

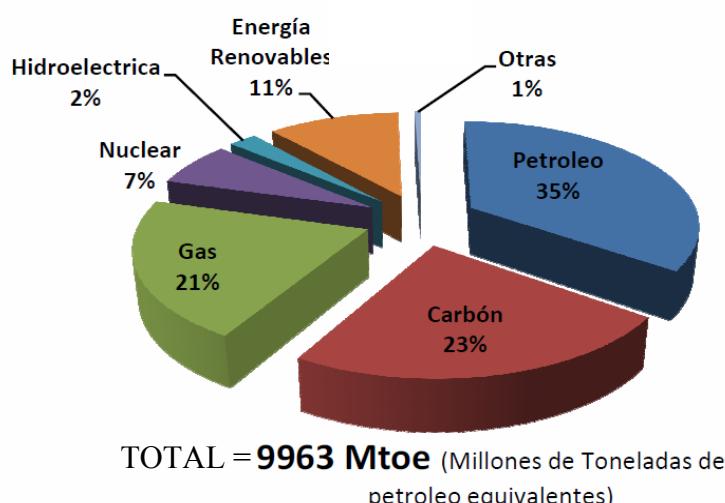
# INDICE

<b>1 Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Crecimiento del consumo de energía .....	1
1.2 Efecto invernadero y cambio climático.....	2
1.3 Captura y Almacenamiento de CO <sub>2</sub> (CAC).....	4
1.3.1 Tecnologías de Captura de CO <sub>2</sub> .....	5
1.3.2 Almacenamiento de CO <sub>2</sub> .....	6
1.4 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno: Chemical-Looping Combustión (CLC) .....	7
1.4.1 Transportadores sólidos de oxígeno .....	8
1.4.2 CLC con combustibles sólidos .....	9
1.5 Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) .....	9
<b>2 Sección experimental.....</b>	<b>13</b>
2.1 Preparación de Transportadores de oxígeno.....	13
2.1.1 Impregnación húmeda incipiente. ....	13
2.1.2 Pelletización por extrusión. ....	13
2.1.3 Pelletización por compresión. ....	14
2.2 Técnicas de caracterización empleadas .....	15
2.2.1 SEM-EDX .....	15
2.2.2 XRD.....	15
2.2.3 Porosimetría de Mercurio .....	16
2.2.4 Superficie BET .....	16
2.2.5 Resistencia mecánica .....	17
2.2.6 Picnometría de Helio .....	17
2.3 Sistema Experimental.....	17
2.3.1 Termobalanza .....	17
2.3.2 Reactor de Lecho Fluidizado Discontinuo. ....	18
<b>3 Resultados .....</b>	<b>20</b>
3.1 Reactividad de los transportadores .....	20
3.1.1 TO preparados por impregnación incipiente. ....	21
3.1.2 TO preparados por pelletización por extrusión. ....	21
3.1.3 TO preparados por pelletización por compresión.....	23
3.2 Caracterización en lecho fluidizado discontinuo.....	24
3.2.1 Descomposición y regeneración de los Transportadores de Oxígeno....	25
3.2.2 Comportamiento de los TO frente a la aglomeración.....	28
3.2.3 Comportamiento de los TO frente a la atrición. ....	30
3.3 Caracterización de los transportadores de oxígeno. ....	31
<b>4 Conclusiones.....</b>	<b>34</b>
<b>5 Bibliografía.....</b>	<b>35</b>
<b>6 Anexo I:</b> Difractogramas obtenidos en los análisis XRD de los diferentes TO.....	¡Error! Marcador no definido.
<b>7 Anexo II:</b> Resultados análisis SEM-EDX de los TO preparados.	¡Error!
	Marcador no definido.

# 1 Introducción

## 1.1 Crecimiento del consumo de energía

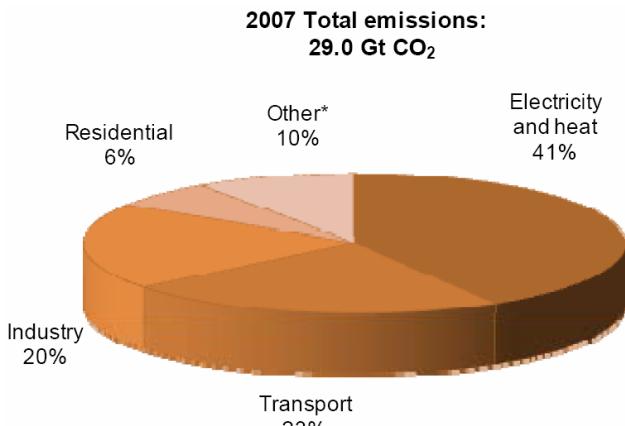
En las últimas décadas viene produciéndose un aumento creciente de la energía que se consume en todo el mundo. Actualmente (Figura 1.1) según la Agencia Internacional de la Energía (IEA en sus siglas en inglés), cerca del 80% procede de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural). El resto está diversificada entre nuclear y renovables (hidráulica, eólica, solar, biomasa). [IEA, 2002]



**Figura 1.1:** Distribución de la generación de energía primaria año 2000, adaptado de [IEA, 2002].

Este aumento de las necesidades energéticas genera un mayor consumo de combustibles fósiles (gas natural, carbón y petróleo). Respecto al carbón, se cree que existen depósitos de este combustible para cientos de años, pero cada vez de más difícil acceso. Sin embargo el caso del petróleo es totalmente distinto, ya que las reservas estimadas decaen año a año (las estimaciones presentan reservas para los próximos 40 años), siendo cada vez más difícil de encontrar. Los depósitos encontrados en los últimos años son más difíciles de explotar y por tanto más caros. Por otro lado las reservas de gas natural van aumentando al mejorar la tecnología de prospección y extracción. Actualmente se estiman reservas de gas natural para los próximos 70-80 años. [Rodríguez, 2009].

Uno de los problemas que en la actualidad tiene la utilización de combustibles fósiles es la emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Analizando la distribución de las emisiones de CO<sub>2</sub>, se encuentra que aproximadamente el 40% corresponde a la generación de energía, un 23% al sector transporte y el 20% al sector industrial, tal y como se muestra en la Figura 1.2.



**Figura 1.2:** Emisiones de CO<sub>2</sub> por sectores [IEA Statistics 2009]

## 1.2 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<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 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. En las últimas décadas este efecto está siendo potenciado por la actividad humana debido a la emisión de los gases que lo potencian.

Los principales gases causantes del efecto invernadero son: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CFCs (acrónimo de Clorofluocarbonados), N<sub>2</sub>O y SF<sub>6</sub>. Al aumentar la concentración de estos compuestos en la atmósfera, aumenta el efecto invernadero.

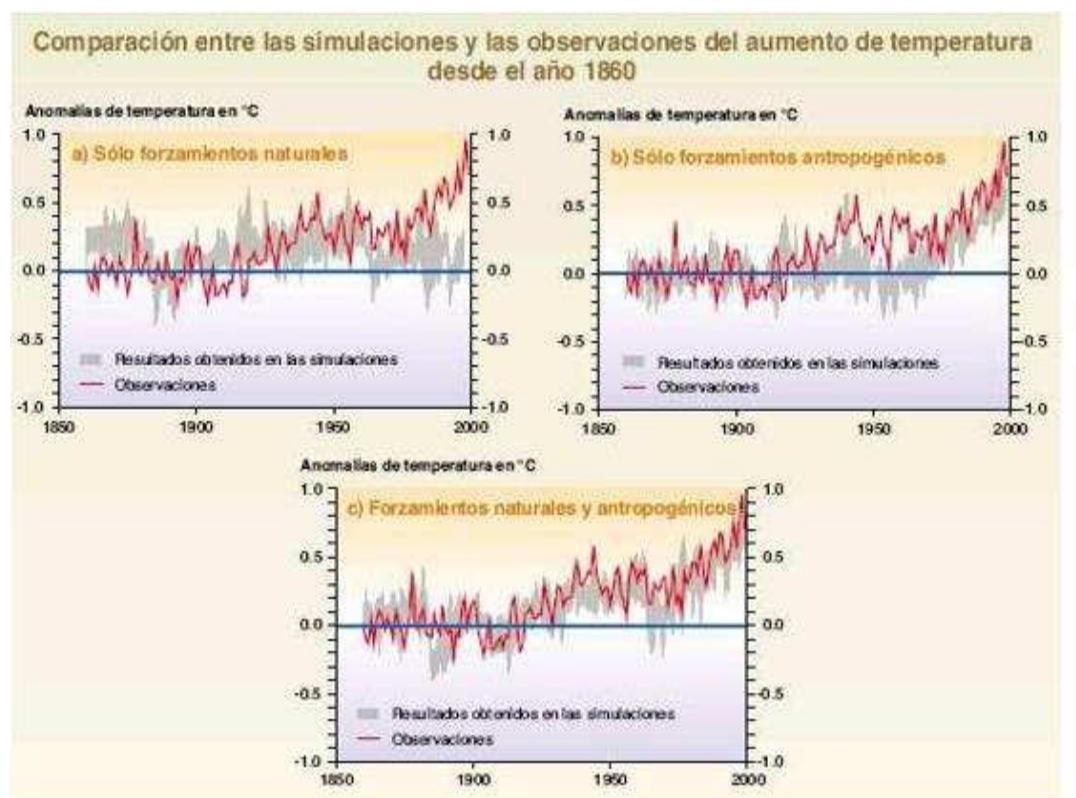
En la Tabla 1.1 se muestra el potencial de efecto invernadero de estos gases y su evolución con el tiempo. El CO<sub>2</sub> no es el compuesto de mayor potencial de efecto invernadero sino que es de estos compuestos, el que se emite en mayor cantidad y su efecto es mayor (50 % CO<sub>2</sub>, 20 % CH<sub>4</sub>, 15% CFC, 10% N<sub>2</sub>O, 5% O<sub>3</sub>).

**Tabla 1.1:** Potencial de calentamiento global para varios gases antropogénicos. [IPCC, 2007]

Gas	Potencial de calentamiento global para varios horizontes temporales		
	20 años	100 años	500 años
CO <sub>2</sub>	1	1	1
CH <sub>4</sub>	56	21	6.5
N <sub>2</sub> O	280	310	170
HFC-23	9100	11700	9800
HFC-32	2100	650	200
SF <sub>6</sub>	16300	23900	34900

En las últimas décadas se están observando anomalías en las temperaturas medias que no es posible explicar considerando únicamente efectos naturales. Debido a que la cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera se ha incrementado más de un 32% desde el inicio de la época industrial, ha de tenerse en cuenta este efecto, conocido como forzamiento antropogénico. En la Figura 1.3 se muestra la evolución del aumento de la temperatura media con el tiempo y su predicción usando modelos que consideran: sólo causas naturales; sólo forzamiento antropogénico; y ambos conjuntamente. Cuando se consideran tanto los efectos naturales más los debidos a las emisiones de CO<sub>2</sub> se

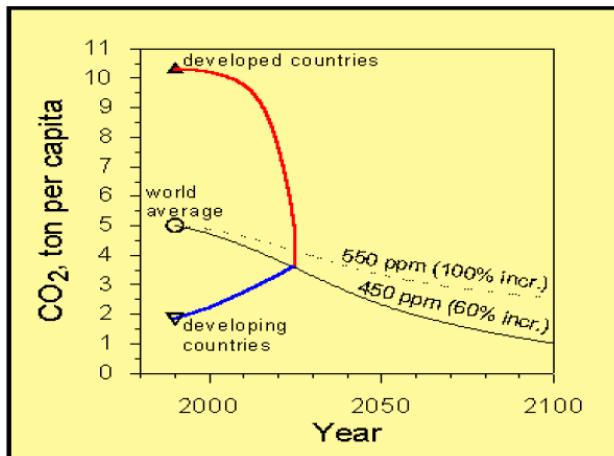
superponen las observaciones de temperatura con las predicciones de los modelos. Con estos datos en la mano se puede demostrar que el cambio climático tiene una relación causa-efecto con la actividad humana de los últimos dos siglos.



**Figura 1.3:** Comparación entre las simulaciones y las observaciones del aumento de temperatura desde el año 1860. [IPCC, 2007]

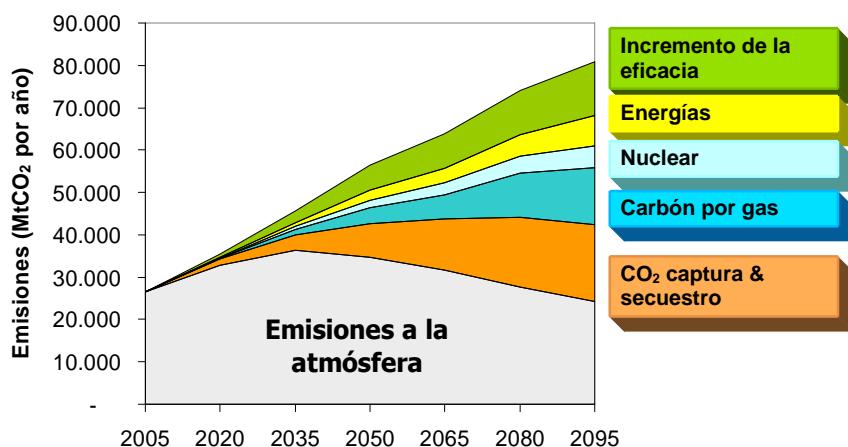
Existen varias propuestas para poner freno al crecimiento de las emisiones de CO<sub>2</sub> a nivel planetario, siendo la más importante el conocido como Protocolo de Kyoto. Éste, fue firmado en el año 1997 y su entrada en funcionamiento se produjo en el año 2005 al adherirse Rusia a dicho protocolo. De esta forma se cumplía el requisito de la firma de 55 Partes (países, regiones, autonomías, etc.) que al menos representasen al 55% de las emisiones planetarias. Ahora bien, los objetivos del mismo son bastante modestos, ya que se propone únicamente para el año 2012 una reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> del 5.5% con respecto a las de 1990.

Ahora bien para estabilizar las concentraciones de CO<sub>2</sub> a niveles de 550 ppm de CO<sub>2</sub> (el doble que la concentración pre-industrial) en la atmósfera en 2100, hay que reducir las emisiones medias en todo el planeta por un factor de 2 tal y como se muestra en la Figura 1.4. Como puede verse, 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.



**Figura 1.4:** Estabilización de las emisiones y esfuerzo en función del desarrollo. [Reichle y cols., 1999]

Para conseguir concentraciones de CO<sub>2</sub> del doble de las preindustriales 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 1.5 se muestran las reducciones de CO<sub>2</sub> que hay que realizar por distintas vías en un escenario intermedio, que ha sido realizado por el IPCC para conseguir este objetivo. Aumentar la eficacia de combustión, disminuir la intensidad de carbono en los combustibles, utilizar energía nuclear y cambiar a energías renovable, produciría una disminución importante de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Sin embargo para cumplir los objetivos de reducción de emisiones en la generación de energía, es necesario desarrollar e implantar la captura y el almacenamiento de CO<sub>2</sub>.



**Figura 1.5:** Estrategias para la disminución de emisiones de CO<sub>2</sub>. Escenario de emisiones B2. [IPCC,2007]

### 1.3 Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC)

La captura y el almacenamiento CO<sub>2</sub> consisten en la separación del CO<sub>2</sub> emitido por la industria y fuentes relacionadas con la generación de energía del resto de gases que lo acompañan, el transporte de CO<sub>2</sub> a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo (de siglos a milenios). La aplicación más directa de esta vía de reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> puede realizarse en las centrales de producción de

energía, ya que las mismas representan el 60% de las emisiones totales de CO<sub>2</sub> antropogénicas. [IEA Statistics 2009].

Esto conlleva una modificación en los actuales sistemas de generación de energía primaria que pueden llegar a tener penalizaciones tanto energéticas como económicas. Existen varias vías de capturar el CO<sub>2</sub>, tanto en los dispositivos ya existentes como en nuevos sistemas de generación de energía. Por otra parte, a la hora de almacenar el CO<sub>2</sub> se necesitan buscar almacenes seguros y baratos, así como sistemas de transporte con la menor penalización energética posible.

### 1.3.1 Tecnologías de Captura de CO<sub>2</sub>

La corriente de salida generada en la combustión de combustibles fósiles contiene entre el 4 y el 14% de CO<sub>2</sub>, dependiendo del combustible utilizado, siendo el resto principalmente N<sub>2</sub>. 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 de técnicas al comprimir una corriente diluida de CO<sub>2</sub>. Así mismo se disminuiría el tiempo de utilización de los depósitos de CO<sub>2</sub>. Por ello es necesaria la utilización de tecnologías que permitan la separación del CO<sub>2</sub> del resto de gases de salida de la combustión. Existen tres posibles vías de captura de CO<sub>2</sub> en los sistemas de producción de energía:

- Captura Posterior a la combustión
- Captura Previa a la combustión
- Combustión sin N<sub>2</sub> u Oxicombustión

En la Figura 1.6 se muestra un esquema de estas tres vías.

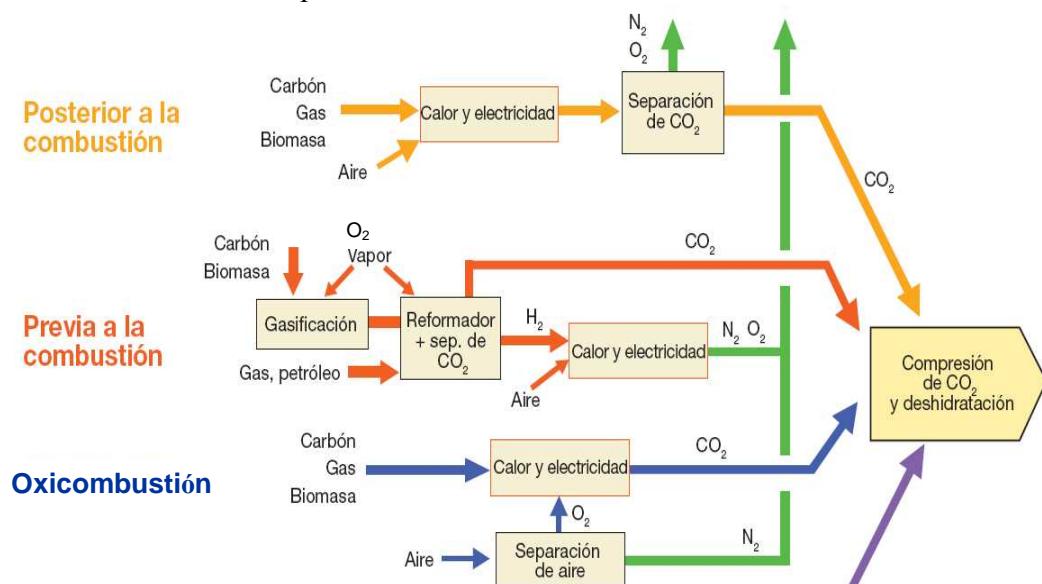


Figura 1.6: Sistemas de captura de CO<sub>2</sub>. [IPCC, 2007].

En los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> posterior a la combustión, se separa el CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> ha de realizarse en una corriente diluida (concentración de CO<sub>2</sub> entre el 4-15%) y a presión atmosférica. Estos procesos de captura se encontrarían actualmente disponibles utilizando métodos químicos de absorción con aminas.

En los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> previa a la combustión, el C 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<sub>2</sub> como producto, que puede ser aprovechado de diferentes formas, tanto en la combustión como para su uso en el transporte por medio de celdas de combustible y/o motores de combustión interna. Estos procesos tienen menores penalizaciones energéticas, ya que la separación CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> se realiza a presiones medias (20-40 atm), y concentraciones de CO<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub>, el cual hay que separar del aire.

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 CO<sub>2</sub>. Esto da origen a un gas con alta concentración de CO<sub>2</sub> y fácilmente separable del vapor de agua por condensación. El inconveniente de esta tecnología es el empleo de O<sub>2</sub> puro que tiene una importante penalización energética, debida al proceso criogénico de separación del O<sub>2</sub> del aire.

### 1.3.2 Almacenamiento de CO<sub>2</sub>.

Finalmente, el último paso es el almacenamiento del CO<sub>2</sub> capturado. 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 CO<sub>2</sub> se están estudiando principalmente dos opciones: almacenamiento geológico y almacenamiento oceánico. [IPCC, 2007].

La capacidad global de almacenamiento de CO<sub>2</sub> depende del lugar elegido. Como se puede ver en la Tabla 1.2, la mayor capacidad de almacenamiento es el oceánico, seguido de los acuíferos salinos y los yacimientos de gas y petróleo usados. El principal problema del almacenamiento oceánico es el impacto ambiental que generaría en las zonas donde se deposita, 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 predecir los posibles efectos que causaría este tipo de almacenamiento.

**Tabla 1.2:** Capacidad de almacenamiento de CO<sub>2</sub> de diferentes emplazamientos. Emisiones actuales ~ 27 Gt CO<sub>2</sub>/año

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

Actualmente la mayor parte del almacenamiento se está llevando a cabo en acuíferos salinos saturados a gran profundidad (800-900 m) (Sleipner [Hermanrad C., 2009], In-Salah [Riddifor F.A., 2003]) y los nuevos proyectos usan esta opción.

#### 1.4 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno: Chemical-Looping Combustión (CLC)

En el apartado 1.3.1 se han mostrado las diferentes vías de captura de CO<sub>2</sub>. Sin embargo todas ellas presentan una disminución en la eficiencia energética, así como un aumento de los costes de generación de energía. El coste principal de la CAC corresponde a la captura del CO<sub>2</sub>, ya que el coste del transporte y el almacenamiento es una pequeña parte del costo total. Según un estudio realizado por la IEA, los costes de separación del CO<sub>2</sub> de los humos de centrales térmicas están entre 40 y 60 \$ por tonelada de CO<sub>2</sub>, siendo el coste de transporte y almacenamiento 8 \$ por tonelada de CO<sub>2</sub> [IEA, 2001].

Dentro de los sistemas de combustión sin nitrógeno (oxicombustión), que necesitan separar el O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>.

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 1.7. En el reactor de reducción el óxido metálico (Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) se reduce a metal o a una de sus formas reducidas (Me<sub>x</sub>O<sub>y-1</sub>), por reacción con el combustible, que tiene que estar en fase gas, por ejemplo gas natural (CH<sub>4</sub>) o gas de síntesis (CO+H<sub>2</sub>) procedente de la gasificación del carbón. Al oxidarse el combustible se genera únicamente CO<sub>2</sub> y vapor de agua, fácilmente separables por condensación, quedando una corriente gaseosa de CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> en la que no existe CO<sub>2</sub> y que por tanto no se emite a la atmósfera.

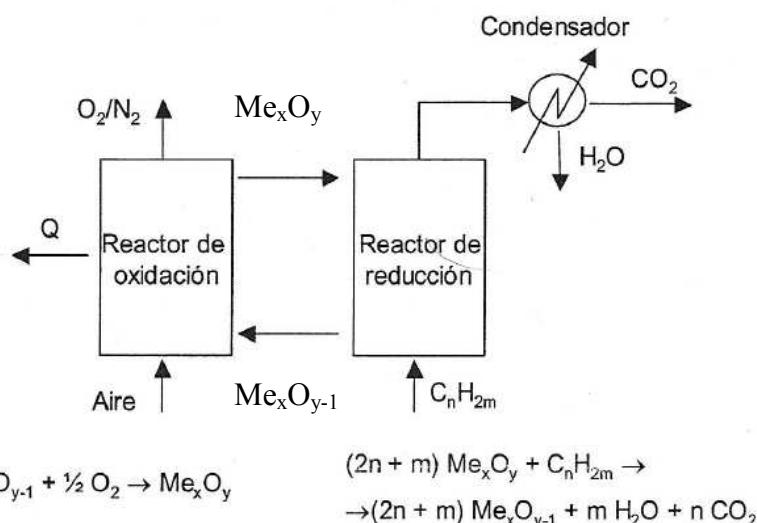
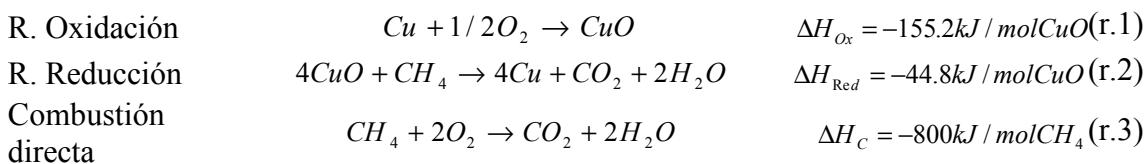


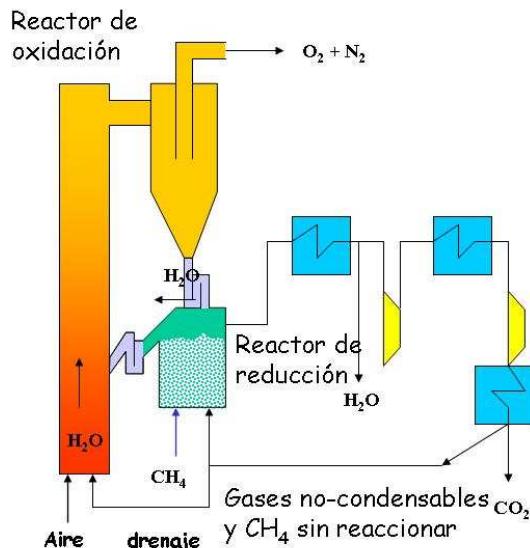
Figura 1.7: Esquema conceptual del proceso CLC

Este sistema no tiene penalización energética debido a que no existe la separación de CO<sub>2</sub> de ningún otro gas (excepto el H<sub>2</sub>O) 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<sub>2</sub> (absorción química, física, reactores de membrana, sistemas de adsorción, etc.).

La energía generada en la combustión es equivalente a la obtenida en la combustión convencional, ya que la suma de las entalpias de reacción de los dos reacciones (r.1 y r.2) es la correspondiente a la de la combustión directa (r.3). Aquí se muestran las reacciones para el caso del sistema CuO/Cu como transportador de oxígeno.



El sistema de reactores propuesto para este proceso es un sistema compuesto de dos lechos fluidizados interconectados, Figura 1.8, 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 1.8:** Esquema del proceso CLC con dos lechos fluidizados interconectados.

#### 1.4.1 Transportadores sólidos de oxígeno

El concepto de combustión con transportadores sólidos de oxígeno es muy sencillo y la tecnología de lechos fluidizados 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:

- 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.
- Resistencia a la atrición para evitar la pérdida de sólido por elutriación.
- Combustión completa a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  para obtener la máxima cantidad de energía.
- Resistencia a la deposición de carbono.
- No presentar problemas de defluidización o aglomeración
- Elevada capacidad de transporte de oxígeno, para reducir la cantidad de sólido circulante.

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.

#### **1.4.2 CLC con combustibles sólidos**

El sistema 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  $\text{O}_2$ /vapor de agua, por lo que es necesaria una unidad de separación de aire. Por otro lado en el caso de la gasificación in-situ 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 (la gasificación del combustible y la posterior combustión de los productos). En este caso se puede utilizar o mezclas  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  vapor de agua para la fluidización, que además actuarían como agentes gasificantes.

### **1.5 Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU)**

Tal y como se ha expuesto en el apartado anterior uno de los grandes obstáculos a superar con la tecnología CLC es la utilización de combustibles sólidos, como carbón, coque de petróleo o biomasa. Estos combustibles son más baratos y abundantes que el gas natural, pero para su empleo en procesos CLC ha de ser gasificado previamente, lo que conlleva penalización energética y económica al sistema.

Una de las opciones que se están estudiando para la utilización directa de combustibles sólidos es el proceso “Chemical Looping with Oxygen Uncoupling” (CLOU) [Lyngfelt and Mattisson, 2005], que trata de aprovechar la capacidad de algunos óxidos metálicos de generar  $\text{O}_2$  a alta temperatura de forma reversible. En este proceso se alimenta directamente el combustible sólido en el reactor de reducción, y el transportador de oxígeno libera  $\text{O}_2$  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 (r.4):



A continuación, el combustible reacciona con el oxígeno, como en una combustión normal, para producir una corriente de pura de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, reacción (r.5):



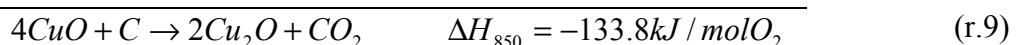
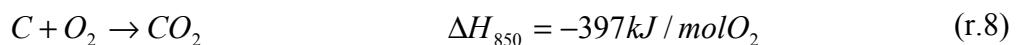
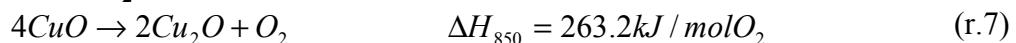
El transportador reducido del reactor de reducción es transportado al reactor de oxidación, donde reacciona con el oxígeno del aire (r.6):



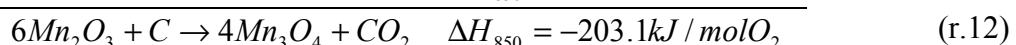
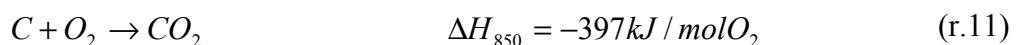
La entalpía total desprendida en los reactores de reducción y oxidación es la misma que en una combustión convencional. La ventaja es que el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O están inherentemente separados del N<sub>2</sub> del aire, por lo tanto no hay gasto energético de separación. Esto es igual que con la tecnología CLC “convencional”.

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<sub>2</sub> 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: CuO/Cu<sub>2</sub>O, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO [Matisson et al. 2009a]. En las siguientes reacciones se muestran tanto las reacciones de descomposición, así como la reacción global de combustión en el reactor de reducción.

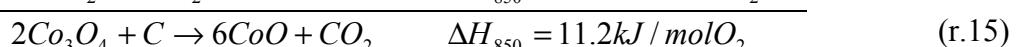
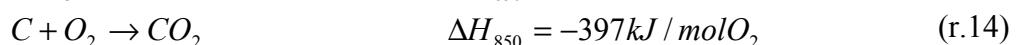
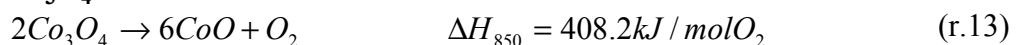
### **CuO/Cu<sub>2</sub>O**



### **Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**



### **Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO**



Con los tres metales las reacciones de liberación de oxígeno son endotérmicas (r.7, r.10 y r.13), pero al añadir la reacción de combustión, la reacción global en el reactor de reducción es exotérmica en los sistemas CuO/Cu<sub>2</sub>O y Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (r.9 y r.12). La integración energética de ambos reactores en el sistema CLOU es más sencilla para el CuO y el Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo más difícil para el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La integración energética determinará las temperaturas a la que deben operar ambos reactores para que el sistema sea estable. La concentración de O<sub>2</sub> en el reactor de reducción vendrá dada por la temperatura del reactor de reducción, la cual dependerá de la temperatura a la que lleguen al reactor las partículas recirculadas, el caudal de sólido recirculado, así como el calor de reacción en el reactor de reducción. 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 O<sub>2</sub> en el mismo, beneficiando la velocidad de conversión del combustible. La extracción de calor del sistema hay que realizarla en un reactor auxiliar, donde se produce además la separación del transportador de la ceniza, y en el reactor de oxidación. Además, 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. 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.

**Tabla 1.3:** Capacidad de transporte de oxígeno de los transportadores CLOU

Transportador de oxígeno	g O <sub>2</sub> /100 g TO
CuO/Cu <sub>2</sub> O	10
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.3
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoO	6.6

La capacidad de transporte del oxígeno son muy distintas para los tres sistemas redox considerados. En la Tabla 1.3 se muestran sus valores. Como puede verse la capacidad de transporte de oxígeno del sistema Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y del sistema Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO son un 33% y 66% respectivamente, respecto a la capacidad del sistema CuO/Cu<sub>2</sub>O.

Por estos motivos se ha seleccionado el sistema CuO/Cu<sub>2</sub>O como el más adecuado para su uso en el proceso CLOU.

El CuO libera oxígeno en el reactor de reducción a partir de 850 °C con una importante dependencia de la concentración de equilibrio en función de la temperatura. La concentración de equilibrio del O<sub>2</sub> en función de la temperatura para el óxido de cobre se ha calculado usando el programa HSC Chemistry 6.1 software (2008). En la Figura 1.9 se muestran la concentración de oxígeno en función de la temperatura. Para el proceso CLOU es necesario trabajar a temperaturas inferiores a 950°C en el reactor de oxidación para que la concentración de O<sub>2</sub> a la salida del reactor pueda ser inferior al 4% y aprovechar al máximo el oxígeno del aire para regenerar el transportador. Por otro lado, la temperatura de operación en el reactor de reducción debe de ser superior a 950 °C para obtener una alta concentración de oxígeno que permita una elevada velocidad de combustión. Por lo tanto la ventana de operación en un sistema CLOU con TO de base Cu se sitúa entre los 850-900°C para el reactor de oxidación y los 900-950 °C en el reactor de reducción.

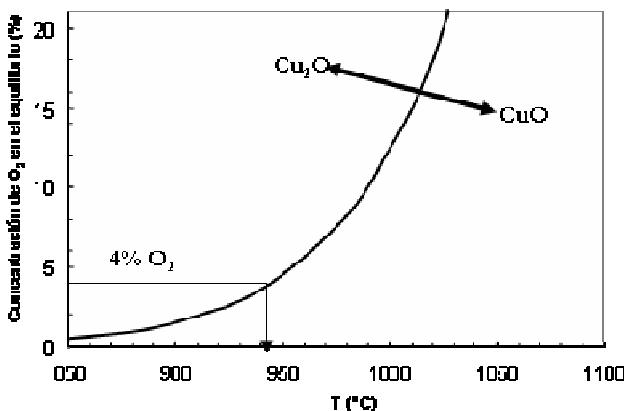


Figura 1.9: Concentración de O<sub>2</sub> en el equilibrio para el sistema CuO/Cu<sub>2</sub>O en función de la temperatura

En una revisión bibliográfica se encontró que cuando se añaden partículas de combustible sólido a un lecho que contiene partículas de CuO, se produce una rápida liberación de oxígeno junto con la combustión del combustible. La velocidad de conversión del combustible puede incrementarse hasta 2 órdenes de magnitud por encima de la conseguida en un proceso CLC con gasificación “in-situ” [Matisson et al. 2009b].

El objetivo de este trabajo es el desarrollo y caracterización de TO basados en CuO adecuados para el proceso CLOU. Para ellos se prepararon TO por tres métodos diferentes: impregnación húmeda incipiente, pelletización por extrusión y pelletización por compresión, utilizando diferentes materiales inertes. Posteriormente estos TO se caracterizaron utilizando las técnicas de SEM-EDX, XRD, porosimetría de mercurio, superficie BET, densidad y resistencia mecánica. Finalmente se llevaron a cabo experimentos en TGA y en un reactor de lecho fluidizado discontinuo para conocer su reactividad y su capacidad de liberar O<sub>2</sub>, así como su resistencia a la atrición y a la aglomeración durante un alto número de ciclos redox.

## 2 Sección experimental

### 2.1 Preparación de Transportadores de oxígeno.

Los transportadores de oxígeno están compuestos por óxido de cobre II ( $\text{CuO}$ ) como fuente de oxígeno para el proceso de combustión, y un inerte como aglutinante para aumentar la resistencia mecánica y la estabilidad del TO. Se prepararon transportadores de oxígeno por tres métodos diferentes: impregnación húmeda incipiente, pelletización por extrusión y pelletización por compresión, utilizando como inertes:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , sepiolita,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{MgO}$ , mediante diferentes etapas de mezcla, sinterización y finalmente tamizado.

#### 2.1.1 Impregnación húmeda incipiente.

Se utilizaron los siguientes materiales:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial (Puralox NWa-155, Sasol Germany GMBH),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (obtenida por calcinación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 1150 °C durante 2 horas), y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (preparado en el ICB-CSIC por impregnación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con nitrato de magnesio). Se utilizaron las partículas de 100-300  $\mu\text{m}$  con densidades de 1.3, 2.0 y 1.8  $\text{g/cm}^3$  y porosidades de 55.4 %, 47.3 % y 50.0 % respectivamente, como soportes para la preparación de TO. Los TO se prepararon por la adición de un volumen de disolución de nitrato de cobre correspondiente al volumen total de poros de las partículas del soporte. La disolución se añadió lentamente a las partículas del soporte, en condiciones de agitación completa y a temperatura ambiente. La cantidad de fase activa deseada se consigue aplicando sucesivas impregnaciones seguidas de calcinaciones a 550 °C, en atmósfera de aire durante 30 minutos, para descomponer el nitrato en el óxido metálico. Finalmente los transportadores se sinterizaban durante 1 hora a 850 °C. Se prepararon transportadores con contenidos en óxido de cobre del 15 al 33%.

#### 2.1.2 Pelletización por extrusión.

Los transportadores se prepararon usando óxido de cobre puro comercial (Panreac, pureza > 99.5%), con un tamaño partícula <10  $\mu\text{m}$ . Como inertes se utilizaron  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sepiolita (Absorbente General QP, Panreac, de composición  $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{SiO}_2$  (99% pureza; Sigma Aldrich),  $\text{TiO}_2$ (99% pureza; Sigma Aldrich) y  $\text{ZrO}_2$  (99% pureza; Sigma Aldrich). El polvo mezclado incluyendo el óxido metálico y el inerte en las condiciones deseadas, y un 10% de grafito (Sigma Aldrich;  $d_p$ : 1-2  $\mu\text{m}$ ), se convirtió, por adición de agua, en una pasta de viscosidad adecuada para ser extruida en una jeringuilla, obteniendo extruídos cilíndricos con unos 2 mm de diámetro. Estos extruídos fueron suavemente secados a 80 °C durante una noche, cortados a la longitud deseada (sobre 4 mm) y sinterizados a diferentes temperaturas entre 950 y 1300 °C durante 6 horas en una mufla. Finalmente los extruidos fueron molidos y tamizados a un tamaño adecuado para la experimentación (100-300  $\mu\text{m}$ ).

### 2.1.3 Pelletización por compresión.

Los transportadores de oxígeno se prepararon usando óxido de cobre (II) puro comercial con tamaño de partícula <10 µm (Panreac, pureza > 99.5%). Como inertes se utilizaron los siguientes óxidos comerciales MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Spray drying, VITO), ZrO<sub>2</sub> (99% pureza; Sigma Aldrich), sepiolita (Absorbente General QP, Panreac) y MgO (99% pureza, Panreac). En la preparación se añade grafito a la mezcla como aditivo para la formación de poros. La mezcla en polvo del óxido metálico activo y el sólido inerte en las proporciones deseadas, junto con 0.5-10% de grafito, se mezclaban en un molino de bolas durante 2 horas y se pelletizaban por compresión en una prensa hidráulica a 1250 bar, obteniéndose pellets cilíndricos de 10 mm de diámetro y 20-50 mm de longitud. Estos pellets fueron calcinados entre 950-1300 °C, durante 6-24 horas. Finalmente los pellets fueron molidos y tamizados para obtener el tamaño de partícula deseado (100-300 µm).

En la Tabla 2.1 se muestran todos los transportadores preparados. RM corresponde a la resistencia mecánica del material.

La nomenclatura utilizada en la tabla señala tanto el contenido en CuO, como el soporte, el método de preparación y la temperatura de calcinación. Así: Cu80Al\_E1100: 80: indica un TO con un contenido en CuO del 80%; Al, soporte inerte (Al: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Se: Sepiolita; Si: SiO<sub>2</sub>; Ti: TiO<sub>2</sub>; Zr: ZrO<sub>2</sub>; MgAl: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Mg: MgO); E: preparado por extrusión, I: Impregnación, P: Compresión; 1100: temperatura de calcinación; 6: tiempo de calcinación (h); a: % de grafito (a: 10%, b: 0.5%).

**Tabla 2.1:** Propiedades físicas de los diferentes transportadores de oxígeno preparados.

Transportador	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	RM (N)
Cu15γ-Al_I850	1.6	2.5
Cu33γ-Al_I850	1.9	3.0
Cu15α-Al_I850	2.2	4.6
Cu15MgAl_I850	1.9	2.1
Cu21MgAl_I850	2.0	0.8
Cu80Al_E1100		2.6
Cu60Al_E1100		<0.5
Cu80Se_E950		0.8
Cu80Si_E950		0.9
Cu60Si_E950		1.1
Cu80Ti_E950		2.2
Cu40Ti_E950		2.3
Cu80Zr_E950		0.7
Cu60Zr_E950		<0.5
Cu60MgAl_P950_6a		<0.5
Cu60MgAl_P1100_6a	2.4	1.2
Cu60MgAl_P1100_6b	2.9	1.9
Cu60MgAl_P1100_12b	2.9	2.2
Cu60MgAl_P1300_6a		Funde
Cu60Zr_P950_6b		<0.5
Cu60Zr_P1100_6b	4.9	2.3
Cu40Zr_P1100_6b	4.7	2.8
Cu60Mg_P1100_6b	3.4	2.2
Cu60Se_P1100_6a	3.0	2.2

## **2.2 Técnicas de caracterización empleadas**

Las técnicas principales utilizadas para la caracterización del transportador sólido de oxígeno fueron las siguientes: SEM-EDX, XRD, porosimetría de Hg y superficie BET, resistencia mecánica y picnometría de Helio. A continuación se explican las técnicas y equipos utilizados y la información que proporcionan.

### **2.2.1 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).

Muestras frescas y usadas de diferentes TO fueron observadas en el equipo. Para un completo estudio de los TO se prepararon muestras con un tratamiento de cortado, pulido y sellado con grafito, para poder observar el interior de la partículas, así como partículas enteras sin tratamiento previo. Además se realizaron análisis EDX de las diferentes muestras.

### **2.2.2 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.

Las muestras de TO frescas y usadas fueron analizadas en el equipo sin tratamiento previo y los diferentes compuestos químicos analizados en el difractograma.

### **2.2.3 Porosimetría de Mercurio**

El mercurio es un líquido que no moja a la mayoría de los materiales salvo unos pocos metales, de modo que debe ser forzado para entrar dentro de los poros de los materiales. La medición del tamaño y del volumen de los poros se consigue inundando una muestra del material en cuestión debajo de una cantidad limitada de mercurio y luego aumentando hidráulicamente la presión. La disminución del nivel del mercurio libre, que es igual al que invadió los poros, se mide en función de la presión aplicada. Estos datos dan directamente el volumen de poros, y con la ayuda de un modelo de poro, permiten un cálculo simple de la distribución dimensional de los tamaños de los poros. Los diámetros de los poros (que implican un modelo cilíndrico de poro) pueden ser convenientemente medidos desde alrededor de 0.003 micras hasta 360 micras.

El Servicio de Análisis del ICB dispone de un porosímetro de mercurio Pore Master de Quantachrome.

Las muestras de TO frescas y usadas fueron analizadas en el equipo sin tratamiento previo.

### **2.2.4 Superficie BET**

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica) y el volumen y la distribución de tamaño de poros.

Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas ( $N_2$ ,  $CO_2$ , hidrocarburos, etc...) a temperatura constante (para  $N_2$  77K, para  $CO_2$  273K, etc...), obteniéndose así la isoterma de adsorción. Dicha isoterma puede determinarse gravimétricamente (se mide la ganancia de peso experimentada por la muestra, como consecuencia de la adsorción, a cada presión relativa de gas) y/o volumétricamente (la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de las leyes de los gases a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción).

El área superficial así como el volumen y distribución de tamaño de poro puede obtenerse a partir del adecuado análisis de las isothermas de adsorción, para lo cual se han desarrollado diversos métodos. Mediante la isoterma de  $N_2$  se obtiene información de poros desde 35 Å hasta 4000 Å, mientras que con la isoterma de  $CO_2$  se obtiene información de la microporosidad más estrecha.

El Servicio de análisis del ICB dispone de dos equipos para medidas volumétricas de adsorción: Quantachrome Autosorb 1 y Micromeritics ASAP 2020. Para este trabajo fue usado el segundo de ellos.

Las muestras de TO frescas y usadas fueron analizadas en el equipo sin tratamiento previo. La superficie específica de las partículas fue obtenida utilizando el modelo BET.

## **2.2.5 Resistencia mecánica**

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

## **2.2.6 Picnometría de Helio**

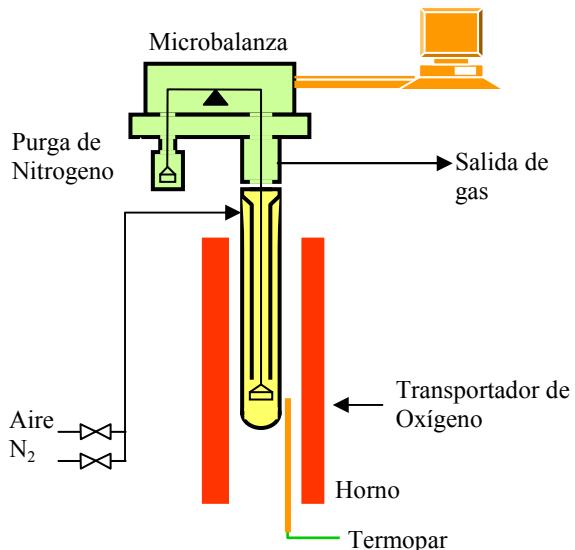
La picnometría de Helio es un método que permite determinar la densidad específica de materiales sólidos midiendo la cantidad de helio desplazado por la muestra.

El Servicio de Análisis del ICB cuenta con un picnómetro de helio AccuPyc II 1340 de Micromeritics capaz de determinar volúmenes de sólidos desde 0.01 a 350 cm<sup>3</sup> de forma completamente automática.

## **2.3 Sistema Experimental.**

### **2.3.1 Termobalanza.**

Los análisis de reactividad en sucesivos ciclos de reducción-oxidación de los transportadores de oxígeno se llevaron a cabo en un analizador termo-gravimétrico (TGA), CI electronics. La Figura 2.1 muestra la instalación experimental utilizada. El reactor consiste en un tubo de cuarzo (24 mm d.i.) emplazado 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 N<sub>2</sub> (9NL/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, que 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 de un tubo de cuarzo interno (10 mm d.i). Posteriormente el gas reactivo se mezcla con el gas procedente de la cabeza de la termobalanza.



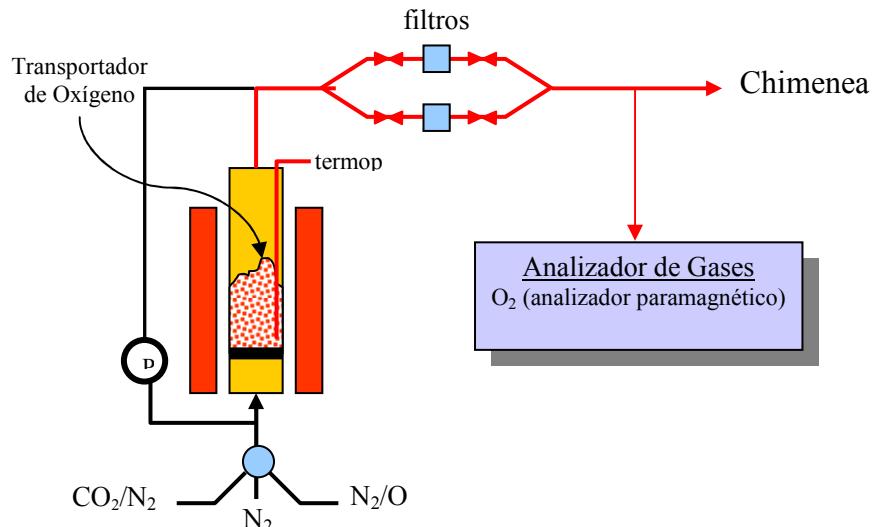
**Figura 2.1.** Instalación experimental usada para la medida de la reactividad.

**Procedimiento.** Para la medida de reactividad, una cantidad de muestra de los TO se carga en la cestilla de platino. Como la densidad de los transportadores variaba enormemente, el peso de la muestra utilizado para los experimentos varía entre 20 y 100 mg. Los transportadores de oxígeno se calentaban hasta la temperatura deseada (900 a 1000 °C), en atmósfera de aire hasta que el peso 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. Inicialmente se llevaron a cabo experimentos sin muestra en el sistema para detectar los posibles efectos de flotación (variación del peso observado sin reacción) debidos al cambio de gases reactivos en el sistema. [Adánez, J.; E&F; 2004]

En los ciclos de reducción de la muestra se utiliza como gas reactivo N<sub>2</sub>, ya que para la descomposición del CuO en Cu<sub>2</sub>O únicamente es necesaria que la concentración de oxígeno en el gas reactivo sea inferior a la concentración de equilibrio a cada temperatura. El gas utilizado en las fases de oxidación era aire (21% O<sub>2</sub>) o mezclas aire/N<sub>2</sub> para obtener composiciones de oxígeno en el gas reactivo del 11 y 4% respectivamente. Para observar el efecto de la temperatura en la reactividad de las muestras, los experimentos se llevaron a cabo a tres temperaturas diferentes: 900, 950 y 1000 °C, tanto en la reducción como en la oxidación.

### 2.3.2 Reactor de Lecho Fluidizado Discontinuo.

Para observar el comportamiento de los diferentes transportadores de oxígeno frente a la capacidad para liberar oxígeno, en condiciones cercanas a las existentes en el proceso CLOU, se llevaron a cabo multi-ciclos de reducción-oxidación en un reactor de lecho fluidizado discontinuo. En estos experimentos también se evalúa el comportamiento frente a la aglomeración y a la atrición que sufre el material.



**Figura 2.2.** Instalación experimental de lecho fluidizado discontinuo

En la Figura 2.2 se puede observar un esquema de la instalación experimental empleada para caracterizar a los diferentes transportadores. Esta consiste de un sistema de alimentación de gas reactivo, un reactor de lecho fluidizado (LF), a cuya salida existe un sistema dual de recuperación el sólido elutriado del LF siempre en continuo, y un sistema de análisis de gases. El LF es un reactor de acero refractario de 54 mm de d.i y 500 mm de altura, con una zona de precalentamiento justo antes de la placa distribuidora. Se introduce una carga de 200 a 400 g, dependiendo de su densidad, de transportador de oxígeno para asegurar una altura del lecho superior a 5.5 cm, para que el termopar quede en el interior del lecho. Todo el sistema (LF 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 perdida de fluidización del lecho, se pueden detectar por una perdida brusca de la presión diferencial del lecho durante la operación. Dos filtros calientes localizados corriente abajo del reactor recogen el sólido elutriado del lecho durante los sucesivos ciclos de reducción-oxidación. Un analizador paramagnético de gases mide la concentración de O<sub>2</sub> en continuo, SIEMENS OxyMat 5E.

*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 (en función de su densidad) de transportador en el interior del reactor de LF, con un tamaño de partícula de 100-300 µm. Los experimentos se llevan a cabo a temperaturas de 900, 950 y 1000 °C, la velocidad superficial del gas reactivo a la entrada del reactor se fijo entre 0.15-0.2 m/s, que representan 3.5-4 veces la velocidad de mínima fluidización del TO. Durante las reducciones la composición del gas es 100 vol. % N<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub> y durante la oxidación se utilizan diferentes concentraciones de O<sub>2</sub>, en un rango comprendido entre el 4 hasta el 21 vol. % en N<sub>2</sub>. Los sólidos elutriados, recogidos en los filtros, se recogen durante un número determinado de ciclos, se registran, tamizan a un  $d_p < 40 \mu\text{m}$  y se pesan para obtener datos de atrición del material.

### 3 Resultados

#### 3.1 Reactividad de los transportadores

Los experimentos realizados en termobalanza permiten analizar la reactividad de los TO 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 de los TO, se realizaron entre 3 y 5 ciclos de reducción-oxidación para cada TO analizado. Generalmente, tras el primer ciclo el TO se estabiliza (se alcanza la misma conversión tanto en la reducción como en la oxidación). Para realizar las correspondientes comparaciones de reactividad se utiliza el 3º ciclo.

De los experimentos de reactividad se obtienen datos de variación de masa en función del tiempo durante los ciclos de reducción y oxidación. Con estos datos se calcula la conversión del TO de la siguiente forma:

En la reducción: 
$$X_{red} = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}}$$
 (Ec. 1)

En la oxidación: 
$$X_{ox} = 1 - \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}}$$
 (Ec. 2)

Donde  $m$  es la masa de la muestra en cualquier momento,  $m_{ox}$  es la masa de la muestra totalmente oxidada y  $m_{red}$  la masa de la muestra totalmente reducida.

En la Figura 3.1 se muestra un termograma típico de múltiples ciclos redox. Se pueden observan los datos brutos obtenidos para el transportador Cu60Zr\_P1100\_6b a 1000 °C. Las pendientes descendentes son los ciclos de descomposición (el transportador al descomponerse y liberar O<sub>2</sub>, pierde masa), y las pendientes ascendentes los ciclos de oxidación (efecto contrario).

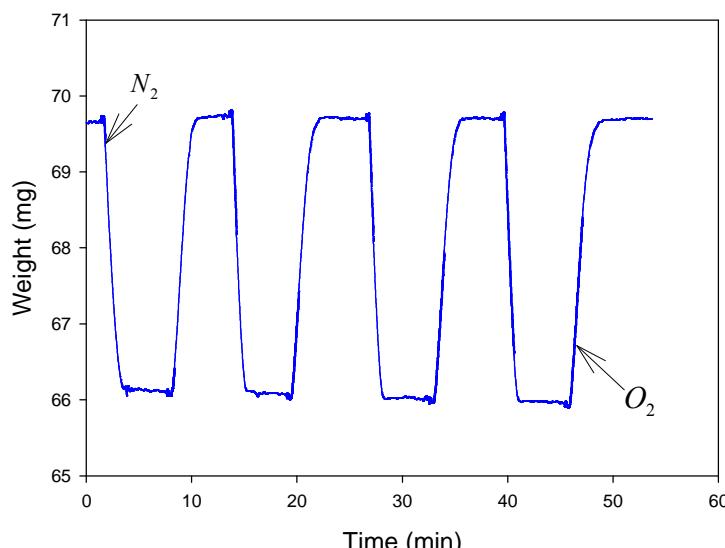
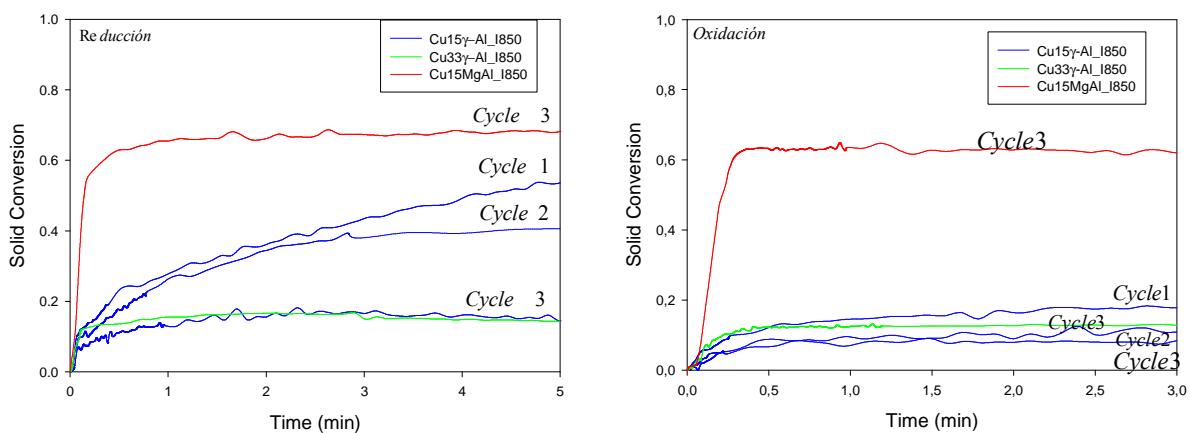


Figura 3.1: Termograma obtenido al realizar múltiples ciclos redox al TO Cu60Zr\_P1100\_6b. 1000 °C.

### 3.1.1 TO preparados por impregnación incipiente.

Los TO preparados por impregnación incipiente usando como soporte:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , y con contenidos en CuO entre el 15 y el 33% fueron caracterizados en TGA.

En la Figura 3.2 se muestra las curvas de conversión de estos TO a 1000 °C y 100% de N<sub>2</sub>. Los TO con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como inerte presentan baja reactividad en las reacciones de reducción (descomposición) y una pérdida de reactividad con el aumento del número de ciclos. Esto se atribuye a la aparición de aluminato de cobre, que no es reactivo en este proceso. Resultados similares se obtuvieron con los TO con  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o con mayores cantidades de CuO en su composición, indicando que el contenido en Cu no mejora la reactividad de las muestras impregnadas. Por el contrario, TO preparados por impregnación pero utilizando como soporte MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, muestran una mayor reactividad en las reacciones de reducción y no presentan problemas de perdida de reactividad con los ciclos. Resultados similares fueron obtenidos en las reacciones de oxidación.



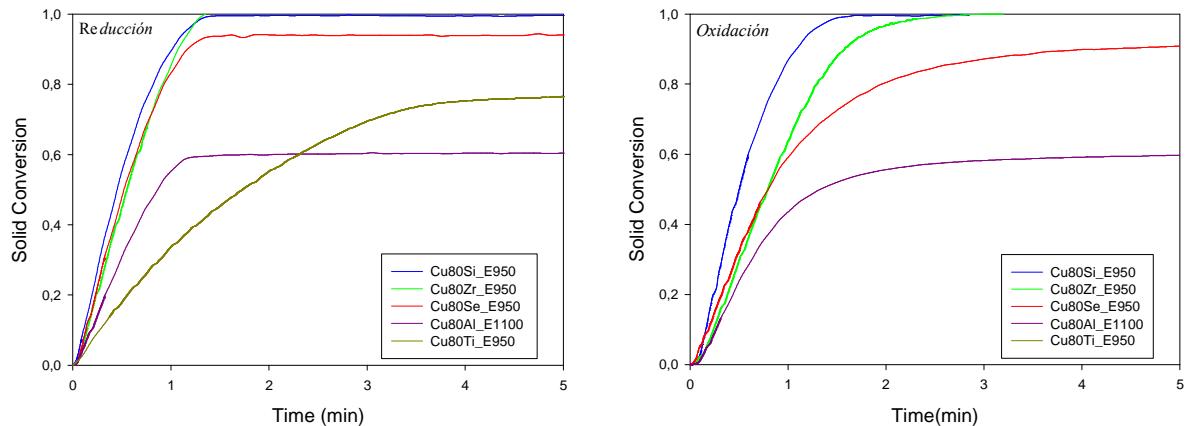
**Figura 3.2:** Conversión de reducción y oxidación frente al tiempo de diferentes TO preparados por impregnación incipiente. T=1000°C; Reducción: 100 vol. % N<sub>2</sub>. Oxidación: 100 vol. % aire.

Los resultados obtenidos para todos los TO preparados por impregnación mostraron una baja actividad y pérdida de actividad con el incremento de ciclos para los TO soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los TO de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> eran más reactivos aunque su conversión máxima era de 0.6 y su capacidad de transporte efectiva era baja. Además estos TO presentan la característica de que al aumentar la cantidad de CuO se reduce su resistencia mecánica, llegando a valores inferiores a 1 N a partir del 21% de CuO. Los TO preparados por impregnación no se consideran adecuados para el proceso CLOU.

### 3.1.2 TO preparados por pelletización por extrusión.

En la figura 3.3 se muestra la conversión de los TO durante la reducción a 1000°C en N<sub>2</sub> y en la oxidación a 1000°C con un 21% de O<sub>2</sub> de las muestras preparadas por pelletización por extrusión usando diferentes soportes. Todos los TO usados tenían un contenido del 80% en CuO y fueron calcinados a 950 °C. Como se puede ver, la

reactividad de los diferentes TO depende del soporte utilizado. Los TO preparados con ZrO<sub>2</sub>, sepiolita, o SiO<sub>2</sub> como soporte muestran elevadas conversiones y altas velocidades de reacción, tanto en reducción como en oxidación, así como estabilidad con los ciclos. Los TO preparados con TiO<sub>2</sub> y alúmina como soportes presentaban bajas conversiones máximas, tanto en reducción como en oxidación.



**Figura 3.3:** Conversión de reducción y oxidación frente al tiempo de diferentes TO preparados por pelletización por extrusión. T=1000°C; Reducción: 100 vol. % N<sub>2</sub>. Oxidación: aire.

Algunas de las muestras extraídas tras los experimentos llevados a cabo en TGA muestran signos de aglomeración. Así los TO con ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> como inertes presenta una alta reactividad, pero las partículas con un contenido alto en CuO (80%) mostraban signos de aglomeración. Por ello se prepararon y probaron TO con contenidos en CuO inferiores (60 y 40% respectivamente). La Tabla 3.1 muestra los resultados referentes a la aglomeración encontrados en los experimentos en TGA. Se puede ver que presentan aglomeración todos los TO preparados con TiO<sub>2</sub> como inerte. Sin embargo, TO con un 60% de contenido en CuO con ZrO<sub>2</sub> no presentaban problemas de aglomeración.

**Tabla 3.1:** Propiedades de TO preparados por pelletización por extrusión tras su uso en TGA.

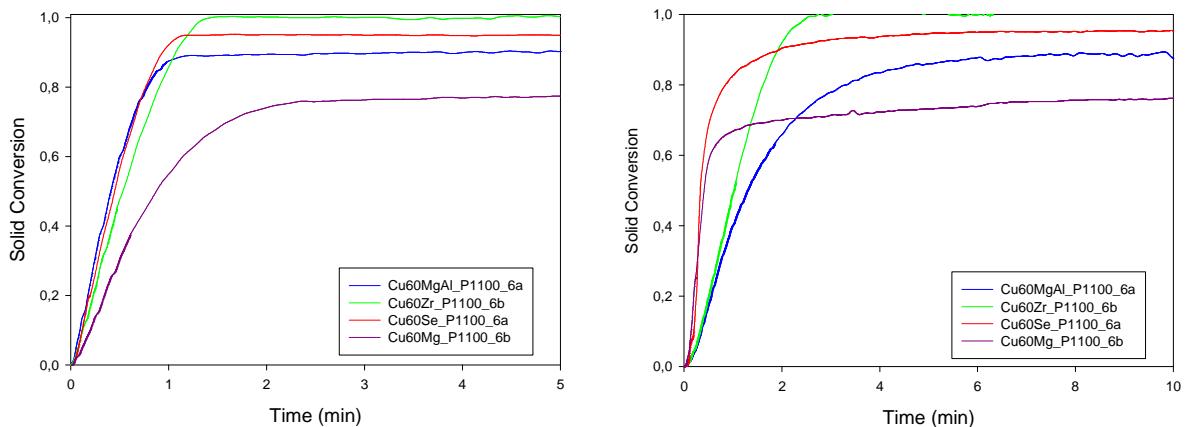
Transportador	Soporte	% CuO	Aglomeración	RM
Cu80Al_E1100	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	Si	2.6
Cu60Al_E1100		60	No	<0.5
Cu80Se_E950	Sepiolita	80	No	0.8
Cu80Si_E950	SiO <sub>2</sub>	80	No	0.9
Cu80Ti_E950		80	Si	2.2
Cu60Ti_E950		60	Si	2.2
Cu40Ti_E950		40	Si	2.3
Cu80Zr_E950	ZrO <sub>2</sub>	80	Si	0.7
Cu60Zr_E950		60	No	<0.5

Los TO que no aglomeraron y tenían alta reactividad presentaban bajos valores de RM (<1 N), tal y como se ha mostrado en la Tabla 3.1. Estos bajos valores de RM indican que pueden generar problemas debido a una alta atrición en su uso en lecho fluidizado. Debido a ello los TO preparados por pelletización por extrusión no se consideraron adecuados para su uso en el proceso CLOU

### 3.1.3 TO preparados por pelletización por compresión

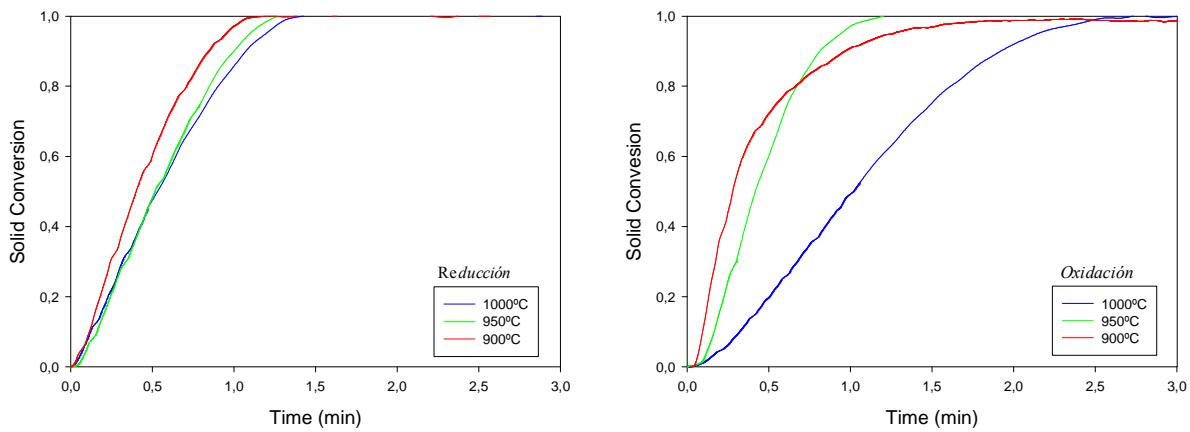
Vistos los resultados de los apartados 3.1.1 y 3.1.2, se prepararon TO con contenidos en CuO del 60%, utilizando como inertes: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, sepiolita y MgO, por el método de pelletización por compresión. Con este método se pretendía aumentar la RM de las partículas conservando su alta reactividad.

En la Figura 3.4 se muestran las conversiones de reducción y oxidación de los TO preparados por pelletización por compresión usando diferentes soportes. Tanto en la reducción como en la oxidación, se puede observar que todos los transportadores presentan una alta velocidad de reacción, además de no perder actividad en los sucesivos ciclos de reacción Exceptuando el caso del TO preparado con MgO como inerte, el resto de TO preparados por este método presentan una muy alta reactividad y conversiones máximas elevadas.



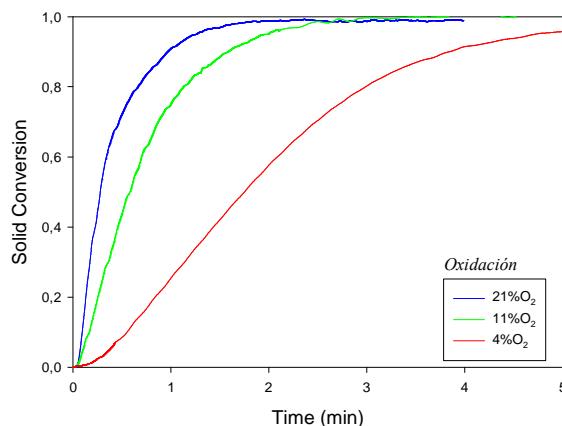
**Figura 3.4:** Conversión de reducción y oxidación frente al tiempo de diferentes TO preparados por pelletización por extrusión. T=1000°C; Reducción: 100 vol. % N<sub>2</sub>. Oxidación: aire.

Además se analizó en TGA el efecto de la temperatura en la descomposición y en la oxidación. La Figura 3.5 muestra dicho efecto con el TO Cu60Zr\_P1100. Se encontraron similares resultados con los otros TO estudiados. Como se puede observar el efecto de la temperatura en la etapa de reducción no es muy acusado, alcanzándose la liberación completa del oxígeno en tiempos inferiores a 1 minuto a las tres temperaturas consideradas. Por el contrario, el efecto de la temperatura en la oxidación es más acusado cuanta más alta es la temperatura de oxidación. Se encontró que la velocidad de oxidación desciende al aumentar la temperatura de oxidación. Esto es debido al efecto del equilibrio termodinámico en la concentración de oxígeno en la reacción de oxidación. Este equilibrio implica que la fuerza impulsora de la reacción de oxidación es la diferencia entre la concentración del oxígeno entrante y la concentración de oxígeno en el equilibrio para cada temperatura. Como se muestra en la Figura 1.9, las concentraciones en equilibrio a 1000, 950 y 900 °C son 12.4, 4, y 1.5% respectivamente.



**Figura 3.5:** Efecto de la Temperatura en las reducciones y oxidaciones. TO Cu60Zr\_P1100\_6b; Reducción: 100 vol. % N<sub>2</sub>. Oxidación: 100 vol. % aire.

En la Figura 3.6 se muestra el efecto de la concentración de oxígeno en la reacción de oxidación del TO Cu60Zr\_P1100\_6b, a 900 °C. La reducción se llevó a cabo siempre a 1000 °C y en flujo de N<sub>2</sub> para todos los ciclos. Como se puede observar cuanto mayor es la concentración de O<sub>2</sub> más alta es la velocidad de reacción, ya que la fuerza impulsora de la reacción de oxidación es la diferencia entre la concentración de oxígeno entrante y la concentración en el equilibrio (1.5 vol. % a 900 °C).



**Figura 3.6:** Efecto de la concentración de O<sub>2</sub> en la oxidación. TO Cu60Zr\_P1100\_6b; T = 900 °C

### 3.2 Caracterización en lecho fluidizado discontinuo.

En vista de la alta reactividad y estabilidad con los ciclos obtenida en TGA, se prepararon cargas de 500 g de los TO preparados por pelletización por compresión con un contenido en CuO del 60% y como inertes: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, sepiolita y MgO para ser analizadas durante experimentos multi-ciclo en el LFD y obtener una caracterización de las reacciones de reducción-oxidación, así como de la velocidad de atrición y/o aglomeración del material.

### 3.2.1 Descomposición y regeneración de los Transportadores de Oxígeno

Se llevaron a cabo múltiples ciclos de reducción-oxidación con los TO preparados por pelletización por compresión en un reactor de lecho fluidizado discontinuo (LFD) para determinar la capacidad de descomposición de oxígeno en función de las condiciones de operación.

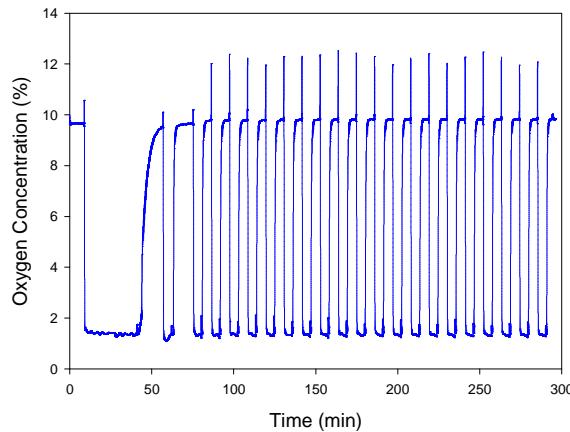
La conversión en función del tiempo de los transportadores de oxígeno durante los períodos de reducción y oxidación se calculaba con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Reducción} \quad X_{red} = \int_{t_0}^{t_{red}} \frac{Q_{out}}{n_0 P_{tot}} (P_{O_{2,out}}) dt \quad (\text{Ec. 3})$$

$$\text{Oxidación} \quad X_{ox} = \int_{t_0}^{t_{ox}} \frac{Q_{out}}{n_0 P_{tot}} (P_{O_{2,in}} - P_{O_{2,out}}) dt \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde  $X$  es la conversión del transportador de oxígeno,  $Q_{out}$  es el flujo molar del gas a la salida del reactor,  $P_{tot}$  es la presión total,  $P_{O_{2,in}}$  es la presión parcial de O<sub>2</sub> a la entrada del reactor,  $P_{O_{2,out}}$  es la presión parcial de O<sub>2</sub> a la salida del reactor,  $n_0$  son los moles de oxígeno que puede liberar el TO desde el estado de completa oxidación, y  $t$  es el tiempo.

En la Figura 3.7 se muestra la concentración de O<sub>2</sub> a la salida del reactor de LFD para una serie de ciclos de descomposición oxidación del TO Cu60MgAl\_P1100\_6a.



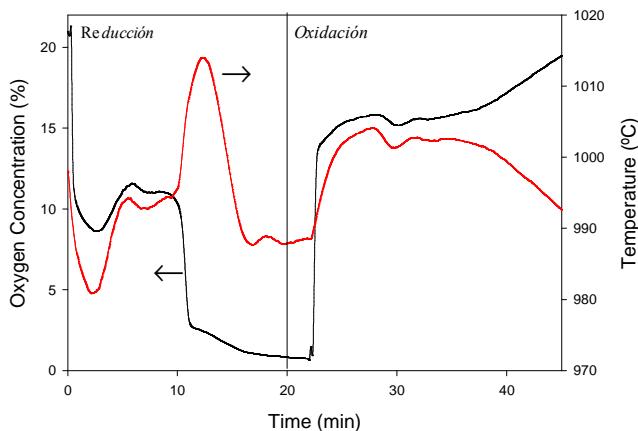
**Figura 3.7:** Concentración de O<sub>2</sub> en función del tiempo para sucesivos ciclos descomposición-oxidación. TO: Cu60MgAl\_P1100\_6a. 900 °C. Descomposición: 100% N<sub>2</sub>; Oxidación: 10% O<sub>2</sub>.

Los experimentos se realizaron con 200 g de TO en el reactor de lecho fluidizado para asegurar la altura mínima necesaria. Los experimentos se llevaron a cabo a 900, 950 y 1000 °C, con una velocidad superficial del gas de entrada al reactor de 0.15 m/s. La composición del gas de entrada durante la reducción era de 100 vol. % N<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>, y durante la oxidación se usaron diferentes concentraciones de O<sub>2</sub> en el rango del 4 al 21 vol. % en N<sub>2</sub>. La Figura 3.8 muestra la concentración de oxígeno medida a la salida del reactor y la temperatura del lecho, medidas durante un ciclo típico de reducción-

oxidación a 1000°C. El gas de fluidización era una corriente pura de N<sub>2</sub> durante la reducción y en la oxidación una corriente de entrada con el 21% de O<sub>2</sub> en nitrógeno.

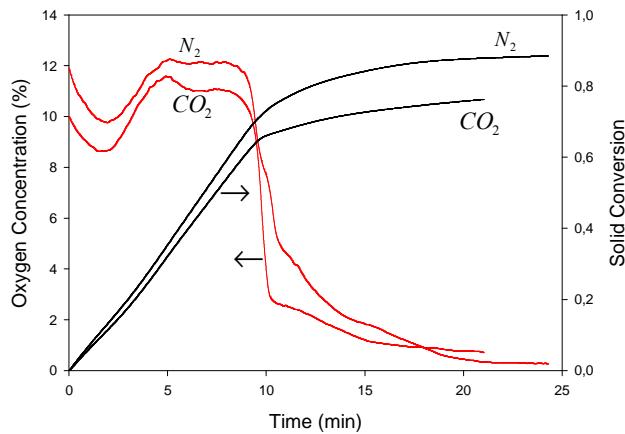
En la Figura 3.8 se puede observar que al comienzo del periodo de reducción se presenta una rápida liberación de oxígeno para alcanzar la concentración de oxígeno en equilibrio a la temperatura del lecho. Después de 10 minutos, la concentración de oxígeno a la salida disminuye hasta valores cercanos a 0, lo que indica una disminución de la velocidad de liberación de oxígeno. Después de 20 minutos comienza la oxidación. La mayor parte de la reacción de oxidación se produce manteniendo una concentración de oxígeno cercana a la de equilibrio a dicha temperatura.

Como se puede observar en la figura 3.8, hay variaciones relevantes en la temperatura medida en el lecho, estas variaciones pueden explicarse por los calores de las reacciones de reducción y de oxidación. La temperatura de control del proceso, 1000 °C, está definida como la temperatura que tienen las partículas del lecho al final del periodo de oxidación, previo al siguiente ciclo, momento donde no hay reacción. Se produce una disminución de la temperatura del lecho al comienzo de la liberación de oxígeno y descomposición del CuO. Despues de que la mayor parte del oxígeno haya sido liberado, se produce un incremento de la temperatura coincidiendo con la disminución de la velocidad de liberación de oxígeno. Cuando comienza la oxidación se produce un incremento de la temperatura debido a que dicha reacción es fuertemente exotérmica.



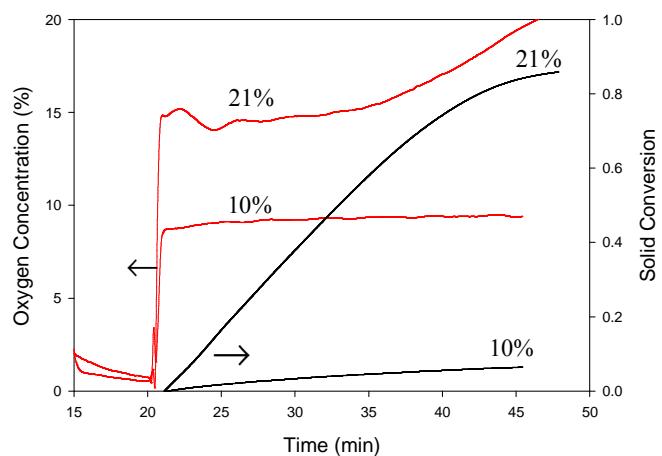
**Figura 3.8:** Perfiles de concentración de oxígeno y temperatura en el lecho durante un ciclo de reducción-oxidación. TO: Cu60MgAl\_P1100\_6a. T=1000°C. Reducción: 100 vol. % N<sub>2</sub>. Oxidación: aire.

En la caracterización realizada en TGA se utilizó N<sub>2</sub> como gas de reacción durante las reacciones de reducción. Sin embargo, en el proceso CLOU el gas introducido en el reactor de reducción es CO<sub>2</sub> recirculado de la corriente de salida. Para realizar un estudio del efecto del gas de fluidización se llevaron a cabo experimentos usando como agentes de fluidización N<sub>2</sub> puro o CO<sub>2</sub> puro. En la Figura 3.9 se muestra la conversión del sólido y el perfil de concentración de oxígeno a la salida del reactor, durante el periodo de reducción a 1000°C con el TO Cu60MgAl\_P1100\_6a, y usando diferentes gases fluidizantes, 100 vol. % N<sub>2</sub> y 100 vol. % CO<sub>2</sub>. Como se puede observar se obtuvieron resultados similares independientemente del gas utilizado. Las pequeñas diferencias se consideraron debidas a las diferencias en la capacidad calorífica de ambos gases, lo que provocó pequeñas diferencias en la temperatura del reactor. De aquí en adelante se mostrarán los resultados utilizando como agente fluidizante N<sub>2</sub> puro.



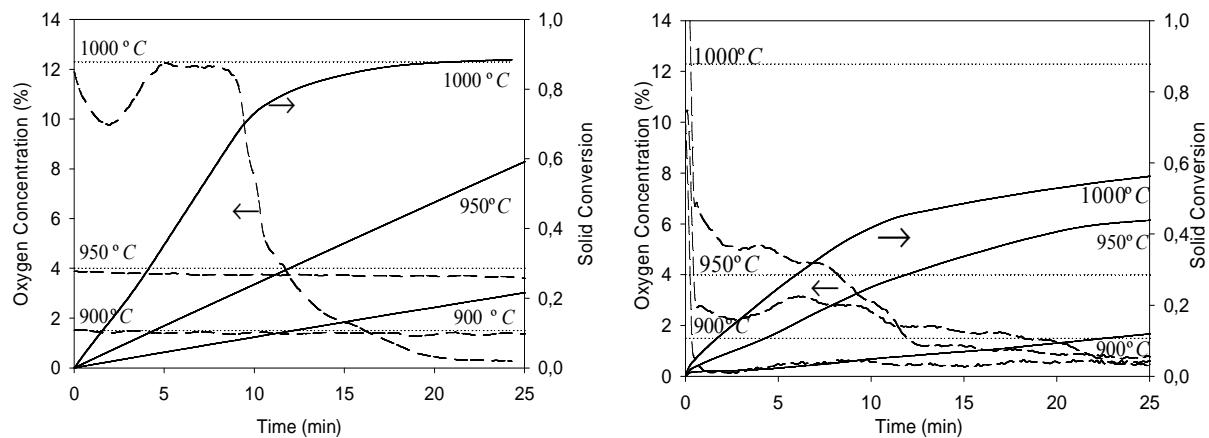
**Figura 3.9:** Conversión del TO y perfil de concentración de O<sub>2</sub> durante el periodo de reducción del TO Cu60MgAl\_P1100\_6a, usando diferentes gases de fluidización T=1000°C.

El efecto de la concentración de oxígeno en la reacción de oxidación se analizó usando aire (21% O<sub>2</sub>) y una corriente con una concentración del 10 vol. % de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, para la reacción de oxidación a 975 °C. En la figura 3.10 se observa la conversión del sólido y el perfil de concentración de O<sub>2</sub> a la salida del reactor, durante un ciclo típico de oxidación del TO Cu60MgAl\_P1100\_6a. Como se puede observar, se encontró un importante efecto de la concentración de oxígeno en la reacción, del mismo modo que se encontró en la TGA. Utilizando un 10 vol. % de O<sub>2</sub> la velocidad de oxidación es muy baja a 975 °C, debido a que las concentraciones son cercanas a la de equilibrio a esa temperatura (9.5 vol. %) y por tanto el oxígeno disponible para regenerar el sólido es muy bajo. Este hecho se aprecia en la conversión del sólido que tras 20 minutos de reacción no alcanza el 10%. En estas condiciones no se completa la regeneración del sólido. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en TGA para todos los TO usando diferentes concentraciones de oxígeno en la etapa de oxidación (figura 3.6). Por otro lado si se observa la conversión del sólido, empleando para regenerar una concentración de oxígeno del 21%, se alcanzan regeneraciones del lecho del 90% tras 45 minutos de operación, momento en el que la concentración de O<sub>2</sub> a la salida es el mismo que a la entrada.



**Figura 3.10:** Conversión del TO y perfil de concentración de O<sub>2</sub> durante el periodo de oxidación del TO Cu60MgAl\_P1100\_6a, usando diferentes concentraciones de oxígeno. T = 975 °C.

El efecto de la temperatura de reacción se analizó en el LFD usando temperaturas de 900, 950 y 1000 °C durante los ciclos. La Figura 3.11 (a) muestra los perfiles de concentración de O<sub>2</sub> a la salida del reactor y la conversión del sólido Cu60MgAl\_P1000\_6a durante el periodo de reducción usando diferentes temperaturas de lecho. También se muestra la concentración de O<sub>2</sub> en el equilibrio para cada temperatura. Como se puede observar la velocidad de liberación de oxígeno es constante y limitada por el equilibrio termodinámico del oxígeno, aunque la concentración de O<sub>2</sub> medida es un poco inferior a la predicha por la termodinámica. A 1000°C, el sólido alcanza prácticamente conversión completa en menos de 15 minutos. A 900°C la descomposición del sólido está muy limitada debido a la baja concentración de oxígeno liberada en el equilibrio.



**Figura 3.11:** Perfiles de concentración de O<sub>2</sub> y conversión del sólido durante el periodo de reducción, para diferentes temperaturas de lecho. (a) Cu60MgAl\_P1000\_6a; (b) TO: Cu60Zr\_P1000\_6b. (··) Concentración de O<sub>2</sub> en el equilibrio para cada temperatura.

En la Figura 3.11 (b) se pueden observar los perfiles de concentración de O<sub>2</sub> a la salida del reactor y la conversión del sólido Cu60Zr\_P1000 durante el periodo de reducción usando diferentes temperaturas de lecho. Con dicho sólido se alcanzaban concentraciones de oxígeno muy por debajo a la concentración de equilibrio, además de conversiones muy bajas del sólido comparadas con las obtenidas para cada temperatura en el caso visto en la Figura 3.9 (a). Estas diferencias fueron debidas a que el sólido estaba fluidizando mal por problemas de aglomeración, como se comprobó posteriormente al extraer el sólido del reactor.

### 3.2.2 Comportamiento de los TO frente a la aglomeración.

Uno de los parámetros más importantes para la selección de un TO para el proceso CLOU es la resistencia a la aglomeración durante la fluidización. La aglomeración es un fenómeno por el cual las partículas del lecho se unen de forma más a menos fuerte, dejando de fluidizar e impidiendo que la reacción se lleve a cabo. Este efecto se detecta durante la operación en el LFD debido a que cae bruscamente la pérdida de carga en el lecho y no se puede controlar la temperatura del sistema. Se han distinguido tres tipos de aglomeración:

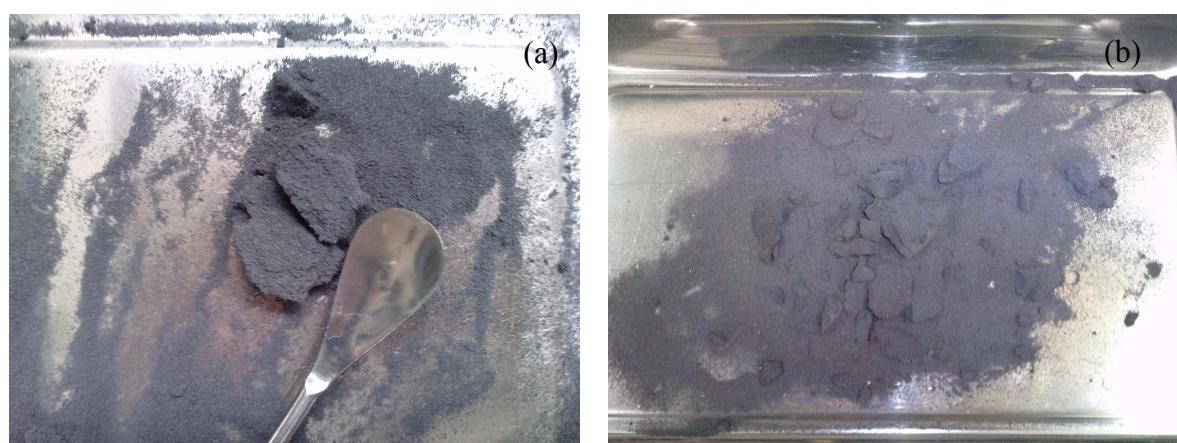
- Suave: Se elimina la aglomeración de las partículas variando las condiciones de fluidización.
- Moderada: Es necesario realizar una parada de operación para desaglomerar el lecho. Posteriormente se puede volver a operar con el mismo lote de partículas.
- Fuerte: Es necesario parar la experimentación y no se puede volver a operar con el mismo lote de partículas.

En la Tabla 3.2 se muestra el comportamiento frente a la aglomeración de los TO preparados por pelletización por compresión que fueron analizados en el reactor de LFD. De producirse aglomeración, esta siempre aparece en los primeros minutos de la descomposición del TO de CuO a Cu<sub>2</sub>O. En un principio todos los transportadores preparados tenían un 60% de CuO. En las primeras pruebas en LFD fueron descartados los TO preparados con sepiolita y MgO como inertes, ya que presentaban una fuerte aglomeración a temperaturas bajas (900°C). Por otro lado, el TO con ZrO<sub>2</sub> como inerte presenta problemas de aglomeración moderados, que provocan que se alcancen bajas conversiones de descomposición (ver Figura 3.11 (b)). Para intentar solucionar este problema se decidió bajar la cantidad de fase activa del 60 al 40% de CuO. De esta forma se conseguía que solo se presentara aglomeración suave a temperaturas superiores a 950°C. Los transportadores preparados con MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como inerte no presentaron problemas de aglomeración en ningún caso.

**Tabla 3.2:** Comportamiento frente a la aglomeración de los TO probados en LFD

Transportador	Soporte	Reactividad TGA	Aglomeración en LFD
Cu60MgAl_P1100_6a	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Alta	No presenta
Cu60Zr_P1100_6b	ZrO <sub>2</sub> (60% CuO)	Alta	Moderada
Cu40Zr_P1100_6b	ZrO <sub>2</sub> (40% CuO)	Alta	Suave T>950°C
Cu60Se_P1100_6a	Sepiolita	Alta	Fuerte
Cu60Mg_P1100_6b	MgO	Alta	Fuerte

En la Figura 3.12 se pueden observar dos fotografías de los aglomerados extraídos del reactor LFD. En la Figura 3.12 (a) se muestra un aglomerado de tipo moderado correspondiente al TO Cu60Zr\_P1100\_6b. Por otra parte en la Figura 3.12 (b) se muestra los aglomerados de tipo fuerte de todo el lecho correspondiente al TO Cu60Mg\_P1100.



**Figura 3.12:** Aglomerados (a) Cu60Zr\_P1100\_6b, y (b) Cu60Mg\_P1100\_6b.

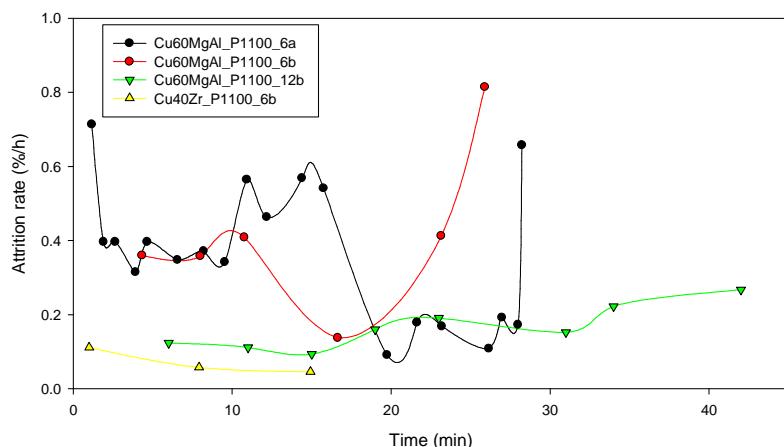
### 3.2.3 Comportamiento de los TO frente a la atrición.

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 TO 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  $\mu\text{m}$ , ya que estas partículas serían las que no recogería el sistema de ciclones en una planta industrial de CLOU. La velocidad de atrición se ha calculado por medio de la siguiente ecuación:

$$v_{\text{atrición}} = \frac{\frac{m}{t} * 100}{m_T} [\% / \text{h}] \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde  $v_{\text{atrición}}$  es la velocidad de atrición (%/h),  $m$  la masa de TO recogida fuera del LFD (filtros + tuberías, con tamaño inferior a 40  $\mu\text{m}$ ),  $m_T$  la masa total inicial del lecho de sólido y  $t$  el tiempo de operación.

En la Figura 3.13 se muestran las velocidades de atrición medidas con diferentes TO (Cu60MgAl\_P1100\_6a, Cu60MgAl\_P1100\_6b, Cu60MgAl\_P1100\_12b, y Cu40Zr\_P1100\_6b) en función de las horas de operación en LFD. Como se puede observar la velocidad de atrición para el Cu40Zr\_P1100\_6b es baja y estable. Por otro lado la velocidad de atrición para el Cu60MgAl\_P1100\_6a es más elevada, y a partir de 20 horas de operación se produce la rotura de las partículas. Para intentar disminuir esta velocidad de atrición, se aumentó la RM de este TO. Se prepararon dos TO con mayor RM. Para ello se disminuyó la porosidad de las partículas, disminuyendo la cantidad de grafito utilizado en la preparación del 10% al 0.5%. De este modo se preparó Cu60MgAl\_P1100\_6b. Con ello se logró aumentar la RM de 1.2 a 1.9 N (ver Tabla 2.1). Como se puede observar, el TO presentaba un comportamiento similar al del TO Cu60MgAl\_P1100\_6a. Finalmente se aumentó el tiempo de calcinación durante la preparación del transportador, pasando de 6 horas a 12 horas, para ello se preparó el TO Cu60MgAl\_P1100\_12b, aumentando de este modo la RM de 1.9 a 2.2 N (ver Tabla 2.1). Con esto se logró disminuir significativamente la velocidad de atrición (0.2 % / hora, figura 3.13) y hacerla adecuada al proceso.



**Figura 3.13:** Velocidad de atrición para los TO Cu60MgAl\_P1100\_6a, Cu60MgAl\_P1100\_6b, Cu60MgAl\_P1100\_12b, y Cu40Zr\_P1100\_6b; en función de las horas de operación en LFD.

### 3.3 Caracterización de los transportadores de oxígeno.

Una vez conocida la reactividad de los transportadores y su comportamiento en el reactor de LFD se realizó una caracterización de las principales características físicas y químicas de los diferentes transportadores, tanto de las partículas frescas como usadas en el LFD.

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos para los análisis de porosimetría, área BET, XRD y resistencia mecánica para los TO preparados por pelletización por compresión, con un contenido de CuO del 60% en masa y utilizando como inertes: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, sepiolita y MgO.

**Tabla 3.3:** Propiedades físicas y químicas TO frescos y usados en LFD.

TO	Operación en LFD (h)	Porosidad (%)		Área BET (m <sup>2</sup> /g)		RM (N)		XRD	
		Fresco	Usado	Fresco	Usado	Fresco	Usado	Fresco	Usado
Cu60MgAl_P1100_6a	30	13.0	23.4	0.3	0.40	1.2	0.9	CuO,Cu <sub>2</sub> O, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuO, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Cu60MgAl_P1100_6b	30	11.2	22.5	0.2	0.3	1.9	1.0	CuO,Cu <sub>2</sub> O, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuO, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Cu60MgAl_P1100_12b	45	10.5	21.3	0.2	0.3	2.2	1.5	CuO,Cu <sub>2</sub> O, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuO, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Cu60Zr_P1100_6b	15	0.7	0.9	0.1	0.1	4.8	4.6	CuO,Cu <sub>2</sub> O, ZrO <sub>2</sub>	CuO, ZrO <sub>2</sub>
Cu40Zr_P1100_6b	15	0.9	1.1	0.1	0.1	2.8	2.6	CuO,Cu <sub>2</sub> O, ZrO <sub>2</sub>	CuO, ZrO <sub>2</sub>
Cu60Se_P1100_6a	3	10.5	---	0.4	---	2.2	---	CuO,Cu <sub>2</sub> O, Sepiolita <sup>1</sup>	---
Cu60Mg_P1100_6b	5	9.7	---	0.3	---	2.2	---	CuO,Cu <sub>2</sub> O, MgO	---

Nota: Cu60Se\_P1100\_6a y Cu60Mg\_P1100\_6b no se caracterizaron usadas debido a que solo se utilizaron entre 3 y 5 horas respectivamente en el LFD debido a la aglomeración.

*Porosimetría:* Como se puede observar en la Tabla 3.3 la porosidad de todos los TO es baja, incluso muy baja en el caso del Cu60Zr\_P1100\_6b y Cu40Zr\_P1100\_6b. Por otro lado en los TO Cu60Zr\_P1100\_6b y Cu40Zr\_P1100\_6b, TO con los cuales se realizaron 15 horas de operación, se nota un ligero aumento de esta propiedad. Finalmente para la familia de TO de Cu60MgAl, con más de 30 horas de operación en el LFD para cada uno, se duplica la porosidad de las partículas. A pesar de la baja porosidad todas las partículas son muy reactivas.

*Superficie BET:* Coincidiendo con los datos obtenidos en los análisis de porosimetría, el área BET es muy baja para todos los TO preparados.

*Resistencia Mecánica (RM):* Este propiedad es muy importante para el proceso CLOU, ya que una RM elevada proporciona una baja atrición del sólido en el lecho. Experimentalmente se ha considerado que los materiales preparados para trabajar bajo condiciones de fluidización deben tener una RM superior a 1 N. Como se puede observar en la Tabla 3.3 todos los TO cumplen esa condición tras ser preparados. Tanto en el caso del Cu60MgAl\_P1100\_6<sup>a</sup>, del Cu60Zr\_P1100\_6b y del Cu40Zr\_P1100\_6b, tras 30 y 15 horas de operación respectivamente, disminuye ligeramente el valor de

<sup>1</sup> Sepiolita: Alumino-silicato que contiene potasio y calcio.

resistencia mecánica. En el caso del Cu60MgAl\_P1100\_6a el valor baja por debajo de 1N lo que explicaría los altos valores de atracción observados en la Figura 3.13. Para intentar aumentar la RM y disminuir la atracción se prepararon los TO Cu60MgAl\_6b y Cu60MgAl\_P1100\_12a como se muestra en el apartado 3.2.3.

**XRD:** Se muestran las fases cristalinas que se observan en los difractogramas obtenidos por XRD (ver anexo I). En el caso de los TO frescos aparece una mezcla de las fases CuO y Cu<sub>2</sub>O, esto demuestra que a la temperatura a la que se calcinan los TO se dan las condiciones necesarias para que se descomponga el TO (a 1100°C la concentración de O<sub>2</sub> de equilibrio es superior al 21%). Tras los experimentos en el LFD solamente aparece la fase CuO. Esto es debido a que durante el calentamiento del lecho el TO reacciona con el aire (gas de fluidización) y se oxida por completo.

**SEM-EDX:** Se analizaron por esta técnica muestras enteras y cortadas (para ver el interior de la partícula) de los TO caracterizados anteriormente. En la Figura 3.14, se pueden observar dos fotografías SEM, de una partícula de transportador entera (Figura 3.14(a)) y una partícula cortada (Figura 3.14(b)) perteneciente al TO Cu60MgAl\_P1100\_6a fresco. La imagen (c) es un análisis por EDX de la partícula cortada para ver como se distribuyen los elementos de los que esta compuesta por su interior, observándose una distribución uniforme de las fases metálicas en el interior de la partícula. En la Figura 3.15 se muestran estos mismos resultados obtenidos con partículas usadas.

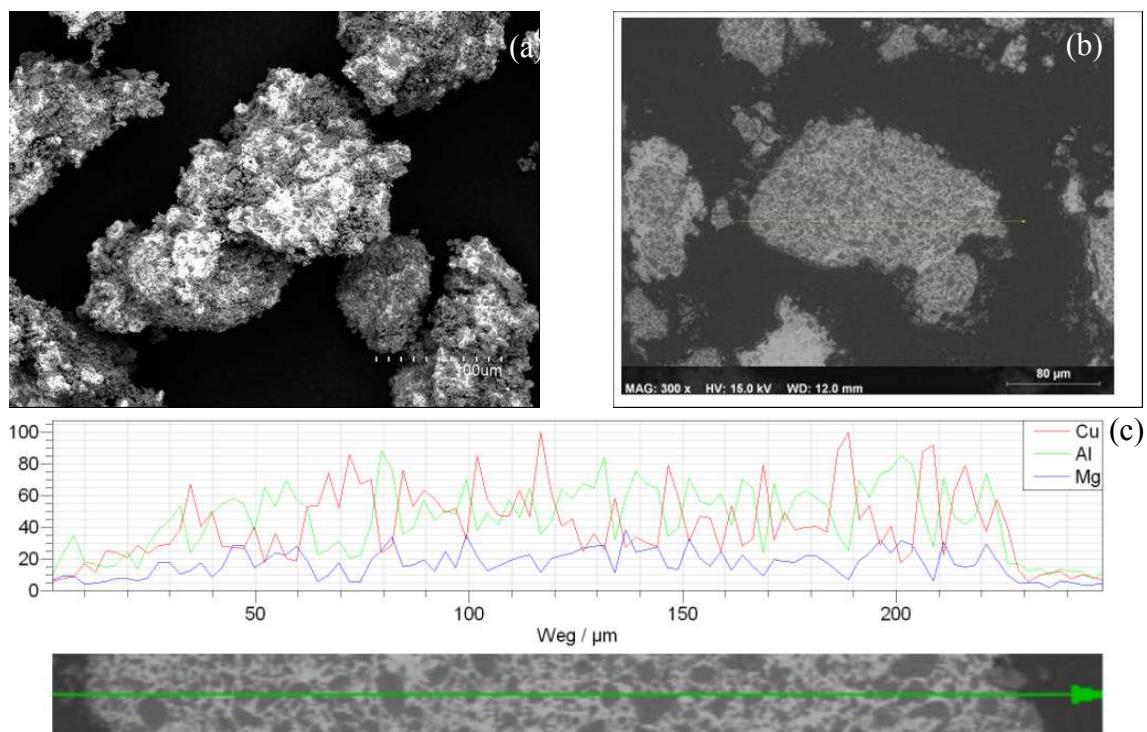
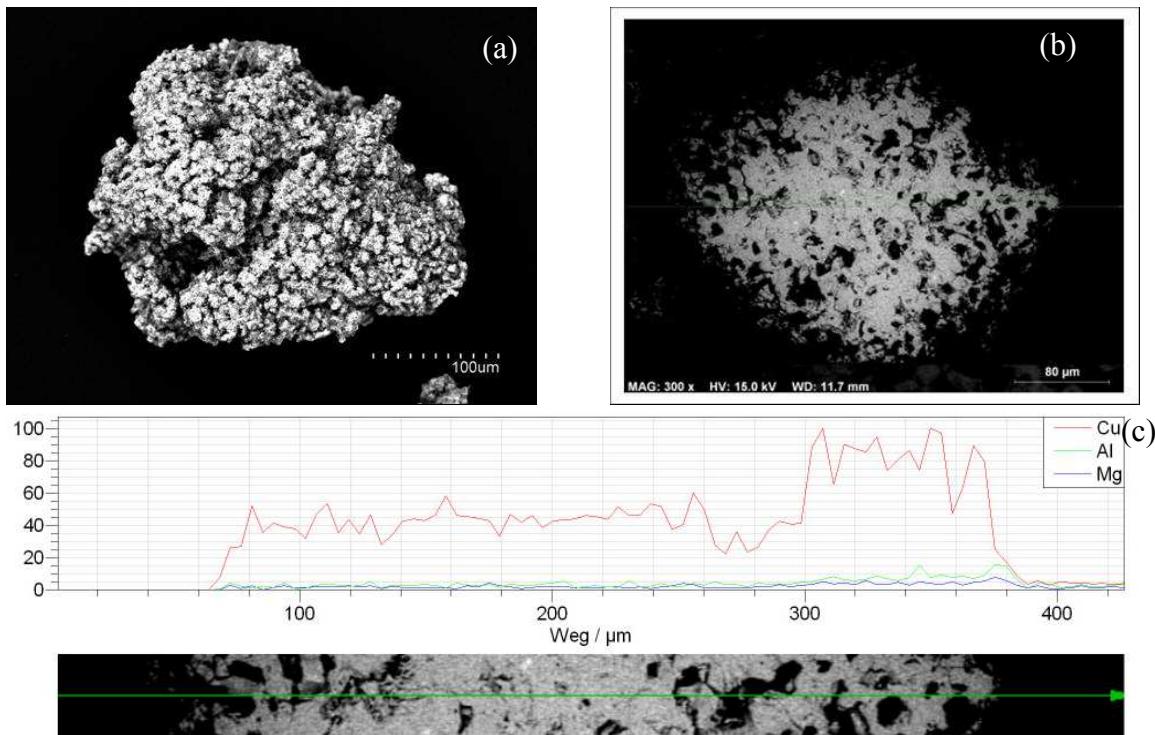


Figura 3.14: Partícula (a) entera, (b) cortada y (c) análisis EDX del TO Cu60MgAl\_P1100 fresco.



**Figura 3.15:** Partícula (a) entera, (b) cortada y (c) análisis EDX del TO Cu<sub>60</sub>MgAl\_P1100 usado.

En las partículas enteras se puede observar que en la perteneciente al transportador fresco se pueden distinguir claramente dos fases en la superficie, mientras que en la partícula usada esto es más difícil. En ambas se puede observar la alta rugosidad de la superficie, aunque este efecto está más acentuado en la partícula usada. La partícula usada presenta una mayor porosidad tal y como midió la porosimetría de mercurio. Por otra parte en las partículas cortadas, se pueden observar dos fases en la partícula de transportador fresca, siendo difícil de distinguir estas en la partícula usada. Esto se confirma por el análisis EDX, en el cual se puede observar que aparecen los tres elementos de los que se compone la partícula (Cu, Al y Mg) con predominancia del Cu en la fase clara (es el elemento más pesado y por eso emite más electrones) y Al y Mg en la fase oscura. Sin embargo en la partícula usada se observa que en el EDX prácticamente solo se encuentra Cu, estando los otros dos elementos en muy poca cantidad. Ahora bien, esto contrasta con las concentraciones de Cu que varían entre el 40% y el 80%, lo cual sugiere la presencia de CuO y CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Esto no se pudo confirmar por XRD, ya que las líneas de difracción del CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y el MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> coinciden en sus ángulos de difracción

Este fenómeno se considera debido a que durante los ciclos de reducción/oxidación se deshace la partícula en las zonas que tienen alta presencia de aluminato de magnesio y lo que queda está difundido junto al cobre, formándose compuestos de aluminato de cobre. Este hecho también explicaría el aumento de rugosidad superficial junto con el aumento de la porosidad de la partícula.

Se realizaron los mismos análisis a partículas de TO preparados por pelletización por compresión. Los resultados se pueden ver en el Anexo II.

## 4 Conclusiones

- Se han desarrollado transportadores de oxígeno con altos contenidos en CuO adecuados para el proceso CLOU de combustión con transportadores sólidos de oxígeno.
- El método de pelletización por compresión es adecuado para preparar TO-Cu, empleando como inertes MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, sepiolita y MgO.
- Los TO preparados presentan una elevada reactividad y una resistencia mecánica adecuadas para el proceso CLOU.
- TO preparados por pelletización por compresión con ZrO<sub>2</sub> como inerte presentaron valores bajos y estables de atrición. Con contenidos de CuO del 40% no presentaron problemas de aglomeración.
- TO preparados por pelletización por compresión con MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como inerte presentaron muy buen comportamiento frente a la aglomeración. Aumentado el tiempo de calcinación hasta 12 horas presentan buenos valores de resistencia frente a la atrición, con velocidades de atrición del 0.2 %/h.
- El TO Cu<sub>60</sub>MgAl\_6a desarrollado presentaba altas reactividades de reducción y oxidación mantenidas con el número de ciclos. Consiguiéndose en tiempos menores a 5 minutos la conversión máxima del 90% para la oxidación y la reducción a 1000 °C. Este TO permitía alcanzar las concentraciones de equilibrio durante los experimentos en lecho fluidizado discontinuo a temperaturas comprendidas entre 900 y 1000 °C.
- La caracterización física de los TO antes y después de los análisis en reactor LFD muestran que el CuO y el inerte están distribuidos uniformemente por las partículas. La porosidad y la superficie BET aumentan con los ciclos de oxidación-reducción. La RM juega un papel fundamental en la resistencia frente a la atrición.

### Acciones futuras:

- Realizar experimentos de combustión de carbón y char en un reactor de lecho fluidizado discontinuo.
- Realizar experimentos de circulación y combustión en un sistema experimental de dos lechos fluidizados interconectados, similar al sistema utilizado en el proceso CLOU.
- Obtener la cinética de reducción-oxidación de los diferentes TO.

## 5 Bibliografía

- Adámez J., de Diego L.F., García-Labiano F., Gayán P., Abad A; “Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion”. Energy&Fuels 2004, 18, p. 371-377.
- Hermanrad C., Andresen T., Eiken O., Hansen H., Janbo A., Lippard J., Norgård Bolås H., Simmenes T. H., Grimso Beige M., Istmo S.; “Storage of CO<sub>2</sub> in Saline Aquifers-lessons learned from 10 years of injection into Utsira Formation in the Sleipner Area” Energy Procedia (2009), 1, p. 1997-2004.
- HSC Chemistry 6.1® 2008. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Thermochemical Database and Simulation Module. Outotec Research Oy.
- IEA, “Putting carbon back in the ground”IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Stoke Orchard, Cheltenham (UK). 2001.
- IEA; “World Energy Outlook: 2002”. 2002
- IEA; “Key World Energy Statistics”, 2009.
- IPCC; “Fourth Assessment Report: Climate Change”; (2007)
- Lyngfelt A, and Mattisson T. (2005). Trestegsförbränning för avskiljning av koldioxid. Sweden.
- Mattisson T, Lyngfelt A, Leion H. (2009a) “Chemical-looping oxygen uncoupling for combustion of solid fuels”. Int J Greenhouse Gas Control 2009, 3, p. 11-19.
- Mattisson T, Leion H, Lyngfelt A. (2009b) “Chemical-looping with oxygen uncoupling using CuO/ZrO<sub>2</sub> with petroleum coke” Fuel 2009, 88 , p. 683-690.
- Reichle, D., Hughton, J., Karre, B., Ekman, J. “Carbon sequestration state of science. Working paper on”. Carbon Secuestration Science And Technology DOE Report (1999)
- Riddifor F.A, Tourqui A., Bishop C:D, Taylor B., Smith M.; “A Cleaner Development: The in Salah Gas Project, Algeria”. Greehouse Gas Control Tech.- 6<sup>th</sup> International Conference; 1-4 October 2002, Kyoto, Japan; p. 595-600, 2003.
- Rodríguez J.; “La aventura del petróleo”; El país semanal nº 1648; Enero (2009)