

## Anexos

### Anexo A: Caracterización fluidodinámica de sólidos

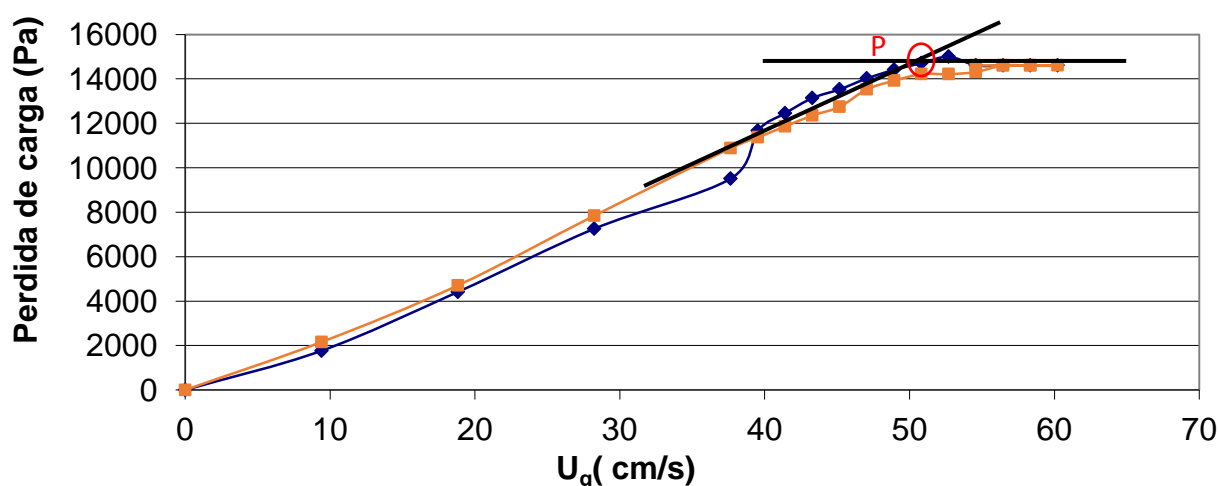
Se llevó a cabo la determinación experimental de la velocidad de mínima fluidización. El sistema se compone de un tubo de metacrilato de 4.92 cm de diámetro, una placa distribuidora de gas en la parte inferior que soporta el lecho de sólido de aproximadamente 100-150 mm de profundidad, un manómetro diferencial, una fuente de alimentación de aire, un medidor de flujo y una válvula de control.

Para llevar a cabo el ensayo, se mide la presión diferencial en el lecho en función de la velocidad del gas a través del lecho. Inicialmente el lecho de partículas se fluidiza vigorosamente, para romper cualquier tipo de empaquetamiento de las partículas. Luego se debe disminuir por intervalos la velocidad del gas, tomando los valores de caída de presión y los flujos de cada intervalo.

Después de tomar los datos de velocidad del gas y caída de presión del lecho, se debe construir una gráfica de caída de presión del lecho en función de la velocidad de flujo. Una vez construida la gráfica, se deben extrapolar con una línea recta la zona de empaquetamiento y la zona de fluidización, hasta que se corten en un punto P, como se puede ver en la Figura A.1. El punto P es la velocidad mínima de fluidización.

#### Cálculo de la velocidad de mínima fluidización

Se realizó un ensayo para determinar la velocidad de mínima fluidización de la hopcalita calcinada. En la figura A.1 se representan los datos obtenidos en el ensayo.



**Figura A.1.** Resultados del ensayo para calcular velocidad de mínima fluidización.

Como resultado el punto de mínima fluidización de este material se encuentra en una velocidad de 52.69 cm/s

## Anexo B: Análisis ICP-AES (Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente)

El ICP-AES es una técnica de análisis multielemental que utiliza una fuente de plasma de acoplamiento inductivo para producir la excitación de los electrones a niveles de energía superiores. Tras dicha excitación, los electrones regresan a su estado original, emitiendo rayos de luz con una longitud de onda característica para cada elemento. La intensidad de la luz emitida es proporcional al número de átomos del elemento presente.

Una de las aplicaciones más extendidas del ICP-AES es la determinación de la composición de las cenizas de un combustible, ya que proporciona información acerca de su comportamiento en el combustor, de la posible contaminación producida en las escombreras y de sus posibles aplicaciones posteriores. Para ello, la Sección de Caracterización de combustibles del Instituto de Carboquímica dispone de un espectrómetro Jobin Yvon 2000, que trabaja según las Normas ISO, ASTM, UNE y En correspondientes.

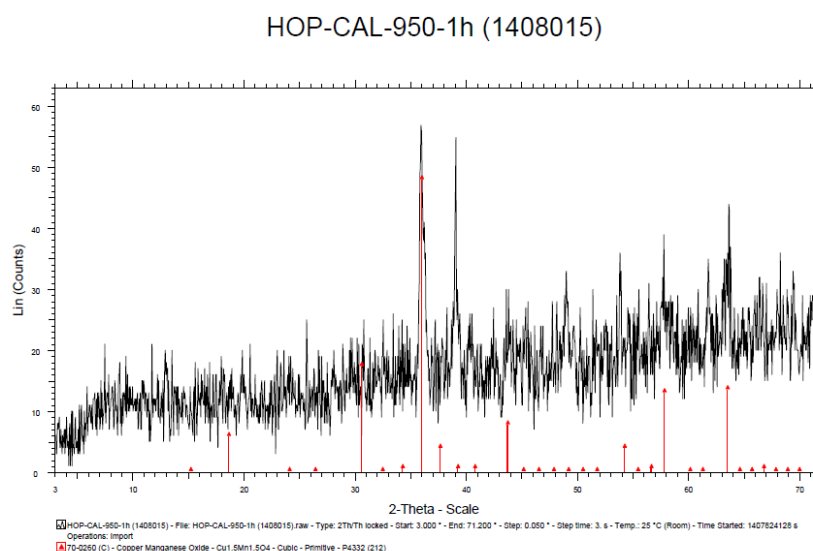
En la Tabla B.1 se muestran los resultados de este análisis para el transportador de oxígeno utilizado en este proyecto.

**Tabla B.1.** Análisis ICP de hopcalita fresca y de hopcalita calcinada 1 hora a 950°C.

Ref. Investigador	% CuO	% MnO	% Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Ag <sub>2</sub> O
<b>Hopcalita Fresca</b>	22.25	53.57	0.060	0.030
<b>Hopcalita calcinada 950°C</b>	25.36	63.66	0.062	0.39

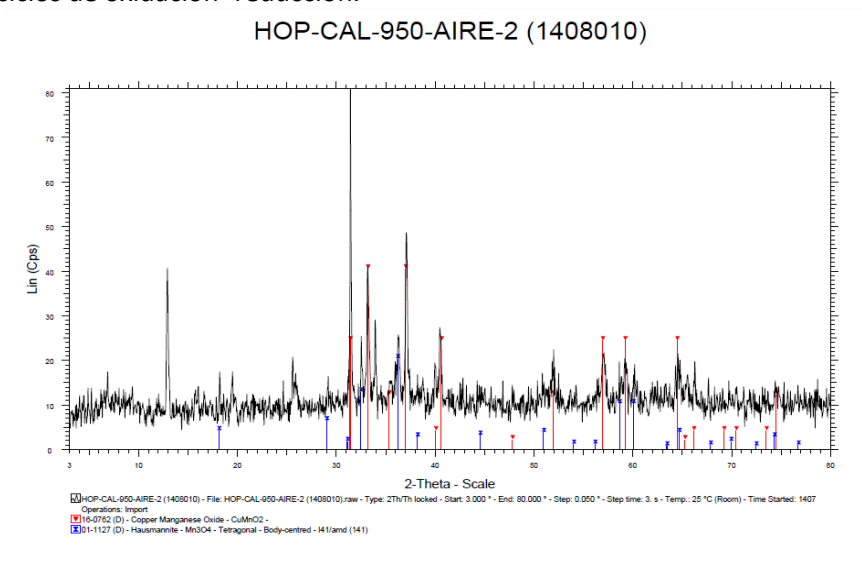
## Anexo C: Análisis XRD

En la figura C.1 se puede observar el resultado del análisis por XRD a una muestra de hopcalita calcinada a 950°C. En ella se puede observar los picos obtenidos para las fases cristalinas que se tienen en el transportador. Se observan picos correspondientes al óxido mixto de cobre y manganeso ( $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ).



**Figura C.1.** Análisis XRD de hopcalita calcinada 1 hora a 950°C

En la figura C.2 podemos ver óxido mixto de cobre y manganeso ( $\text{CuMnO}_2$ ) y un óxido del manganeso, la Hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). Estos resultados son tras su análisis termogravimétrico tras tres ciclos de oxidación- reducción.

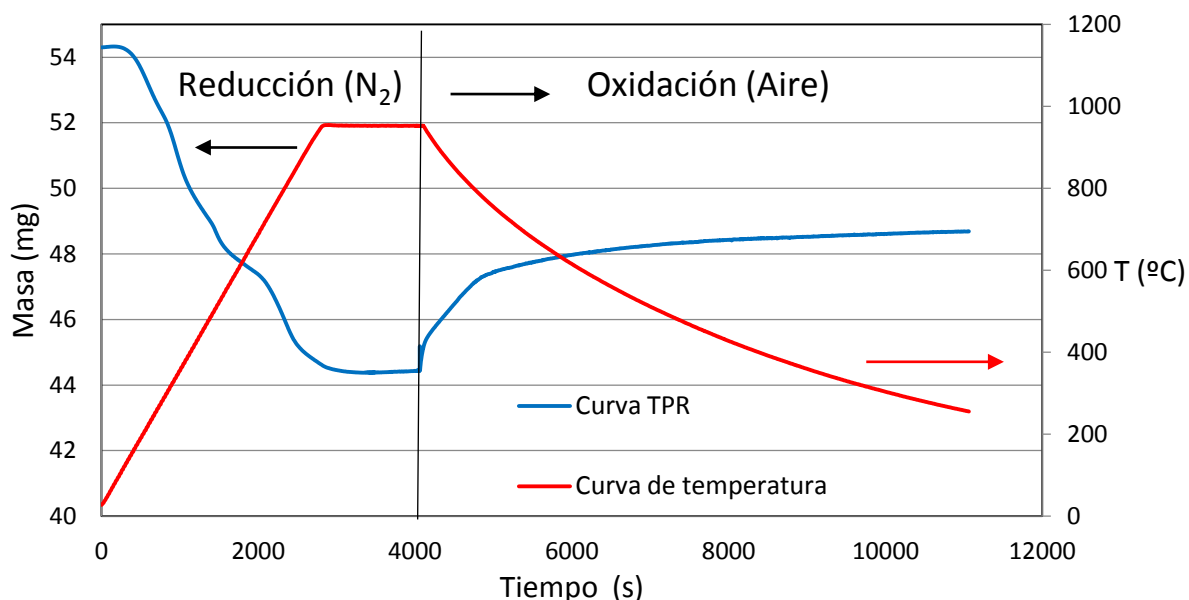


**Figura C.2.** Análisis XRD de hopcalita calcinada 1 hora a 950°C tras ciclos redox.

## Anexo D: Descomposición y oxidación a temperatura programada

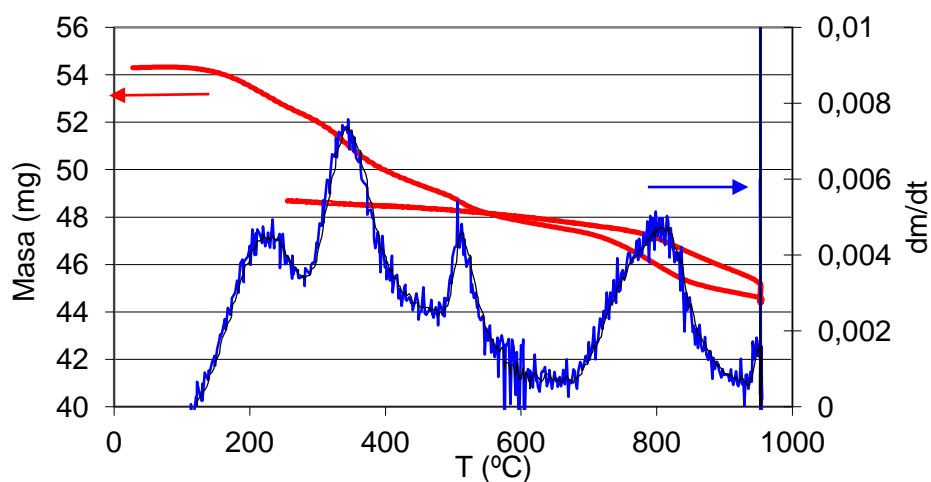
Se realizó una descomposición a temperatura programada en atmósfera de nitrógeno como parte del estudio de calcinación realizado a la hopcalita comercial. Tras alcanzar la temperatura deseada en atmósfera de  $N_2$ , se realizó la oxidación de material en aire.

En la Figura D.1 se muestran los resultados del análisis.



**Figura D.1.** Descomposición y oxidación a temperatura programada en atmósfera de nitrógeno de la hopcalita comercial.

En la figura D.2 se muestra el tratamiento de datos para su análisis:



**Figura D.2.** Pérdida de masa vs temperatura del proceso

Se puede apreciar en la Figura D.2 que a determinadas temperaturas encontramos grandes pérdidas de masa. Estas temperaturas son 350, 450, 700, 950 y 1000 °C. Posteriormente la oxidación no llegó al estado inicial, pudiéndose oxidar parcialmente respecto a la hopcalita

original. Este estado final de oxidación se consideró el estado estable para su uso en ciclos reducción-oxidación.

Tras estudiar estos resultados, se decidió realizar un estudio de calcinación a las diferentes temperaturas anteriormente mencionadas. De esta forma se consigue no sólo un aumento de la resistencia mecánica del transportador de oxígeno, sino también se consigue estabilizar la muestra con el fin de poder analizar posteriormente su comportamiento en la TGA.

### Anexo E: Optimización de la temperatura de calcinación

Se realizaron diferentes test de calcinación en la mufla en atmósfera de aire variando la temperatura, como se puede ver en la tabla E.1, encontrándose importantes cambios de masa, densidad y volumen de las partículas.

**Tabla E.1.** Tabla de resultados del estudio de calcinación

Temperatura Calcinación	Resistencia mecánica (N)	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Pérdida de masa	Pérdida de volumen	Tamaño partícula (mm)	Aglomeración
300°C	9.1	1626	2.33%	16.48%	1.60 - 0.75	No
450°C	11.3	1710	7.00%	24.42%	1.55 - 0.73	No
700°C	16.4	1726	5.94%	24.24%	1.55 - 0.73	No
950°C	20.7	3582	10.89%	65.42%	1.19 - 0.56	No
1000°C	19.9	3447	11.88%	64.47%	1.2 - 0.57	Sí (leve)

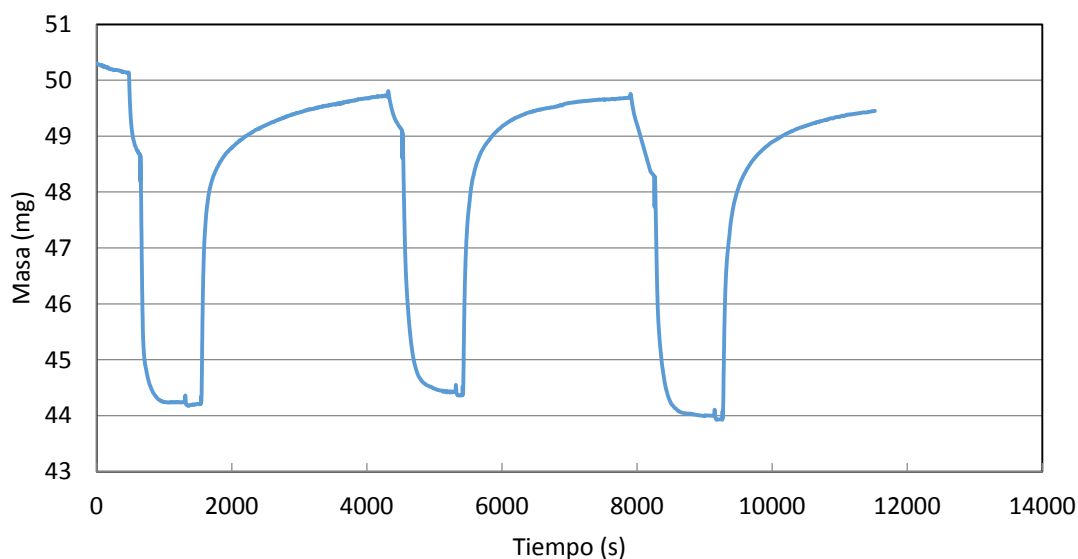
Hay que destacar el aumento importante de la densidad de las partículas a 950 °C, donde se alcanza una densidad de 3582 kg /m<sup>3</sup>.

Se seleccionó el material calcinado a 950 °C. A esta temperatura la dureza era suficientemente alta para su uso como transportador de oxígeno. A la temperatura de 1000°C no se encontró un aumento significativo de la dureza, pero se produjo una ligera aglomeración del material.

## Anexo F: Estudio de la capacidad de transporte de oxígeno de la hopcalita

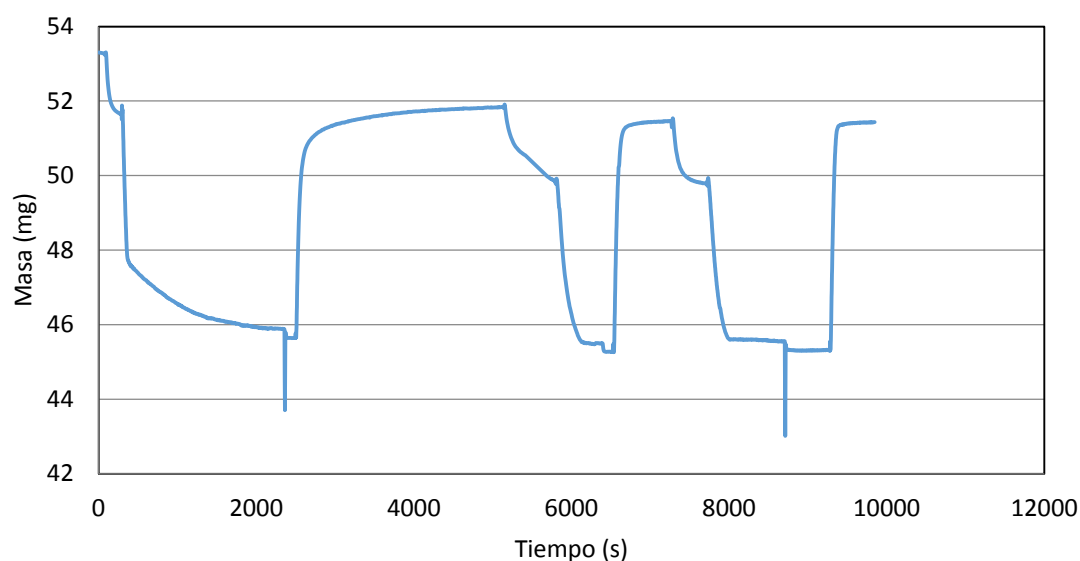
Se realizó un estudio de la capacidad de transporte con distintos agentes reductores ( $H_2$  y  $CH_4$ ).

En la Figura F.1 se muestra un termograma típico de múltiples ciclos redox usando como agente reductor una mezcla de hidrógeno y nitrógeno (15 y 85 % respectivamente) y como agente oxidante una corriente de aire. Se pueden observar la variación de peso con el tiempo durante las reacciones redox del transportador. Las pendientes descendentes son los ciclos de reducción y las pendientes ascendentes los ciclos de oxidación.



**Figura F.1.** Termograma obtenido al realizar múltiples ciclos redox a la hopcalita calcinada a 950 °C con 15% de  $H_2$ .

A continuación se realizó el estudio de la reactividad del transportador de oxígeno en  $CH_4$ . En este experimento el agente reductor fue una mezcla de metano y nitrógeno (15 y 85 % respectivamente) y el agente oxidante fue una corriente de aire. En la figura F.2 se pueden ver los resultados de este ensayo. El primer salto que se puede apreciar es debido al cambio de gas oxidante a gas reductor, en este caso nitrógeno. La segunda pérdida de masa es debida a la introducción de metano junto al nitrógeno en los porcentajes descritos anteriormente.



**Figura F.2.** Termograma obtenido al realizar múltiples ciclos redox a la hopcalita calcinada a 950 °C con 15% de CH<sub>4</sub>

En la tabla F.1 se muestran los valores de capacidad de transporte obtenidos. Como se puede ver la capacidad de transporte en ambos casos es semejante. Como resultados, en el caso del metano tenemos una disminución de la capacidad de transporte con el aumento de ciclos, estabilizándose en 12.55 %. Respecto al hidrógeno tenemos el mismo comportamiento, siendo la capacidad de transporte de un 12.81 %.

**Tabla F.1.** Resultados de las capacidades de transporte.

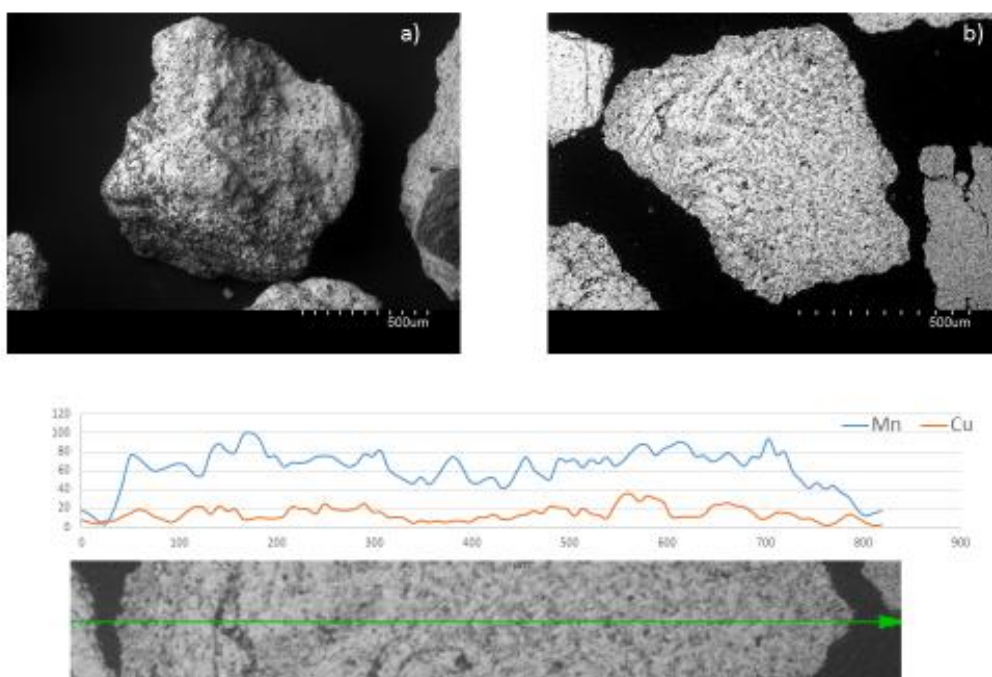
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
	R <sub>To</sub> (%)	R <sub>To</sub> (%)
Ciclo 1	15.74	13.60
Ciclo 2	13.47	11.96
Ciclo 3	12.55	12.81



### Anexo G: Análisis SEM-EDX

Se observaron en el equipo SEM-EDX muestras tanto frescas como usadas del transportador de oxígeno. Para un estudio completo, se prepararon muestras con un tratamiento de cortado, pulido y sellado con grafito, para poder observar el interior de las partículas, así como partículas enteras sin tratamiento previo. Además se realizaron análisis EDX de las diferentes muestras.

En la Figura G.1, se pueden observar dos fotografías SEM, de una partícula de transportador entera (Figura G.1 (a)) y una partícula cortada (Figura G.1 (b)) perteneciente a la hopcalita calcinada a 950°C. La imagen (c) es un análisis por EDX de la partícula cortada para ver cómo se distribuyen los elementos de los que está compuesta por su interior, observándose una distribución uniforme de las fases metálicas en el interior de la partícula.



**Figura G.1.** Partícula (a) entera, (b) cortada y (c) análisis EDX de hopcalita calcinada 1 hora a 950°C

Se puede observar la alta rugosidad de la superficie. Por otra parte se puede observar una distribución uniforme de Cu y Mn por toda la partícula.