



Universidad
Zaragoza



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza



Proyecto Fin de Carrera

Ingeniería Química

**EVALUACIÓN DE HOPCALITA COMO TRANSPORTADOR DE
OXÍGENO EN LA COMBUSTIÓN DE COMBUSTIBLES SÓLIDOS
CON CAPTURA DE CO₂**

Imanol Adánez Rubio

Director

Alberto Abad Secades

Co-Director

Iñaki Adánez Rubio

Ponente

M^a Ujué Alzueta Anía

Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA)
2015

Repositorio de la Universidad de Zaragoza – Zaguán

<http://zaguán.unizar.es>

EVALUACIÓN DE HOPCALITA COMO TRANSPORTADOR DE OXÍGENO EN LA COMBUSTIÓN DE COMBUSTIBLES SÓLIDOS CON CAPTURA DE CO₂

RESUMEN

El proceso CLOU (Chemical Looping with Oxygen Uncoupling) es una tecnología de combustión de sólidos con transportadores sólidos de oxígeno con separación inherente del CO₂ que permite reducir la penalización energética y los costes de captura de CO₂.

El proceso CLOU se basa en la tecnología CLC (Chemical-Looping Combustion) en la que se transfiere el oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico. Para ello se utilizan dos reactores de lecho fluidizado interconectados con el transportador de oxígeno circulando continuamente entre ambos. En el reactor de reducción el óxido metálico aporta el oxígeno necesario para la combustión generando CO₂ y vapor de agua. Tras la condensación del agua se obtiene una corriente de CO₂ prácticamente pura. El transportador de oxígeno reducido se regenera de nuevo al óxido metálico inicial con aire en el reactor de oxidación. El calor generado entre ambos reactores es el mismo que en la combustión convencional.

El proceso CLOU utiliza la capacidad que tienen algunos óxidos metálicos de generar oxígeno gaseoso a altas temperaturas. El oxígeno generado reacciona directamente con el combustible sólido, evitando la etapa limitante de gasificación necesaria en un proceso CLC convencional con combustibles sólidos.

Este proceso CLOU se ha demostrado con óxidos de cobre, pero es necesario desarrollar materiales con mejores características para su uso como transportador de oxígeno en un sistema industrial. En este sentido, las propiedades de un material con óxidos de cobre y manganeso parecen ser muy prometedoras.

El objetivo es evaluar un material particulado comercial de óxido de cobre y manganeso (Hopcalita) para su uso como transportador de oxígeno en CLOU.

Para lograr este objetivo, se analizaron las propiedades físico-químicas del material y se prestó especial atención a propiedades clave como son su reactividad, su tendencia a la aglomeración de las partículas y su resistencia mecánica a la atrición. Los experimentos se realizaron en termobalanza y en lecho fluidizado, y se observó la velocidad de transferencia de oxígeno tanto en condiciones neutras (N₂) como usando carbón como combustible. Los resultados obtenidos se evaluaron considerando la caracterización físico-química del material utilizando técnicas como TPR, SEM, XRD, Porosimetría de Hg y BET, entre otras.

Contenido

1. Introducción	1
1.1 Efecto invernadero y cambio climático.....	1
1.2 Captura y Almacenamiento de CO ₂ (CAC).....	2
1.2.1.- Tecnologías de Captura de CO ₂	2
1.2.2.- Almacenamiento de CO ₂	4
1.3 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno: Chemical Looping Combustión (CLC)	5
1.3.1.- Transportadores sólidos de oxígeno	6
1.3.2.- CLC con combustibles sólidos	7
1.4 Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU)	8
2. Sección experimental	12
2.1 Transportador de oxígeno.....	12
2.2. Combustibles sólidos.....	13
2.3 Caracterización físico-química de sólidos	13
2.3.1.- SEM-EDX.....	13
2.3.2.- XRD	13
2.3.3.- Resistencia mecánica	14
2.4 Instalaciones experimentales.....	14
2.4.1.- Termogravimetría de reacciones sólido-gas	14
2.4.2.- Reactor de Lecho Fluidizado Discontinuo I (ciclos N ₂ -aire).....	16
2.4.3.- Reactor de Lecho Fluidizado Discontinuo II (ciclos carbón-aire)	17
3. Resultados	20
3.1 Reactividad del transportador	21
3.2 Comportamiento del transportador de oxígeno en lecho fluidizado Discontinuo (ciclos N ₂ -aire)	23
3.2.1.- Descomposición y regeneración de la hopcalita calcinada.....	23
3.2.2.- Comportamiento del transportador de oxígeno frente a la atrición.....	26
3.2.3.- Caracterización del transportador de oxígeno tras los ciclos.	26
3.3 Ciclos de combustión en lecho fluidizado discontinuo	27
3.3.1.- Análisis de la transferencia de oxígeno en la combustión de char	27
3.3.2.- Estudio de la velocidad máxima de generación de oxígeno durante la combustión de char.....	29
3.3.3.- Estudio de la velocidad máxima de generación de oxígeno durante la combustión de carbón	31
4. Conclusiones.....	33
5. Bibliografía.	34

Anexos	36
Anexo A: Caracterización fluidodinámica de sólidos	36
Cálculo de la velocidad de mínima fluidización	36
Anexo B: Análisis ICP-AES (Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente)	37
Anexo C: Análisis XRD.....	38
Anexo D: Descomposición y oxidación a temperatura programada	39
Anexo E: Optimización de la temperatura de calcinación	41
Anexo F: Estudio de la capacidad de transporte de oxígeno de la hopcalita.....	42
Anexo G: Análisis SEM-EDX	44

1. Introducción

1.1 Efecto invernadero y cambio climático

El efecto invernadero se debe a que parte de la radiación emitida por la superficie de la Tierra es absorbida por el CO_2 , H_2O y otros gases existentes en la atmósfera. El efecto invernadero es el responsable de que las temperaturas medias de la Tierra sean de 15°C frente a los -15°C que habría sin la existencia del mismo [1]. En las últimas décadas este efecto está siendo potenciado debido al aumento de las concentraciones de los gases que lo producen, fundamentalmente CO_2 . Esta potenciación del efecto invernadero está produciendo un calentamiento del planeta, lo que puede llegar a producir un cambio del sistema climático global [2]. Si se continúa con la tendencia actual en las emisiones de gases de efecto invernadero, se prevén importantes consecuencias medioambientales para la biodiversidad del planeta, así como en aspectos sociales y económicos [3].

Aunque el CO_2 es el gas con menor potencial de efecto invernadero de forma individual, sí que es el gas con mayor contribución al calentamiento global debido al gran volumen que es emitido a la atmósfera anualmente, como se puede ver en la Figura 1.1. Así en el año 2010 [1], cerca del 80% de la emisiones correspondientes a gases de efecto invernadero eran de CO_2 .

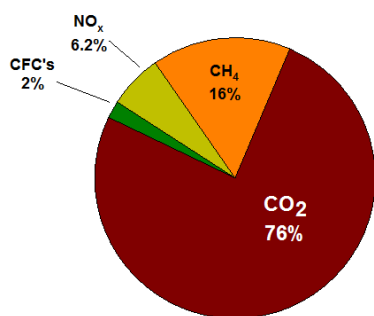


Figura 1.1. Emisiones de gases de efecto invernadero en el año 2010 a nivel mundial, adaptado de [1] .

La concentración de CO_2 en la era preindustrial era de 275 ppm, y en la actualidad han alcanzado las 400 ppm en la atmósfera.

Para estabilizar las concentraciones de CO_2 a niveles de 550 ppm de CO_2 en la atmósfera en 2100 (el doble que la concentración pre-industrial), hay que reducir las emisiones medias en todo el planeta por un factor de 2. Las reducciones a realizar son muy importantes, especialmente para los países desarrollados, que son los que más emiten. El esfuerzo por parte de estos debería ser mucho mayor y por tanto el impacto en sus economías mayor.

Para limitar la concentración de CO_2 al doble de la preindustrial para el año 2050, es necesario realizar conjuntamente numerosas actuaciones cuya entidad dependerá del escenario económico existente en el planeta, ya que el crecimiento económico y la generación de energía están directamente relacionados. En la Figura 1.2 se muestran las reducciones de CO_2 que hay que realizar por distintas vías en un escenario intermedio, que ha sido realizado por el IEA para conseguir este objetivo. El incremento de la eficacia energética de las tecnologías ya existentes, tanto a la hora de producir la energía como durante su consumo, supondría el 42% de la disminución de las emisiones de CO_2 a nivel global. Por otro lado, el aumento en el empleo de energías renovables, biocombustibles y energía nuclear supondrían una profunda reducción del 31% en las emisiones de CO_2 . Sin embargo para cumplir los objetivos de

reducción de emisiones en la generación de energía, es necesario desarrollar e implantar las tecnologías de Captura y Almacenamiento de CO₂ (CAC). Así con este escenario propuesto, las tecnologías de CAC deberían contribuir con un 14% a la disminución total de emisiones [4].

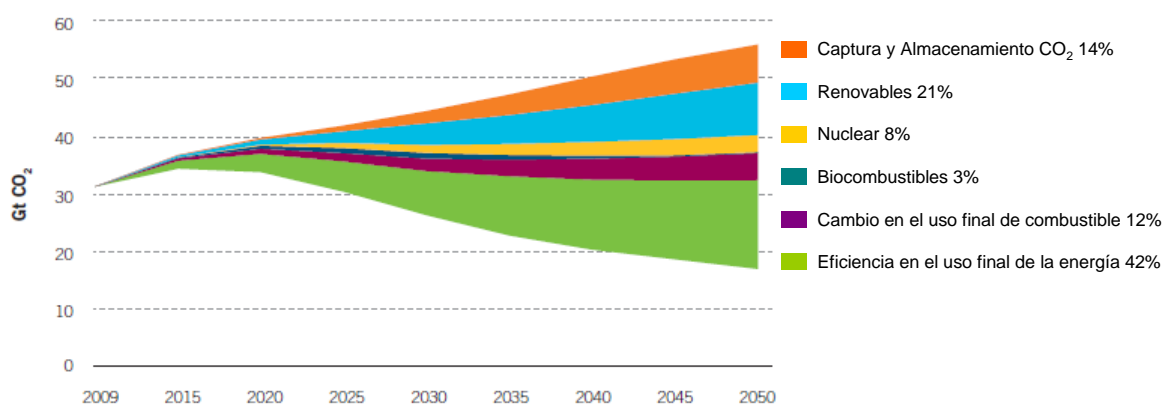


Figura 1.2. Estrategias para la disminución de emisiones de CO₂ [4].

1.2 Captura y Almacenamiento de CO₂ (CAC)

La captura y el almacenamiento de CO₂ consisten en los siguientes procesos consecutivos: (1) separación del CO₂ emitido por la industria y fuentes relacionadas con la generación de energía del resto de gases que lo acompañan; (2) el transporte de CO₂ a un lugar de almacenamiento; y (3) 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 eléctrica, ya que son fuentes de emisión de CO₂ focalizadas y además representan el 42% de las emisiones totales de CO₂ antropogénicas mundiales [5] como se puede ver en la Figura 1.3.

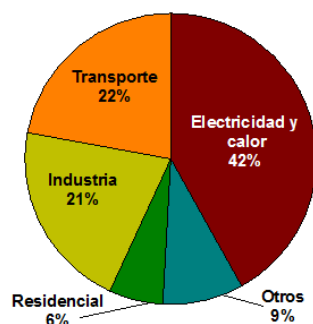


Figura 1.3. Emisiones de CO₂ mundiales por sectores año 2011, adaptado de [5].

Esto conlleva una modificación en los actuales sistemas de generación de energía primaria que pueden llegar a tener penalizaciones tanto energéticas como económicas. Existen pocas vías de captura del CO₂ disponibles comercialmente para su uso, tanto en los dispositivos ya existentes como en nuevos sistemas de generación de energía. Por otra parte, a la hora de almacenar el CO₂ se necesitan buscar almacenes seguros y baratos, así como sistemas de transporte con la menor penalización energética posible.

1.2.1.- Tecnologías de Captura de CO₂

La corriente 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 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 al comprimir una corriente diluida de CO_2 . Así mismo se disminuiría el tiempo de utilización de los depósitos de CO_2 . Por ello es necesaria la utilización de tecnologías que permitan la separación del CO_2 del resto de gases de salida de la combustión. Existen tres posibles vías de captura de CO_2 en los sistemas de producción de energía:

- Captura Posterior a la combustión.
- Captura Previa a la combustión.
- Combustión sin N_2 u Oxidación.

En la Figura 1.4 se muestra un esquema de estas tres vías.

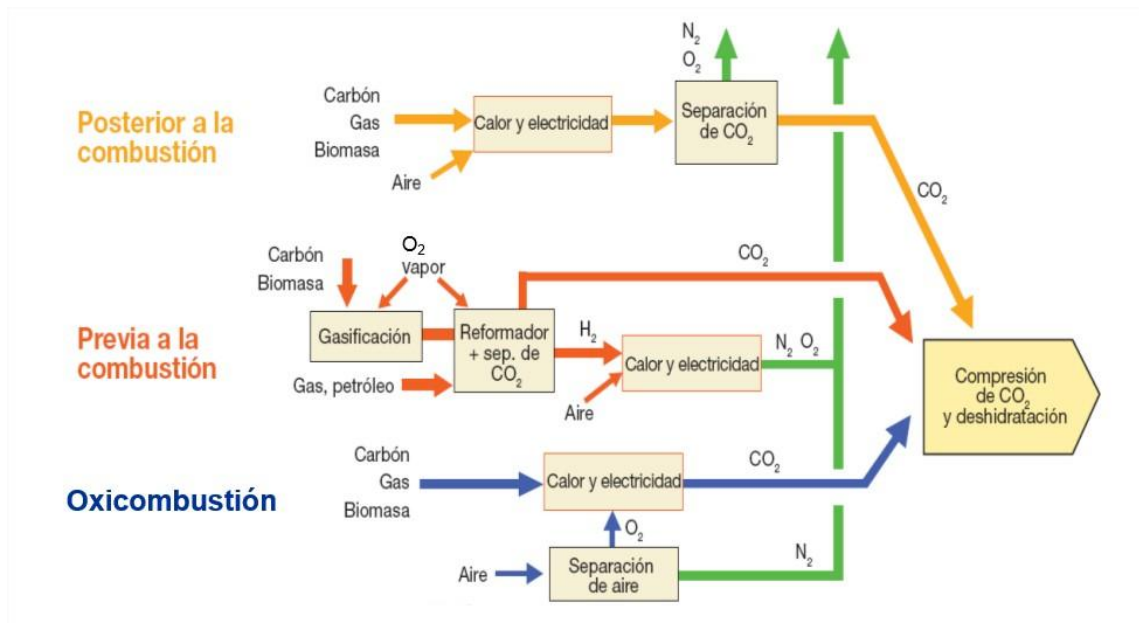


Figura 1.4. Sistemas de captura de CO_2 [2].

En los sistemas de captura de CO_2 posterior a la combustión, se separa el CO_2 de los gases de combustión 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 4-15%) y a presión atmosférica. Estos procesos de captura se encontrarían actualmente disponibles comercialmente utilizando métodos químicos de absorción con aminas. Se estima una pérdida global de rendimiento energético usando estas tecnologías entre 8% y 16% en centrales de carbón y entre un 5% y un 10% en centrales de ciclo combinado de gas natural [6].

En los sistemas de captura de CO_2 previa a la combustión, el CO_2 se captura del gas de síntesis obtenido a partir de la gasificación de combustibles fósiles. La mayor ventaja de este proceso es que genera H_2 como producto, que puede ser aprovechado de diferentes formas, tanto en la combustión en centrales térmicas de generación de energía como para su uso en el transporte por medio de celdas de combustible y/o motores de combustión interna. En estos procesos la separación CO_2 - H_2 se realiza a presiones medias (20-40 atm), y concentraciones de CO_2 altas (~40%) por lo que la penalización energética del proceso de separación es menor que en el caso de la separación posterior a la combustión. Sin embargo, hay que señalar que para

el proceso de gasificación se usa O₂, el cual hay que separar del aire, aumentando la penalización energética del proceso de captura de CO₂ y por tanto su coste. Se estima una penalización energética en una planta de reformado de gas natural entre el 4% y el 11% y en la gasificación de carbón entre el 7% y el 13% [6].

Los sistemas de combustión sin nitrógeno (oxicombustión) utilizan oxígeno 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 CO₂. Esto da origen a un gas con alta concentración de CO₂ y fácilmente separable del vapor de agua por condensación. El inconveniente de esta tecnología es el empleo de O₂ puro. Su producción tiene una importante penalización energética, debida al proceso criogénico de separación del O₂ del aire. Se estima una pérdida de rendimiento alrededor del 6-9% para planta de carbón y entre 5 y 12% para plantas de gas natural [6].

1.2.2.- Almacenamiento de CO₂.

Hay diversas formas de almacenamiento, pero todas deben cumplir unos criterios comunes:

- Seguridad: Estabilidad en el almacenamiento, sin fugas. Duración del almacenamiento de siglos a milenios.
- Minimizar costes, incluido transporte.
- Minimizar riesgos e impacto ambiental.
- Cumplir legislación vigente.

Para el almacenamiento de CO₂ se están estudiando principalmente dos opciones: almacenamiento geológico y almacenamiento oceánico [2].

La capacidad global de almacenamiento de CO₂ depende del lugar elegido. Como se puede ver en la Tabla 1.1, la mayor capacidad de almacenamiento es el oceánico, seguido de los acuíferos salinos y los yacimientos de gas y petróleo agotados. El principal problema del almacenamiento oceánico es el impacto ambiental que podría generar en las zonas donde se deposite, ya que al formarse carbonatos y bicarbonatos produce una bajada del pH de la zona. Es necesario un mayor esfuerzo investigador en el tema para evitar los posibles efectos que causaría este tipo de almacenamiento.

Tabla 1.1. Capacidad de almacenamiento de CO₂ de diferentes emplazamientos. Emisiones actuales ~ 27 Gt CO₂/año

Opción	Capacidad (Gt CO ₂)
Océano	18000 – 7*10 ⁷
Acuíferos salinos	1700 - 3700
Pozos agotados (gas y petróleo)	675 - 900
Pozos de carbón inexplorables	3 - 200

Actualmente la mayor parte del almacenamiento se está llevando a cabo en acuíferos salinos saturados a gran profundidad (800-900 m) (Sleipner [Noruega, 1996], In Salah [Argelia., 2004] Ketzin [Alemania., 2007], Snøhvit [Noruega., 2007]) y los nuevos proyectos usan esta opción.

1.3 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno: Chemical Looping Combustión (CLC)

Dentro de los sistemas de combustión sin nitrógeno (oxicombustión), que necesitan separar el O_2 del aire para la combustión, se ha propuesto el proceso de combustión indirecta o *Chemical Looping Combustion* (CLC) como una alternativa viable a la producción de energía con captura de CO_2 .

Este proceso se basa en realizar la transferencia de oxígeno del aire al combustible por parte de un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico, sin poner en ningún momento en contacto el combustible con el aire. Para ello, se utilizan dos reactores de lecho fluidizado interconectados, como se muestra en la Figura 1.5. En el reactor de reducción, el óxido metálico (Me_xO_y) se reduce a metal o a una de sus formas reducidas (Me_xO_{y-1}) por reacción con el combustible, que tiene que estar en fase gas, por ejemplo gas natural (CH_4) o gas de síntesis ($CO+H_2$) procedente de la gasificación del carbón. Al oxidarse el combustible se genera únicamente CO_2 y vapor de agua, fácilmente separables por condensación, quedando una corriente gaseosa de CO_2 lista para su transporte y almacenamiento. En el reactor de oxidación, el transportador de oxígeno reducido se regenera oxidándose con el oxígeno del aire y obteniéndose a la salida una corriente de aire concentrada en N_2 en la que no existe CO_2 y que por tanto, en CLC no existen emisiones de CO_2 a la atmósfera.

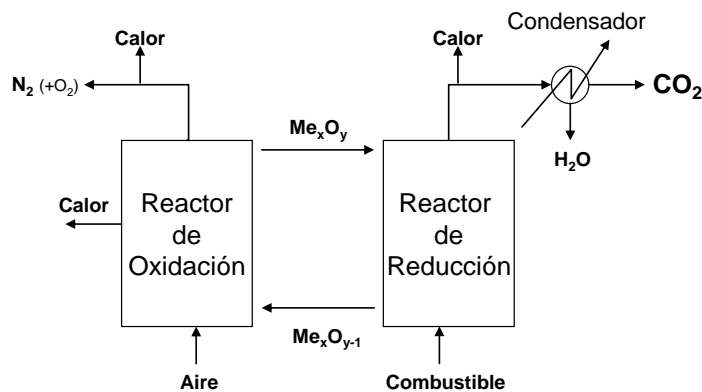
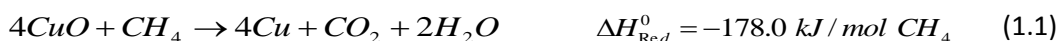


Figura 1.5. Esquema conceptual del proceso CLC

La energía generada en la combustión es equivalente a la obtenida en la combustión convencional, ya que la suma estequiométrica de las entalpías de reacción de las dos reacciones (1.1 y 1.2) es la correspondiente a la de la combustión directa (1.3). Este sistema no tiene penalización energética debido a que no existe la separación de CO_2 de ningún otro gas (excepto el H_2O por condensación) y por tanto la eficacia energética no disminuye. Esta es la principal ventaja del sistema CLC frente a cualquier otro sistema de captura de CO_2 (absorción química, física, reactores de membrana, sistemas de adsorción, etc.).

Reacción de Reducción



Reacción de Oxidación



Combustión directa



El sistema de reactores propuesto para este proceso es un sistema compuesto de dos lechos fluidizados interconectados, Figura 1.6, similar al existente en una caldera de lecho fluidizado circulante (CFB) porque permite un buen contacto sólido-gas y una circulación adecuada del transportador sólido de oxígeno entre ambos reactores.

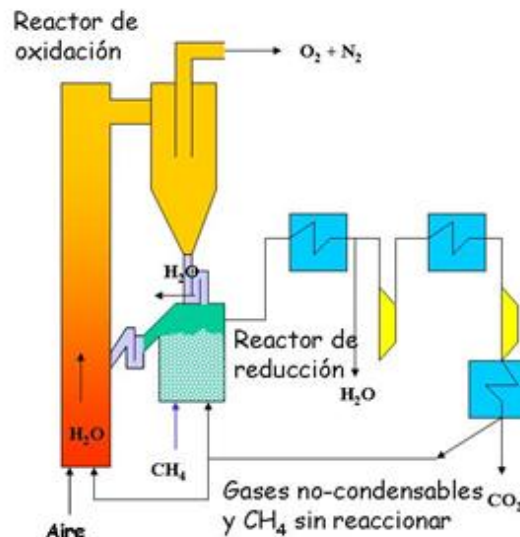


Figura 1.6. Esquema del proceso CLC con dos lechos fluidizados interconectados.

1.3.1.- Transportadores sólidos de oxígeno

El concepto de combustión con transportadores sólidos de oxígeno es muy sencillo y la tecnología de lecho fluidizado circulante (CFB) está desarrollada. Sin embargo, existe un factor clave: el transportador sólido de oxígeno. El transportador sólido de oxígeno tiene que cumplir unos requisitos sin los cuales no es operativo. Estas son las siguientes:

- Posibilidad de lograr un elevado grado de combustión a CO_2 y H_2O (idealmente combustión completa) por consideraciones termodinámicas.
- Reactividad elevada y mantenida a través de los ciclos, tanto en la reacción de reducción como en la de oxidación, para reducir la cantidad de sólido necesario en los reactores y la renovación del material.
- Elevada capacidad de transporte de oxígeno, para reducir la cantidad de sólido circulante.
- Resistencia a la atrición para evitar la pérdida de sólido por elutriación y la renovación del material.
- Baja o nula tendencia a la deposición de carbono.
- Ser resistente a la desactivación por compuestos de azufre.
- No presentar problemas de defluidización o aglomeración durante la reacción.

- Ser seguro medioambientalmente.
- Fácil de preparar si es sintético y abundante si es natural o un residuo, para reducir costes.
- Tamaño de partícula adecuado para su uso en lechos fluidizados.

Otros factores a tener en cuenta son que el sólido sea seguro medioambientalmente, fácil de preparar y abundante para reducir su coste. Los óxidos metálicos propuestos para el proceso CLC son los óxidos de hierro, cobre, cobalto, níquel y manganeso.

1.3.2.- CLC con combustibles sólidos

El proceso CLC ha sido desarrollado inicialmente para la utilización de combustibles gaseosos, principalmente gas natural. Por otro lado, sería muy conveniente adaptar el proceso CLC para poder utilizar combustibles sólidos, ya que estos combustibles son más abundantes en la naturaleza y por lo tanto más baratos. Para poder utilizar este tipo de combustibles en un sistema CLC es necesaria su gasificación previa, ya que es necesario que el combustible esté en forma gaseosa. Existen dos opciones para realizar esta operación integrada al proceso CLC: gasificación separada o *in situ*.

En el caso de la gasificación separada, es necesaria la utilización de un reactor externo al sistema CLC que gasifique el combustible para que este pueda ser empleado en el proceso. El agente gasificante debería ser una mezcla de O_2 /vapor de agua, por lo que es necesaria una unidad de separación de aire, lo cual encarece el proceso de captura de CO_2 .

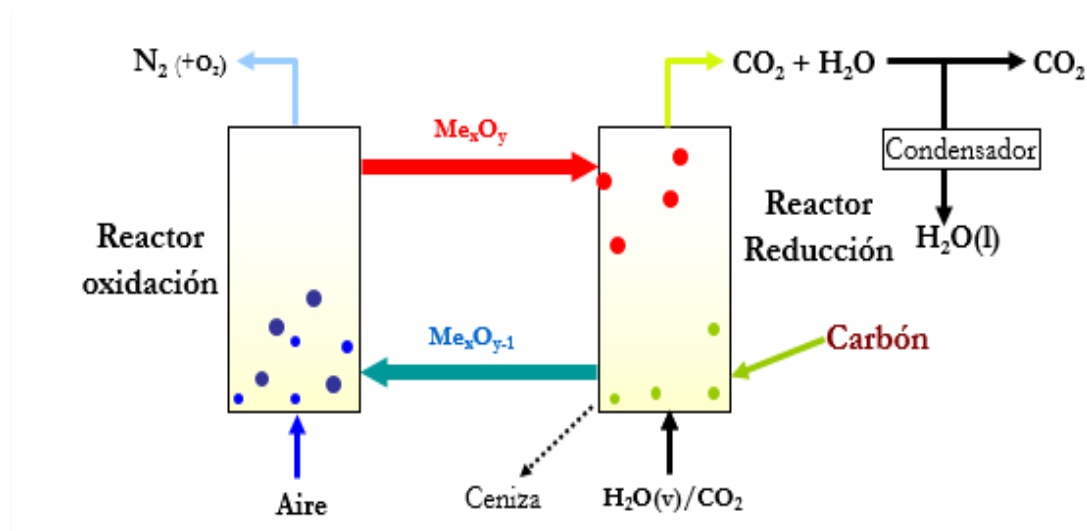


Figura 1.7. Proceso de combustión en un sistema CLC con gasificación previa del combustible sólido.

Por otro lado en el caso de la gasificación *in-situ* (iG-CLC), Figura 1.7, se alimenta el combustible sólido directamente al reactor de reducción junto al agente gasificante necesario. De esta forma, se realizan los dos procesos a la vez en el reactor de reducción (la gasificación del combustible y la posterior combustión de los productos, Figura 1.8). En este caso se puede utilizar mezclas H_2O/CO_2 para la fluidización, que además actuarían como agentes gasificantes.

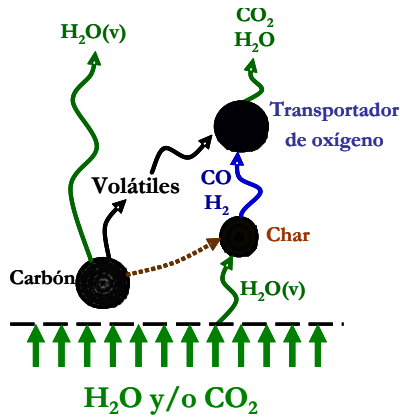


Figura 1.8. Proceso de combustión en el reactor de reducción en un proceso iG-CLC con gasificación del combustible in-situ.

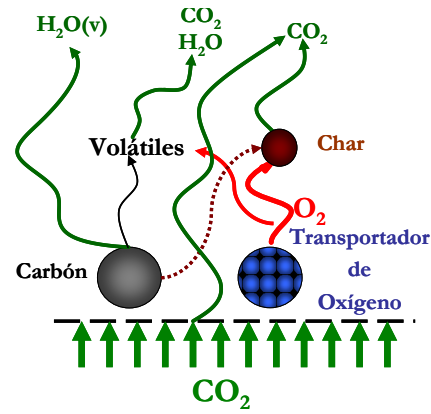


Figura 1.9. Proceso de combustión en el reactor de reducción en un proceso CLOU.

1.4 Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU)

Una de las opciones que se están estudiando para la utilización directa de combustibles sólidos es el proceso *Chemical Looping with Oxygen Uncoupling* (CLOU) [7], que trata de aprovechar la capacidad de algunos óxidos metálicos de generar O_2 y regenerarse a alta temperatura. En este proceso se alimenta directamente el combustible sólido en el reactor de reducción, y el transportador de oxígeno libera O_2 en las condiciones de operación de ese reactor. El proceso CLOU se realiza en dos reactores con un gas como el CO_2 fluidizando al transportador de oxígeno y al combustible en el reactor de reducción. En la Figura 1.9 se puede observar el proceso de combustión que se lleva a cabo en el reactor de reducción en el proceso CLOU. En este proceso se alimenta directamente el combustible sólido en el reactor de reducción y al mismo tiempo el transportador de oxígeno libera O_2 en las condiciones de operación de ese reactor.

En el proceso CLOU la oxidación del combustible sólido ocurre en dos pasos. Primero el transportador de oxígeno se descompone y libera oxígeno gaseoso según la reacción (1.4):



A continuación, el combustible reacciona con el oxígeno, como en una combustión normal, para producir una corriente pura de CO_2 y H_2O , reacción (1.5):



El transportador reducido del reactor de reducción es transportado al reactor de oxidación, donde reacciona con el oxígeno del aire (1.6):



El proceso CLOU tiene las mismas ventajas que el proceso CLC. De este modo, la entalpía total desprendida en los reactores de reducción y oxidación es la misma que en una combustión convencional. En un proceso industrial, el reactor de reacción se fluidizaría con CO_2 reciclado.

También el CO_2 está separado inherentemente del N_2 del aire, por lo que no hay gasto energético de separación.

Los transportadores de oxígeno (TO) para el proceso CLOU deben de tener unas características especiales, necesarias para reaccionar de forma reversible con el oxígeno a alta temperatura, de forma que sean capaces de liberar oxígeno en el reactor de reducción y recuperarlo en el reactor de oxidación. El proceso CLOU utiliza el hecho de que algunos óxidos metálicos son capaces de generar O_2 a alta temperatura, entre 800 y 1200 °C, y posteriormente regenerarse con aire. Se han identificado tres sistemas de óxidos metálicos que presentan estas características: $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$, y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ [7] [8].

En la Figura 1.10 se muestran la concentración de oxígeno en equilibrio en función de la temperatura para los tres sistemas redox considerados para el proceso CLOU.

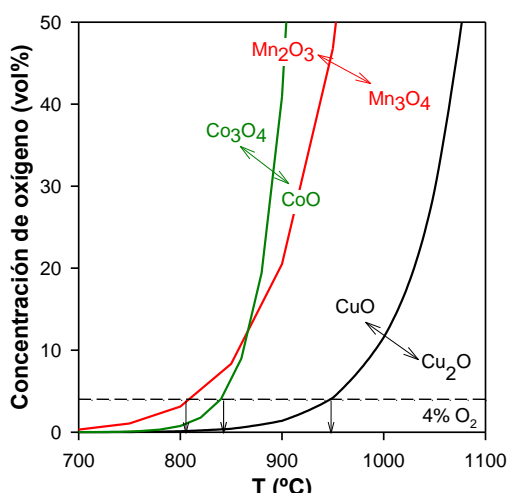


Figura 1.10. Concentración de O_2 en el equilibrio para los sistemas $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ en función de la temperatura.

Un punto clave del proceso es la temperatura de operación del reactor de oxidación para poder conseguir un máximo aprovechamiento del aire utilizado. Asumiendo un 20% de exceso de aire en la combustión, de forma similar a las calderas convencionales la concentración de O_2 a la salida del reactor de oxidación será del 4%. La temperatura de equilibrio a esa concentración a la salida del reactor de oxidación varía en función del sistema de óxido metálico utilizado. En el caso del sistema $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ esta concentración se obtiene sobre los 950 °C. Sin embargo, para el sistema $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ habría que descender hasta los 815 °C y a los 840 °C en el sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$, para obtener la misma concentración a la salida del reactor de oxidación. Por otro lado, la temperatura de operación en el reactor de reducción debe de ser suficientemente alta para obtener una alta velocidad de descomposición, ya que esta depende tanto de la constante de reacción como de la concentración de oxígeno en equilibrio, siendo esta más elevada cuanto más alta sea la temperatura. La Tabla 1.6 muestra la ventana de operación en un sistema CLOU con los diferentes transportadores de oxígeno propuestos. Como se puede observar la diferencia de temperaturas entre ambos reactores es mayor en el sistema $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ que en el $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$. Aunque estas diferencias de temperaturas son asumibles en un sistema CLOU, dificulta la integración energética entre ambos reactores. Es más conveniente trabajar con el sistema $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, cuya integración energética es más sencilla debido a la menor diferencia de temperatura entre reactores.

Tabla 1.2. Ventana de operación en cada reactor para los diferentes transportadores de oxígeno propuestos para el proceso CLOU.

Transportador de oxígeno	Temperatura RR (°C)	Temperatura RO (°C)
CuO/Cu ₂ O	900-950	900-950
Mn ₂ O ₃ /Mn ₃ O ₄	850-900	800-825
Co ₃ O ₄ /CoO	850-900	825-840

Respecto a la ventana de operación en cada reactor, en el caso del CuO se comprobó experimentalmente que un aumento en la temperatura producía una aglomeración del transportador de oxígeno en los reactores. En los casos del Mn₂O₃ y del Co₃O₄, las temperaturas del reactor de reducción pueden aumentarse hasta los 1000°C sin encontrar problemas de aglomeración. En estos casos no se trabaja a mayor temperatura ya que hay que evitar grandes diferencias de temperatura entre ambos reactores.

Respecto a la capacidad de transporte de oxígeno de los diferentes sistemas de óxidos metálicos, la capacidad de transporte de oxígeno es muy distinta para los tres sistemas redox considerados; ver Tabla 1.3. Se calcula de la siguiente manera:

$$R_0 = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad (1.7)$$

donde m_{ox} es la masa del transportador de oxígeno completamente oxidado y m_{red} es la masa del transportador de oxígeno completamente reducido.

La capacidad de transporte de oxígeno del sistema Mn₂O₃/Mn₃O₄ y del sistema Co₃O₄/CoO son un 33% y 66%, respectivamente, respecto a la capacidad del sistema CuO/Cu₂O. Por lo tanto este último sistema redox es más atractivo para el proceso CLOU, ya que es necesaria menos cantidad de material para transportar la misma cantidad de oxígeno.

Cuando se añade un material inerte al transportador de oxígeno, su capacidad de transporte disminuye, ya que para la misma cantidad de transportador de oxígeno es menor la cantidad de oxígeno disponible para el proceso. Por lo tanto, la capacidad de transporte de oxígeno efectiva (R_{TO}) es la siguiente:

$$R_{TO} = R_0 * x_{MeO} \quad (1.8)$$

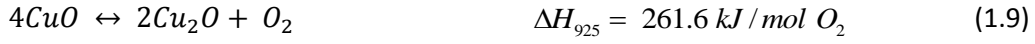
donde x_{MeO} es la fracción de óxido metálico activo en el transportador de oxígeno. Los materiales usados generalmente como inertes son: Al₂O₃, MgAl₂O₄, ZrO₂, TiO₂, NiAl₂O₄, SiO₂ y sepiolita.

Tabla 1.3. Capacidad de transporte de oxígeno para los distintos pares redox en el proceso CLOU.

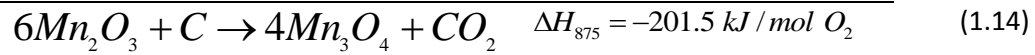
Transportador de oxígeno	g O ₂ /100 g material
CuO/Cu ₂ O	10
Mn ₂ O ₃ /Mn ₃ O ₄	3.3
Co ₃ O ₄ /CoO	6.6

Finalmente, las siguientes reacciones muestran la entalpía de reacción de los tres sistemas redox propuestos. Se muestran tanto las reacciones de descomposición, como la reacción global de combustión en el reactor de reducción para la combustión de carbono en la ventana de operación propuesta anteriormente.

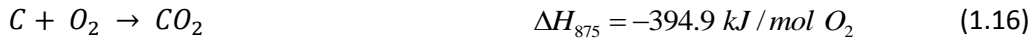
CuO/Cu₂O



Mn₂O₃/Mn₃O₄



Co₃O₄/CoO



Con los tres metales, las reacción de liberación de oxígeno es endotérmica (1.9, 1.12 y 1.15). No obstante, al añadir la reacción de combustión, la reacción global en el reactor de reducción es exotérmica en los sistemas CuO/Cu₂O y Mn₂O₃/Mn₃O₄ (1.11 y 1.14), y endotérmica para el sistema Co₃O₄/CoO (1.17). La integración energética en el sistema CLOU determinará las temperaturas a la que deben operar ambos reactores para que el sistema sea estable y dependerá de si la reacción en el reactor de reducción es exotérmica o endotérmica. Si la reacción que tiene lugar en el reactor de reducción es exotérmica, es posible aumentar la temperatura de operación del reactor de reducción y elevar así la concentración de O₂ en el equilibrio, aumentando la velocidad de conversión del combustible. La integración energética obliga a extraer calor del reactor de oxidación y de esta forma se puede elegir una temperatura de operación inferior en el reactor de oxidación, lo que maximiza el aprovechamiento del aire introducido para la regeneración del transportador de oxígeno. Por lo tanto el sistema deberá operar a diferentes temperaturas en el reactor de reducción y en el reactor de oxidación, para aprovechar las propiedades del equilibrio de descomposición-regeneración, como se ha visto con la Figura 1.10.

El proceso CLOU ha sido demostrado con óxidos de cobre [9, 10], pero es necesario desarrollar materiales con mejores características para su uso como transportador de oxígeno en un

sistema industrial. En este sentido, las propiedades de un material con óxidos de cobre y manganeso parecen ser muy prometedoras.

El objetivo de este proyecto es evaluar un material particulado comercial de óxido de cobre y manganeso (Hopcalita) para su uso como transportador de oxígeno en el proceso CLOU. Para lograr este objetivo, se analizarán las propiedades físico-químicas del material y se prestará especial atención a propiedades clave como son su reactividad, su tendencia a la aglomeración de las partículas y su resistencia mecánica a la atrición. Los experimentos se realizarán en termobalanza y en lecho fluidizado discontinuo, y se analizará la velocidad de transferencia de oxígeno tanto sin combustión en atmósfera inerte como usando carbón y su char como combustible. Los resultados obtenidos se evaluarán considerando la caracterización físico-química del material utilizando técnicas como TPR, SEM, XRD, Porosimetría de Hg y BET, entre otras.

2. Sección experimental

2.1 Transportador de oxígeno

El material elegido es una hopcalita comercial (CARULITE 300), compuesto por óxido de cobre y por dióxido de manganeso. Este material es químicamente compatible para su uso como transportador de oxígeno. Como hemos visto en la Tabla 1.2, la temperatura de operación del $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ es mayor que la del $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_4$ tanto en el reactor de reducción como en el de oxidación. Con la utilización de un transportador de oxígeno compuesto por ambos materiales se pretende disminuir la temperatura de operación en ambos reactores con respecto a un transportador de oxígeno compuesto solo por $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, lo que conllevaría aumentar la concentración de oxígeno desprendido a temperaturas más bajas. Por otro lado, debido a la capacidad de transporte del sistema $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_4$ se espera llegar a una mayor capacidad de transporte durante el proceso CLOU que si el CuO se mezclase con un material inerte.

Las principales características de la hopcalita comercial las podemos ver en la tabla 2.1:

Tabla 2.1. Principales características de la hopcalita comercial.

Principales características de la hopcalita comercial	
Tamaño de partícula (mm)	1.7 - 0.8
Densidad aparente (kg/m^3)	920
Área superficial (m^2/g)	250
Composición ⁽¹⁾	53.57 % MnO 22.25 % CuO
Porosidad (%)	56.49
Fases ⁽²⁾	CuO , Mn_2O_3

(1) Resultados de Análisis ICP (Anexo B) de la hopcalita comercial.

(2) Fases del sólido hopcalita comercial.

Las principales aplicaciones industriales de la hopcalita comercial son la purificación de aire comprimido para uso respiratorio, su uso en respiradores y máscaras de evacuación y la purificación criogénica de gas.

Para poder llevar a cabo este proceso y conocer los caudales necesarios para la fluidización del sólido, se realizó un estudio de la fluidodinámica del transportador de oxígeno (ver Anexo A).

En este estudio se comprobó que la velocidad de mínima fluidización era excesivamente alta para el sistema experimental disponible. Se procedió a moler y a tamizar el sólido para obtener un tamaño de partícula con el cual se pueda fluidizar en las condiciones normales de las instalaciones experimentales disponibles en el grupo de combustión del Instituto de Carboquímica (CSIC). Se decidió que el tamaño de partícula adecuado para el sistema experimental que se iba a usar era de 0.1-0.3 mm.

2.2. Combustibles sólidos

Se ha usado un carbón bituminoso de Sudáfrica. Según la caracterización ASTM, el carbón de Sudáfrica es un carbón bituminoso medio en volátiles. El análisis del carbón se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Propiedades de los combustibles sólidos usados.

Análisis Inmediato (%)			Análisis Elemental (%)		
	Carbón	Char		Carbón	Char
Humedad	4.2	0.9	C	69.3	76.5
Volátiles	25.5	1.1	H	4.0	0.2
Carbono Fijo	56.0	78.0	N	2.0	1.6
Ceniza	14.3	20.0	S	1.0	0.8
PCI (kJ/kg)	25500	-	O ⁽¹⁾	5.2	0.0

⁽¹⁾ Oxígeno por balance

Además se utilizó char de este mismo carbón sudafricano. Para producirlo, se llevó a cabo la desvolatilización del carbón. Para ello, partículas de carbón se desvolatilizaron en un reactor de lecho fluidizado discontinuo, usando N₂ como gas de fluidización. El reactor se calentó desde temperatura ambiente hasta 900 °C, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Posteriormente se enfrió el reactor manteniendo el lecho fluidizado en N₂. El análisis elemental e inmediato del char producido se muestra en la Tabla 2.2. El tamaño de partícula del char estaba en el rango +0.2-0.3 mm y las partículas tenían una densidad de 1000 kg/m³.

2.3 Caracterización físico-química de sólidos

Las técnicas principales utilizadas fueron las siguientes: SEM-EDX, XRD y resistencia mecánica. A continuación se explican las técnicas y equipos utilizados y la información que proporcionan.

2.3.1.- SEM-EDX

El microscopio electrónico de barrido (SEM), permite obtener imágenes de gran resolución de los rasgos topográficos superficiales de los objetos. Se fundamenta en la interacción de un haz primario de electrones con el objeto que se pretende estudiar. Se trata de un haz muy fino, intenso y estable que, explorando la superficie de la muestra, origina señales diversas que, convenientemente tratadas, permiten obtener información tanto morfológica como estructural y microanalítica. El ICB (CSIC) dispone de un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa con analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li).

2.3.2.- XRD

La difracción de rayos X es fundamentalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos. Las longitudes de onda de los rayos X empleados son del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales, que actúan como redes de difracción: difractan los rayos X en direcciones y con intensidades determinadas. La señal de difracción de un sólido es reflejo de su estructura cristalina. En los experimentos de difracción, las muestras

policristalinas, montadas en un dispositivo goniométrico, se analizan en función de la disposición de los cristales respecto a los haces incidente y difractado. El ICB (CSIC) dispone de un difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2. Este equipo está dotado de una fuente rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo. Puede trabajar tanto en geometría Bragg-Brentano como con espejos Göbel.

2.3.3.- Resistencia mecánica

La resistencia mecánica (RM) se determinó por medio del equipo Shimpo FGN-5X, Figura 2.1, que mide la resistencia mecánica de las partículas hasta su fractura. El valor promedio de RM de los diferentes materiales se obtuvo con la realización de 20 medidas de resistencia.



Figura 2.1. Equipo SHIMPO FGE-5X para determinación de dureza de partículas

2.4 Instalaciones experimentales

2.4.1.- Termogravimetría de reacciones sólido-gas

La termogravimetría se define como la técnica en la que se mide la masa de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a una atmósfera reactiva. La reacción puede llevarse a cabo a temperatura constante (isotermo), o bien con una velocidad de calentamiento o enfriamiento constante. También es posible analizar sistemas complejos mediante cualquier combinación de ellos.

La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado. Los análisis de reactividad se llevaron a cabo en un analizador termo-gravimétrico (TGA) CI electronics, Figura 2.2.



Figura 2.2. Termobalanza CI TG system con sistema de preparación de gases y alimentación de vapor de agua para estudios cinéticos a presión atmosférica.

La Figura 2.3 muestra un esquema de la instalación experimental utilizada. El reactor consiste en dos tubos concéntricos, un tubo de cuarzo de 24 mm de diámetro interno y otro de 10 mm de diámetro interno, emplazados en el interior de un horno que puede trabajar a temperaturas de hasta 1200 °C. La muestra se cuelga en una cestilla de hilo de platino (14 mm de diámetro y 8 mm de altura) para reducir la resistencia a la transferencia de masa alrededor de la muestra. La temperatura y el peso de la muestra son almacenados en un ordenador. Un flujo continuo de N₂ (9 NL/h) fluye alrededor de la cabeza de la termobalanza para mantener la electrónica libre de gases reactivos. El caudal de gases reactivos (25 NL/h) se controla mediante una serie de controladores de flujo másico, los gases son introducidos por la parte superior del reactor. El flujo de gases se calienta a la temperatura deseada al fluir hacia abajo en el anillo exterior del reactor, antes de entrar en contacto con la muestra, localizada en la parte interior del reactor. El gas sale del reactor a través del tubo interno. Posteriormente el gas reactivo se mezcla con el gas procedente de la cabeza de la termobalanza.

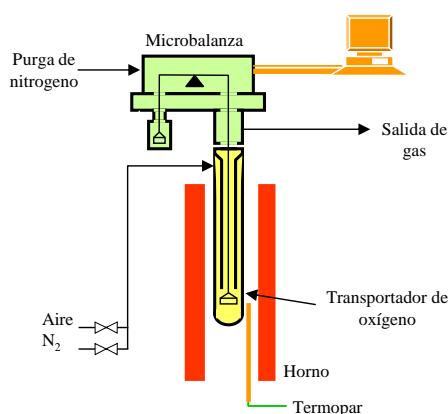


Figura 2.3. Instalación experimental usada para la medida de la reactividad.

Procedimiento.

Para la medida de reactividad, se carga una cantidad de muestra en la cestilla de platino. La masa de la muestra utilizada para los experimentos es de 50 mg. Los transportadores de oxígeno se calentaban hasta la temperatura deseada (900 a 1000 °C), en atmósfera de aire hasta que la masa de la muestra se estabiliza. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se realiza el experimento sometiendo al transportador de oxígeno a condiciones alternas de reducción-oxidación.

2.4.1.1.- Evaluación de datos

Se realizaron ensayos que consistían en realizar ciclos de oxidación y reducción para estudiar la conversión de la hopcalita comercial. Con los datos registrados de variación de masa del sólido en función del tiempo de reacción durante los ciclos de reducción y oxidación se obtuvo la conversión del transportador de oxígeno con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Para la reducción: } X = \frac{m_{ox}-m}{m_{ox}-m_{red}} \quad (2.1)$$

$$\text{Para la oxidación: } X = 1 - \frac{m_{ox}-m}{m_{ox}-m_{red}} \quad (2.2)$$

donde m es la masa del transportador de oxígeno en cualquier instante, m_{ox} es la masa del transportador de oxígeno completamente oxidado y m_{red} es la masa del transportador de oxígeno completamente reducido.

2.4.2.- Reactor de Lecho Fluidizado Discontinuo I (ciclos N_2 -aire)

Para observar el comportamiento del transportador de oxígeno en condiciones similares a las existentes en el proceso CLOU, se llevaron a cabo múltiples test de reducción-oxidación en un reactor de lecho fluidizado discontinuo. En estos experimentos también se evaluó el comportamiento que sufre el material frente a la aglomeración y a la atrición.

En la Figura 2.4 se puede observar un esquema de la instalación experimental empleada. Esta consta de un sistema de alimentación de gas reactivo, un reactor de lecho fluidizado discontinuo, un sistema de recuperación del sólido elutriado y un sistema de análisis de gases. El reactor de lecho fluidizado discontinuo es un reactor de acero refractario de 54 mm de diametro interno y 500 mm de altura, con una zona de precalentamiento justo antes de la placa distribuidora. Todo el sistema (reactor de lecho fluidizado discontinuo y precalentador) se encuentra dentro de un horno eléctrico. El reactor tiene dos tomas de presión para la medida de la presión diferencial en el lecho. Los problemas de aglomeración, causantes de la pérdida de fluidización del lecho, se pueden detectar por una pérdida brusca de la presión diferencial del lecho durante la operación. Dos filtros calientes que operan alternativamente recogen el sólido elutriado del lecho durante los sucesivos ciclos de reducción-oxidación. Un analizador paramagnético de gases (SIEMENS OxyMat 5) mide la concentración de O_2 en continuo a la salida del reactor.

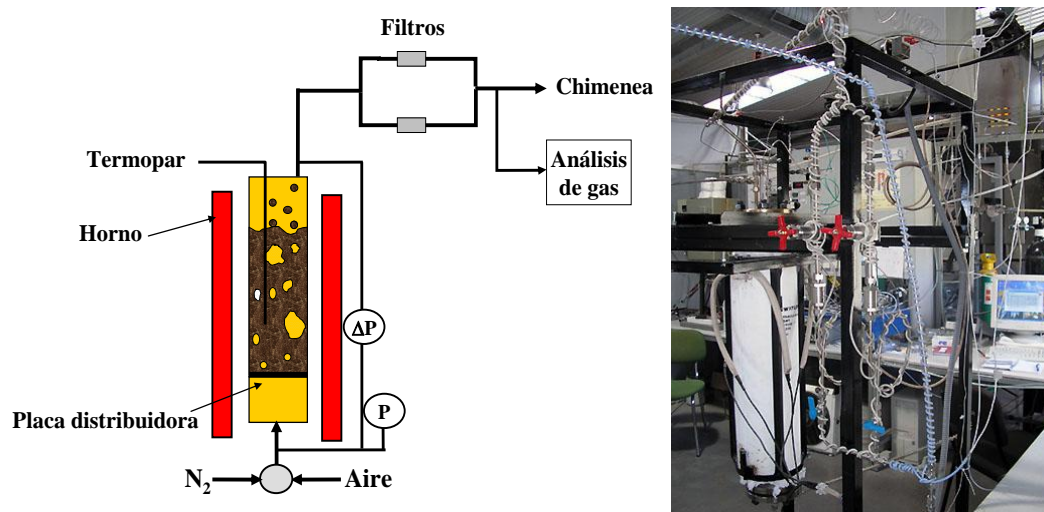


Figura 2.4. Esquema y fotografía de la instalación experimental de lecho fluidizado discontinuo I.

Procedimiento

Para la realización de múltiples ciclos de reducción-oxidación y observar el comportamiento de los transportadores frente a la liberación de oxígeno, se cargan entre 200-400 g de transportador de oxígeno (en función de su densidad) para asegurar una altura del lecho superior a 50 mm en el interior del reactor de lecho fluidizado discontinuo. Los experimentos se llevaron a cabo a temperaturas de 750, 800, 850 y 900°C. La velocidad superficial del gas reactivo a la entrada del reactor se fijó entre 0.25 m/s, que representan 3 veces la velocidad de mínima fluidización del transportador de oxígeno. Durante las reducciones, la composición del gas es 100 % N_2 y durante la oxidación se utilizan diferentes concentraciones de O_2 , en un

intervalo comprendido entre el 5 y el 21 % en N₂. Los periodos de reducción fueron de 1800 segundos. Los periodos de oxidación se prolongaron hasta obtener la oxidación completa del transportador de oxígeno. La velocidad de oxidación se encontraba limitada por el aporte de oxígeno al sistema, por lo que los periodos de oxidación fueron largos, y fluctuaron entre los 900 y los 2400 segundos dependiendo de la concentración de O₂ utilizada.

Los sólidos elutriados, retenidos en los filtros, se recogen durante un número determinado de ciclos, se tamizan para obtener la fracción con d_p < 40 μm (tamaño por debajo del cual son considerados como material formado por atrición de las partículas) y se pesan para obtener datos de atrición del material. La velocidad de atrición se ha calculado por medio de la siguiente ecuación:

$$v_{atrición} = \frac{m_{elut}}{m_{ox}} * 100 * 3600 * \frac{1}{t} \left[\frac{\%}{h} \right] \quad (2.3)$$

donde $v_{atrición}$ es la velocidad de atrición (%/h), m_{elut} la masa de transportador de oxígeno elutriado con d_p < 40 μm, m_{TO} la masa total de sólido en el lecho y t el tiempo de operación durante el que se recoge la muestra.

Evaluación de datos

La conversión en función del tiempo de los transportadores de oxígeno durante los periodos de reducción y oxidación se calculó con las siguientes ecuaciones:

Reducción:
$$X_{Red} = \int_{t_0}^t \frac{F_{out}}{N_{O_2}} (y_{O_2,out}) dt \quad (2.4)$$

Oxidación:
$$X_{Ox} = \int_{t_0}^t \frac{1}{N_{O_2}} (F_{in} * y_{O_2,in} - F_{out} * y_{O_2,out}) dt \quad (2.5)$$

donde X es la conversión del transportador de oxígeno, F_{out} es el flujo molar del gas a la salida del reactor, $y_{O_2,in}$ es la fracción molar de O₂ a la entrada del reactor, $y_{O_2,out}$ es la fracción molar de O₂ a la salida del reactor, N_{O_2} son los moles de oxígeno que puede liberar el transportador de oxígeno desde el estado completamente oxidado, y t es el tiempo.

2.4.3.- Reactor de Lecho Fluidizado Discontinuo II (ciclos carbón-aire)

Para evaluar la capacidad de los transportadores de oxígeno para convertir combustibles sólidos se realizaron experimentos en una instalación de lecho fluidizado discontinuo con un sistema de alimentación de gases y otro para alimentar el combustible sólido, así como un sistema para el análisis de los gases a la salida. La Figura 2.5 muestra un esquema de la instalación del laboratorio. El reactor tiene 54 mm de diámetro interno y una altura de 700 mm. Está calentado por un horno eléctrico y tiene una zona para precalentar el gas entrante debajo de la placa distribuidora.

La temperatura en el interior del lecho se mide por medio de un termopar situado dentro del lecho de transportador de oxígeno. De esta forma, se puede controlar la temperatura de reacción. El reactor tiene dos tomas de presión para la medida de la presión diferencial en el lecho. Los problemas de aglomeración, causantes de la pérdida de fluidización del lecho, se pueden detectar por una pérdida brusca de la presión diferencial del lecho durante la operación. Las tomas de presión también son útiles para detectar el posible bloqueo de las tuberías corriente abajo del reactor debido a tapones por partículas elutriadas del lecho o condensación de alquitranes en puntos fríos.

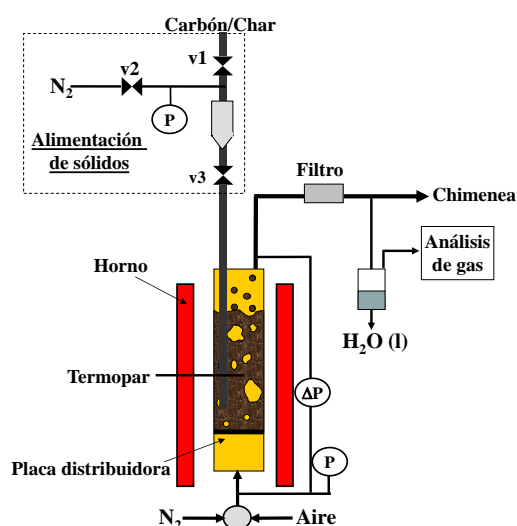


Figura 2.5. Esquema y fotografía de la instalación experimental de lecho fluidizado discontinuo II.

Procedimiento

El reactor se carga con alrededor de 280 g de transportador de oxígeno sobre la placa distribuidora, asegurando una altura del lecho de al menos 50 mm en condiciones estáticas para que el termopar quedara dentro del lecho.

El sistema de alimentación de gases tenía conectados dos controladores de flujo másico, con lo que es posible alimentar alternativamente aire o nitrógeno. El flujo total de gas era de 480 LN/h, que se corresponde con una velocidad del gas de 0.25 m/s a 900°C. Se miden de forma continua la composición de los gases que salen del reactor, después de condensar el vapor de agua, usando diferentes analizadores de gases. Las concentraciones en base seca de CO y CO₂ se determinaron usando un analizador de infrarrojos no dispersivo (NDIR, en sus siglas en ingles).

El sistema de alimentación de sólidos consistía en un tubo de 5 mm introducido por la parte superior del reactor que acaba a 20 mm de la placa distribuidora y entre 50-60 mm por debajo del nivel máximo del lecho fluidizado discontinuo. De este modo las partículas de combustible se alimentaban directamente en el interior del lecho fluidizado. La parte superior del tubo tiene un sistema de válvulas con un depósito donde el combustible se cargaba por la válvula v1 antes de empezar el experimento; ver Figura 2.5. Una vez introducido el sólido, el depósito se presuriza con 1 bar de sobrepresión con N₂ a través de la válvula v2. Una vez presurizado, se cerraba la válvula v2 y se abría y cerraba rápidamente v3. Al abrir la válvula v3 se despresuriza el depósito alimentando el combustible al lecho del reactor. De esta forma, se asegura que las partículas de combustible entren en el lecho evitando a la vez que salga gas del reactor a través del depósito de combustible.

Durante la experimentación se expusieron las partículas de transportador de oxígeno secuencialmente a condiciones de reducción y oxidación. En los periodos de reducción se alimentaba al reactor cargas de carbón o char mientras el lecho se fluidizaba con N₂. Se mantenía el lecho fluidizado con N₂ hasta que se quemaba por completo la carga de carbón o hasta que se agotaba el O₂ del transportador. Después de cada periodo de reducción, se oxidaban por completo las partículas de transportador con aire para comenzar un nuevo ciclo.

Evaluación de resultados

La velocidad instantánea de generación de oxígeno por masa de transportador, $r_{O_2,Red}(t)$, se calcula con un balance a los átomos de oxígeno en el reactor:

$$r_{O_2,Red}(t) = \frac{M_{O_2}}{m_{Ox}} \left[F_{O_2} + F_{CO_2} + 0.5(F_{CO} + F_{H_2O}) - 0.5F_{O,coal} \right] \quad (2.6)$$

El mayor valor para $r_{O_2,Red}$ se obtenía cuando el carbón era introducido en el lecho y disminuía con la conversión de char, al existir menor demanda de oxígeno por parte del combustible. El flujo molar de cada componente que sale del reactor, F_i , se calcula como:

$$F_i = F_{out} \cdot y_i \quad (2.7)$$

siendo F_{out} el flujo total de gas en base seca a la salida del reactor calculado usando el flujo de N_2 en el reactor, F_{N_2} .

$$F_{out} = \frac{F_{N_2}}{(1 - \sum_i y_i)} \quad (2.8)$$

donde y_i es la fracción molar de cada componente del gas producto analizado. Los posibles gases i son O_2 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O y CH_4 . Sin embargo, metano e hidrógeno no se detectaron en ninguno de los experimentos realizados. Como no se medía la concentración de agua, para considerar el oxígeno que sale en forma de H_2O por la oxidación del hidrógeno del combustible, se supone que la evolución del hidrógeno era uniforme en los periodos de desvolatilización y combustión del char, considerando el contenido de hidrógeno en el carbón y en el char producido.

Antes del periodo de reducción, las partículas de transportador de oxígeno estaban completamente oxidadas. Por lo tanto, la conversión inicial del transportador era $X_{Ox} = 1$. Como las partículas de transportador de oxígeno reaccionan durante el periodo de reducción, el grado de oxidación disminuye. Por lo tanto, la conversión del transportador de oxígeno se calcula con la integración de $r_{O_2,Red}$ en función del tiempo:

$$X_{Ox}(t) = 1 - \frac{m_{Ox}}{M_{O_2} N_{O_2}} \int_{t_0}^t r_{O_2,Red}(t) dt \quad (2.9)$$

siendo N_{O_2} la cantidad molar de oxígeno en el transportador de oxígeno activo para el proceso CLOU, es decir el oxígeno disponible por la reducción de CuO a Cu_2O más la reducción de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 , expresado como moles de O_2 .

$$N_{O_2} = \frac{m_{Ox} R_{TO}}{M_{O_2}} \quad (2.10)$$

En consecuencia, la conversión final de las partículas, X_f , se calcula integrando la Ecuación (1.9) para todo el tiempo en condiciones reductoras.

De la misma forma, se realiza el balance de oxígeno para calcular la velocidad de oxidación con aire –Ecuación (2.11)- y la evolución con el tiempo de la conversión del transportador de oxígeno, X_{Ox} –Ecuación (2.12)–. En algunos casos, el char no se convertía completamente

durante el periodo de reducción debido a que las partículas de transportador se quedaban sin oxígeno disponible. Por lo tanto, podía aparecer CO₂ y CO durante el periodo de oxidación por la combustión del char remanente en el reactor, siendo el oxígeno consumido por el char tenido en cuenta en la Ecuación (2.12).

$$(-r_{O_2, Ox}(t)) = \frac{M_{O_2}}{m_{Ox}} \left[0.21F_{air} - F_{O_2} - (F_{CO_2} + 0.5F_{CO}) \right] \quad (2.11)$$

$$X_{Ox}(t) = X_f + \frac{m_{Ox}}{M_{O_2} N_{O_2}} \int_{t_0}^t (-r_{O_2, Red}(t)) dt \quad (2.12)$$

3. Resultados

Inicialmente se realizaron unos estudios previos para estabilizar el material, ya que se va a utilizar en procesos a elevadas temperaturas a las cuales no se emplea habitualmente. Durante su calentamiento y calcinación el material fresco sufre cambios en su composición. Por ello, se realizó un estudio previo tanto de su descomposición (Anexo D) como de su calcinación (Anexo E).

Por descomposición a temperatura programada se encontró una pérdida de peso importante (11 %) debido a la descomposición de aglomerantes orgánicos utilizados en la preparación de las partículas y a la reducción de CuO a Cu₂O y de MnO₂ a Mn₃O₄. Posteriormente, durante la oxidación la masa no volvería a su estado inicial debido a que termodinámicamente no es posible la oxidación a MnO₂ a elevadas temperaturas (>600 °C).

Se realizaron diversos experimentos con el fin de optimizar la temperatura de calcinación (Anexo E). Durante la calcinación en mufla en atmósfera de aire a diferentes temperaturas se encontraron cambios importantes de masa, tamaño de las partículas y especialmente de densidad a partir de 950 °C. Se seleccionó la hopcalita calcinada a 950°C durante 1 hora, ya que a esta temperatura la dureza era suficientemente alta para su uso como transportador de oxígeno. En la tabla 3.1 se muestran las principales características de la hopcalita calcinada a 950°C durante 1 hora usada como transportador de oxígeno en este trabajo.

Tabla 3.1. Principales características de la hopcalita calcinada a 950°C.

Principales características de la hopcalita calcinada a 950°C	
Tamaño de partícula (mm)	+0.1 - 0.3
Densidad aparente (kg/m ³)	4129
Capacidad de transporte máxima(R _{T0}) ⁽¹⁾	12.81
Composición ⁽²⁾	63.66 % MnO 25.36 % CuO
Fases ⁽³⁾	Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄
Fases ⁽⁴⁾	CuMnO ₂ , Mn ₃ O ₄

(1) Capacidad de transporte máxima (Anexo F).

(2) Resultados de Análisis ICP (Anexo B) de la hopcalita calcinada 1 hora a 950°C.

(3) Fases del sólido tras la calcinación de 1 hora a 950°C (Anexo C), analizado con XRD.

(4) Fases del sólido tras ciclos de oxidación y reducción en atmósfera de N₂ (completamente reducido) (Anexo C), analizado con XRD.

3.1 Reactividad del transportador

Los experimentos realizados en termobalanza permiten analizar la reactividad del transportador de oxígeno en condiciones bien definidas y controladas, y en ausencia de complejos factores de fluidización, derivados de la atrición de las partículas y de los procesos de transferencia de materia en la interfase sólido-gas. Para la caracterización del transportador, se realizaron 3 ciclos de reducción-oxidación.

En la Figura 3.1 se muestra un termograma típico de múltiples ciclos redox. Se pueden observar los datos de la variación de masa en función del tiempo obtenidos para el transportador hopcalita calcinada a 950 °C. Las pendientes descendentes son los ciclos de descomposición en N_2 (el transportador al descomponerse y liberar O_2 , pierde masa), y las pendientes ascendentes los ciclos de oxidación. Como se puede observar, tras el primer ciclo el transportador de oxígeno se estabiliza (se alcanza la misma conversión tanto en la reducción como en la oxidación). La capacidad de generación de O_2 gaseoso era de 4.7 %.

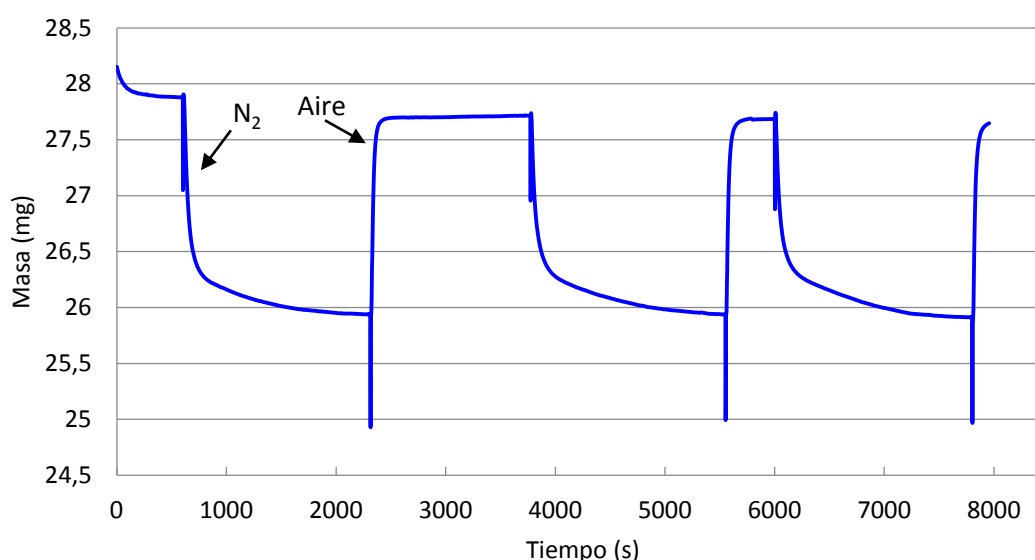


Figura 3.1. Termograma obtenido al realizar múltiples ciclos redox (N_2 y aire) al transportador de oxígeno Hopcalita calcinada a 950 °C.

En la Figura 3.2 se muestra las curvas de conversión de la reducción para el transportador de oxígeno estudiado a 950 °C y 100% de N_2 . Como se puede observar, se produjo una pequeña pérdida de reactividad con el aumento de los ciclos, aunque se consigue una reducción completa en menos de 15 minutos.

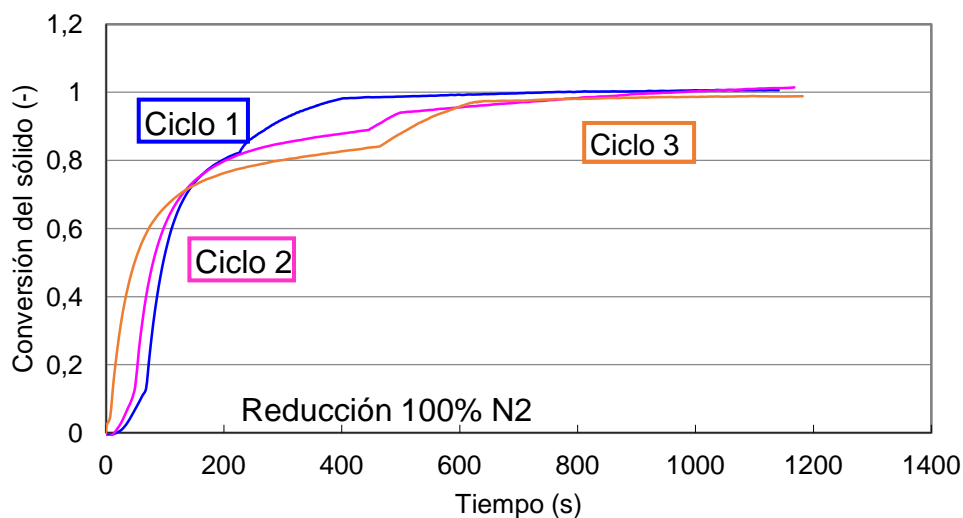


Figura 3.2. Variación de la conversión de reducción frente al tiempo de la hopcalita calcinada. $T=950^{\circ}\text{C}$; Reducción: 100 vol. % N_2 .

Para el cálculo del termograma se define la conversión (X), suponiendo como $X=1$ para la pérdida de peso de CuO a Cu_2O y Mn_2O_3 a Mn_3O_4 .

En la Figura 3.3 se muestran las curvas de conversión de la oxidación en aire para el transportador de oxígeno estudiado a 950°C y 100% de N_2 . Podemos observar como el primer ciclo tiene una reactividad algo mayor que los otros dos, produciéndose la conversión completa en menos tiempo. Una de las razones puede ser que antes de empezar la oxidación el transportador de oxígeno no estuviera completamente oxidado, dando lugar en el ciclo 1 a una primera etapa de oxidación debido a ese motivo. En la oxidación se puede ver dos velocidades de oxidación. Esto lo podemos atribuir a que los óxidos de cobre y manganeso que conforman este material no se oxidan de la misma manera, oxidándose primero uno y seguidamente el otro.

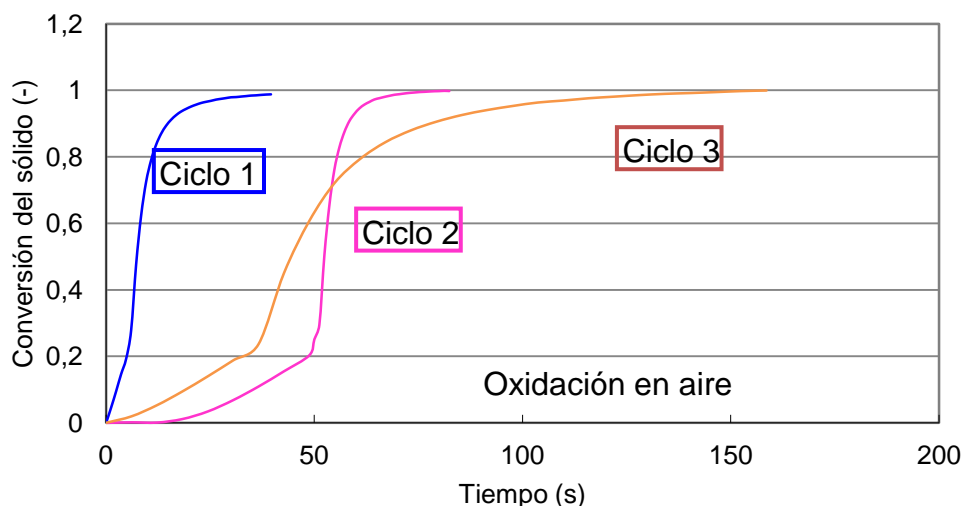


Figura 3.3. Variación de la conversión de oxidación frente al tiempo de la hopcalita calcinada. $T=950^{\circ}\text{C}$; Reducción: 100 vol. % N_2 . Oxidación: 100 vol. % aire. $T=950^{\circ}\text{C}$

Los resultados obtenidos para el transportador de oxígeno mostraron una alta reactividad y una pequeña pérdida de actividad con el incremento de ciclos. Por otro lado, se puede observar que su conversión máxima era de 1, con lo cual podemos asegurar su regeneración completa. En los ciclos redox la capacidad de transporte para generar O_2 gas encontrada era del 4.7 %. Para terminar este apartado podemos concluir que el transportador de oxígeno utilizado se puede considerar adecuado para el proceso CLOU.

3.2 Comportamiento del transportador de oxígeno en lecho fluidizado discontinuo (ciclos N_2 -aire)

Una vez analizada su reactividad y su estabilidad en los ciclos de oxidación-reducción en la termobalanza, se procede a determinar su comportamiento para la generación de oxígeno en unas condiciones de operación similares a las que se tendrían en el proceso CLOU.

Para este análisis se realizaron experimentos de múltiples ciclos redox en un reactor de lecho fluidizado discontinuo (LFD) para combustibles sólidos. Se procedió a preparar cargas de 280 gramos de transportador de oxígeno para ser analizadas durante los experimentos en el LFD y obtener una caracterización de las reacciones de reducción-oxidación, así como de la velocidad de atrición.

3.2.1.- Descomposición y regeneración de la hopcalita calcinada

Se llevaron a cabo múltiples ciclos de reducción-oxidación con el material en un reactor de lecho fluidizado discontinuo (LFD) para determinar la capacidad de generación de oxígeno y su regeneración en función de las condiciones de operación. En la Figura 3.4 se muestra la concentración de O_2 a la salida del reactor de LFD para una serie de ciclos de descomposición oxidación del transportador de oxígeno a $800^\circ C$. El gas de fluidización era una corriente pura de N_2 durante la reducción y en la oxidación una corriente de entrada con el 10% de O_2 en nitrógeno. Como se puede observar, durante la descomposición en N_2 se obtiene una concentración de O_2 del 1%. Este oxígeno es el que es capaz de liberar el transportador de oxígeno a la temperatura de reacción. Posteriormente se obtiene una rápida oxidación del material.

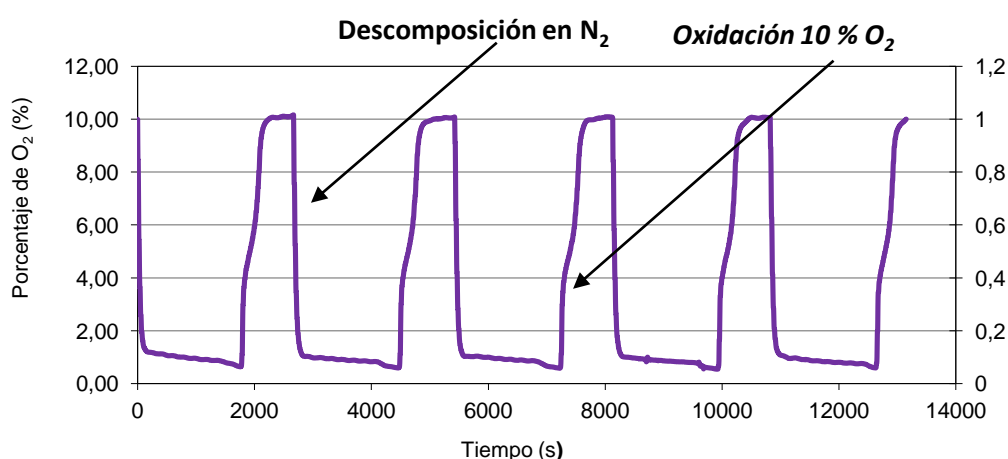


Figura 3.4. Concentración de O_2 en función del tiempo para sucesivos ciclos descomposición-oxidación a $800^\circ C$. Transportador de oxígeno: Hopcalita calcinada a $950^\circ C$. Descomposición: 100% N_2 ; Oxidación: 10% O_2 .

Los experimentos se realizaron a distintas temperaturas: 750, 800, 850 y $900^\circ C$, en un total de 30 horas de operación en el LFD. La composición del gas de entrada durante la reducción era

de 100 vol. % N_2 , y durante la oxidación se usaron diferentes concentraciones de O_2 en el rango del 5 al 21 vol. % en N_2 .

En el proceso CLOU a nivel industrial se utilizará CO_2 como gas de fluidización en el reactor de reducción. Sin embargo, en un estudio anterior del grupo de investigación [11], se observó que a la hora de la generación de O_2 por parte del transportador de oxígeno es indiferente el uso de N_2 o CO_2 .

La Figura 3.5 muestra la concentración de O_2 medido durante un ciclo redox a $850^\circ C$, así como la conversión del transportador de oxígeno durante la reducción y oxidación. Se puede observar que al comienzo del periodo de reducción se presenta una rápida liberación de oxígeno, sin embargo, no se obtiene una concentración de oxígeno estable, sino que esta disminuye con el tiempo. Después de 25 minutos, la concentración de oxígeno a la salida disminuye hasta valores inferiores al 1%, lo que indica una disminución de la velocidad de liberación de oxígeno. Respecto a la concentración de oxígeno durante toda la reducción, se puede observar que se obtenían valores inferiores a la concentración de oxígeno de equilibrio para el Mn_2O_3 (8.5%) pero muy superiores al del CuO a la misma temperatura (0.4%). Después de 28 minutos comienza la oxidación a una concentración de oxígeno del 10% que corresponde a la concentración media en el reactor de oxidación. Se puede observar una rápida regeneración del transportador de oxígeno.

Respecto a la conversión del sólido, tanto en la reducción como en la oxidación se puede observar que el sólido presenta una alta velocidad de reacción. Además, se puede apreciar como el sólido recupera completamente el oxígeno tras la oxidación, lo cual es una característica muy importante para el proceso CLOU.

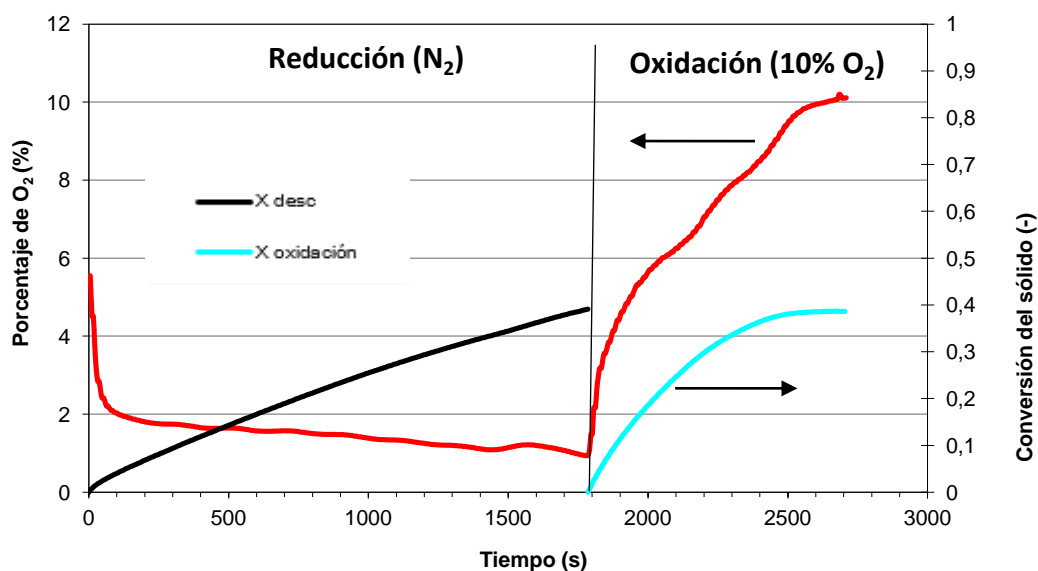


Figura 3.5. Perfiles de concentración de oxígeno y conversión del TO en el lecho durante un ciclo de reducción-oxidación. TO: Hopcalita calcinada a $950^\circ C$. $T=850^\circ C$. Reducción: 100 vol. % N_2 . Oxidación: 10 % O_2 .

El efecto de la concentración de oxígeno en la reacción de oxidación se analizó usando aire (21% O_2), una corriente con una concentración del 10 vol. % de O_2 en N_2 y otra con el 5 %, para la reacción de oxidación a $850^\circ C$. En la figura 3.6 se observa la conversión del sólido y el perfil

de concentración de O_2 a la salida del reactor, durante un ciclo típico de oxidación del TO. Como se puede observar, se encontró un importante efecto de la concentración de oxígeno en la reacción. Utilizando un 5 vol. % de O_2 la velocidad de oxidación es baja a 850 °C y tras 30 minutos de reacción no alcanza más que el 25% de conversión, frente al 35% (10% O_2) y un 45% (21% O_2) obtenidos en los otros experimentos. Es importante apuntar que con un 21% de oxígeno el transportador de oxígeno ha recuperado todo el O_2 generado durante la reducción en tres minutos.

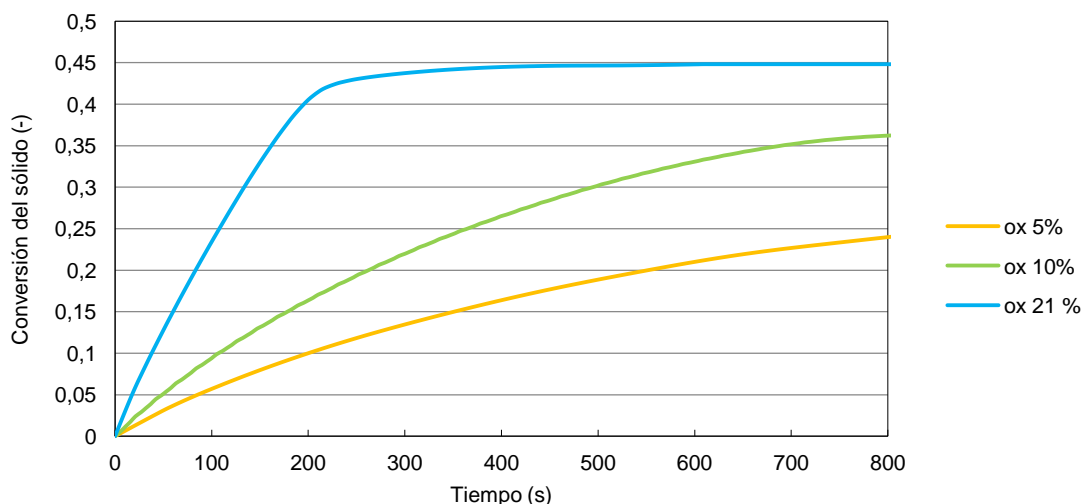


Figura 3.6. Conversión del TO y perfil de concentración de O_2 durante el periodo de oxidación del TO Hopcalita calcinada a 950°C, usando diferentes concentraciones de oxígeno. T = 850 °C.

Finalmente se estudió el efecto de la temperatura de la reacción de descomposición en el LFD usando temperaturas de 800, 850 y 900 °C durante los ciclos redox. Las oxidaciones se realizaron en atmósferas con 10% de O_2 a las mismas temperaturas que las reducciones. La Figura 3.7 muestra los perfiles de concentración de O_2 a la salida del reactor y la conversión del sólido durante el periodo de reducción usando diferentes temperaturas de lecho. También se muestra la concentración de O_2 en el equilibrio para cada temperatura. Como se puede observar la velocidad de liberación de oxígeno no es constante. A 800°C la descomposición del sólido está muy limitada debido a la baja concentración de oxígeno liberada. La concentración de oxígeno inicial sufre una bajada muy rápida y se mantiene gran parte del ciclo superior a la del equilibrio termodinámico del CuO , pero inferior a la del de equilibrio del Mn_2O_3 .

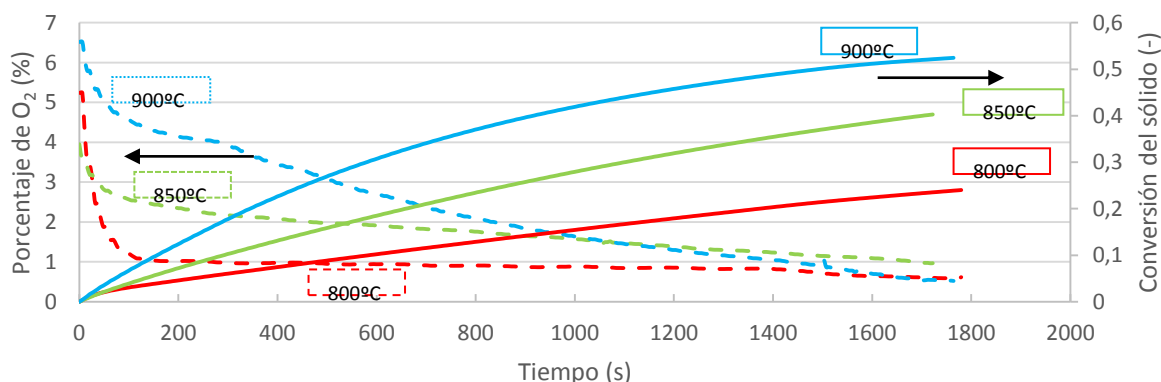


Figura 3.7. Perfiles de concentración de O_2 y conversión del sólido durante el periodo de reducción, para diferentes temperaturas de lecho. Reducción: 100 vol. % N_2

A temperaturas de descomposición superiores este descenso en la concentración de O_2 es menos marcado y se alcanzan mayores conversiones del transportador de oxígeno.

De este estudio se puede concluir que el transportador de oxígeno es capaz de generar elevadas concentraciones de oxígeno a bajas temperaturas y además se regenera con concentraciones de O_2 que van del 5% al 21% a diferentes temperaturas de operación.

3.2.2.- Comportamiento del transportador de oxígeno frente a la atrición.

Otro parámetro importante a la hora de seleccionar los materiales para el proceso CLOU es el comportamiento frente a la atrición. La atrición es el fenómeno por el cual las partículas de transportador de oxígeno se erosionan y/o desgastan al estar sometidas a condiciones de fluidización y son arrastradas por el gas de fluidización fuera del LFD. Se evalúa como atrición la masa de sólido capturado, durante los ciclos de operación en el LFD, en los filtros y en las tuberías del sistema y que además tenga un tamaño de partícula inferior a $40\ \mu m$, ya que estas partículas serían las que no recogería el sistema de ciclones en una planta industrial de CLOU y son originadas por la rotura de las partículas del transportador de oxígeno.

En la Figura 3.8 se muestran las velocidades de atrición medidas en función de las horas de operación en LFD. Como podemos observar en las primeras horas de operación la velocidad de atrición es alta, debido a que el material se redondea y pierde mucha masa. Conforme se continúa con el proceso, ésta baja hasta alcanzar un mínimo, para después volver a aumentar ligeramente.

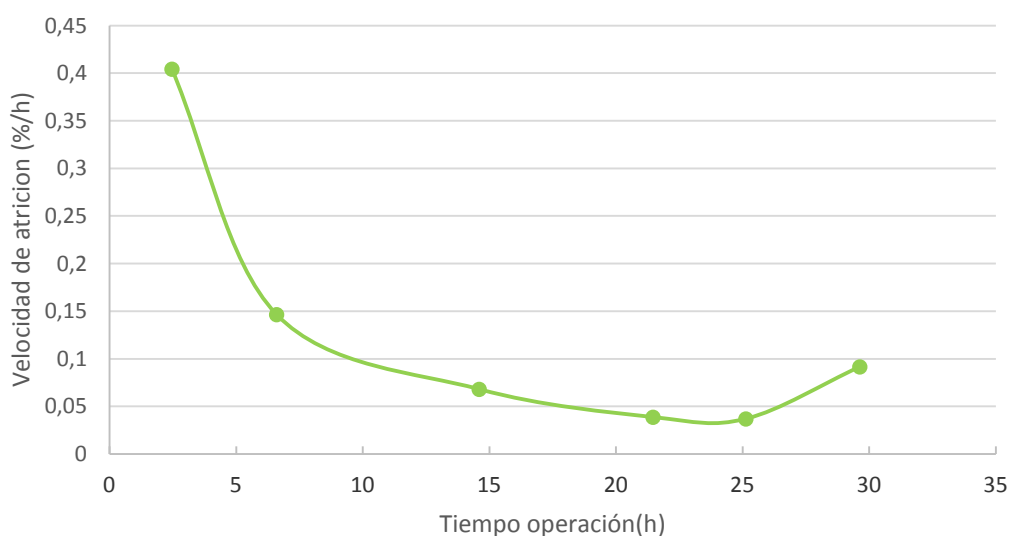


Figura 3.8. Velocidad de atrición para el transportador de oxígeno en función de las horas de operación en LFD.

3.2.3.- Caracterización del transportador de oxígeno tras los ciclos.

Resistencia Mecánica (RM) y porosimetría:

Como se ha visto en el apartado 1.4.1, una de las principales características que tiene que poseer un transportador de oxígeno es una alta resistencia a la atrición con el fin de evitar la pérdida de sólido por elutriación y la renovación del material. Experimentalmente se ha considerado que los materiales preparados para trabajar bajo condiciones de fluidización deben tener una resistencia mecánica superior a 1 N. Como se puede ver en la tabla 3.2, tras 30 horas de operación, disminuye el valor de resistencia mecánica que teníamos en un

principio aunque manteniendo una resistencia mecánica muy superior a 1N y adecuada para su uso en el proceso CLOU.

Tabla 3.2. Variación de la porosidad y la resistencia mecánica del transportador con los ciclos (30h)

Porosidad Hopcalita calcinada a 950°C (%)	56.49
Porosidad Hopcalita tras 30 horas de operación (%)	43.47
RM Hopcalita Calcinada a 950°C (N)	20.65
RM Hopcalita tras 30 horas de operación (N)	4.56

En la tabla 3.2 se observa como las partículas del transportador de oxígeno disminuyen su porosidad. Esto se atribuye a los cambios en el volumen molar de los materiales durante las reacciones de oxidación y reducción [12].

3.3 Ciclos de combustión en lecho fluidizado discontinuo

Para determinar el comportamiento del transportador frente a la generación de oxígeno en unas condiciones de operación similares a las que se tendrían en el proceso CLOU, se realizaron experimentos de múltiples ciclos redox en un reactor de lecho fluidizado discontinuo para combustibles sólidos, usando como combustibles carbón o su char.

La conversión de carbón incluye una primera etapa de desvolatilización y la posterior combustión de la materia volátil y el residuo carbonoso (char). Según el esquema CLOU, la conversión del char es clave para obtener elevadas eficacias de captura de CO₂ en el proceso. Para evaluar de manera independiente la conversión del char de la del carbón se realizaron experimentos usando cargas de char en vez de carbón, separando de esta forma el efecto de los volátiles sobre la transferencia de oxígeno del transportador al combustible [13].

3.3.1.- Análisis de la transferencia de oxígeno en la combustión de char

Los experimentos se realizaron con una masa de lecho de 280 g de transportador de oxígeno. Durante el periodo de reducción se utilizaron pequeñas cargas de char de carbón sudafricano con tamaños de partícula +0.2-0.3 mm. El cociente másico entre el transportador de oxígeno y el carbón se varió entre 124 y 510 con unas cargas de char de 0.5 a 2.0 gramos. Se realizaron 20 ciclos redox con el transportador de oxígeno, lo que resulta en un total de 18 horas de operación entre 800 y 900 °C. Durante este tiempo el transportador de oxígeno no mostró problemas de aglomeración, incluso cuando el transportador de oxígeno llegó a estar altamente reducido a Cu₂O y Mn₃O₄ durante el periodo de reducción.

A modo de ejemplo, la Figura 3.9 muestra las concentraciones de O₂ y CO₂ medidas a la salida del reactor y la temperatura del lecho durante un ciclo redox típico a 900°C con un inventario de transportador de oxígeno de 280 g. Durante la reducción se utilizó como gas de fluidización N₂, y oxígeno al 10% durante la oxidación. El tiempo t = 0 corresponde al inicio del periodo de reducción, es decir cuando se reemplaza el aire de la oxidación por N₂. Al comienzo, el transportador de oxígeno libera O₂ hasta alcanzar la concentración cercana a la del equilibrio a la temperatura del lecho. En este periodo de tiempo, la velocidad de conversión del transportador de oxígeno se encuentra limitada por la velocidad del gas, el cual arrastra el O₂ producido en condiciones de equilibrio. Después de un corto periodo en atmósfera inerte se

alimenta al reactor una carga de 2 g de partículas de char, tras la cual se observa CO_2 y O_2 en los gases de salida del reactor. No aparece ningún otro componente, como podría ser H_2 , CO o CH_4 , lo que indica combustión completa del char. Este hecho indica que el transportador de oxígeno es capaz de transferir todo el oxígeno demandado en la combustión del carbón. La concentración máxima de CO_2 fue del 48% y se mantuvo constante durante alrededor de 5 segundos. Posteriormente la concentración de CO_2 se redujo a 0 cuando se alcanzó la combustión completa de la carga de char alimentada. Este resultado sugiere una rápida combustión del char y de generación de oxígeno. Además, la velocidad de generación de oxígeno fue tan alta como para suministrar oxígeno gaseoso (O_2) en exceso junto a los gases de combustión, aunque disminuyendo hasta valores cercanos a cero.

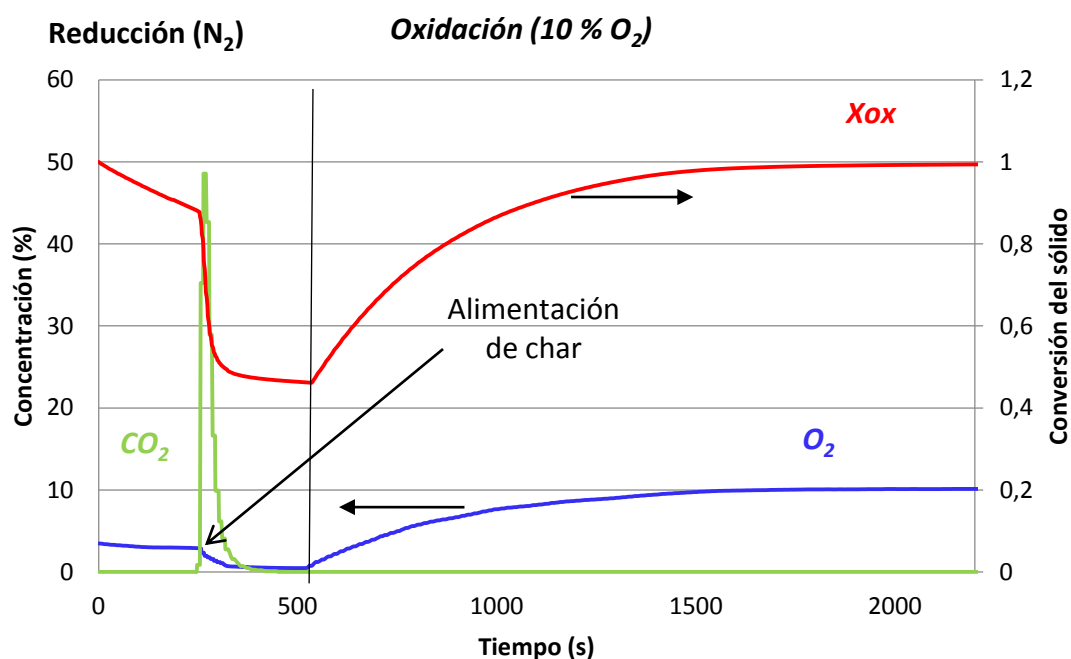


Figura 3.9. Concentraciones de O_2 y CO_2 durante un típico ciclo redox con hopcalita calcinada. También se muestra la variación de conversión del transportador de oxígeno, X_{Ox} . $T_0 = 900^\circ\text{C}$; reducción con N_2 y oxidación con 10% O_2 ; fracción másica de transportador de oxígeno: 100%. Carga de char: 2g. Cociente TO/carbón = 124.

Durante la combustión, la temperatura del lecho se incrementó unos 30°C debido a la exotermicidad de la reacción del CuO con el carbón, ver Ecuación 1.11, y del Mn_2O_3 , ver Ecuación 1.14.

En la Figura 3.9 también se muestra la variación de la conversión del transportador de oxígeno, X_{Ox} , con el tiempo de reacción. Se puede observar que el transportador de oxígeno se convertía lentamente durante el periodo previo a la alimentación de carbón, ya que la velocidad de generación de O_2 estaba limitada por la concentración de equilibrio (en ausencia de combustible). Cuando se alimentaba carbón al lecho, se producía una brusca variación de la conversión del transportador de oxígeno debido a la rápida transferencia de oxígeno del transportador de oxígeno al combustible. Hay que tener en cuenta que la velocidad de descomposición, como en todas las reacciones de equilibrio, es proporcional a la diferencia entre la concentración de equilibrio de descomposición y la existente en el reactor. Cuando se utiliza char, que tiene una velocidad de combustión elevada, la concentración de O_2 es muy baja y esto hace aumentar drásticamente la velocidad de descomposición y de generación de

oxígeno [13]. La variación de la conversión del sólido durante el periodo de reducción fue del 38%.

El periodo de oxidación comenzó en $t = 500$ s y se produjo un rápido incremento de la temperatura del lecho debido a la exotermicidad de la oxidación del Cu_2O a CuO y del Mn_3O_4 al Mn_2O_3 , regenerándose por completo el transportador de oxígeno en 25 minutos.

Estas mismas series experimentales se realizaron a diferentes temperaturas iniciales, T_0 , de 800, 850 y 900 °C. En estos casos, cuando se alimentaba el char al lecho la temperatura se incrementaba durante la combustión de carbón hasta 830, 880 y 930 °C, respectivamente. Dicha temperatura máxima se consideró la temperatura de reacción.

3.3.2.- Estudio de la velocidad máxima de generación de oxígeno durante la combustión de char

Para determinar la velocidad máxima de combustión de char y de transferencia de oxígeno por parte del transportador de oxígeno se realizaron experimentos variando la relación másica transportador de oxígeno a combustible. En primer lugar se llevaron a cabo experimentos variando la carga de char desde 0.5 a 2 g, lo que corresponde a ratios (transportador de oxígeno/char) entre 510 y 124. Como se esperaba, la concentración de CO_2 a la salida del reactor se incrementó con la cantidad de char añadida ya que se quemaba más char, por lo que el transportador de oxígeno transfería más oxígeno. No se detectaron en ningún caso ni CH_4 , CO ni H_2 , indicando combustión completa del carbono del char. De la evolución del CO_2 y O_2 en la fase gaseosa, es posible calcular la velocidad instantánea de transferencia de oxígeno, $r_{\text{O}_2, \text{Red}}$, con la Ecuación (2.6). La Figura 3.10 muestra la velocidad instantánea de transferencia de oxígeno durante el periodo de combustión, $r_{\text{O}_2, \text{Red}}$, en función del cociente másico entre transportador de oxígeno y el char alimentado. El efecto del cociente entre el transportador de oxígeno y el char es evidente en la velocidad de transferencia de oxígeno. En este caso se observó que $r_{\text{O}_2, \text{Red}}$ es inversamente proporcional al cociente entre el transportador de oxígeno y el carbón.

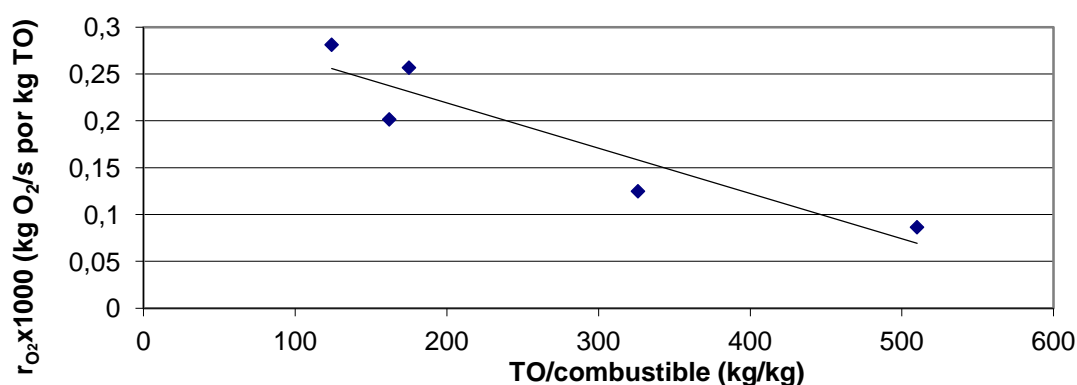


Figure 3.10. Velocidad instantánea de transferencia de oxígeno, $r_{\text{O}_2, \text{Red}}$, para la hopcalita calcinada en función del cociente másico entre el transportador de oxígeno y el char alimentado. $T_{\text{max}} = 880^\circ\text{C}$. Fracción másica de transportador de oxígeno en el reactor: 100 %.

El creciente requerimiento de oxígeno cuando la carga de char aumenta (es decir, cuando el cociente disminuye) es completamente satisfecho por el transportador de oxígeno. Por lo

tanto, en las condiciones CLOU usadas en estos experimentos, el oxígeno generado por el transportador de oxígeno no está limitado por la reactividad del mismo, sino por la demanda de oxígeno por parte del carbón. Es decir, cuanto más oxígeno es demandado, más oxígeno es suministrado. Este hecho sugiere que una disminución del cociente entre el transportador de oxígeno y char podría permitir incrementar la velocidad de generación de oxígeno proporcionada por el transportador de oxígeno.

Con las cargas utilizadas para estos experimentos, no se conseguía alcanzar la velocidad máxima de generación de oxígeno, como podemos ver en la figura 3.10. Para poder encontrar el máximo se requiere realizar experimentos con un menor cociente másico entre el transportador de oxígeno y el char alimentado, Figura 3.11. La disminución de este valor se puede llevar a cabo por dos vías. La primera sería aumentar la carga de char alimentado al lecho. Sin embargo, esto no es físicamente posible en el sistema experimental utilizado. La segunda vía sería disminuir la cantidad de transportador de oxígeno en el lecho. Para realizar esto, manteniendo la cantidad suficiente de lecho en el reactor de LFD para poder operar con una altura de lecho de 50mm, se diluyó el transportador con un inerte. De esta manera, se mantiene la altura del lecho, pero se disminuye la cantidad de transportador de oxígeno, con lo cual disminuye el cociente másico entre el transportador de oxígeno y el char alimentado. El inerte usado fue Alúmina (Al_2O_3) con una fracción másica de transportador de oxígeno del 2.5% , un diámetro de partícula de 0.2-0.3 mm y unos ratios (transportador de oxígeno/char) de 24 a 72.

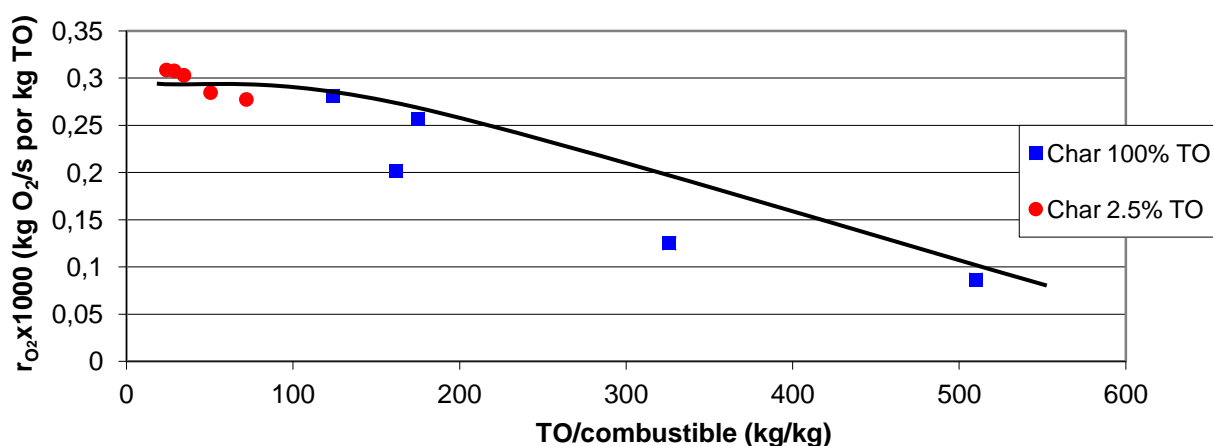


Figura 3.11. Velocidad instantánea de transferencia de oxígeno, $r_{\text{O}_2, \text{Red}}$, para la hopcalita calcinada en función del cociente másico entre el transportador de oxígeno y el combustible. $T_{\text{max}} = 880$ °C. Fracción másica del transportador de oxígeno en el reactor: (■) 100%; (●) 2.5% de transportador de oxígeno.

Cuando disminuye el cociente (transportador de oxígeno/char) desde valores altos hasta valores de 40, la velocidad de transferencia de oxígeno aumenta. Sin embargo, se puede observar que a menores valores del cociente (transportador de oxígeno/carbón) la velocidad de transferencia de oxígeno alcanza un máximo, y no se obtienen mayores incrementos en la velocidad de transferencia de oxígeno aunque se disminuya el cociente (transportador de oxígeno/char). Por lo tanto, para cocientes inferiores a 40, donde se ha alcanzado la velocidad máxima de transferencia de oxígeno, la conversión del carbón está limitada por la velocidad de transferencia de oxígeno del transportador de oxígeno. Con estos ratios TO/char se redujo por

completo el transportador de oxígeno y el char inquemado en el reactor era quemado durante la regeneración del transportador con un 10% de oxígeno. En todos los casos se regeneraba el transportador de oxígeno completamente. El valor calculado de la máxima velocidad de transferencia de oxígeno fue de $0.31 \cdot 10^{-3}$ kg O₂/s por kg de transportador de oxígeno cuando la temperatura durante el periodo de reducción fue de 880 °C.

A la otra temperatura analizada ($T_0 = 900$ °C) se encontró una tendencia similar para la velocidad de generación de oxígeno en función del cociente (transportador de oxígeno/char). No obstante, la velocidad máxima de generación de oxígeno aumentaba hasta el doble al aumentar la temperatura de reacción como puede verse en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Valor máximo de la velocidad de generación de oxígeno, $r_{O_2,max}$, para el transportador de oxígeno hopcalita en función de la temperatura, usando char como combustible.

T_{max} (°C)	$r_{O_2,max} \cdot 10^3$ (kgO ₂ /s por kg TO)
880	0.31
930	0.62

3.3.3.- Estudio de la velocidad máxima de generación de oxígeno durante la combustión de carbón

Finalmente, en la última tanda de experimentos se utilizó carbón Sudafricano para estudiar el efecto que tenía sobre la transferencia de oxígeno del transportador de oxígeno al combustible la presencia de los volátiles del carbón. La Figura 3.12 muestra la velocidad instantánea de transferencia de oxígeno durante el periodo de combustión, $r_{O_2,Red}$, en función del cociente másico entre transportador de oxígeno y el carbón alimentados. Se puede observar que para bajos ratios TO/combustible, la $r_{O_2,Red}$ con carbón es casi diez veces superior a la obtenida con char a la misma temperatura y mismo ratio TO/combustible. Esta diferencia disminuye al aumentar el ratio TO/combustible, aunque siempre la $r_{O_2,Red}$ es mayor para el carbón que para el char. Por lo tanto, igual que se comprobó con un transportador de oxígeno de CuO [13] la presencia de volátiles en el reactor aumenta significativamente la velocidad de transferencia de oxígeno y esto se puede atribuir a la reacción directa de los volátiles (gases) con los óxidos metálicos del transportador de oxígeno, reduciéndolos a Cu y MnO como ocurre en la combustión de gas por el proceso CLC.

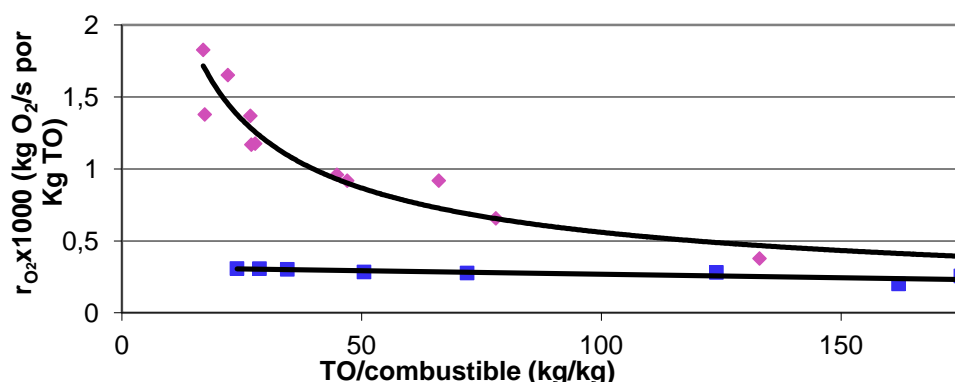


Figura 3.12. Velocidad instantánea de transferencia de oxígeno, $r_{O_2,Red}$, para el transportador de oxígeno hopcalita en función del cociente másico entre el transportador de oxígeno y el combustible. $T_{max} = 880$ °C. Combustible: (■) Char; (◆) Carbón;

Por otro lado, en ningún experimento, ni con carbón ni con su char, se observó presencia de CO en los gases de salida, obteniéndose siempre combustión completa a CO_2 y H_2O .

Finalmente, se puede observar que en la tanda de experimentos en la que se usó carbón como combustible, no se encontró un valor máximo de velocidad de transferencia de oxígeno, comprobando que los datos tienen una tendencia potencial. En un futuro se deberá seguir estudiando el proceso CLOU para este transportador con el fin de ampliar el conocimiento sobre el comportamiento prometedor de los transportadores de oxígeno mixtos de CuO y Mn_2O_3 .

4. Conclusiones.

- La caracterización de la hopcalita calcinada como transportador de oxígeno mostró elevadas reactividades de descomposición y oxidación y una resistencia mecánica adecuadas para su uso en el proceso CLOU para la combustión de carbón.
- Se demostró que el transportador de oxígeno tenía una alta reactividad con una elevada velocidad de generación de oxígeno tanto en TGA como en LFD. El transportador de oxígeno se regeneraba completamente en condiciones de oxidación a todas las temperaturas y concentraciones de oxígeno estudiadas.
- Durante la combustión tanto de carbón como de char la combustión era completa a CO_2 y H_2O .
- En la combustión de carbón y char en el LFD, la velocidad de generación de O_2 aumentaba al disminuir la relación másica transportador de oxígeno/combustible, alcanzando un máximo a relaciones de 40 con char.
- En la combustión de carbón las velocidades de conversión de O_2 eran mayores creciendo al disminuir la relación transportador de oxígeno/combustible debido a la reacción de los volátiles con el transportador por reacción gas-sólido, además del proceso CLOU.
- La hopcalita calcinada presenta una capacidad de transporte para generar O_2 gas de 4.7 %.
- La hopcalita calcinada presenta propiedades adecuadas para su uso en el proceso CLOU para la combustión de combustibles sólidos, tales como carbón o biomasa.

5. Bibliografía.

1. IPCC, ***The fifth Assessment Report Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change***. Cambridge University Press: Cambridge, UK, **2014**.
2. IPCC, ***IPCC Climate Change 2007: Synthesis Report***. Cambridge University Press: Cambridge, UK, **2007**.
3. IPCC, ***Climate Change and biodiversity***. Cambridge University Press: Cambridge, UK, **2002**.
4. IEA, ***Energy technology perspectives: Pathways to a clean energy system***. International Energy Agency, Paris, France, **2012**.
5. IEA, ***World Energy Outlook. In International Energy Agency***: Paris, France, **2013**.
6. Ghoniem, A. F., Needs, ***Resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies***. *Progr. Energy Combust. Sci.* **2011**, 37, (1), 15-51.
7. Tobias Mattisson, Anders Lyngfelt, Henrik Leion, ***Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels***. *IJ GHGC*, **2009**, 3, 11-19.
8. Tobias Mattisson , Henrik Leion , Anders Lyngfelt, ***Chemical-looping with oxygen uncoupling using CuO/ZrO₂ with petroleum coke*** ,*Fuel*, **2009**, 88, 683-690.
9. Abad, A.; Adánez-Rubio, I.; Gayán, P.; García Labiano, F.; de Diego, L.; Adánez, J., ***Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5 kW_{th} continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier***. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2012**, 6, 189-200.
10. I. Adánez-Rubio, A. Abad, P. Gayán, L. F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez. ***Performance of CLOU process in the combustion of different types of coal with CO₂ capture***. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2013**, 12, 430-440.
11. Gayán, P.; Adánez-Rubio, I.; Abad, A.; de Diego, L.; García Labiano, F.; Adánez, J., ***Development of Cu-based oxygen carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process***. *Fuel* **2012**, 96, 226-238.

12. Adanez, J.; Abad, A.; Garcia Labiano, F.; Gayan, P.; de Diego, L., ***Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies***. *Progr. Energy Combust. Sci.* **2012**, 38, (2), 215-282.
13. Iñaki Adáñez-Rubio, Alberto Abad, Pilar Gayán, Luis F. de Diego, Francisco García-Labiano, Juan Adáñez. ***Identification of operational regions in the Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process with a Cu-based oxygen carrier***. *Fuel*, 2012, 102, 634-84.
14. I. Adáñez-Rubio, P. Gayán, A. Abad, F. García-Labiano, L. F. de Diego, J. Adáñez. ***Kinetic analysis of a Cu-based oxygen carrier: Relevance of temperature and oxygen partial pressure on reduction and oxidation reactions rates in Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU)***. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 256, 69-84.

