global de captura y almacenamiento.

1.3 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno. Chemical – Looping Combustion

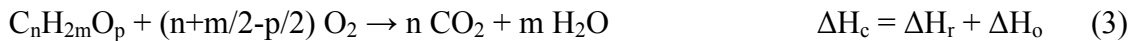
En este contexto, surge la tecnología de Chemical - Looping Combustion (en adelante CLC) como una de las tecnologías más prometedoras de captura de CO₂ en el proceso de producción de energía a partir de combustibles gaseosos ya que la separación del CO₂ generado es inherente al propio proceso [4]. Esta tecnología se fundamenta en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un óxido metálico (Me_xO_y) 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 como reactor de reducción (en adelante RR) y reactor de oxidación (en adelante RO). En el RR, el transportador de oxígeno se reduce a metal (Me) o a un nuevo óxido en forma reducida (Me_xO_{y-1}) y oxida al combustible a CO₂ y H₂O, los cuales pueden ser fácilmente separados por condensación obteniendo de esta manera una corriente muy concentrada de CO₂ lista para ser almacenada y/o transportada.



En el RO, 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 N₂ y O₂ sin reaccionar.



En este sistema resulta importante destacar que el calor total involucrado en ambos reactores es el mismo que el generado en el proceso de combustión normal donde el combustible se pone en contacto directo con el aire.



El concepto de combustión con transportadores sólidos de oxígeno es muy sencillo y la tecnología de lechos fluidizados está desarrollada. Sin embargo, existe un factor clave: el transportador sólido de oxígeno. Un transportador de oxígeno tiene que cumplir con las siguientes características:

- Capacidad suficiente de transporte de oxígeno.
- Conversión completa del combustible a CO_2 y H_2O .
- Alta reactividad redox, para reducir la cantidad de inventario de sólidos en cada uno de los reactores, así como para mantener dicha reactividad durante el mayor número de ciclos posible.
- Resistencia a la atrición para minimizar las pérdidas de sólidos por elutriación.
- Ausencia de deposición de carbono que pudiera liberarse en forma de CO_2 en el RO, lo cual reduciría la eficiencia de la captura de CO_2 .
- Buenas propiedades de fluidización para evitar la aglomeración de las partículas de sólido.
- Coste limitado.
- Respetuoso con el medioambiente.

Hasta el momento han sido muchos los materiales evaluados para determinar si son buenos candidatos para la tecnología de CLC identificando los óxidos de níquel, cobre, hierro y manganeso como las opciones más prometedoras. Un resumen de la evolución hasta estos momentos se puede encontrar en Adánez y cols. [5].

Los materiales de níquel han recibido una mayor atención que otros posibles candidatos debido a su mayor reactividad y estabilidad térmica a altas temperaturas (900 – 1100°C). Adánez y cols. [5] comentan que más de 2500 de las 3500 horas totales de operación en continuo con combustibles gaseosos en plantas de CLC y CLR (Chemical Looping Reforming) se han llevado a cabo con transportadores de oxígeno de níquel. Además, el níquel ha surgido como el único metal que puede ser utilizado para la tecnología de CLR gracias a sus propiedades catalíticas favorables. Sin embargo, este material presenta algunas desventajas tales como restricciones termodinámicas que provocan la presencia de pequeñas cantidades de CO e H_2 en la corriente de gas de salida del RR, su mayor coste comparado con otros óxidos metálicos o la necesidad de medidas de seguridad adicionales debido a su alta toxicidad.

El uso de compuestos basados en alúmina (Al_2O_3) como material de soporte en transportadores de oxígeno basados en níquel ha sido investigado de manera extensa en la bibliografía. La incorporación de Al_2O_3 como material soporte para el NiO confiere al transportador estabilidad en sucesivos ciclos de reducción – oxidación. La mayoría de los transportadores de oxígeno soportados sobre Al_2O_3 presentan reactividades muy altas con todo tipo de gases combustibles, bajas velocidades de atrición durante su operación en lechos fluidizados, así como ausencia tanto de deposición de carbono como de problemas de aglomeración. Sin embargo, la reducción de partículas de óxido de níquel (NiO) soportadas sobre Al_2O_3 se ve limitada por la transformación parcial del NiO en aluminato de níquel, NiAl_2O_4 [6-7], el cual posee una baja reactividad para el proceso de CLC [8]. De todas maneras, se han desarrollado transportadores de oxígeno basados en níquel con alta reactividad y baja formación de NiAl_2O_4 cuando se utilizan

los métodos de mezcla mecánica e impregnación como métodos de preparación de dichos transportadores [9-13].

En la Tabla 1 se recogen los transportadores de oxígeno basados en níquel que han sido probados hasta el momento en sistemas de CLC que operan en continuo, los cuales han sido alimentados con combustibles gaseosos. Tal y como se puede observar en dicha Tabla, 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 60%. 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. Por otro lado, también se puede observar como los transportadores que presentan un menor contenido de NiO son los desarrollados mediante el método de impregnación. Debido al alto coste y a las precauciones que deben tomarse desde un punto de vista medioambiental y de seguridad, la tendencia actual en el desarrollo de tecnologías de CLC relacionadas con transportadores de oxígeno basados en níquel se orienta hacia minimizar la cantidad de NiO que contienen las partículas de transportador. Este es el objetivo principal del proyecto INNOCUOUS (Innovative Oxygen Carriers Uplifting chemical – looping combustion), financiado por el 7º Programa Marco de la Unión Europea (contrato nº 241401), dentro del cual se enmarca este Trabajo Fin de Máster y la realización de mi futura Tesis Doctoral.

En este sentido, nuestro grupo de investigación en el Instituto de Carboquímica (ICB) ha desarrollado diferentes trabajos en los que se han visto involucrados transportadores de oxígeno de níquel. En primer lugar, se prepararon diferentes transportadores con capacidad potencial para el proceso de CLC utilizando distintos materiales como soporte [9]. Diferentes transportadores de oxígeno basados de níquel mostraron las mejores cualidades utilizando γ -Al₂O₃ como soporte. En un trabajo posterior [10], se concluyó que al llevar a cabo modificaciones en el soporte del transportador 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, se minimizaba la interacción del NiO con Al₂O₃. De esta manera, se conseguían excelentes resultados de reactividad, regeneración y alta selectividad de combustión de CH₄ a CO₂ y H₂O.

El siguiente paso consistió en evaluar el comportamiento de un transportador de oxígeno impregnado sobre α -Al₂O₃, con un contenido en NiO del 18% en peso, en una planta piloto de CLC en continuo de 500W_t cuando se empleaba CH₄ y gas de síntesis como combustibles [14-15]. Con respecto a la combustión de CH₄, trabajando a 1153K en el RR, se necesitaba una relación oxígeno-combustible superior a 3, e inventarios de sólidos en el RR de 600kg/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 oxígeno/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 150h que la planta piloto estuvo trabajando de manera continua.

Tabla 1. Resumen de los transportadores de oxígeno de níquel probados en plantas de CLC en continuo con combustibles gaseosos

Transportador de oxígeno ^a	% en peso de óxido metálico	Material de soporte	Potencia (kW)	Gas de reacción ^b	Referencia
Ni18- α Al:HIWI	18	α -Al ₂ O ₃	0.5	CH ₄	[14]
			0.5	H ₂ , CO, gas de síntesis	[15]
			0.5	C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	[16]
			0.5	CH ₄ + H ₂ S	[17]
			0.3	g.n.	[18-19]
Ni35-Al:COP	35	Al ₂ O ₃	1	Gas de síntesis + H ₂ S	[20]
Ni60-NiAl:SF	60	NiAl ₂ O ₄	10	g.n.	[21]
Ni60-NiAl:FG	60	NiAl ₂ O ₄	0.3	g.n.	[22]
Ni40-NiAl:FG	40	NiAl ₂ O ₄	10	g.n.	[23-24]
Ni40-NiAl:SD	40	NiAl ₂ O ₄		H ₂	[25]
Ni40-NiAl:SD	40	NiAl ₂ O ₄	0.3	g.n.	[18]
			10	g.n.	[26]
			65	H ₂ , CO	[27-28]
			140	g.n.	[29-31]
			140	CH ₄	[27-28]
Ni40-NiAl-Mg:SD	40	NiAl ₂ O ₄ - MgO	0.3	g.n.	[18]
			10	g.n.	[26]
			140	g.n.	[29-31]
Ni20-MgAl:FG	20	MgAl ₂ O ₄	0.3	g.n.	[19]
Ni60-MgAl:FG	60	MgAl ₂ O ₄	0.3	g.n.	[22, 32]
			0.17	Gas de síntesis	[22, 33]
Ni60-B:MM	60	Bentonita	50	CH ₄	[34]
				Gas de síntesis	[35]
				g.n.	[35]
Ni60-B:MM	60	Bentonita	1.5	CH ₄	[36]
Ni40-Zr-Mg:FG	40	ZrO ₂ -MgO	0.3	g.n.	[37]
OCN 702-1100		n.a.	50	g.n.	[38]
OCN 703-1100		n.a.	50	g.n. Gas de síntesis	[35] [35]

^a Transportador de oxígeno: HIWI, impregnación húmeda incipiente en caliente (hot incipient wet impregnation, en inglés); 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.

Además, Adánez y cols. [16] investigaron el efecto de la presencia de hidrocarburos ligeros (C₂H₆ y C₃H₈) en el gas de alimentación de un sistema de CLC utilizando el transportador de oxígeno de níquel comentado previamente [14-15]. Estos investigadores concluyeron que era necesaria una relación oxígeno/combustible superior a 3 y una temperatura de 880°C para obtener altas eficacias de combustión. Según estos resultados, podían afirmar que no resultaba necesario adoptar medidas especiales en una planta de CLC debido a la presencia de hidrocarburos ligeros en el gas combustible cuando se emplea un transportador de oxígeno basado en níquel. Un aspecto a tener en cuenta respecto al transportador empleado por Adánez y cols. [16] 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 conlleva un aumento de la cantidad de sólido en el RR respecto a la cantidad esperada si no se produjese la formación de NiAl₂O₄ [14,39].

El objetivo de este trabajo consiste en desarrollar y evaluar el comportamiento de un transportador de oxígeno basado en níquel, con un contenido de NiO muy bajo y nula interacción con Al_2O_3 usado como soporte. El transportador de oxígeno ha sido desarrollado mediante el método de impregnación húmeda incipiente utilizando CaAl_2O_4 como soporte con la finalidad de evitar la interacción del NiO con dicho soporte. Este transportador ha sido evaluado con diferentes gases combustibles en una planta piloto de CLC de 500W_t de potencia que opera en continuo a presión atmosférica. Se ha analizado la influencia de diferentes condiciones de operación, tales como la relación oxígeno/combustible o la concentración de gas combustible. Finalmente, se ha llevado a cabo la caracterización de partículas frescas y usadas para investigar los posibles cambios sufridos por las partículas durante su operación en continuo en la planta piloto.

2. Sección experimental

2.1 Preparación del transportador de oxígeno

El soporte, CaAl_2O_4 , se obtuvo mezclando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Panreac, $\text{dp} < 10\mu\text{m}$) con CaCO_3 (Panreac, $\text{dp} < 10\mu\text{m}$). Además se utilizó grafito (10% en peso) como elemento lubricante y generador de porosidad. La mezcla se peletizó por presión en una prensa hidráulica. Los pellets se calcinaron a 1400°C durante 18 horas. A continuación, los pellets 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 1.400kg/m^3 y la porosidad de 40.5%.

En una etapa siguiente, las partículas de CaAl_2O_4 se impregnaron con una disolución saturada (20°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% en peso). El material resultante de la primera impregnación se calcinó a 550°C en una atmósfera de aire durante 30 minutos con el objetivo de descomponer el nitrato metálico impregnado en óxido metálico. Finalmente, después de la segunda impregnación, el transportador de oxígeno se calcinó de nuevo a 950°C durante 1 hora. Al transportador de oxígeno resultante se le designó como Ni11CaAl₂O₄.

En la Tabla 2 se muestran las principales propiedades físico-químicas de las partículas frescas y usadas del transportador de oxígeno Ni11CaAl₂O₄.

Tabla 2. Propiedades del transportador de oxígeno Ni11CaAl₂O₄.

	Fresca	Usada ^a
Contenido de NiO (% en peso)	11.8	9.6
Capacidad de transporte de oxígeno, R_{oc} (%)	2.5	2.1
Densidad de partícula (kg/m^3)	1400	1600
Resistencia a la rotura (N)	1.2	0.6
Porosidad (%)	40.4	36.4
Superficie específica BET (m^2/g)	2.1	2.4
Difracción por rayos X, XRD	NiO, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 RR: Ni, NiO, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 RO: NiO, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7	

^a Después de 90h de operación en la planta piloto de CLC de 500W_t

En el **Anexo I** se recoge una breve referencia sobre cada una de las técnicas de caracterización empleadas, indicando el equipo comercial empleado para llevar a cabo cada una de ellas. Además, se incluye en este Anexo una descripción más detallada de los análisis termo-gravimétricos realizados para determinar la reactividad de las partículas del transportador Ni11CaAl₂O₄.

2.2 Planta piloto ICB-CSIC-g1

La Figura 4 muestra un esquema de la planta piloto de CLC utilizada para determinar el comportamiento del transportador de oxígeno en condiciones de operación en continuo. Dicha planta 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 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 RR (1) consiste en un lecho fluidizado burbujeante (0.05m d.i.) con una altura de lecho de 0.1m. En este reactor, el gas combustible reacciona con el transportador para formar CO_2 y H_2O . Las partículas de transportador de oxígeno reducidas pasan al RO (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. El proceso de oxidación del transportador tiene lugar en el RO, un lecho fluidizado burbujeante (0.05m d.i.) con una altura de lecho de 0.1m. A continuación de éste se sitúa un “riser” (4) de 0.02m d.i. y una altura de 1m. La regeneración del transportador tiene lugar en la parte de lecho denso del RO permitiendo tiempos de residencia lo suficientemente grandes como para que se produzca la oxidación completa del transportador reducido. Además, se introduce una corriente de aire secundario en la parte superior del lecho fluidizado para favorecer el arrastre de las partículas.

El N_2 y el O_2 sin reaccionar abandonan el RO 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 de sólidos preparándolas para comenzar un nuevo ciclo y evitando la mezcla del combustible y del aire a la salida del “riser”. Las partículas regeneradas regresan al RR por gravedad a partir del depósito de sólidos que está situado por encima de una válvula de sólidos (7), la cual controla el caudal que se introduce en el RR. Una válvula de desviación de sólidos (6) localizada por debajo del ciclón permite la medida del caudal de sólidos en cualquier momento de operación. Las partículas de finos producidas por el fenómeno de fragmentación/atrición en la planta son recuperadas por el ciclón y los filtros que se encuentran aguas abajo del RR y RO. 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 más pequeñas que las que serían necesarias en instalaciones de mayor tamaño.

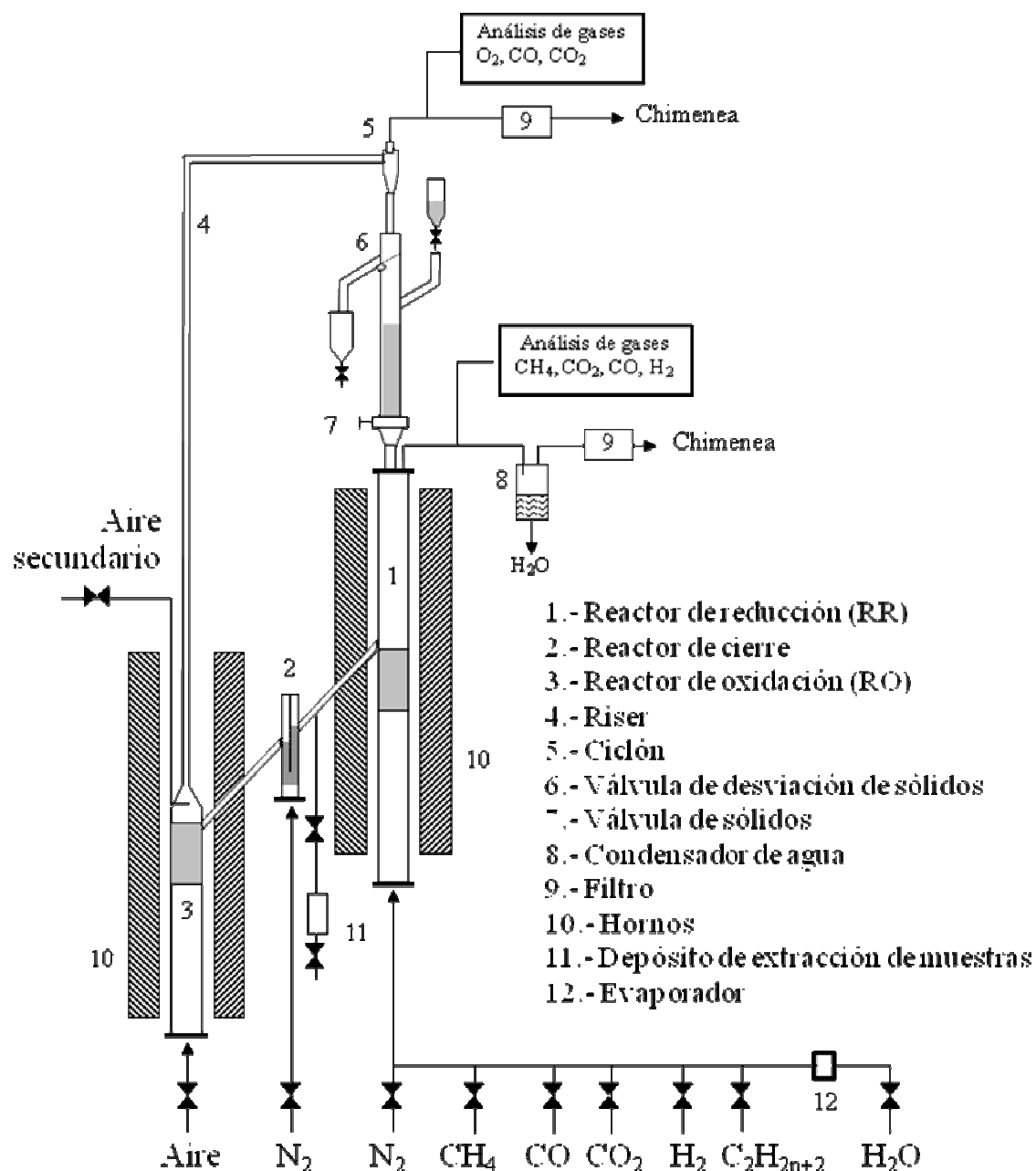


Figura 4. Esquema de la instalación ICB – CSIC – g1

Diferentes muestras de partículas usadas pueden ser sacadas durante su operación en la planta en continuo y caracterizar sus propiedades dependiendo de las condiciones experimentales utilizadas. Por un lado, partículas completamente oxidadas del RO fueron extraídas de la planta durante las medidas de circulación de sólidos llevadas a cabo a la salida del ciclón. Por otro lado, partículas parcialmente reducidas del RR fueron extraídas a través de un pequeño depósito (11) que está conectado a una tubería que une el RR con el reactor de cierre.

Esta planta piloto también dispone de varias herramientas de medida y control del sistema. En este sentido, termopares y transductores de presión están colocados en diferentes puntos de la planta mostrando las condiciones reales de operación de la misma en cualquier momento. Por otro lado, las temperaturas del RO y del RR son

controladas por separado. Además, la planta dispone de controladores de caudales máxicos específicos para cada gas empleado.

Las corrientes de gases de salida del RR y del RO son enviadas a sus respectivos analizadores de gases para obtener datos en continuo relativos a su composición. La corriente del gas de salida del RR está compuesta por N_2 , CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2 y CO . Por su parte, la corriente del gas de salida del RO está compuesta por N_2 y O_2 sin reaccionar. En el caso de que se forme carbono en las partículas de transportador que se encuentran en el RR, también se puede formar CO y CO_2 en el RO a consecuencia de la oxidación de dicho carbono con aire. Las concentraciones de CH_4 , CO_2 , CO e H_2 en la corriente del gas de salida del RR se miden después de llevar a cabo la condensación del vapor de agua, mientras que de la corriente de salida del RO se miden las concentraciones de O_2 , CO , y CO_2 .

Las concentraciones de CH_4 , CO , CO_2 del gas de salida del RR 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 de gas de salida del RO, el CO y 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).

Condiciones de operación

Ensayos de combustión bajo diferentes condiciones de operación y gases combustibles fueron llevados a cabo en la planta de CLC de 500W_t utilizando el transportador de oxígeno $Ni_{11}CaAl_2O_4$. El inventario total de sólidos utilizado en el sistema fue de 1.0kg aproximadamente, de los cuales 0.2 y 0.4kg estaban situados en el RR y RO respectivamente. Se llevaron a cabo un total de 90h de operación en caliente con el mismo lote de partículas, de las cuales 50h fueron en condiciones de combustión.

El caudal de entrada al RR se varió entre 170 lN/h y 255lN/h, que se corresponde con una velocidad de entrada de gas entre 0.1 y 0.15 m/s, entre 4 y 6 veces la velocidad de mínima fluidización para partículas con un tamaño de 0.3mm. En el RO se utilizó aire como gas de fluidización, el cual se dividió entre la parte inferior del lecho (720 lN/h) y el aire secundario en el “riser” (150 lN/h). Además, en el reactor de cierre se empleó N_2 como agente de fluidización (38 lN/h).

En la Tabla 3 se muestra un resumen de las diferentes condiciones de operación utilizadas en los ensayos llevados a cabo. En este trabajo se emplearon diferentes tipos de combustibles: CH_4 , gas de síntesis, CO , H_2 e hidrocarburos ligeros (C_2H_6 y C_3H_8).

La relación oxígeno/combustible, ϕ , viene definida por la Ecuación (4), donde F_{MeO} es el caudal de óxido metálico y F_{Fuel} es el caudal molar de combustible a la entrada del RR. Un valor de $\phi = 1$ se corresponde con la cantidad estequiométrica de MeO necesaria para obtener una conversión completa del combustible en CO_2 y H_2O :

$$\phi = \frac{F_{MeO}}{b \cdot F_{Fuel}} \quad (4)$$

El parámetro b es el coeficiente estequiométrico de la mezcla de gas combustible. En el caso de los ensayos de combustión de CH_4 , este parámetro toma el valor de 4, para los casos de CO , H_2 y gas de síntesis el parámetro b toma el valor de 1, para el C_2H_6 es igual a 7 y, finalmente, en el caso del uso de C_3H_8 como combustible, el parámetro b toma el valor de 10.

La serie de ensayos M1-M6 fue llevada a cabo cuando se utilizó CH_4 como combustible en la planta de CLC. En dicha serie se analizó el efecto de la relación oxígeno/combustible, ϕ , sobre la eficacia de combustión al variar la concentración de combustible mientras la velocidad de gas y el caudal de circulación de sólidos se mantenía prácticamente constante. De esta manera, se varió el caudal de combustible en esta serie de experimentos. Se utilizaron diferentes concentraciones de CH_4 , del 25% al 50% en volumen, que se correspondían con valores de potencia de entrada a la planta de entre 422 y 850W_t.

Con respecto a los ensayos de combustión de gas de síntesis se estudiaron dos relaciones CO/H_2 diferentes: 1 y 3 (correspondientes a los ensayos S9 – S16). Estas relaciones se corresponden con composiciones típicas de gas obtenidas en lechos fluidizados y gasificadores de lecho arrastrado respectivamente. Las composiciones de equilibrio resultantes para estos experimentos se muestran en la Tabla 3 asumiendo el equilibrio WGS (Water Gas Shift) en el RR. A modo de comparación, también se llevaron a cabo experimentos en los que se utilizaba únicamente como gases combustibles CO (experimentos S1 – S6) e H_2 (experimentos S7 – S8).

Por último, se llevaron a cabo ensayos con hidrocarburos ligeros tales como etano (ensayos LHC1 – LHC2) y propano (LHC3 – LHC4). Se emplearon dos composiciones de gas diferente para cada tipo de combustible (ver Tabla 3) calculadas de tal manera que el consumo de oxígeno fuera el mismo en ambos casos. En este sentido, hay que tener en cuenta que el C_2H_6 y el C_3H_8 requieren mayor cantidad de oxígeno para su combustión que el CH_4 . En todos los ensayos se introdujo un 30% de vapor de agua para evitar la formación de carbonilla en la placa distribuidora del RR.

El comportamiento del transportador de oxígeno con los diferentes gases combustibles fue evaluado por medio del estudio del efecto de la relación oxígeno/combustible sobre la eficacia de combustión. La eficacia de combustión (η_c) se define como la relación entre el O_2 transferido al combustible en el RR y el que necesita el gas combustible para quemarse completamente a CO_2 y H_2O . De esta manera, la eficacia de combustión da una idea de lo cerca o lejos que el sistema de CLC se encuentra de la condición de combustión completa del gas combustible alimentado.

$$\eta_c = \frac{(2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{out}} \cdot F_{\text{out}} - (2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{in}} \cdot F_{\text{in}}}{(x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2} + 4x_{\text{CH}_4} + 7x_{\text{C}_2\text{H}_6} + 10x_{\text{C}_3\text{H}_8})_{\text{in}} \cdot F_{\text{in}}} \quad (5)$$

donde F_{in} es el caudal molar de la corriente de gas a la entrada, F_{out} es el caudal molar de la corriente de gas a la salida y x_i es la fracción molar del gas i .

Tabla 3. Condiciones de operación para los experimentos llevados a cabo en la instalación ICB – CSIC – g1

Ensayo	T _{RR} (°C)	Q _{RR} (l/h)	Gas combustible (vol.%)	Concentración de equilibrio (vol. %)				Caudal de sólidos, fs (kg/h)	φ	Potencia (W _{th})	Inventario de sólidos en el RR (kg/MW _{th})
				CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂				
CH ₄											
M1	900	170	50					9.4	0.9	846	154
M2	900	170	45					9.4	1.0	761	172
M3	900	170	40					9.4	1.1	677	193
M4	900	170	35					9.4	1.3	593	221
M5	900	170	30					9.4	1.5	507	258
M6	900	170	25					9.4	1.8	422	310
Gas de síntesis											
CO											
S1	880	255	80					6.6	1.0	716	183
S2	880	213	80					6.6	1.3	594	221
S3	880	170	80					6.6	1.6	516	254
S4	880	170	80					9.2	2.2	477	275
S5	880	170	60					9.2	2.9	358	366
S6	880	170	40					9.2	4.3	238	550
H ₂											
S7	880	170	60					9.2	2.9	306	428
S8	880	170	40					9.2	4.3	204	642
Gas de síntesis (CO/H ₂ =1)											
S9	880	255	80	40	10	8	40	6.6	1.0	651	201
S10	880	213	80	40	10	8	40	6.6	1.3	542	242
S11	880	170	80	40	10	8	40	6.6	1.6	434	302
S12	880	170	40	20	5	4	20	6.6	3.1	217	604

Gas de síntesis (CO/H₂=3)											
S13	880	255	80	60	6	14	20	6.6	1.0	682	192
S14	880	213	80	60	6	14	20	6.6	1.3	568	231
S15	880	170	80	60	6	14	20	6.6	1.6	455	288
S16	880	170	40	30	3	7	10	6.6	3.1	227	577
Hidrocarburos ligeros											
C₂H₆											
LHC1*	900	170	17.2					7.2	1.1	517	253
LHC2*	900	170	11.4					7.2	1.7	345	380
C₃H₈											
LHC3*	900	170	12					7.2	1.1	517	253
LHC4*	900	170	8					7.2	1.7	345	380

* 30% H₂O añadido

3. Resultados

3.1 Ensayos en la planta de CLC en continuo

Ensayos de combustión bajo diferentes condiciones de operación fueron llevados a cabo en la planta de CLC utilizando el transportador de oxígeno $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}_2\text{O}_4$. La relación oxígeno/combustible y la composición del combustible se estudiaron como variables que afectan a la eficacia de combustión, η_c . Las concentraciones de productos gaseosos a la salida del RR y del RO se midieron mediante analizadores en continuo y los resultados correspondientes se emplearon para realizar los balances de masa de carbono, hidrógeno y oxígeno sobre el sistema completo. Con respecto al comportamiento del transportador de oxígeno, se puede comentar que en ningún momento de operación se detectaron problemas de desactivación o aglomeración.

La Figura 5 muestra una comparación del efecto del parámetro ϕ sobre la eficacia de combustión, tanto para la serie de experimentos M1 – M6, llevada a cabo sobre el transportador $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}_2\text{O}_4$, como para la serie de experimentos B, llevados a cabo a 880°C , correspondientes al transportador $\text{Ni}_{18}\text{-}\alpha\text{Al:HIWI}$ desarrollado por Adánez y cols. [14]. Con respecto a los ensayos de combustión M1 - M6, se obtuvieron eficacias de combustión de CH_4 muy altas operando con relaciones oxígeno/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 la fecha [5], incluyendo el transportador desarrollado por Adánez y cols. [14], donde un incremento del valor de ϕ produce un incremento de la eficacia de combustión. En este punto hay que destacar que Lyngfelt y Thunman [24] observaron que en el caso de utilizar transportadores de oxígeno de níquel en un sistema de CLC, la concentración de CH_4 sin reaccionar a la salida del RR aumentaba cuando se incrementaba la circulación de sólidos.

Además, con los transportadores de oxígeno basados en níquel desarrollados hasta el momento resultaba necesario operar con valores de ϕ más altos (3 – 3.5) para alcanzar eficacias de combustión casi completas [14, 21, 24]. Sin embargo, con este material la eficacia de combustión alcanza el máximo valor permitido por la termodinámica a valores de ϕ entre 1.1 y 1.2. Un incremento mayor del parámetro ϕ conlleva un efecto negativo sobre la eficacia de combustión. Si la relación oxígeno/combustible se sitúa por debajo de 1.0, la eficacia de combustión también decrece ya que se tiene menos O_2 disponible para llevar a cabo la oxidación completa del combustible.

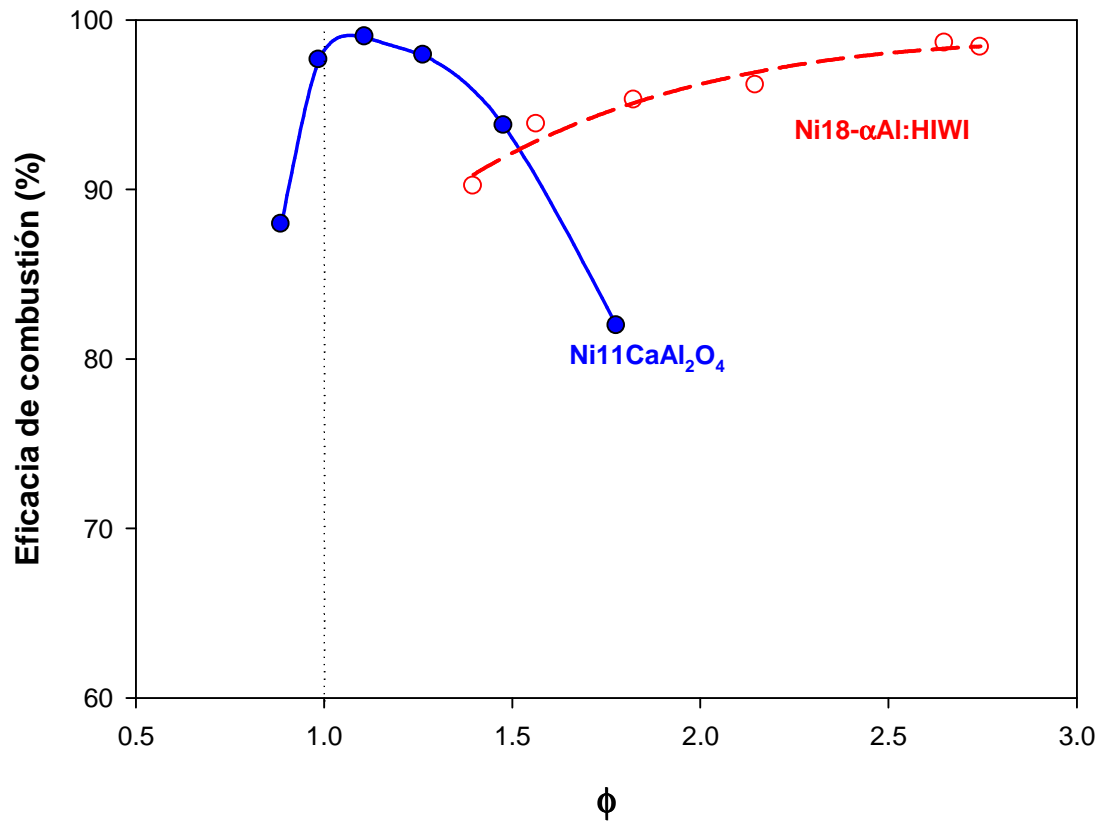


Figura 5. Efecto de la relación oxígeno/combustible (ϕ) sobre la eficacia de combustión (η_c). Comparación entre los ensayos experimentales M1-M6, en los cuales el caudal de CH₄ se varía (—●—), y la serie de ensayos B a 1153K llevada a cabo sobre el transportador de oxígeno Ni18- α Al:HIWI desarrollado por Adánez y cols [14]. (—○—).

La Figura 6 muestra el efecto del valor de ϕ sobre la eficacia de combustión para los ensayos de combustión de gas de síntesis (S1 – S16). En este caso se alcanzan combustiones completas trabajando con relaciones oxígeno/combustible superiores a 1.3 para todas las composiciones de gases, incluyendo CO puro, el cual es el gas que presenta un peor comportamiento cuando reacciona con transportador de oxígeno de níquel.

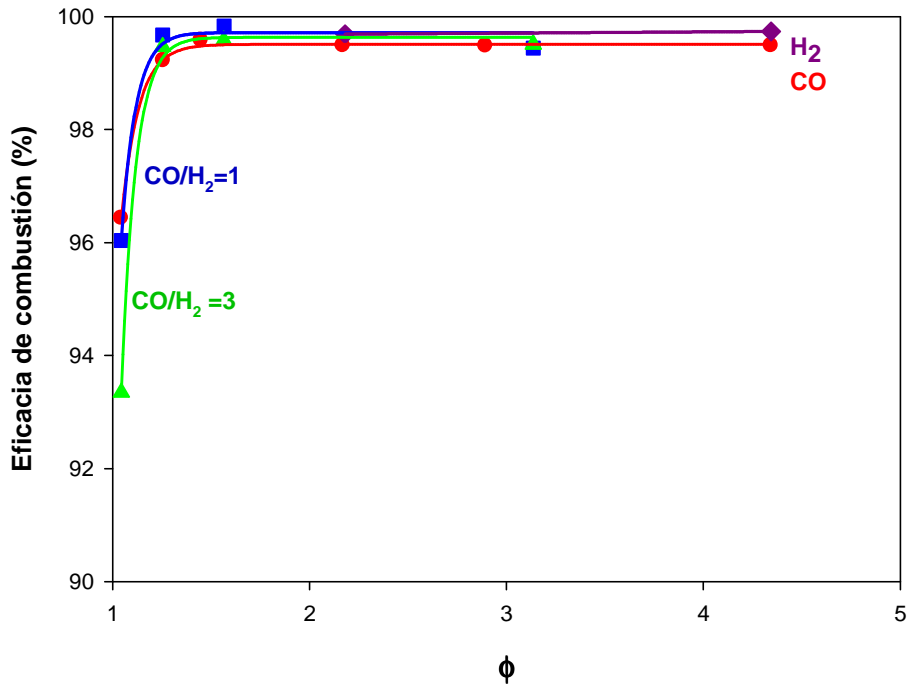


Figura 6. Efecto de la relación oxígeno/combustible (ϕ) sobre la eficacia de combustión (η_c). Resultados de los ensayos experimentales S1-S6 para la combustión de CO (●), S7-S8 para la combustión de H₂ (◆), S9-S12 para la combustión de gas de síntesis con relación CO/H₂ = 1 (■) y S13-S16 para la combustión de gas de síntesis con relación CO/H₂ = 3 (▲).

A partir de los resultados experimentales obtenidos en los ensayos LHC1 – LHC4, las eficacias de combustión correspondientes se calcularon a través de la Ecuación (5). La Figura 7 muestra el efecto de la relación oxígeno/combustible sobre la eficacia de combustión, tanto para el C₂H₆ como para el C₃H₈. Un incremento de ϕ produce un incremento de la eficacia de combustión para ambos gases. Este es el efecto esperado para un transportador de oxígeno basado en níquel cuando reacciona con combustibles gaseosos, e implica un comportamiento diferente en comparación al encontrado cuando el transportador reaccionaba con CH₄, tal y como se ha comentado anteriormente. Por último, en esta Figura también se puede observar como se obtienen mejores eficacias de combustión en el caso del C₂H₆ que en el de C₃H₈. En el caso del C₂H₆ se alcanza un valor de eficacia muy cercano al 99% cuando se trabaja con una relación oxígeno/combustible igual a 1.7.

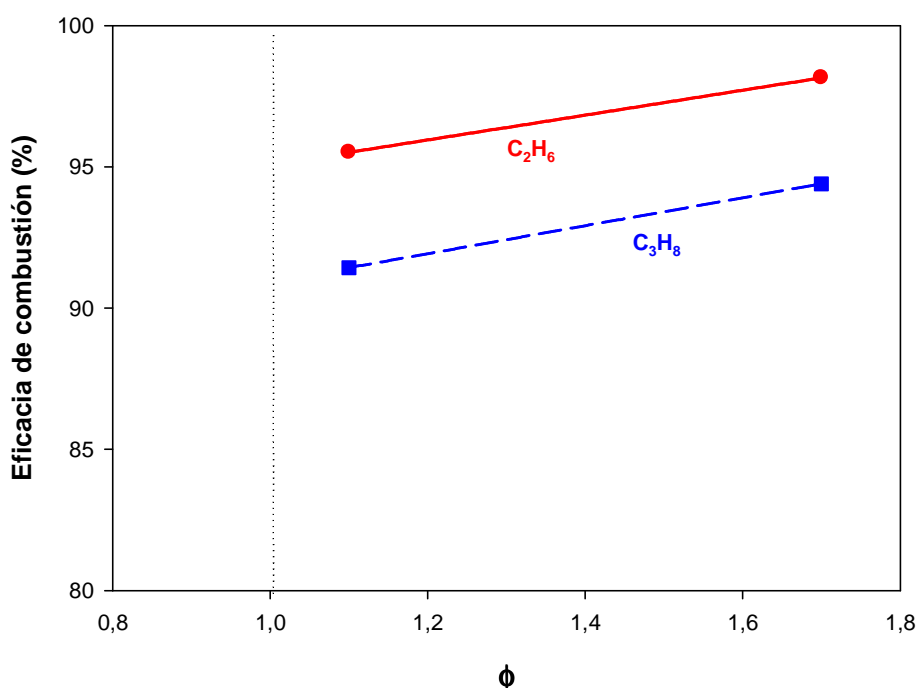


Figura 7. Efecto de la relación oxígeno/combustible (ϕ) sobre la eficacia de combustión (η_c). Resultados de los ensayos experimentales LHC1-LHC2 para la combustión de C_2H_6 (●) y LHC3-LHC4 para la combustión de C_3H_8 (■).

Con el objetivo de explicar los resultados sorprendentes obtenidos en los ensayos de combustión llevados a cabo con el transportador de oxígeno $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}_2\text{O}_4$ y CH_4 como combustible, a continuación se va a realizar un análisis de las composiciones del gas de salida del RR para cada tipo de ensayo.

3.1.1 Combustión de metano

Con respecto a los ensayos de combustión con CH_4 , en primer lugar se puede destacar que en ningún momento se detectó CO y CO_2 a la salida del RO, lo cual confirma la ausencia de formación de carbonilla en el RR. En la Figura 8 se muestra la composición de gas obtenida a la salida del RR como función del parámetro ϕ . Tal y como se mencionó anteriormente, el CH_4 se convertía de forma completa para valores de ϕ entre 1.1 y 1.2. Para valores altos de ϕ , el CH_4 es el único producto inquemado indicando que las reacciones de oxidación parcial/reformado no se llevan a cabo de manera significativa. Sin embargo, para valores de ϕ inferiores a 1 no se detecta CH_4 como producto inquemado, y sí que tiene lugar la oxidación parcial del combustible produciendo una mezcla de $\text{CO} + \text{H}_2$, lo que nos indica que probablemente se produzca un cambio en el camino de reacción.

En este trabajo, ya que se utiliza un transportador de oxígeno con un contenido de NiO muy bajo, se considera de gran importancia el grado de reducción necesario para alcanzar la conversión completa de CH_4 . Solamente trabajando en condiciones en las que la relación oxígeno/combustible es muy baja (1.0 – 1.2) se alcanza la conversión completa de CH_4 .

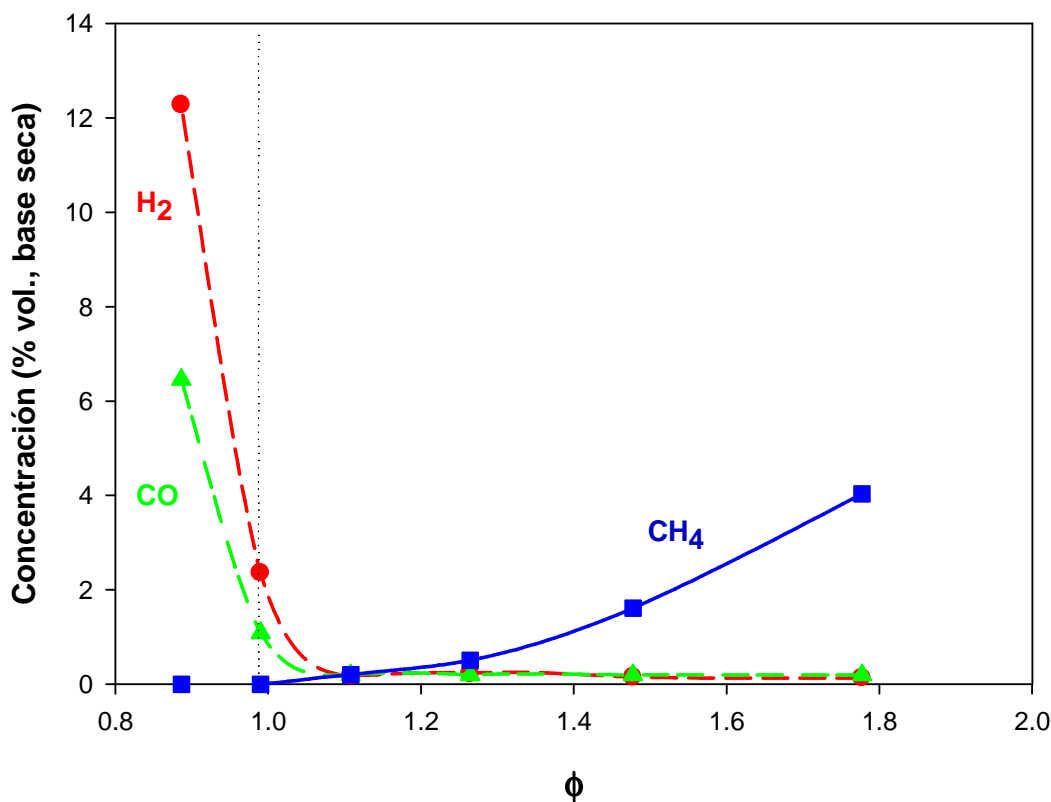


Figura 8. Efecto de la relación oxígeno/combustible (ϕ) sobre la composición del gas de salida del RR. $T_{RR} = 900^{\circ}\text{C}$. Resultados de los ensayos experimentales M1-M6: CO (▲), H₂ (●), CH₄ (■).

3.1.2 Combustión de gas de síntesis

Para determinar el comportamiento del transportador de oxígeno en condiciones de combustión de gas de síntesis, varios experimentos en continuo se llevaron a cabo en la planta de CLC utilizando diferentes composiciones de gas combustible (ver Tabla 3).

La Figura 6 mostraba valores de eficacia de combustión muy altos para todos los experimentos con gas de síntesis en los que la relación oxígeno/combustible fuera superior a 1.3. Por otro lado, conforme aumentaba la concentración de CO en el gas combustible, para un valor fijo de ϕ , la eficacia de combustión no se veía afectada en gran medida obteniéndose valores prácticamente constantes.

Dueso y cols. [15] encontraron que esa alta eficacia de combustión conseguida cuando se utilizaba CO como combustible se debía, en parte, al incremento del consumo de CO a través de la desaparición más rápida del H₂ por medio de la reacción de WGS. Dicha desaparición más rápida del H₂ desplaza el equilibrio de la reacción de WGS hacia la formación de más H₂ y CO₂, lo cual implica una mayor conversión de CO.

Con el objetivo de resaltar los valores de reactividad tan altos que se alcanzan con este transportador de oxígeno cuando se ve sometido a ensayos de combustión con gas de síntesis, se ha establecido una comparación con el transportador de níquel desarrollado Dueso y cols. [15] que utilizaba α - Al_2O_3 como soporte. En ese caso se necesitaban valores de ϕ superiores a 5 para obtener altas eficacias de combustión con gas de síntesis (98.3%) cuando la temperatura del RR alcanzaba los 880°C.

En las mismas condiciones de composición de gas combustible y temperatura, con el transportador $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}_2\text{O}_4$ se alcanzan eficacias de combustión similares con valores de ϕ superiores únicamente a 1.3. La alta reactividad que presenta este transportador con CO e H_2 se debe principalmente a la rápida reacción del NiO con ambos gases. Como en este caso la formación de compuestos de níquel menos reactivos, como el NiAl_2O_4 , se evita utilizando CaAl_2O_4 como soporte, el comportamiento del transportador se ve mejorado en gran medida cuando se emplea gas de síntesis como combustible. Por el contrario, Dueso y cols. [15] utilizaron Al_2O_3 como soporte, lo cual provocaba la formación de NiAl_2O_4 en la estructura del transportador, y por tanto necesitaban valores mucho más altos de ϕ para quemar el gas de manera completa.

3.1.3 Combustión de hidrocarburos ligeros

Los ensayos de combustión de hidrocarburos ligeros, C_2H_6 y C_3H_8 , también se llevaron a cabo en la instalación de CLC de 500W_t descrita anteriormente. Para cada tipo de combustible se utilizaron dos composiciones de gas diferentes (ver Tabla 3).

La Figura 9 ilustra que las cantidades de CO , H_2 y CH_4 sin reaccionar a la salida del RR son mayores para el caso del C_3H_8 que del C_2H_6 ya que se obtienen valores de eficacia superiores cuando se emplea C_2H_6 como combustible. Para valores de $\phi \approx 1$, los productos inquemados son principalmente CO e H_2 debido a la actividad catalítica que el transportador presenta al operar a muy bajas relaciones oxígeno/combustible por encima de las condiciones estequiométricas. Sin embargo, para valores mayores de ϕ , el transportador no presenta dicha actividad catalítica y el CH_4 se convierte en el principal producto inquemado. En este sentido, la presencia de CH_4 en la corriente del gas de salida del RR indica que el mecanismo de combustión de hidrocarburos se lleva a cabo a través de la reacción de craqueo. Estos resultados difieren con los obtenidos por Adánez y cols. [16], que utilizaban un transportador de níquel soportado sobre Al_2O_3 , ya que éstos nunca detectaron CH_4 a la salida del RR cuando se quemaban hidrocarburos ligeros.

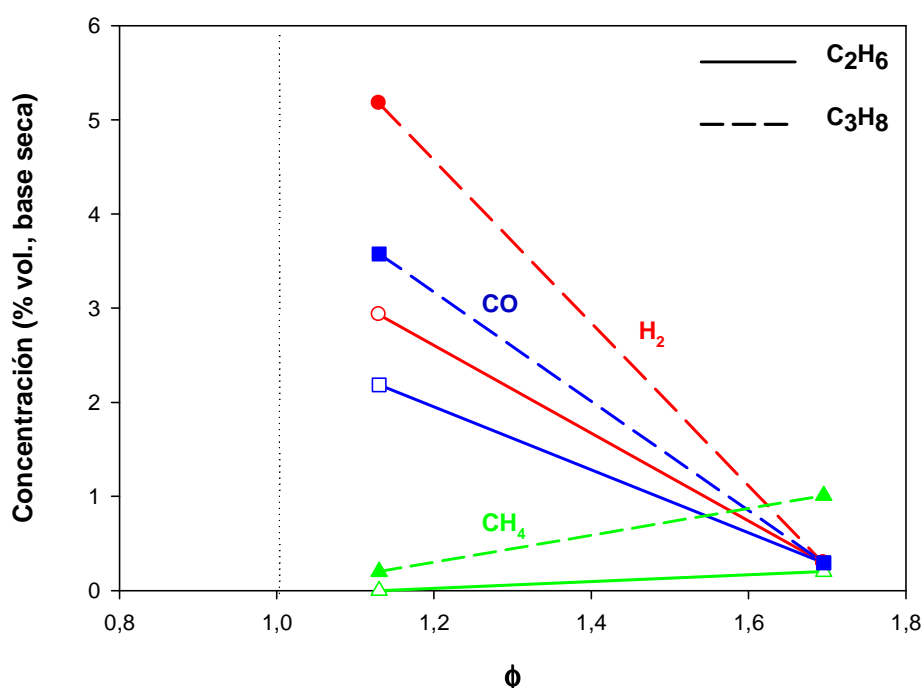


Figura 9. Concentraciones de CO, H₂ y CH₄ medidas a la salida del RR de la planta de 500W_t para los ensayos de combustión llevados a cabo con C₂H₆ (línea continua) y C₃H₈ (línea discontinua). (□, ■ CO, (○, ● H₂, (△, ▲ CH₄.

El proceso de formación de carbonilla también fue analizado durante los ensayos de combustión de hidrocarburos ligeros llevados a cabo en continuo. La carbonilla formada sobre las partículas del transportador Ni₁₁CaAl₂O₄ debería ser transferida al RO y quemada allí generando CO y/o CO₂. Sin embargo, en ningún momento se detectó CO y CO₂ a la salida del RO, lo que indicaba que no se generaba carbonilla en el RR y, consecuentemente, no se producía una pérdida de captura de CO₂ por la transferencia de carbono al RO.

Finalmente, a la vista de estos resultados se debe reseñar que el transportador Ni₁₁CaAl₂O₄ presenta altas eficacias de combustión (> 95%) cuando se utilizan hidrocarburos ligeros como combustible en una planta piloto de CLC que opera con relaciones oxígeno/combustible bajas (> 1.6). Por el contrario, otros transportadores de níquel soportados sobre Al₂O₃ requieren valores de ϕ superiores a 3 para alcanzar eficacias de combustión similares.

3.2 Comportamiento del transportador de oxígeno

Un total de 90h de operación en caliente, de las cuales 50h fueron en condiciones de combustión, se llevaron a cabo en la planta piloto de CLC en continuo. A lo largo de este periodo de tiempo fueron recogiéndose distintas muestras de la planta, tanto del RO, a través del depósito de medida de circulación, como del RR, a través del pequeño depósito que está conectado a una tubería que une el RR con el reactor de cierre. El objetivo de extraer esas muestras de la planta residía en estudiar la variación de las propiedades físicas y químicas de las partículas del transportador de oxígeno con el

tiempo. La evolución de las características texturales y estructurales de las partículas se ha estudiado a través de diferentes técnicas.

En la Tabla 2 se mostraban las principales propiedades de las partículas después de 90h de operación y se comparaban con las que presentaban las partículas frescas.

La superficie específica BET de las partículas usadas muestra un ligero incremento con respecto a las partículas frescas, sin embargo el valor sigue siendo muy bajo, evolucionando de $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ a $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$. Dicho valor está asociado con las condiciones extremas adoptadas durante el proceso de calcinación del soporte (1400°C durante 18 horas).

Por otro lado, la densidad de las partículas sufre un ligero aumento después de las 90h de operación en continuo que se relaciona con una pequeña disminución de la porosidad del transportador, la cual se debe a un leve aumento del tamaño medio de los poros del soporte a consecuencia de la alta temperatura a la que están sometidas las partículas en el interior de la planta de CLC.

El análisis XRD muestra que la única fase cristalina de níquel presente en las partículas frescas de transportador es el NiO. La formación de NiAl_2O_4 se evita debido a la interacción del Ca con la Al_2O_3 para formar dos aluminatos de calcio diferentes: CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7 . En las partículas usadas tampoco se detecta la presencia de NiAl_2O_4 obteniéndose NiO como única fase cristalina de níquel en las muestras extraídas del RO, lo que pone de manifiesto que las partículas salen completamente oxidadas de dicho reactor. En las partículas del RR se detectan dos fases de níquel, Ni y NiO, lo cual indica que las partículas salen parcialmente reducidas de ese reactor.

Las partículas frescas y usadas del transportador $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}_2\text{O}_4$ fueron analizadas por microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) para determinar su microestructura. En la Figura 10 se muestran imágenes SEM de partículas frescas y usadas. Tal y como se observa en las Figuras 10(a) y 10(b), los dos tipos de partículas muestran formas irregulares destacando como principal diferencia entre ambas que las partículas usadas son más redondeadas, presentan menos aristas que las partículas frescas debido a la erosión superficial que han sufrido por el hecho de estar en continuo movimiento dentro de los lechos fluidizados. A partir de las Figuras 10(c) y 10(d) se puede concluir que las partículas usadas no presentan cambios sustanciales en su textura y estructura sólida interna. Dichas partículas siguen exhibiendo una porosidad muy alta. En este sentido, se puede observar como el espacio oscuro dentro de las partículas se corresponde con poros de gran tamaño ($20 - 40 \mu\text{m}$) interconectados entre sí. Algunas partículas se cortaron, pulieron y analizaron por EDX para conocer la distribución del níquel en el interior de las mismas, Figuras 10(e) y 10(f). El análisis EDX confirmó que el contenido de níquel estaba distribuido de una manera bastante homogénea en el interior de las partículas y que no existía redistribución o migración del metal durante los ciclos de oxidación y reducción después de comparar las Figuras 10(g) y 10(h).

Además, en las fotografías SEM tampoco se observaron signos de aglomeración en las partículas lo que estaba de acuerdo con la ausencia de problemas de defluidización en la planta de CLC.

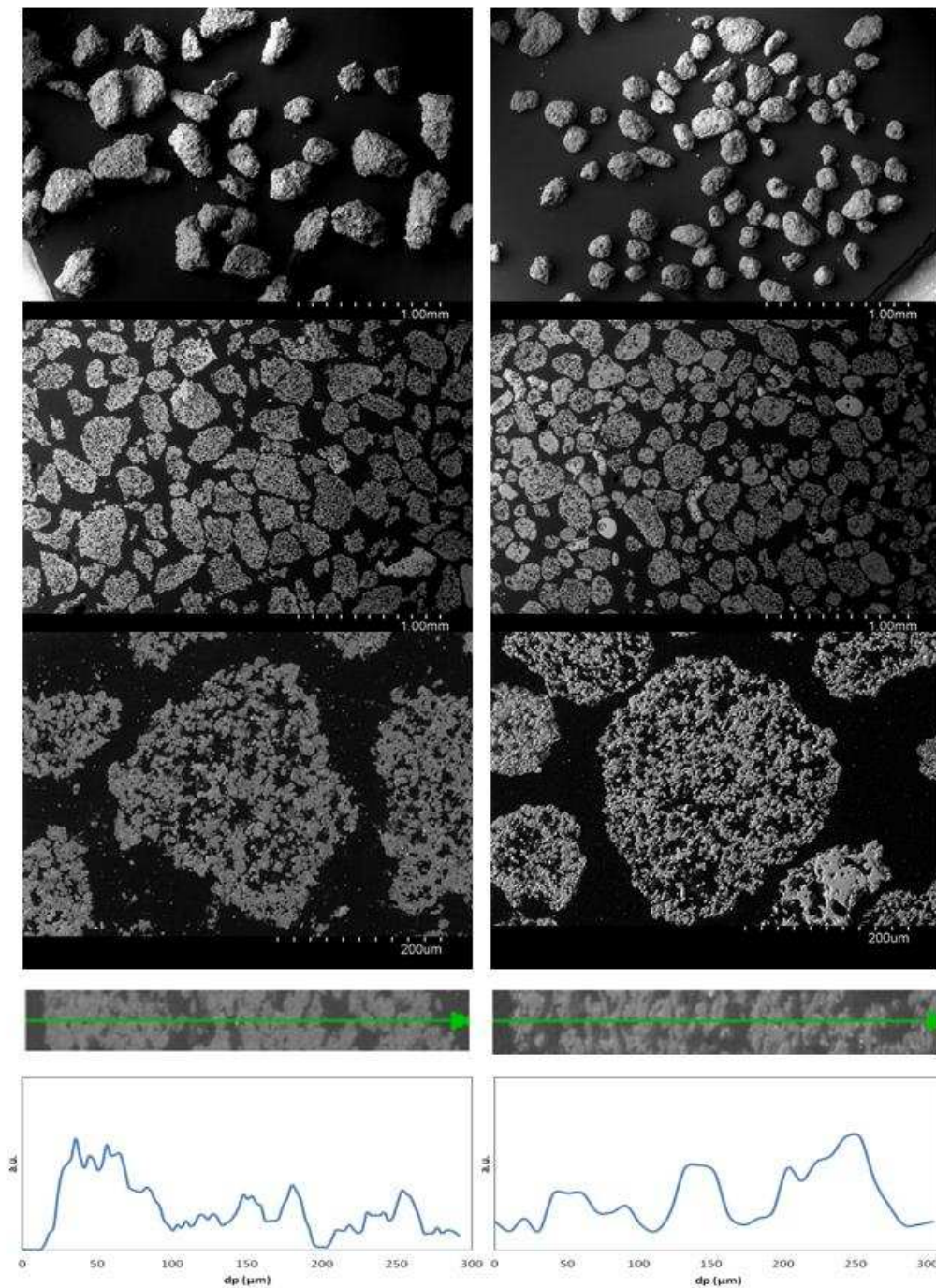


Figura 10. Imágenes SEM – EDX de partículas frescas (izquierda) y usadas después de 90h de operación (derecha). (a) y (b) imágenes de partículas de electrones secundarios; (c) y (d) imágenes de electrones retrodispersados de la sección transversal de las partículas; (e) y (f) imágenes de electrones retrodispersados de la sección transversal de una partícula; (g) y (h) perfiles lineales de concentración de níquel por análisis EDX en la sección transversal de una partícula.

Otro parámetro importante evaluado de las partículas del transportador de oxígeno $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}_2\text{O}_4$ fue la resistencia a la rotura. Las partículas frescas presentaron un valor medio de 1.2N. Sin embargo, este parámetro, después de 90h de operación a alta temperatura, se redujo hasta 0.6N, el cual se sitúa en un valor límite adecuado para un sistema de CLC ya que valores considerablemente inferiores a 1N pueden ser

demasiado bajos para desarrollar en óptimas condiciones un proceso de circulación a largo plazo en lechos fluidizados [40].

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.

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 pesadas para determinar la velocidad de atrición. La pérdida de finos se define como la pérdida de partículas cuyo tamaño sea inferior a $40\mu\text{m}$ [41]. Las partículas recogidas en los filtros con tamaños superiores a $40\mu\text{m}$ se devolvían de nuevo al sistema.

La velocidad de atrición se define a través de la Ecuación (6), donde w_f es el peso de partículas elutriadas $< 40\mu\text{m}$ durante un periodo de tiempo, w_t es el peso total de inventario de sólido y Δt es un periodo de tiempo durante el cual se recogen las partículas.

$$A = \frac{w_f}{w_t \cdot \Delta t} \cdot 100 \quad (6)$$

En la Figura 11 se representa la velocidad de atrición de las partículas del transportador $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}_2\text{O}_4$ a lo largo de las horas de funcionamiento en la planta de CLC. Se puede observar como durante las primeras horas la velocidad de atrición es muy alta producto del efecto de redondeo sobre las irregularidades de las partículas y de los finos pegados a las mismas durante su proceso de preparación. La atrición se estabiliza al cabo de unas 40h en un valor aproximado de 0.25 %/h, lo que supone un tiempo de vida de las partículas de 400h. Este valor de tiempo de vida es bastante bajo en comparación con otros transportadores de oxígeno de níquel preparados por el método de impregnación que llegan a alcanzar tiempos de vida de partículas de hasta 10000h [14]. No obstante, el coste del transportador necesario para reemplazar la fracción elutriada correspondería a 0.75\$/t CO_2 evitada [42].

Las razones por las cuales se obtiene este alto valor de velocidad de atrición para este transportador de oxígeno se discutirá en la sección siguiente de este trabajo.

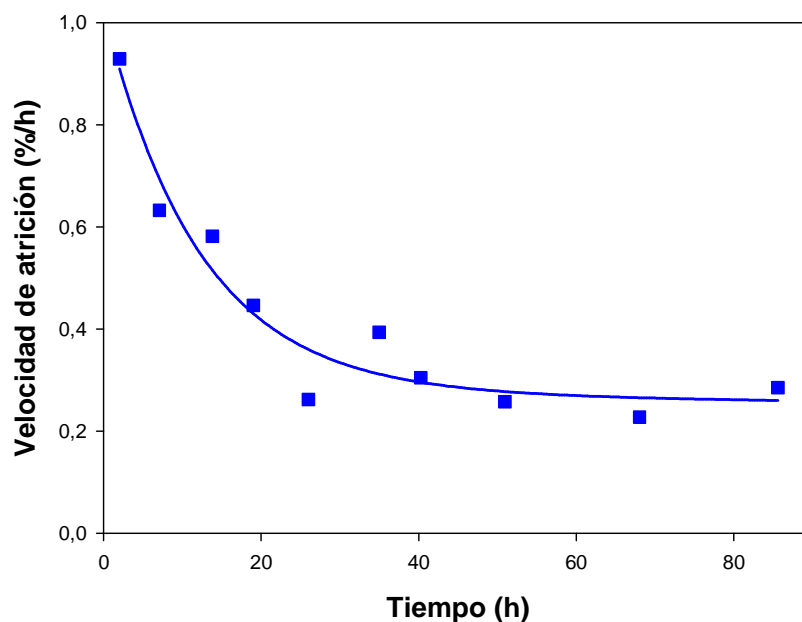


Figura 11. Velocidad de atrición frente al tiempo para las partículas del transportador $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}_2\text{O}_4$.

Ya que en cada ciclo del proceso de CLC el transportador de oxígeno sufre importantes cambios químicos y estructurales a alta temperatura, es necesario estudiar si se producen modificaciones relevantes en la reactividad de las partículas conforme aumenta el número de ciclos.

En primer lugar se analiza la reactividad de las partículas frescas de transportador con diferentes gases de reacción. La Figura 12 muestra las curvas de conversión de reducción y oxidación frente al tiempo de las partículas frescas obtenidas en los ensayos en los que se utilizaba como gases de reacción CH_4 , H_2 , CO y las dos mezclas diferentes CO/H_2 . Como gas de oxidación siempre se utilizó aire puro. Experimentos de reactividad en los que se emplearan hidrocarburos ligeros como gases de reducción no se llevaron a cabo porque en un trabajo previo [16] se observó la formación de carbonilla en todos los ensayos termo-gravimétricos con C_2H_6 y C_3H_8 , incluso con la presencia de un 20% de vapor de agua en la corriente de gas de reducción. Esta formación de carbonilla impedía la determinación de los datos cinéticos correspondientes.

A partir de los ensayos de reactividad con H_2 se calculó el contenido de NiO en las partículas frescas de transportador y, a continuación, la capacidad de transporte de oxígeno, R_{oc} . El valor de R_{oc} de 2,5% obtenido para las partículas frescas es suficientemente alto como para transferir el O_2 necesario para transformar completamente el combustible en CO_2 y H_2O .

Las partículas frescas de transportador exhibieron una velocidad de reducción muy rápida alcanzando conversiones del 90% en menos de 10s para todos los gases, excepto en el caso del CO , en el que se alcanzaban conversiones del 80% después de 30s de reducción. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Abad y cols. [43] que encontraron que para un transportador de oxígeno de níquel la reactividad más alta se

conseguía con H_2 y la más baja con CO . De todas formas, estos resultados mejoran considerablemente los alcanzados por otros transportadores de níquel desarrollados por el método de impregnación en seco empleando $\gamma-Al_2O_3$ como soporte [10]. 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. La reactividad de reducción del transportador $Ni_{11}CaAl_2O_4$ es muy similar a la alcanzada con los transportadores desarrollados por Gayán y cols. [10] en los que se utilizaba como soporte $\alpha-Al_2O_3$ y $CaAl_2O_4$ desarrollado a través de otro proceso de preparación distinto al de este trabajo. Por otro lado, durante las reacciones de oxidación, las partículas presentaron reactividades muy altas con todos los gases alcanzando valores de conversión cercanos al 90% en menos de 20s.

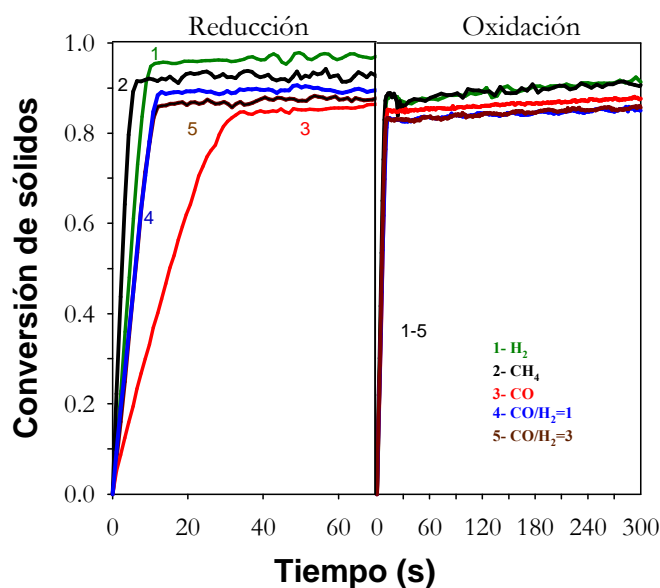


Figura 12. Curvas de conversión frente al tiempo de partículas de transportador frescas utilizando CH_4 , H_2 , CO y diferentes mezclas CO/H_2 como gases de reacción para el periodo de reducción, y aire durante el periodo de oxidación. $T = 950^{\circ}C$. 3^{er} ciclo.

Finalmente, y a consecuencia de la elevada atrición que presentaba el transportador al operar en la planta de CLC en continuo, se determinó mediante ensayos de reactividad con H_2 en termobalanza cuál era la evolución del contenido de NiO en las partículas a lo largo del tiempo. En este sentido, los finos recogidos en los filtros a la salida del RR y del RO suelen estar enriquecidos en NiO lo cual puede provocar un descenso importante en el porcentaje de NiO en las partículas, siendo éste el compuesto responsable de la reacción con los diferentes gases de combustión.

En la Figura 13 se puede observar como, efectivamente, se produce un descenso de la conversión de reducción de las partículas conforme aumenta el número de horas de operación de las mismas en el interior de la planta de CLC. Esto se traduce en un descenso del contenido de NiO en las partículas. Dicho contenido pasa del 11.8% que presentaban las partículas frescas al 9,6% que presentaban las partículas después de 90h de operación en continuo.

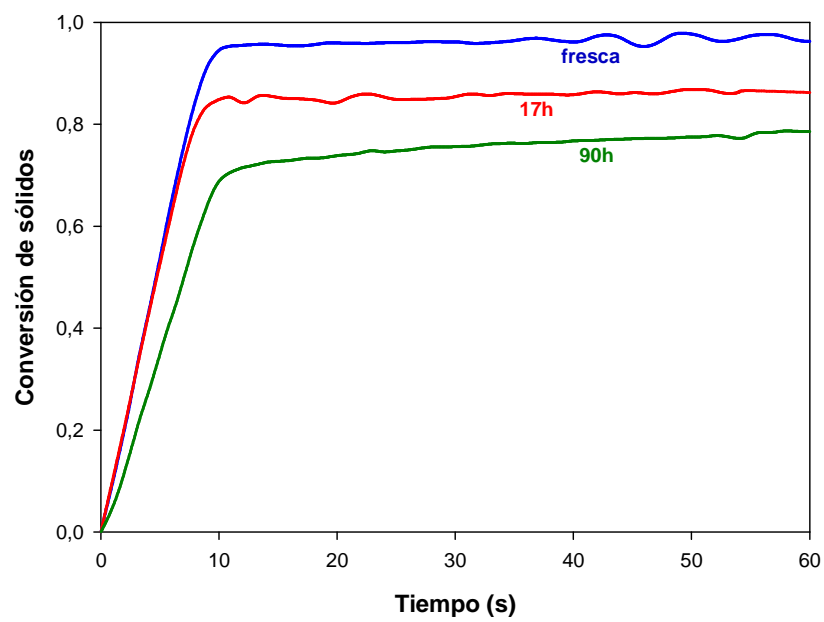


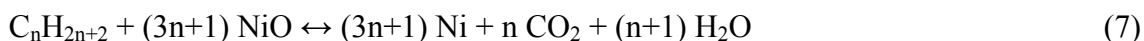
Figura 13. Curvas de conversión de reducción frente al tiempo de partículas de transportador a diferentes horas de operación en la planta (0h, 17h y 90h) utilizando H_2 como gas de reacción. $T = 950^{\circ}C$. 3^{er} ciclo.

4. Discusión

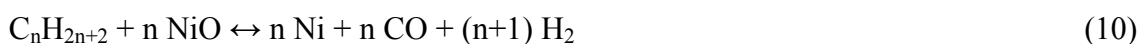
A continuación se van a presentar las posibles reacciones químicas involucradas en un proceso de CLC de diferentes gases, tales como CH₄, C₂H₆, C₃H₈, H₂ y CO, con un transportador de níquel. El objetivo consiste en llevar a cabo un análisis más detallado de los resultados obtenidos de eficacias de combustión y distribuciones de producto para los diferentes experimentos presentados en la sección anterior de este trabajo.

Por ello, las reacciones que pueden tener lugar en el RR son las siguientes:

Combustión



Oxidación parcial



Reformado catalítico



Reacción Water Gas Shift



Metanización



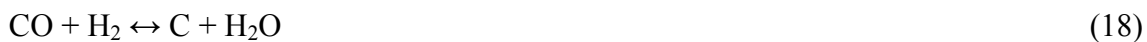
Deshidrogenación



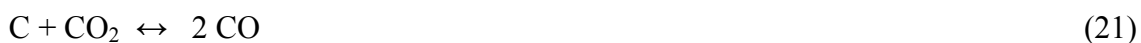
Craqueo



Formación de coque



Gasificación de carbono



Y en el RO:

Oxidación del transportador de oxígeno



Combustión de carbono



Con respecto a la combustión de CH_4 , se tiene la evidencia de que las reacciones de oxidación parcial/reformado (10 – 12) pueden ser decisivas con respecto a la conversión cuando se utilizan transportadores de níquel. Para estos transportadores, los productos no convertidos son H_2 y CO cuando la temperatura es baja [44] o se ha agotado el oxígeno en las partículas [39, 45 – 49]. Estos hechos se relacionan con que el H_2 y el CO se producen como productos intermedios a través de la oxidación parcial o reformado del metano y, a continuación, se transforman en CO_2 y H_2O a través de las reacciones (8) y (9). Por ello, el mecanismo de conversión de CH_4 a través de la oxidación parcial/reformado de vapor puede adquirir una importancia mayor que la conversión directa del CH_4 a CO_2 y H_2O bajo ciertas condiciones de operación. Además, el grado de reducción de las partículas de NiO ha mostrado una influencia muy fuerte sobre la actividad catalítica en el reformado de metano. Un grado de oxidación alto de las partículas provoca la desactivación casi completa de los sitios activos del níquel para la adsorción del CH_4 , lo que hace que disminuya la actividad catalítica del material [50]. En este sentido, diversos investigadores han sugerido [30, 51] que la reacción de reformado con vapor de CH_4 se cataliza por el níquel metálico formado durante la propia reacción.

Ortiz y cols. [52] encontraron que la actividad catalítica de los transportadores de oxígeno de níquel preparados por impregnación dependía de su grado de oxidación/reducción, incrementándose la actividad catalítica cuando aumentaba la conversión de reducción en las partículas de dichos transportadores. Por tanto, se puede concluir que las reacciones de reformado de CH_4 son de gran relevancia para alcanzar una alta conversión de CH_4 en un sistema de CLC. Además, debe indicarse que el valor de ϕ está relacionado con la variación de la conversión de sólido en el reactor, ΔX_S , y con la conversión del transportador en el RR de la siguiente forma:

$$\Delta X_S = X_r = \eta_c / \phi \quad (25)$$

En este trabajo, ya que el contenido de NiO en el transportador de oxígeno es muy bajo, la importancia del grado de reducción necesario para alcanzar la conversión completa de CH_4 se pone todavía más de manifiesto. Únicamente trabajando con relaciones oxígeno/combustible muy bajas (1.0 – 1.2), que se corresponden con valores de conversión de reducción del sólido altos ($\Delta X = 0.8 \sim 0.9$), se alcanza la conversión completa de CH_4 gracias a la actividad catalítica del transportador en dichas condiciones.

Por otro lado, los excelentes resultados obtenidos en los ensayos de combustión de gas de síntesis se pueden explicar atendiendo a las siguientes razones. En primer lugar, el uso de CaAl_2O_4 como soporte evita la formación de compuestos de níquel menos reactivos, como el NiAl_2O_4 , que reaccione con CO e H_2 . Este hecho permite reaccionar

de forma más rápida al NiO con dichos gases a través de las reacciones (8) y (9), particularmente al H₂. Sin embargo, la desaparición del CO también se ve mejorada gracias al aumento del consumo de este gas a través de la desaparición más rápida del H₂ por medio de la reacción WGS (13) que desplaza el equilibrio hacia la formación de mayor cantidad de H₂ y CO₂, lo cual implica a su vez una mayor conversión de CO.

Dentro del mecanismo de combustión de hidrocarburos ligeros, la formación de CH₄ tiene lugar principalmente a través de la reacción de craqueo (Ecuación (16)). En una etapa posterior, el mecanismo relativo a la conversión de CH₄ a través de las reacciones de oxidación parcial/reformado de vapor puede tener una mayor relevancia que la conversión directa del CH₄ a CO₂ y H₂O, tal y como se discutió en el apartado de combustión de CH₄. En este sentido, si ϕ se fija en un valor alto, consecuentemente el grado de reducción de las partículas de NiO es bajo y por ello la actividad catalítica del transportador relativa al reformado de CH₄ disminuye, lo que da como resultado un aumento de la cantidad de CH₄ sin reaccionar. Esto puede observarse claramente en la Figura 9 donde la cantidad de metano sin reaccionar aumenta cuando el valor de ϕ varía desde 1.1 hasta 1.7. Adánez y cols. [16] no encontraron este fenómeno cuando llevaron a cabo experimentos de combustión de hidrocarburos, ya que al utilizar Al₂O₃ como soporte, se formó la espinela NiAl₂O₄ como una fase de níquel adicional al NiO. En este sentido, el níquel proveniente del aluminato de níquel, NiAl₂O₄, presenta actividad catalítica para el reformado de CH₄ lo cual permitía la combustión completa de dicho gas incluso en la situación en la que el grado de reducción de las partículas de NiO fuese bajo.

4.1 Consideraciones relativas a los criterios de diseño de plantas de CLC

A partir de los resultados mostrados en este trabajo, se puede calcular el inventario de sólidos necesario para obtener una eficacia del 99% utilizando este transportador para los diferentes gases combustibles utilizados. En el caso de la combustión de CH₄, un inventario de sólidos de unos 180 kg/MW_t es necesario en la planta de CLC de 500W_t. 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 Tabla 4.

Por ejemplo, para el transportador Ni-Al [14] y el Ni40-NiAl [24] fueron necesarios unos inventarios de 600 kg/MW_t y 335 kg/MW_t respectivamente. Este resultado tan extraordinario se debe a alta reactividad del transportador Ni11CaAl₂O₄, ya que la formación de compuestos de níquel menos reactivos, como el NiAl₂O₄, son evitados utilizando CaAl₂O₄ como material de soporte. 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_t de potencia producida, el inventario de níquel para el transportador Ni11CaAl₂O₄ se sitúa en torno a los 17 kgNi/MW_t. Este valor extremadamente bajo se debe a la baja cantidad de NiO (11% en peso) que contienen las partículas. Por ejemplo, Lyngfelt y Thunman [24] necesitaban 170 kgNi/MW_t para obtener una eficacia de combustión del 99%, valor 10 veces superior al valor necesario para el transportador Ni11CaAl₂O₄. En este punto debe señalarse que aunque este inventario de sólidos fue determinado para un reactor de lecho fluidizado burbujeante, se trata del valor más bajo encontrado en la bibliografía hasta el momento [14] para cualquier transportador de oxígeno de níquel.

Tabla 4. Inventarios de sólidos necesarios para obtener una eficacia de combustión del 99% utilizando diferentes transportadores de oxígeno de níquel en plantas piloto de CLC.

Transportador de oxígeno	Sistema CLC	ϕ	m_{RR}^* (kg/MW _t)	m_{RR}^* (kg Ni/MW _t)	Referencia
Ni11CaAl ₂ O ₄	500W	1.0 -1.2	180	17	este trabajo
Ni18- α Al:HIWI	500W	3.1	600	85	[14]
Ni40-NiAl:FG	10kW	5	335	170	[24]
Ni60-NiAl:SF	10kW	5	335	200	[21]
Ni60-MgAl:FG	300W	20	630	300	[32]
Ni60-NiAl:FG	300W	10	400	240	[22]
Ni60-B:MM	1.5kW	> 1.9	> 760	> 360	[36] [*]
Ni60-B:MM	50kW		1250	590	[35]

*: $\eta_c < 99\%$

Dueso y cols. [53] desarrollaron un modelo simplificado para calcular las condiciones de operación más favorables, en términos de caudal de circulación e inventario de sólidos, para el proceso de CLC cuando un transportador de oxígeno de níquel se prepara utilizando Al₂O₃ como soporte. Estos investigadores probaron que el NiAl₂O₄ tiene un efecto negativo sobre el inventario de sólidos en un sistema de CLC cuando se utiliza un material de níquel como transportador. Ellos calcularon una reducción en el inventario de sólidos mínimo en el RR desde 37kg Ni/MW a 2kg Ni/MW cuando la formación de la espinela NiAl₂O₄ era completamente evitada trabajando con una variación de conversión de sólidos de $\Delta X_s = 0.2$. En este trabajo, para el transportador Ni11CaAl₂O₄, las condiciones óptimas de operación se obtienen cuando se opera con un valor de $\Delta X_s = 0.8 \sim 0.9$. En estas condiciones, el inventario de sólidos en el RR predicho por el modelo de Dueso y cols. [53] fue de 5.7 kg Ni/MW_t utilizando un transportador de níquel sin interacción con el soporte. En este punto, debe destacarse que el inventario de sólidos fue calculado utilizando el modelo simplificado desarrollado por Abad y cols. [42] el cual considera la reactividad de las partículas, pero no tiene en consideración los efectos de la resistencia al intercambio de gas entre la fase burbuja y la fase emulsión en el lecho fluidizado. Por ello, en un sistema de CLC real se necesitarían inventarios de sólidos más altos. En este sentido, Abad y cols. [54] calcularon inventarios de sólidos entre 2 y 10 veces mayores cuando se consideraba en el modelo la resistencia al intercambio de gas entre la fase burbuja y la fase emulsión. Con todo esto y observando los resultados de la Tabla 4, puede afirmarse que en el ámbito de este trabajo se ha demostrado de manera experimental que evitando la formación de la fase espinela, NiAl₂O₄, se requieren inventarios de sólidos más bajos para obtener conversiones completas de gas en sistemas de CLC que operen en continuo en el caso de utilizar materiales de níquel como transportadores de oxígeno.

Adicionalmente, la circulación de sólidos en una planta de CLC debe fijarse de tal manera que satisfaga los balances de energía y materia del sistema. Esta circulación de sólidos está limitada por la capacidad de transporte del “riser”. El valor límite de circulación no está claro, pero un valor de 16 kg/s por megavatio térmico de CH₄ alimentado puede tomarse como el caudal de circulación máximo viable en una planta de CLC [42]. Asumiendo este valor, transportadores de oxígeno con valores de capacidad de transporte de oxígeno (R_{OC}) inferiores a 0.4% no podrían utilizarse para procesos de CLC ya que no sería posible transferir la suficiente cantidad de oxígeno para convertir el combustible de manera completa a CO₂ y H₂O [51]. Para el

transportador de oxígeno $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}_2\text{O}_4$, una cantidad del 11.8% en peso de NiO en el material es suficiente ya que la capacidad de transporte resultante asciende al 2.5%.

Por otro lado, la integración térmica entre el RO y el RR tiene consecuencias en la operación del sistema. El balance de energía debe tenerse especialmente en consideración cuando la reacción en el RR es endotérmica, como en el caso de la reducción del NiO con CH_4 . En este caso, el RR se calienta por los sólidos en circulación que provienen del RO a temperaturas superiores. Como la reacción en el RR es endotérmica, se produce una caída de temperatura en dicho reactor. Para evitar que dicha caída sea grande, pueden establecerse limitaciones en la variación de conversión de sólidos de tal manera que se mantenga la temperatura en un valor relativamente alto. Para el caso de materiales de níquel, el contenido o la conversión de NiO debería mantenerse en un valor bajo para evitar grandes diferencias de temperatura entre ambos reactores. Para el transportador de oxígeno considerado en este trabajo (con un contenido de NiO del 11% en peso), y utilizando CH_4 como gas combustible, debería conseguirse un valor de ϕ en torno a 1.0 para mantener una diferencia de temperatura de 50°C entre el RR y el RO [42]. Sin embargo, cuando se utiliza gas de síntesis como combustible, la reacción de reducción es exotérmica así que se obtienen diferencias pequeñas de temperatura entre el RO y RR para cualquier valor de variación de conversión de sólidos y contenido de NiO y, por esta razón, no deben establecerse limitaciones al respecto.

A partir de las consideraciones mencionadas anteriormente, se puede concluir que, utilizando el transportador $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}_2\text{O}_4$, resultan necesarias relaciones oxígeno/combustible entre 1.0 y 1.2, y superiores a 1.3, para obtener altas eficacias de combustión de CH_4 y gas de síntesis respectivamente. Dichas relaciones oxígeno/combustible también satisfacen los balances de energía y materia en el sistema de CLC.

4.2 Comportamiento del transportador de oxígeno

En este trabajo se ha demostrado que el transportador de oxígeno $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}_2\text{O}_4$ presenta unas propiedades muy buenas para la combustión de combustibles gaseosos, alcanzando eficacias muy altas con todos ellos. Además, este transportador ha exhibido un comportamiento adecuado durante las 90h que ha estado operando en la planta de CLC en continuo en términos de aglomeración, desactivación y deposición de carbonilla.

Por otro lado, a partir del estudio de las propiedades físicas y químicas de las partículas frescas y usadas de este material, se ha observado que algunas de las propiedades importantes que afectan al óptimo funcionamiento de un transportador de oxígeno en un sistema de CLC en continuo presentan un margen de mejora importante. Son dos los parámetros a destacar, la resistencia a la rotura y la atrición, los cuales, además, están muy relacionados entre sí.

En cuanto a la resistencia a la rotura, el valor obtenido de 0.6N correspondiente a las partículas usadas después de 90h de operación se encuentra muy cerca del límite inferior adecuado para operar en un sistema de CLC.

Aunque la relación entre la resistencia a la rotura y la vida media de las partículas todavía no está muy bien establecida en estos momentos, se cree que partículas con

valores muy por debajo de 1N serían demasiado blandas para su uso en CLC. Lo que sí que es una certeza es que la alta velocidad de atrición que presentan las partículas usadas, que se traduce en un tiempo de vida de 400h, podría suponer un problema para el uso de este material en futuras plantas de CLC a tamaño industrial ya que en estas condiciones las partículas deberían ser sustituidas cada muy poco tiempo, lo cual conllevaría un incremento del coste del proceso muy importante. En este caso, tal y como se comentó en el apartado 3.2., el coste necesario para reemplazar la fracción elutriada ascendería a 0.75\$/t CO₂ evitada.

Otro aspecto en el que vuelve a ponerse de manifiesto la importancia de que las partículas presenten un grado de atrición bajo reside en que dichas partículas pueden sufrir un descenso importante de su contenido de óxido metálico debido a la acumulación de éste en los finos generados. Dichos finos, sobre todo durante las primeras horas de operación, presentan un porcentaje de óxido metálico muy alto debido a que por los fenómenos de atrición abrasiva y fragmentación de las partículas, el NiO impregnado sobre la superficie exterior del transportador abandona la estructura de las partículas. Este fenómeno trae consigo una disminución de la capacidad de transporte de oxígeno. De todas formas, la capacidad de transporte de oxígeno del material Ni₁₁CaAl₂O₄ después de 90h de operación sigue siendo lo suficientemente alta (2.1%) como para que el combustible se siga convirtiendo de manera completa a CO₂ y H₂O sin dificultad alguna.

Las razones por las cuales se obtiene una alta velocidad de atrición para este transportador de oxígeno se deben al soporte utilizado en las partículas y a su método de preparación. En este sentido, las partículas calcinadas de CaAl₂O₄ presentaban formas muy irregulares debido al método de preparación llevado a cabo, el cual consistió en preparar pellets a partir de una mezcla de γ -Al₂O₃, CaCO₃ y grafito, calcar dichos pellets a alta temperatura y después molerlos. En este caso se trata de un proceso de preparación de partículas a escala de laboratorio, en el que no se utilizan partículas de soporte fabricadas a nivel industrial, que son mucho más homogéneas y presentan mejores características estructurales, sobre las cuales se impregna posteriormente el óxido metálico.

La irregularidad que presentaban las partículas del soporte es la principal causa de la alta velocidad de atrición durante las primeras horas de funcionamiento en continuo en la planta de CLC. Por otro lado, el hecho de que la velocidad de atrición se estabilizara en un valor relativamente alto se debe principalmente al bajo valor de resistencia a la rotura encontrado en las partículas usadas, ya que el fenómeno de atrición abrasiva sobre partículas blandas impide que la velocidad de atrición se estabilice en un valor bajo con el tiempo. Así pues, son estas dos propiedades, resistencia a la rotura y velocidad de atrición, las que habría que mejorar en el transportador de oxígeno Ni₁₁CaAl₂O₄ para que se convirtiera en un firme candidato a ser utilizado en una planta de CLC a nivel industrial.

5. Conclusiones y trabajo futuro

5.1 Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de un transportador de oxígeno de níquel, preparado por el método de impregnación, con un contenido de NiO muy bajo (11% en peso) en una planta piloto de CLC utilizando diferentes gases (CH_4 , H_2 , CO , gas de síntesis, C_2H_6 y C_3H_8) como combustibles. Se han llevado a cabo 90h de operación en continuo a alta temperatura (900°C) analizando tanto el efecto de la relación oxígeno/combustible, ϕ , como de la composición del gas combustible sobre la eficacia de combustión y la distribución de gases de producto. Además, se han caracterizado partículas frescas y usadas para investigar los posibles cambios sufridos por las mismas durante su operación en continuo en la planta piloto.

En el caso de utilizar CH_4 como combustible, la eficacia de combustión máxima se alcanzó en un rango estrecho de valores de ϕ en torno a 1 (1.1 – 1.2). En este sentido, un incremento de la relación oxígeno/combustible producía una disminución de la eficacia de combustión. Este comportamiento resulta completamente diferente al encontrado en la mayoría de transportadores de oxígeno probados hasta la fecha, y la razón puede atribuirse a la baja actividad catalítica que dicho transportador presenta ante las reacciones de reformado cuando el transportador no se encuentra altamente reducido.

Cuando se llevaron a cabo los ensayos de combustión de gas de síntesis se obtuvieron conversiones completas de gas trabajando con valores de ϕ superiores a 1.3. La razón de unos resultados tan extraordinarios se debe a la alta reactividad que el transportador $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}_2\text{O}_4$ presenta tanto con H_2 , como con CO , debido a que la formación de compuestos de níquel menos reactivos, como la espinela NiAl_2O_4 , es evitada al utilizar CaAl_2O_4 como material de soporte, de tal manera que sólo el NiO que contienen las partículas del transportador reacciona con ambos combustibles.

Los ensayos de combustión de hidrocarburos ligeros realizados en continuo en la planta de CLC concluyeron que se obtenían mejores eficacias de combustión cuando se empleaba C_2H_6 como combustible en vez de C_3H_8 . En el caso del C_2H_6 , se obtuvo un valor de eficacia de combustión muy cercano al 99% cuando se trabajaba con una relación oxígeno/combustible de 1.7. En estas condiciones, la eficacia de combustión del C_3H_8 alcanzó el 95%. Además se debe indicar que para ambos gases se obtuvieron pequeñas cantidades de CH_4 sin reaccionar al trabajar a valores de ϕ altos.

Finalmente, el inventario de sólidos necesario para obtener una eficacia de combustión de CH_4 del 99% es inferior a 180 kg/MWt, valor que se corresponde con un inventario de níquel metálico de unos 17 kg/MWt. Estos valores son los más bajos encontrados en la bibliografía si se comparan con cualquier tipo de transportador de oxígeno de níquel desarrollado hasta la fecha.

Según estos resultados encontrados en este trabajo, se puede concluir que el transportador de oxígeno $\text{Ni}_{11}\text{CaAl}_2\text{O}_4$ desarrollado presenta un comportamiento excelente para la combustión de combustibles gaseosos, alcanzando eficacias de combustión máximas para relaciones oxígeno/combustible que se sitúan en un rango entre 1.0 y 1.7 dependiendo del gas en cuestión. Además, el transportador de oxígeno ha

exhibido un comportamiento adecuado durante las 90h que ha estado operando en la planta de CLC en continuo en términos de aglomeración, desactivación y deposición de carbonilla. Pero, por otro lado, a partir del estudio de las propiedades físicas y químicas de las partículas frescas y usadas de este material, se ha observado que la resistencia a la rotura y la velocidad de atrición son dos propiedades importantes que afectan al óptimo funcionamiento de un transportador de oxígeno en un sistema de CLC en continuo y que en este caso presentan un margen de mejora importante. Por todo ello, se puede afirmar que dichas propiedades físicas de este transportador tan reactivo deben mejorarse. En tal caso, el material $\text{Ni11CaAl}_2\text{O}_4$ podría convertirse en un firme candidato a ser utilizado en una planta de CLC a nivel industrial para llevar a cabo la combustión de una amplia variedad de combustibles gaseosos.

5.2 Trabajo futuro

Como acciones futuras a realizar sobre la base de este trabajo fin de máster se propone desarrollar un nuevo transportador de oxígeno basado en níquel, y soportado sobre CaAl_2O_4 , utilizando un nuevo soporte preparado por un fabricante de partículas a nivel industrial. Posteriormente, el nuevo transportador será ensayado en la planta en continuo de CLC de 500W_t del Instituto de Carboquímica para evaluar su comportamiento en el proceso de combustión con combustibles gaseosos y analizar si mantiene sus propiedades físico – químicas con el tiempo.

6. Bibliografía

- [1] 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. Core Writing Team, Pachauri, R.K. and Reisinger, A. (Eds.). IPCC, Geneva, Switzerland. pp 104.
- [2] ESRL. Earth System Research Laboratory. Mayo 2012. <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
- [3] IPCC. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. 2005. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- [4] Kerr, H.R. 2005. Capture and separation technologies gaps and priority research needs, in: D. Thomas, S. Benson (Eds.), Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations—Results from the CO₂ Capture Project, vol. 1, Elsevier Ltd., Amsterdam, The Netherlands, Chapter 38.
- [5] 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.
- [6] Copeland, R.J., Alptekin, G., Cesario, M., Gershanovich, Y. 2001. A novel CO₂ separation system. In: Proc 1st National Conf on Carbon Sequestration. NETL. Washington D.C., USA.
- [7] 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.
- [8] 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. J Molecular Catalysis A: Chemical. 204-205, 637-46.
- [9] Adánez, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A. 2004. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. Energy Fuels. 18, 371-377.
- [10] 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.
- [11] Mattisson, T., Järnäs, A., Lyngfelt, A. 2003. Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen - application for chemical looping combustion. Energy Fuels. 17, 643-651.
- [12] Sedor, K.E., Hossain, M.M., de Lasa, H.I. 2008. Reactivity and stability of Ni/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion (CLC). Chemical Engineering Science. 63, 2994-3007.

- [13] Sedor, K., Hossain, M.M., de Lasa, H.I. 2008. Reduction kinetics of a fluidizable nickel alumina oxygen carrier for chemical-looping combustion. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 86, 323-334.
- [14] Adánez, J., Dueso, C., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A. 2009. Methane combustion in a 500 Wth chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier. *Energy Fuels*. 23, 130-142.
- [15] 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.
- [16] Adánez, J., Dueso, C., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A. 2009. Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 2. Fate of light hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48, 2509-2518.
- [17] 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 & Engineering Chemistry Research*. 48, 2499-2508.
- [18] Linderholm, C., Jerndal, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A. 2010. Investigation of NiO-based mixed oxides in a 300W chemical-looping combustor. *Chemical Engineering Research and Design*. 88, 661-672.
- [19] 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.
- [20] Shen, L., Zheng, M., Xiao, J., Xiao, R. 2010. Sulfur behavior in chemical looping combustion with NiO/Al₂O₃ oxygen carrier. *Combustion Flame*. 157, 853-863.
- [21] 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. *Int J Greenhouse Gas Control*. 2, 520-530.
- [22] Johansson, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Thunman, H. 2006. Combustion of syngas and natural gas in a 300 W chemical-looping combustor. *Chemical Engineering Research and Design*. 84, 819-827.
- [23] Johansson, M., Mattisson, T., Lyngfelt, A. 2006. Use of NiO/NiAl₂O₄ particles in a 10 kW chemical-looping combustor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 45, 5911-5919.
- [24] Lyngfelt, A., Thunman, H. 2005. 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; [chapter 36].

- [25] Ishida, M., Yamamoto, M., Ohba, T. 2002. Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl₂O₄ particle circulation at 1200 °C. *Energy Conversion and Management*. 43, 1469-1478.
- [26] 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.
- [27] Kolbitsch, P., Pröll, T., Bolhàr-Nordenkamp, J., Hofbauer, H. 2009. Characterization of chemical looping pilot plant performance via experimental determination of solid conversion. *Energy Fuels*. 23, 1450-1455.
- [28] Kolbitsch, P., Pröll, T., Bolhar-Nordemkamp, J., Hofbauer, H. 2010. Operating experience with chemical looping combustion in a 120 kW dual circulating fluidized bed (DCFB) unit. *Int J Greenhouse Gas Control*. 4, 180-185.
- [29] Bolhàr-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.
- [30] Kolbitsch, P., Bolhàr-Nordenkamp, J., Pröll, T., Hofbauer, H. 2009. Comparison of two Ni-based oxygen carriers for chemical looping combustion of natural gas in 140 kW continuous looping operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48, 5542-5547.
- [31] Pröll, T., Kolbitsch, P., Bolhar-Nordemkamp, J., Hofbauer, H. 2009. A novel dual circulating fluidized bed system for chemical looping processes. *American Institute of Chemical Engineers J*. 55, 3255-3266.
- [32] Johansson, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Thunman, H.A. 2006. 300W laboratory reactor system for chemical-looping combustion with particle circulation. *Fuel*. 85, 1428-1438.
- [33] Mattisson, T., García-Labiano, F., Kronberger, B., Lyngfelt, A., Adánez, J., Hofbauer, H. 2007. Chemical-looping combustion using syngas as fuel. *Int J Greenhouse Gas Control*. 1, 158-69.
- [34] 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.
- [35] Ryu, H.J., Jo, S.H., Park, Y., Bae, D.H., Kim, S. 2010. Long term operation experience in a 50 kWth chemical looping combustor using natural gas and syngas as fuels. In: *Proc. 1st Int Conf on Chemical Looping*. Lyon, France.
- [36] 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 & Engineering Chemistry Research*. 45, 2689-2896.

- [37] Rydén, M., Johansson, M., Lyngfelt, A., Mattisson, T. 2009. NiO supported on Mg-ZrO₂ as oxygen carrier for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming. *Energy & Environmental Science*. 2, 970-981.
- [38] Ryu, H.J., Park, J., Lee, S.Y., Park, M.H. 2010. Effect of CO₂ concentration on reduction reactivity of oxygen carriers. In: *Proc 1st Int Conf on Chemical Looping*. Lyon, France.
- [39] Dueso, C., Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Adánez, J., Lyngfelt, A. 2010. Reactivity of a NiO/Al₂O₃ oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion. *Fuel*. 89, 3399–3409.
- [40] Johansson, M., Mattisson, T., Lyngfelt, A. 2004. Investigation of Fe₂O₃ with MgAl₂O₄ for chemical-looping combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 43, 6978-6987.
- [41] Lyngfelt, A., Kronberger, B., Adánez, J., Morin, J.X., Hurst, P., Rubin, E.S., Keith, D.W., Gilboy, C.F., Wilson, M., Morris, T., Gale, J., Thambimuthu, K. 2005. The GRACE project: Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor. In *Greenhouse Gas Control Technologies*. Elsevier Science Ltd: Oxford. 7, 115-123.
- [42] Abad, A., Adanez, 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.
- [43] 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.
- [44] Jin, H., Ishida, M. 2002. Reactivity study on natural-gas-fueled chemical-looping combustion by a fixed-bed reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 41, 4004-4007.
- [45] 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 H₂ emissions in chemical-looping combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 45, 2617-2625.
- [46] 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.
- [47] Mattisson, T., Johansson, M., Lyngfelt, A. 2006. The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Fuel*. 85, 736-747.
- [48] Ryu, H.J., Bae, D.H., Jin, G.T. 2003. Effect of temperature on reduction reactivity of oxygen carrier particles in a fixed bed chemical-looping combustor. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 20, 960-966.

- [49] Johansson, M., Mattisson, T., Lyngfelt, A. 2006. Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Thermal Science*. 10, 93-107.
- [50] Dewaele, O., Froment, G.F. 1999. TAP study of the mechanism and kinetics of the adsorption and combustion of methane on Ni/Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*. 184, 499-513.
- [51] Abad, A., Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Kolbitsch, P., Pröll, T. 2010. CLC Modeling the fuel reactor at fast fluidization - Conversion of CH₄ using a NiO-based oxygen carrier in a 120 kWth unit. In: *Proc. 1st Int Conf on Chemical Looping*. Lyon, France.
- [52] 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 Fuels*. 26, 791–800.
- [53] Dueso, D., Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Adánez, J. Enviado. The relevance of simultaneous reduction of NiO and NiAl₂O₄ on the modeling of a CLC system. *Chemical Engineering Science*.
- [54] Abad, A., Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P. 2010. Modeling of the chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen-carrier. *Combustion and Flame*. 3, 602-615.