

María Ortiz Navarro

Reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Reforming)

Departamento

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Director/es

Adánez Elorza, Juan

Diego Poza, Luis Francisco de

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



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

REFORMADO DE METANO CON TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO (CHEMICAL LOOPING REFORMING)

Autor

María Ortiz Navarro

Director/es

Adánez Elorza, Juan
Diego Poza, Luis Francisco de

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2011

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

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**REFORMADO DE METANO CON
TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO
-CHEMICAL-LOOPING REFORMING-**

TESIS DOCTORAL

María Ortiz Navarro

Septiembre de 2011

REFORMADO DE METANO CON TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO -CHEMICAL-LOOPING REFORMING-

MEMORIA

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

Dña. María Ortiz Navarro

Zaragoza, Septiembre de 2011

REFORMADO DE METANO CON TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO. -CHEMICAL-LOOPING REFORMING-

RESUMEN

El reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Reforming – CLR) es un proceso autotérmico de reformado de metano en el que se utilizan transportadores sólidos de oxígeno - TO (óxidos metálicos) en dos lechos fluidizados interconectados, el reactor de reducción (RR) y el de oxidación (RO). Estos sólidos transfieren el oxígeno del aire al combustible evitando el contacto directo entre ellos.

Este trabajo ha centrado su investigación en el desarrollo y caracterización de transportadores sólidos de oxígeno basados en NiO adecuados al proceso y en demostrar la viabilidad del proceso CLR a nivel de planta piloto. Para ello, se prepararon distintos TO mediante varios métodos y utilizando diferentes soportes. Para seleccionar los TO más adecuados entre los materiales preparados, se realizaron experimentos consistentes en multiciclos reducción-oxidación en una termobalanza y en un reactor de lecho fluidizado discontinuo. Los resultados obtenidos mostraron que los transportadores de oxígeno preparados por impregnación con humedad incipiente presentan las propiedades deseadas en el proceso CLR.

A continuación, se estudió el comportamiento de los transportadores de oxígeno seleccionados en una planta piloto de dos lechos fluidizados interconectados de 900 W_t. Además, se analizó el efecto de las principales variables de operación sobre la distribución de gas producto, conversión de metano, formación de carbono e integridad del transportador. En todos los experimentos realizados, la conversión de metano fue muy alta y la composición del gas producto obtenida era la correspondiente al equilibrio termodinámico. Durante las 50 horas de operación no se detectó deposición de carbono ni problemas de aglomeración o de fluidización. La pérdida de material por atrición fue despreciable y además, los transportadores no perdieron reactividad ni sufrieron cambios importantes en sus propiedades físico-químicas durante la operación. Por todo esto, puede decirse que los TO desarrollados en este trabajo pueden ser utilizados en grandes instalaciones de CLR para la producción de H₂.

Posteriormente se analizó el efecto de la presión de trabajo sobre el proceso CLR. Para ello, se realizaron experimentos en una instalación equipada con un reactor de lecho fluidizado con alimentación continua de sólido que podía trabajar hasta 10 atmósferas de presión. Los resultados obtenidos mostraron que la presión de trabajo no produce cambios significativos en la composición del gas producto, conversión de metano ni en la integridad del transportador de oxígeno.

Además, se determinó la cinética de reacción de todas las reacciones que pueden tener lugar en el reactor de reducción de un proceso CLR. El conocimiento de esta cinética es esencial para realizar el diseño, simulación y optimización del proceso CLR.

Finalmente se realizó una optimización del proceso CLR desde el punto de vista de la producción de H₂. Para ello, se realizaron balances de materia y energía en el sistema CLR para determinar las condiciones de operación en las que el proceso trabaja en régimen auto-térmico y la producción de H₂ es la máxima posible. La principal conclusión obtenida de este estudio fue que es necesario trabajar con relaciones aire-combustible superiores a la estequiométrica

(mayores de 1.2) para que el proceso CLR sea auto-térmico. La producción de H₂ en las condiciones óptimas de operación es de 2.75 mol H₂/mol CH₄.

Palabras Clave: Producción de H₂, reformado de CH₄, chemical looping reforming, níquel, transportadores sólidos de oxígeno.

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

- I. de Diego L.F., Ortiz M., Adánez J., García-Labiano F., Abad A., Gayán P. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Chemical Engineering Journal* 2008; 144:289-98. Factor de impacto 2010: 3.074
- II. de Diego L.F., Ortiz M., Adánez J., García-Labiano F., Abad A., Gayán P. Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen-carriers. *Journal of Power Sources* 2009;192:27-34. Factor de impacto 2010: 4.283
- III. Ortiz M., de Diego L.F., Abad A., García-Labiano F., Gayán P., Adánez J. Hydrogen production by auto-thermal chemical-looping reforming in a pressurized fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35:151-160. Factor de impacto 2010: 4.053
- IV. Dueso C., Ortiz M., Abad A., García-Labiano F., de Diego L.F., Gayán P., Adánez J. Reduction and Oxidation kinetics of nickel-based oxygen Carriers for Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming. Enviado a *Chemical Engineering Journal*. Factor de impacto 2010: 3.074
- V. Ortiz M., de Diego L.F., Abad A., García-Labiano F., Gayán P., Adánez J. Catalytic activity of two Ni-based oxygen-carriers for chemical-looping processes using methane as fuel. Enviado a *Energy & Fuels*. Factor de impacto 2010: 2.444..
- VI. Ortiz M., Abad A., de Diego L.F., García-Labiano F., Gayán P., Adánez J. Optimization of Hydrogen Production by Chemical-Looping Auto-Thermal Reforming Working with Ni-based Oxygen-Carriers. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011; 36:9663-9672. Factor de impacto 2010: 4.053

Mi contribución como autora en cada uno de los artículos de esta memoria ha sido:

Artículos II, III, V, y VI, responsable de la parte experimental, del análisis de los resultados y de la redacción del artículo.

Artículo I, responsable de la parte experimental y del análisis de los resultados.

Artículo IV, participación en la parte experimental y del análisis de los resultados.

Además he participado en los siguientes trabajos presentados a congresos:

1. Ortiz M., Adánez J., de Diego L.F. Reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno. *Chemical Looping Reforming*. II Jornada de Jóvenes Investigadores de Aragón, Zaragoza (España), Noviembre de 2006.

2. de Diego L.F., García-Labiano F., Gayán P., Abad A., Dueso C., Forero C.R., Ortiz M. Desarrollo de transportadores de oxígeno para la combustión de gases con captura de CO₂. IX Reunión del Grupo Español del Carbón, Teruel (España), Octubre de 2007.
3. Ortiz M., Adánez J., de Diego L.F., García-Labiano F., Gayán P., Abad A. Reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno. Chemical Looping Reforming. IX Reunión del Grupo Español del Carbón, Teruel (España), Octubre de 2007.
4. de Diego L.F., Ortiz M., Adánez J., García-Labiano F., Abad A., Gayán P. Producción de hidrógeno por reformado autotérmico de metano con transportadores sólidos de oxígeno de base níquel. III Congreso nacional de Pilas de Combustible (CONAPPICE 2008), Zaragoza (España), Septiembre de 2008.
5. de Diego L.F., Ortiz M., García-Labiano F., Adánez J., Abad A., Gayán P. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming using a Ni-based oxygen carrier. 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies-GHGT9, Washington DC (USA), Noviembre 2008. Publicado en la revista Energy Procedia 2009; 1:3-10.
6. Ortiz M., de Diego L.F., Adánez J. Producción de gas de síntesis por reformado de metano con transportador sólido de oxígeno de base níquel. III Jornada de Jóvenes Investigadores de Aragón, Zaragoza (España), Diciembre 2008.
7. Ortiz M., de Diego L.F., Gayán P., García-Labiano F., Abad A., Adánez J. Synthesis gas generation by autothermal chemical-looping reforming in a pressurized fluidized bed reactor using a Ni-based oxygen carrier. IV International Conference on Clean Coal Technologies-CCT2009, Dresden (Alemania), Mayo 2009.
8. Ortiz M., de Diego L.F., Gayán P., Pans M.A., García-Labiano F., Abad A., Adánez J. Hydrogen production coupled with CO₂ capture by chemical-looping combustion using mixed Fe-Ni oxygen Carriers. 1st International Conference on Chemical Looping, Lyon (Francia), Marzo 2010.
9. Dueso C., Ortiz M., García-Labiano F., Abad A., de Diego L.F., Gayán P., Adánez J. Reduction and oxidation kinetics of a Ni-based oxygen carrier for CLC prepared by impregnation. i-SUP2010: Innovation for Sustainable Production, Brujas (Bélgica), Abril 2010.
10. Pans M.A., Ortiz M., Gayán P., Adánez J. Producción de H₂ con captura de CO₂ por reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno. X Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC), Girona (España), Mayo 2010.
11. Ortiz M., Gayán P., de Diego L.F., García-Labiano F., Abad A., Pans M.A., Adánez J. Producción de H₂ con captura de CO₂ por reformado de metano integrado con un sistema de Chemical-looping combustión. IV Congreso nacional de Pilas de Combustible (CONAPPICE 2010), Sevilla (España), Junio 2010.
12. Ortiz M., Abad A., de Diego L.F., Gayán P., García-Labiano F., Adánez J. Optimization of a Chemical-Looping Auto-Thermal Reforming System Working with a Ni-based Oxygen-Carrier. 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies-GHGT10, Amsterdam, Holanda, Septiembre 2010. Publicado en la revista Energy Procedia 2011; 4:425-432.

Juan Adánez Elorza, Profesor de Investigación del CSIC, y

Luis F. de Diego Poza, Investigador Científico del CSIC,

CERTIFICAN:

que la presente memoria, titulada: **“Reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno-Chemical-Looping Reforming”**, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de Carboquímica (CSIC) por Dña. María Ortiz Navarro, autorizando su presentación como compendio de publicaciones.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza a 9 de Septiembre de 2011.

Fdo: Dr. Juan Adánez Elorza

Fdo: Luis F. de Diego Poza

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral es un esfuerzo en el cual, directa o indirectamente, han participado varias personas leyendo, opinando, corrigiendo, teniéndome paciencia, dando ánimo, acompañando en los momentos de crisis y en los momentos de felicidad. Por ello, debo empezar esta tesis dando las gracias a todas esas personas.

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a las personas que más han colaborado en la realización de esta tesis que son, obviamente, los directores de la misma, los doctores Juan Adánez y Luis F. de Diego. Gracias por todo lo que me han enseñado y aconsejado durante estos cinco años.

En segundo lugar, deseo expresar mi agradecimiento a los directores del Instituto de Carboquímica, Dr. Juan Adánez y Dra. M^a Jesús Lázaro, que han permitido que desarrollara mi labor investigadora en dicho centro con la financiación de una beca FPI concedida por el Gobierno de Aragón.

Mi más sincero agradecimiento a los doctores Alberto Abad, Francisco García y Pilar Gayán por su ánimo, consejos y ayuda. Y a Juan, Luis, Paco, Alberto y en especial a Pili, quiero agradecerles los buenos ratos pasados en almuerzos, comidas, cenas, viajes y congresos.

También quiero dar las gracias al resto de miembros del grupo de Combustión y Gasificación, empezando por mis compañeras de despacho, Cristina, Marga y Carmen Rosa, con las que he pasado muy buenos momentos que hacían más amenas las horas delante del ordenador. Al resto de becarios por prestarme su ayuda siempre que la he necesitado: Arancha, Ana, Miguel Ángel, Iñaki, Teresa, Arturo y Javier. A Noelia y Cristina agradecerles su ayuda en el laboratorio y en la preparación de muestras, y también su amistad.

Durante estos años he tenido la suerte de relacionarme con mucha gente del Instituto de Carboquímica, por ello, quisiera dar también las gracias a las personas con las que he compartido el café de las 10:30, a las chicas y chicos de la comida que me han dado muchísimos consejos de la vida en general, pero en especial quisiera darles las gracias a Elena, que es la alegría de Carboquímica, a Gemma, una de las personas más sensatas que conozco, y a Anabel, a la que tengo que agradecer su trabajo en el laboratorio, pero en especial quisiera agradecerle su amistad.

Por último, pero no por ello menos importantes, a mi familia, Pedro, Pili y Dani, quiero darles las gracias porque sé que pase lo que pase siempre están ahí apoyandome y por la paciencia que tienen conmigo. Y a la persona más importante de mi vida, Stephane, sólo darles las gracias por ser cómo es y por cómo me hace ser a mí.

Índice

Capítulo 1. Introducción.....	3
1.1. Captura y almacenamiento de CO₂.....	6
1.1.1. Métodos de almacenamiento de CO ₂	7
1.1.2. Transporte.....	9
1.1.3. Captura de CO ₂	10
1.2. Producción de H₂.....	12
1.2.1. Producción de H ₂ con tecnologías convencionales.....	13
1.2.2. Producción de H ₂ utilizando tecnologías CLC.....	16
1.3. Reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno.....	21
1.3.1. Transportadores sólidos de oxígeno.....	23
1.3.2. Diseño de reactores.....	27
1.3.3. Estado actual del desarrollo del proceso CLRa.....	28
1.4. Trabajo realizado y aportaciones.....	30
Capítulo 2. Resumen.....	37
2.1. Objetivos y plan de trabajo.....	39
2.2. Preparación, caracterización y selección de transportadores sólidos de oxígeno de base NiO.....	41
2.2.1. Preparación de transportadores sólidos de oxígeno.....	41
2.2.2. Caracterización de transportadores sólidos de oxígeno.....	43
2.2.3. Reactividad de los transportadores sólidos de oxígeno en TGA.....	45
2.2.3.1. Descripción del equipo.....	45
2.2.3.2. Tratamiento de los datos.....	47
2.2.3.3. Resultados obtenidos.....	48
2.2.4. Comportamiento de los transportadores sólidos de oxígeno en lecho fluidizado discontinuo.....	50
2.2.4.1. Descripción de la instalación.....	50
2.2.4.2. Tratamiento de los datos.....	52
2.2.4.3. Resultados obtenidos.....	54
2.2.5. Selección de transportadores sólidos de oxígeno de base NiO.....	60
2.3. Operación en continuo en una planta CLR de 900 W_t.....	62
2.3.1. Descripción de la planta piloto de 900 W _t	63
2.3.2. Tratamiento de los datos.....	66
2.3.3. Resultados obtenidos.....	67
2.3.3.1. Efecto de la temperatura de reducción.....	70

2.3.3.2. Efecto de la relación molar H_2O/CH_4	71
2.3.3.3. Efecto de la relación molar NiO/CH_4	72
2.3.3.4. Comportamiento de los TO.....	76
2.4. Efecto de la presión de trabajo en el proceso CLR.....	79
2.4.1. Estudio Termodinámico.....	79
2.4.2. Descripción de la instalación.....	80
2.4.3. Tratamiento de los datos.....	83
2.4.4. Resultados obtenidos.....	83
2.4.4.1. Efecto de la presión de trabajo.....	85
2.4.4.2. Efecto de la temperatura de reducción.....	86
2.4.4.2. Efecto de la relación molar NiO/CH_4	87
2.4.4.3. Comportamiento de los TO.....	88
2.5. Estudio de la cinética de reacción.....	90
2.5.1. Determinación de la cinética de reducción y oxidación de los TO.....	90
2.5.1.1. Procedimiento experimental.....	90
2.5.1.2. Parámetros cinéticos de la reacción de reducción de los TO.....	92
2.5.1.3. Parámetros cinéticos de la reacción de oxidación de los TO.....	105
2.5.2. Estudio de la actividad catalítica de los TO en el reformado de metano.....	107
2.5.2.1. Descripción de la instalación.....	107
2.5.2.2. Procedimiento experimental.....	108
2.5.2.3. Resultados de los experimentos en el lecho fijo con el TO reducido.....	110
2.5.2.4. Resultados de los experimentos en el lecho fijo con el TO oxidado.....	116
2.6. Optimización del proceso CLR.....	121
2.6.1. Procedimiento en el cálculo de los balances.....	122
2.6.2. Resultados obtenidos.....	126
2.6.2.1. Balance de materia global.....	126
2.6.2.2. Balance de energía en el sistema CLR.....	128
2.6.2.3. Balance de energía en el sistema CLR con los TO preparados en este trabajo.....	129
2.6.2.4. Integración de la producción de H_2 y energía por un proceso CLRa.....	133

2.6.2.5. Aplicación del balance de energía a los resultados
experimentales obtenidos en una planta piloto de 140 kW_t..... 134

Capítulo 3. Conclusiones..... 138

Nomenclatura..... 145

Bibliografía..... 153

Capítulo 1 Introducción

1. INTRODUCCIÓN

La relación energía-medio ambiente ha tenido cambios profundos en el plano mundial que han repercutido en forma creciente sobre las condiciones y orientaciones del desarrollo energético de cada país. En la agenda ambiental mundial se han realizado una serie de acuerdos para reducir los contaminantes lesivos para los ecosistemas y las sociedades. La convención de Basilea y los Protocolos de Montreal y Kyoto inciden de forma directa sobre el sector energético. La convención de Basilea [1] se dedica a los compuestos orgánicos persistentes, entre ellos los aceites dieléctricos; el protocolo de Montreal [2] intenta reducir los gases empleados en refrigeradores y el protocolo de Kyoto [3], mediante acuerdos de reducción de Gases de Efecto Invernadero (GEI), propone reducir al menos un 5 % las emisiones de GEI con respecto a las de 1990, expresadas en dióxido de carbono equivalente, para el período comprendido entre el 2008 y el 2012 mediante acciones individuales o conjuntas por parte de los países comprometidos. Más recientemente, se han desarrollado diversas reuniones para preparar los nuevos compromisos post-Kyoto, entre ellas la COP-15 en el año 2009 [4], en la cual finalmente se planteó como objetivo “que la temperatura global de la tierra no suba más de dos grados centígrados”, sin definir porcentajes de reducción o límites de tiempo como sí lo establecía el objetivo inicial presentado a la conferencia, el cual obligaba a los países desarrollados a reducir las emisiones de CO₂ equivalente entre un 25% y un 40% con respecto a las de 1990 hasta el 2020.

Conseguir estos objetivos exige la adopción de nuevas estrategias en materia de energía, como adoptar un modelo de desarrollo sostenible que posibilite la mejora de la calidad de vida, en cuanto a más y mejores servicios energéticos. Es decir, deben obtenerse en forma racional, respetando y cuidando las comunidades de seres vivos, sin romper los límites de la capacidad del planeta en facilitar las fuentes de energía y, así mismo, asimilando los residuos de su producción. El modelo posibilitará, en definitiva, integrar el desarrollo y la conservación del medio ambiente.

Para que un modelo esté enmarcado en el desarrollo sostenible en materia de fuentes de energía, debe tener en cuenta el dominio y cumplimiento de las siguientes directrices:

Para una fuente renovable: Utilizarla en una proporción no mayor que su razón de regeneración.

Para una fuente no renovable: Emplear una proporción no mayor que la razón a la cual un recurso renovable, usado de forma sostenible, puede ser capaz de sustituirla.

Para un contaminante: El contaminante y su emisión se produzcan a una razón no mayor que la que permite que él mismo sea absorbido o reciclado sin perjuicio para el medio ambiente.

Según la Agencia Internacional de la Energía (IEA) [5], desde la revolución industrial las emisiones anuales de dióxido de carbono que se originan de la combustión de combustibles fósiles se han incrementado drásticamente hasta 29.4 GtCO₂/año en el 2008. La Figura 1.1 muestra la distribución de las emisiones de CO₂ por sectores a nivel mundial durante el año 2008 y como puede verse el 41% de las emisiones totales de CO₂ procedía del sector de la generación de electricidad y calor, seguido por los sectores del transporte con un 22% y de la industria con un 20%.

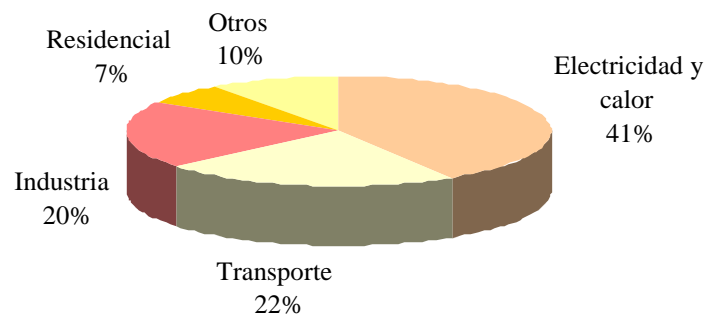


Figura 1.1. Emisiones de CO₂ por sectores en el año 2008. [5]

Según el escenario de referencia planteado por la IEA para analizar las perspectivas mundiales de la energía [6], si los gobiernos no realizan acciones para cambiar las tendencias de oferta y demanda de energía, es un hecho que entre el 2007 y el 2030 los combustibles fósiles seguirán representando casi un 80% de las fuentes primarias de energía a nivel mundial y por tanto las emisiones de CO₂ seguirán aumentando, llegando a valores de 40.2 GtCO₂/año en 2030. Esta producción llevaría a un aumento en la concentración de gases de efecto invernadero superiores a 1000 ppm de CO₂ equivalente, lo cual conllevaría un incremento de la temperatura media de la tierra de 6 °C en el año 2100. Este aumento de temperatura afectaría no solo al clima, sino también a la salud, la calidad del agua, los ecosistemas y la agricultura. Cada uno de estos factores no actúa por separado sino que interactúan con procesos sociales, económicos y ecológicos más amplios que determinarán las oportunidades para el desarrollo humano [7].

Aunque es difícil establecer un nivel de emisiones anuales de CO₂ que permitan un desarrollo sostenible en el uso de los recursos energéticos, se está forjando un consenso científico en torno a la necesidad de limitar la elevación de la temperatura global a 2 °C con respecto a la era preindustrial. En la sociedad actual, el crecimiento económico está directamente relacionado con la energía y las predicciones de emisiones de CO₂ a nivel mundial dependen del escenario de crecimiento que se suponga. Si se considera un escenario de desarrollo económico intermedio, como el B2 propuesto por el IPCC [8], para lograr un 50% de posibilidades de no superar este aumento de 2 °C se requiere de una estabilización de los gases de efecto invernadero en concentraciones cercanas a las 450 ppm de CO₂ equivalente, conocido como el escenario 450 que plantea la Agencia Internacional de la Energía [6]. En este escenario, las emisiones de CO₂ relacionadas con la energía llegarían a 26.4 GtCO₂/año en el año 2030. Para lograr esta reducción de 13.8 GtCO₂/año con respecto al escenario de referencia, se necesitaría, entre otras, una profunda reducción en las emisiones de cada una de las fuentes. Para reducir las emisiones de dióxido de carbono se han propuesto varias alternativas, que se pueden agrupar en tres rutas:

Mejorar la eficacia energética: tanto en su generación como en su uso, lo cual produce menos emisiones por unidad de energía generada.

Reducir o anular el contenido de carbono en las fuentes de energía: mediante el cambio de combustibles (carbón a gas, gasolina a biocombustibles, etc.), empleando energías sin generación de CO₂ como las energías renovables (biomasa, eólica, solar) o la nuclear.

Secuestrar el CO₂ generado: mediante sumideros naturales o mediante su captura y almacenamiento, lo cual se conoce comúnmente por sus siglas en español como CAC (Captura y almacenamiento del CO₂).

Las dos primeras rutas que se están utilizando actualmente, y han generado reducciones útiles, y se pueden seguir aunando esfuerzos en estas direcciones. Una profunda reducción podría proporcionarla la segunda opción, por ejemplo empleando energías renovables o energía nuclear, utilizando gas natural comprimido en vehículos, biocombustibles, pilas de hidrógeno u otros combustibles, etc. Sin embargo, hay una gran incertidumbre sobre la rapidez con que estas fuentes puedan ser introducidas. Todo esto, sumado al hecho de que los combustibles fósiles proporcionan más del 80% de la energía que consume el mundo actual, da cabida a la importancia de tener una tecnología que permita continuar

empleando los combustibles fósiles, pero sin el problema de las emisiones sustanciales de dióxido de carbono. Esto puede lograrse con la tercera opción, la captura y almacenamiento del CO₂ (CAC).

En la mayoría de los escenarios de estabilización de las concentraciones atmosféricas de GEI, la CAC contribuiría entre el 15 y el 55 % del esfuerzo mundial de mitigación acumulativo hasta 2100 [9]. La Figura 1.2 muestra un ejemplo de la magnitud de las principales alternativas para la reducción de las emisiones de CO₂, destacándose la contribución de la CAC.

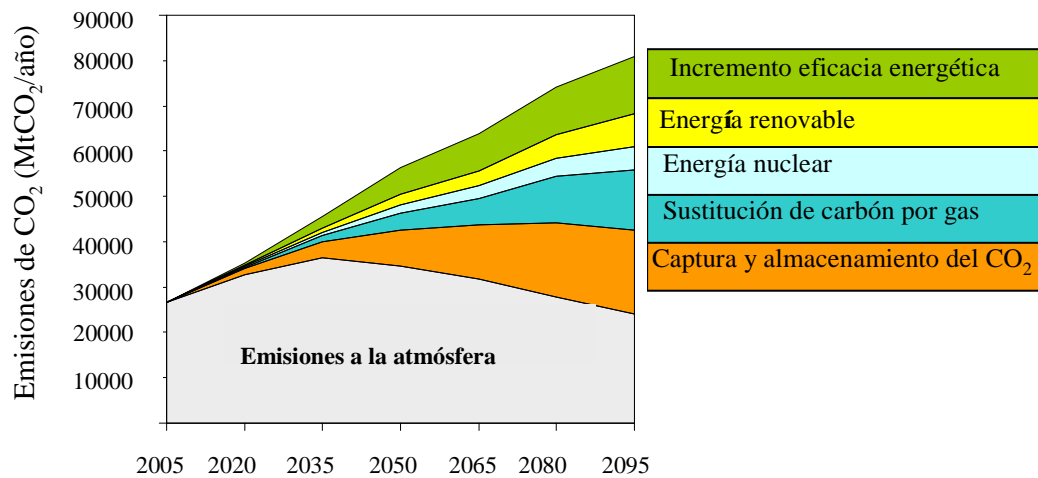


Figura 1.2. Emisiones mundiales de CO₂ (en gris) y contribuciones correspondientes de las principales medidas de reducción de las emisiones (en color). [9]

1.1. Captura y almacenamiento del CO₂

La captura y almacenamiento del CO₂ constituyen un proceso que consiste en la separación del CO₂ de las fuentes asociadas a la industria o a la generación de energía, su transporte hacia un almacenamiento seguro y su aislamiento de la atmósfera durante un largo período de tiempo.

El CO₂ capturado se podría emplear como materia prima para la obtención de productos que contengan carbono o emplearse como líquido o gas en la industria. Aunque estos usos industriales son un mercado maduro, no se espera que contribuyan en gran medida a la disminución de las emisiones de CO₂ porque no logran reducciones netas en el ciclo de vida de los productos. Es por ello que se han planteado los siguientes métodos para el almacenamiento de CO₂:

1.1.1. Métodos de almacenamiento de CO₂

Almacenamiento Geológico en formaciones geológicas, tales como los pozos agotados de petróleo y/o gas, las capas de carbón no explotables y las formaciones salinas profundas. Este tipo de almacenamiento ha demostrado ser económicamente viable bajo ciertas condiciones específicas, por ejemplo, en un régimen fiscal favorable o en un mercado especializado, que suponga el procesamiento de al menos 0.1 Mt de CO₂ al año [10]. Las estimaciones representativas de los costos de almacenamiento en formaciones salinas a gran profundidad y en yacimientos petrolíferos y de gas agotados suelen oscilar entre 0.5 y 8 dólares por cada tonelada de CO₂ almacenado. Hasta el momento, a nivel mundial, hay cuatro proyectos de almacenamiento geológico para la CAC operando a escala industrial [11]. El proyecto Sleipner, en el Mar del Norte, fue el primer proyecto dedicado al almacenamiento geológico de CO₂ en una formación salina. La formación ha sido objeto de seguimiento desde 1994 y la inyección de aproximadamente 1 millón de toneladas anuales de CO₂ se inició en 1996. El seguimiento ha sido un éxito y ha demostrado que este tipo de almacenamiento es un sello eficaz e impide la migración de CO₂ fuera del almacenamiento [9, 11-12]. El proyecto Weyburn CO₂ EOR (recuperación mejorada de petróleo) en Saskatchewan, Canadá, está en funcionamiento desde el año 2000 y está programado para inyectar aproximadamente 0.8 millones de toneladas anuales de CO₂ en la cuenca del yacimiento de petróleo Willison. En el campo de gas Sonatrack en In Salah Gas Field, BP y Statoil iniciaron el primer proyecto de almacenamiento de CO₂ a gran escala en un yacimiento de gas. La inyección de CO₂ empezó en el año 2004 y, durante la vida útil del proyecto, se estima que se podrán almacenar 17 MtCO₂ a un ritmo de ~ 1.2 millones de toneladas anuales. Por último, Snøhvit en el mar Barentz (Noruega) inició en el año 2008 un almacenamiento de 0.7 millones de toneladas anuales de CO₂ en una formación salina. Existen 36 proyectos más repartidos a lo largo del planeta [13] que estarán operativos en los próximos años.

Almacenamiento en el Océano. Puede realizarse de dos maneras; bien sea por la liberación directa y disolución del CO₂ en las columnas de agua del océano a más de 1000 m de profundidad, mediante gasoductos fijos o por buques en desplazamiento; o bien mediante el depósito de CO₂ por medio de un gasoducto fijo o una plataforma marina sobre el piso marino a más de 3000 m de profundidad, donde la densidad del CO₂ es mayor que la del agua y formaría un lago, retrasando de esta forma su disolución. Los costes de este tipo de almacenamiento se han estimado entre 5 y 30 dólares por cada

tonelada de CO₂ inyectado, dependiendo de la distancia del depósito a la costa y del tipo de transporte empleado [10].

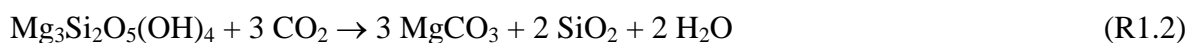
La Tabla 1.1 resume la capacidad estimada de almacenamiento de CO₂ de los diferentes métodos de almacenamiento. Como se puede ver en la tabla, el almacenamiento en el océano tiene una gran capacidad, sin embargo, este tipo de almacenamiento se encuentra en fase de investigación y su principal inconveniente es el impacto ambiental que generaría en las zonas donde se deposite el CO₂, ya que investigaciones parciales han detectado que se produce un aumento de la acidez en grandes áreas, lo cual afectaría a los ciclos vitales de los organismos marinos, previéndose una mortalidad inmediata en grandes áreas.

Tabla 1.1. Capacidad estimada de almacenamiento de CO₂ en diferentes métodos^[10]

Método	Capacidad (Gt CO ₂)
Océano	2000 – 12000
Formaciones salinas profundas	1000 – 10000*
Pozos agotados (gas y petróleo)	675 - 900
Minas de carbón no explotables	3 - 200

* Valor aproximado

Fijación industrial del CO₂ en carbonatos inorgánicos mediante la reacción con silicatos naturales básicos o materiales de desecho para formar carbonatos más estables. Este método está en fase de investigación. La reacción R1.1 presenta la reacción generalizada de la carbonatación mineral y las reacciones R1.2 y R1.3 presentan las reacciones para la serpentina y la olivina respectivamente [14].



La reacción natural es sumamente lenta y ha de ser mejorada mediante el tratamiento previo de los minerales, el cual requiere un uso muy intensivo de energía. Además, aún deben aclararse diversas cuestiones para poder facilitar cualquier estimación del potencial

de almacenamiento de la carbonatación mineral. Tales cuestiones comprenden no sólo las evaluaciones de la viabilidad técnica y las necesidades energéticas correspondientes a gran escala, sino también la fracción de reservas de silicato cuya explotación es técnica y económicamente viable para el almacenamiento de CO₂. Los costos de este método son más altos que los anteriores. El coste estimado de este proceso varía entre 50 y 100 dólares por tonelada neta de CO₂ mineralizado [10].

1.1.2. Transporte

Dependiendo del tipo de almacenamiento seleccionado y de la distancia al sitio de captura, el transporte del CO₂ se puede realizar mediante gasoductos o buques. Estas tecnologías han demostrado ser económicamente viables y en el caso de los gasoductos han avanzado hasta ser un mercado maduro. La forma más común es el transporte por gasoducto. El CO₂ gaseoso se comprime a 8 MPa para aumentar la densidad del CO₂ y así facilitar y abaratar el transporte. Para el transporte de CO₂ a largas distancias se hace muy atractivo el uso de grandes buques. Actualmente tanto el gas natural como los gases licuados del petróleo (GLP) se transportan en grandes barcos cisterna a escala comercial. El CO₂ se puede licuar (presión de 0.7 MPa) y transportar de la misma forma, aprovechando los mismos buques. Las propiedades físico-químicas del CO₂ licuado son similares a las del GLP, con lo cual se podría utilizar la tecnología ya existente o ampliarla en el caso de una gran demanda de este tipo de transporte. En la Figura 1.3 se muestran los costes estimados del transporte de CO₂ en función de la distancia y del medio de transporte utilizado según el IPCC [10]. Para distancias cortas, inferiores a 1500 km, es más económico el transporte por gasoducto terrestre, a partir de esta distancia el transporte marítimo es la opción más barata. El gasoducto marítimo debido a las dificultades técnicas es el más costoso.

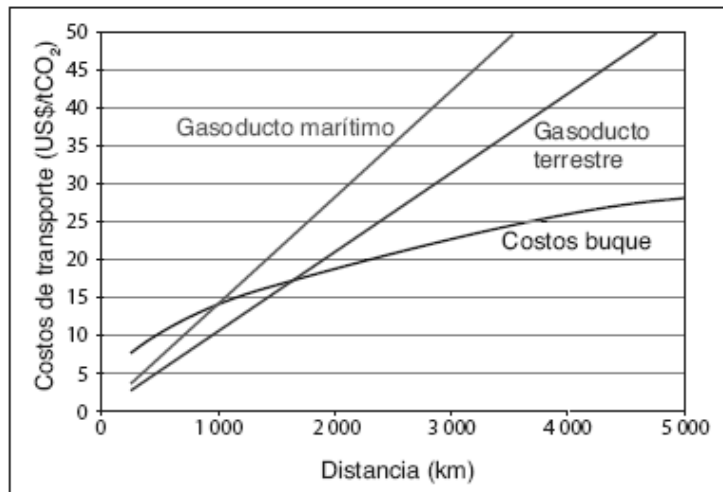


Figura 1.3. Costes por tonelada de CO₂ transportado en relación con la distancia para diferentes medios. [10]

1.1.3. Captura de CO₂

En la combustión tradicional el combustible entra en contacto con el aire, el cual contiene un 21 % de oxígeno, y se produce una corriente de gases de combustión con bajo contenido de CO₂ (3-15 % en volumen). Si bien esta corriente se puede transportar y almacenar, los costos de la energía necesaria para su compresión, la capacidad de almacenamiento y otros gastos ligados hacen que este método sea poco práctico y se requiera necesariamente su concentración, siendo esta la finalidad de la captura de CO₂. En lo referente al sector de generación de electricidad y calor hay diversos sistemas de captura de CO₂, que se enmarcan en tres tipos de tecnologías de acuerdo al sitio de captura: post-combustión, pre-combustión y oxicomcombustión.

La captura del CO₂ en post-combustión. El CO₂ se captura después del quemado del combustible en los humos de combustión, como se muestra en la Figura 1.4. Según el combustible utilizado la concentración de CO₂ en el humo de combustión puede variar desde el 4 % para el gas natural hasta un 14 % para el carbón [15]. Para ello se requiere su separación mediante el empleo de diferentes métodos: absorción física o química, adsorción, membranas, separación criogénica, etc. Los sistemas de captura posterior a la combustión más desarrollados utilizan un solvente orgánico (aminas) que se pone en contacto en contracorriente a los humos de combustión absorbiendo el CO₂ [10].

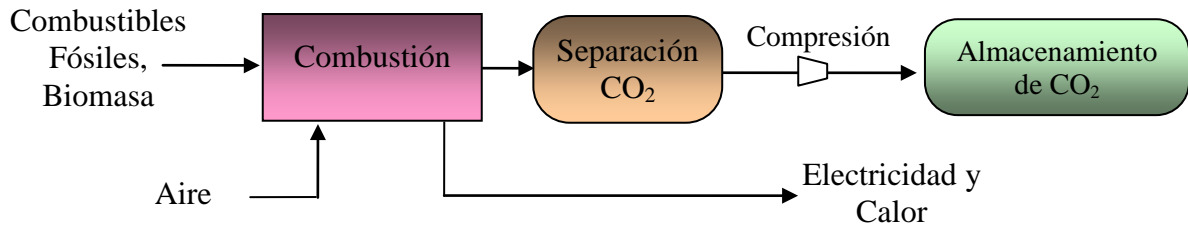


Figura 1.4. Captura de CO₂ en Post-combustión.

Tras la absorción es necesaria una etapa de desorción o regeneración del solvente que requiere mucha energía y por tanto su integración en la central térmica disminuye la eficacia global de la generación de energía por esta penalización energética. Se ha estimado que la captura de CO₂ en centrales térmicas de combustión de carbón mediante la captura en post-combustión reduciría su eficiencia entre 8 y 16 puntos porcentuales y para una planta con ciclo combinado de gas natural entre 5 y 10 puntos porcentuales [16].

La captura de CO₂ en oxi-combustión (combustión sin nitrógeno) utiliza oxígeno de una pureza elevada en vez de realizar la combustión con aire. Esto da lugar a altas concentraciones de CO₂ (>80 % en volumen) en la corriente de gases de combustión y, por lo tanto, a una separación más fácil del CO₂ (ver Figura 1.5). La desventaja de este tipo de tecnología es el alto requerimiento energético para la separación del oxígeno del aire. Además, al realizar la combustión directa con oxígeno se producen temperaturas muy altas en la caldera y por tanto se requiere de una recirculación de CO₂ para controlarla y de esta manera evitar daños en los equipos por esfuerzos térmicos. Las estimaciones para la penalización de la eficiencia en este caso son de 5 a 7 puntos porcentuales en el caso de la unidad de separación de aire (ASU) y 4 puntos porcentuales debido a la recirculación del dióxido de carbono [16].

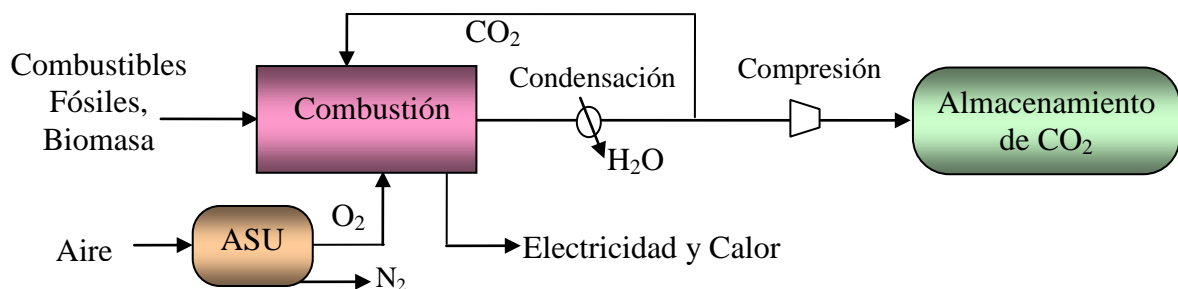


Figura 1.5. Captura de CO₂ en Oxi-combustión.

La captura de CO₂ en pre-combustión se aplica en la producción del hidrógeno. El combustible primario se somete inicialmente a la gasificación si se usa carbón o al reformado si se usa gas natural. Este proceso se realiza con oxígeno y/o vapor de agua para producir una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, conocida como “gas de síntesis”. La composición de este gas se modifica por medio de la reacción de intercambio (Water gas shift-WGS) en la que el CO reacciona con el vapor de agua para producir mayoritariamente hidrógeno y CO₂ (Reacción R1.4), y la mezcla se separa para obtener hidrógeno como producto energético (Ver Figura 1.6).

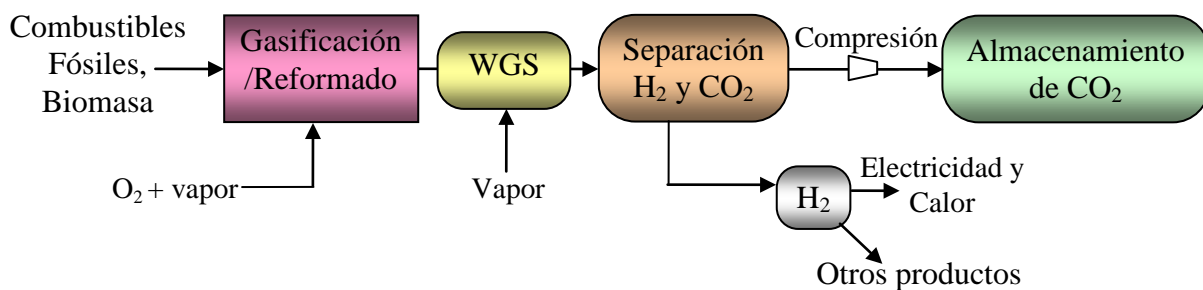


Figura 1.6. Captura de CO₂ en Pre-combustión.

Aunque este método requiere de una unidad de separación de aire y los pasos iniciales de conversión del combustible son elaborados y costosos, la obtención de una corriente más concentrada de CO₂ (15-60% en volumen) y a presión elevada hace más favorable su separación en comparación con los procesos de post-combustión [10]. La reducción estimada de la eficiencia debido a la captura del CO₂ cuando se utiliza una planta de gasificación de carbón oscila entre 7 y 13 puntos y cuando se usa una de reformado de gas natural entre 4 y 11 puntos [16].

1.2. Producción de H₂

Como se ha comentado anteriormente, el sector transporte es responsable del 21 % de las emisiones globales de CO₂ [5]. La captura y almacenamiento de CO₂ aplicada al sector transporte es muy compleja debido a la dispersión de fuentes de emisiones, por lo que es necesario otro tipo de soluciones para la reducción de las emisiones de CO₂ como el uso de biocombustibles, la mejora del rendimiento de los motores y el uso de vehículos eléctricos e híbridos. Sin embargo, el hidrógeno está tomando fuerza como posible

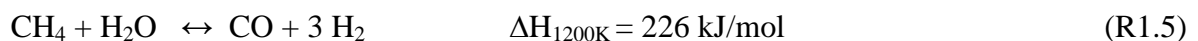
combustible alternativo a los tradicionales con base de carbono, ya que no produce emisiones, aparte de agua, cuando se quema.

El hidrógeno no se encuentra como tal en la naturaleza, sino que es un vector energético que tiene que ser producido a partir de una fuente primaria de energía. Para utilizar el hidrógeno como un vector energético libre de CO₂, se tiene que producir a partir de energía renovable, por ejemplo, a partir de biomasa mediante gasificación o de la electrólisis del agua utilizando la energía eólica, o a partir de combustibles fósiles con captura y almacenamiento de CO₂. El inconveniente actual de la utilización de energías renovables es su alto costo, por lo que parece que la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, principalmente de gas natural, seguirá siendo la tecnología dominante para las próximas décadas, a pesar de la apreciable cantidad de CO₂ liberado durante el proceso de generación. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos conceptos para la producción de H₂ a partir de combustibles fósiles con bajo coste económico y energético de captura de CO₂ es altamente deseable.

1.2.1. Producción de H₂ con tecnologías convencionales

Reformado de metano con vapor de agua (SMR)

Hoy en día, el hidrógeno se produce principalmente a partir de reformado de metano o gas natural con vapor de agua (Steam Methane Reforming- SMR) [17]. En este proceso, la reacción endotérmica de reformado de metano (R1.5) se lleva a cabo a elevadas presiones (15-40 bares) en reactores tubulares rellenos de un catalizador de Ni. Con el fin de suministrar el calor necesario para la reacción endotérmica, los reactores tubulares se encuentran dentro de un horno o caldera donde se quema gas natural o una corriente gaseosa residual con aire. Como consecuencia de esta combustión se producen cantidades notables de emisiones de CO₂. Un esquema del proceso SMR se muestra en la Figura 1.7.



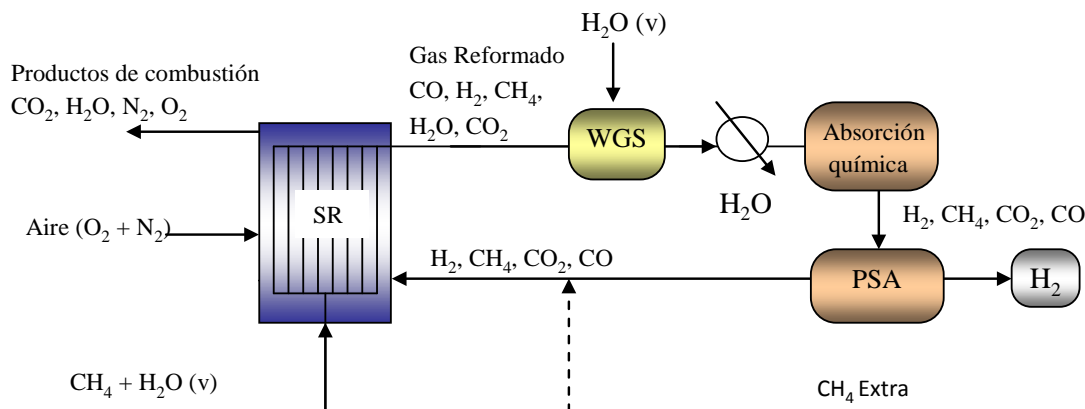


Figura 1.7. Esquema del reformado de metano con vapor de agua (SMR)

En este proceso el gas reformado o gas de síntesis producido en la reacción de reformado se enfría y se lleva a un reactor de intercambio WGS para maximizar la producción de H_2 por la reacción R1.4. Normalmente la reacción WGS tiene lugar en dos reactores. En el primer reactor la reacción se lleva a cabo a temperaturas relativamente altas, de 400-550 °C (HT-WGS), y es catalizada por un catalizador de Fe para reducir la concentración de CO hasta un 2-5%. En el segundo reactor (LT-WGS) la temperatura de reacción es menor, 200 °C-350 °C, y se utiliza un catalizador de cobre para reducir la concentración de CO hasta un 0.2%. A continuación, y tras condensar el agua, está la etapa de purificación de H_2 que se puede realizar de dos maneras diferentes dependiendo del grado de pureza requerido:

- Absorción química. Es el proceso clásico. En esta opción el grado de pureza del H_2 no es muy alto ($\approx 97-99\%$). Se utiliza un proceso de absorción química, por ejemplo con monoetanolamina (MEA), para retener y separar el CO_2 del resto de componentes de la corriente gaseosa, seguido de una etapa de metanación para eliminar el CO y CO_2 que puedan quedar en la corriente. Así, en esta opción se obtiene una corriente de H_2 y otros componentes minoritarios (CH_4 , CO, CO_2) y una corriente pura de CO_2 que se puede almacenar.
- Pressure swing adsorption (PSA). En plantas donde se requiere un alto grado de pureza del H_2 se utiliza una unidad de adsorción (Pressure swing adsorption-PSA) donde todos los gases menos el H_2 son adsorbidos. Como material adsorbente se usa carbón activado, alúmina o zeolitas. El H_2 a la salida de la unidad PSA puede llegar a tener una pureza de 99.999 %. La concentración de CO_2 en la corriente de

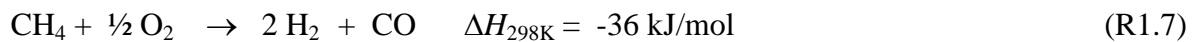
salida de la unidad PSA que se obtiene durante la desorción por bajada de presión es del 40-50%. Esta corriente, que además contiene H₂, CH₄ y CO, se quema en el horno del reformador para generar parte del calor necesario para las reacciones endotérmicas de reformado.

- Combinación de ambas tecnologías. Mediante la combinación de las dos tecnologías anteriores se pueden obtener corrientes prácticamente puras de CO₂ e H₂.

En este proceso, para evitar que el CO₂ sea emitido a la atmósfera habría que capturar el CO₂ producido en el horno del reformador utilizando alguna de las tecnologías de captura en post-combustión (absorción con aminas).

Oxidación parcial de metano (POX)

Una alternativa interesante al reformado convencional de metano es la oxidación parcial de metano con oxígeno (Partial Oxidation-POX) ya que en este proceso la reacción que tiene lugar es exotérmica (R1.7) y no es necesario un aporte externo de energía,



El proceso tiene lugar a presiones altas (20-40 bares) y temperaturas elevadas (1250-1400 °C). Al igual que en el reformado convencional, el gas de síntesis producido se enfría y se lleva a un reactor WGS. La purificación de H₂ se lleva a cabo de igual forma que en el reformado convencional. La eficiencia obtenida en el proceso POX es menor que la obtenida en el reformado convencional pero se puede utilizar un abanico de combustibles más amplio. Para la producción de hidrógeno a gran escala, el oxígeno es suministrado por una unidad de separación de aire criogénica (ASU). La gran inversión y el consumo de energía de la ASU pueden ser compensados por la no necesidad de una etapa de captura de CO₂ a la salida del horno del reformador.

Reformado auto-térmico de metano (ATR)

El reformado auto-térmico de metano (Auto-thermal Reforming-ATR) puede considerarse una combinación de los dos procesos descritos anteriormente (SMR y POX). En este proceso, la reacción exotérmica de oxidación parcial de metano se utiliza como fuente de

calor para la reacción de reformado de metano. CH_4 , H_2O y O_2 /aire se alimentan juntos a un reactor adiabático donde tienen lugar tanto la reacción de reformado como la oxidación parcial de metano. El vapor de agua permite una alta conversión del combustible a hidrógeno a menor temperatura. Las temperaturas del proceso ATR son típicamente 950-1050 °C, aunque esto depende del diseño del proceso. Las ventajas de este proceso, en comparación con el reformado convencional, son que el coste de inversión para el reactor es más bajo y la ausencia de emisiones de CO_2 procedentes del aporte externo de energía, aunque estas ventajas son contrarrestadas por la alta inversión y costes de operación de la planta de producción de oxígeno. La gama de combustibles que se pueden procesar es similar al proceso SMR, pero el gas de alimentación debe también desulfurarse previamente. La captura del CO_2 y purificación del H_2 se lleva a cabo igual que en el reformado convencional de metano.

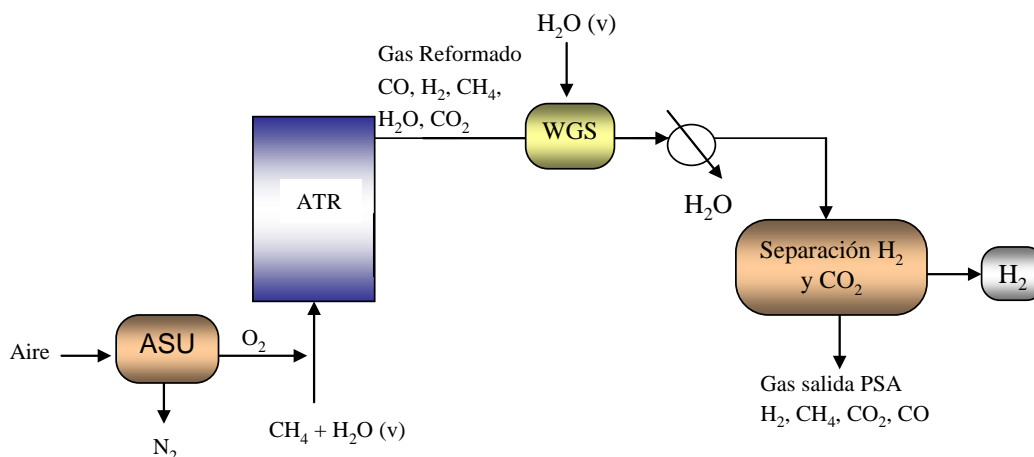


Figura 1.8. Esquema del reformado auto-térmico de metano (ATR)

1.2.2. Producción de H_2 utilizando tecnologías CLC

Las opciones de captura de CO_2 en los procesos de producción de H_2 convencionales descritos anteriormente implican un alto coste y/o una alta penalización energética. En el proyecto CACHET (CACHET project, FP6-019972) se ha estudiado la integración de las tecnologías de captura de CO_2 con los sistemas de producción de H_2 [18]. El objetivo del proyecto CACHET era desarrollar tecnologías innovadoras de producción de H_2 a partir de gas natural que redujeran significativamente el costo de la captura de CO_2 . Algunas de las tecnologías investigadas se basaban en la tecnología de Chemical-Looping Combustion (CLC) o Combustión con transportadores sólidos de oxígeno.

La tecnología CLC [19] se enmarca dentro de la captura de CO_2 en oxi-combustión y se basa en la transferencia del oxígeno del aire al combustible por medio de un TO en forma de óxido metálico, sin poner en contacto el combustible con el nitrógeno del aire. Para esto se utilizan dos reactores interconectados, tal como se muestra en la Figura. 1.9. En el reactor de reducción el óxido metálico (Me_xO_y) se reduce a metal o a una de sus formas reducidas ($\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$) por reacción con el combustible (C_nH_{2m}), que tiene que estar en fase gas, por ejemplo gas natural (CH_4) o gas de síntesis ($\text{CO}+\text{H}_2$) proveniente de la gasificación del carbón. Al oxidarse el combustible se produce CO_2 y vapor de agua fácilmente separables por condensación, quedando así una corriente de CO_2 lista para su transporte y almacenamiento. En el reactor de oxidación el TO reducido se regenera oxidándose con aire, obteniéndose a la salida una corriente de aire concentrada en N_2 en la que no existe CO_2 y que por tanto no se emite éste a la atmósfera. La cantidad total de calor generada en los dos reactores del proceso CLC es la misma que en un proceso de combustión convencional. Al no haber pérdida de energía en la separación del CO_2 ni ser necesaria la producción de oxígeno, la tecnología CLC no presenta penalización energética sobre los costes por estos conceptos y su eficiencia energética es una de las mayores en comparación con otros métodos de captura de CO_2 .

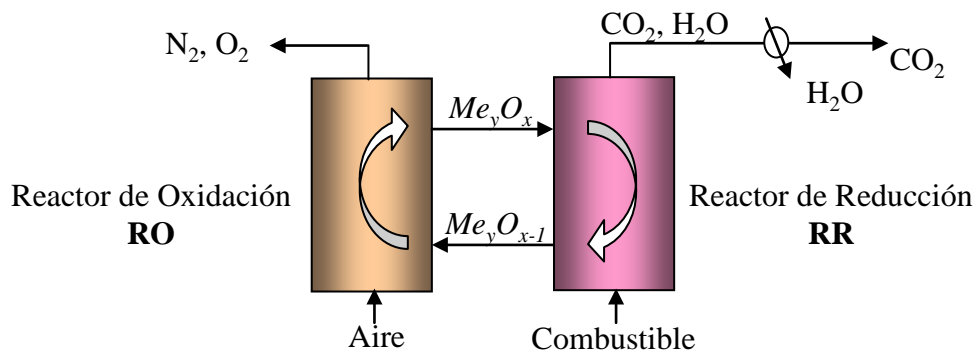


Figura 1.9. Esquema del proceso CLC

Existen varios procesos de producción de H_2 que utilizan la tecnología CLC. A continuación se explican brevemente cada uno de ellos.

Reformado de metano integrado con el proceso CLC (SR/CLC)

El proceso propuesto integra el reformado convencional de metano con el proceso CLC (SR/CLC), de manera que el calor necesario para que se lleven a cabo las reacciones endotérmicas de reformado es suministrado por el sistema CLC. Esta configuración

permite producir H_2 con una captura de CO_2 cercana al 100% sin penalización en la eficacia del proceso. El reformado de metano tiene lugar en reactores tubulares rellenos de catalizador de Ni al igual que un proceso de reformado convencional. La diferencia con el reformado convencional es que los tubos de reformado se encuentran en el reactor de reducción del sistema CLC o en un intercambiador de calor de lecho fluidizado conectado al sistema CLC.

El reformado de metano integrado con un sistema CLC aporta tres ventajas respecto al reformado convencional. Primero, la captura del CO_2 está cercana al 100%. En segundo lugar, se elimina el problema de formación de NO_x que tenía lugar en el horno del reformador convencional, ya que en CLC se opera a temperaturas por debajo de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Y por último, este diseño permite reducir la temperatura de la corriente gaseosa sin tener que aumentar la longitud de los tubos del reformador. Esto es posible ya que la transferencia de calor en lechos fluidizados es mucho mayor que en un reformador convencional.

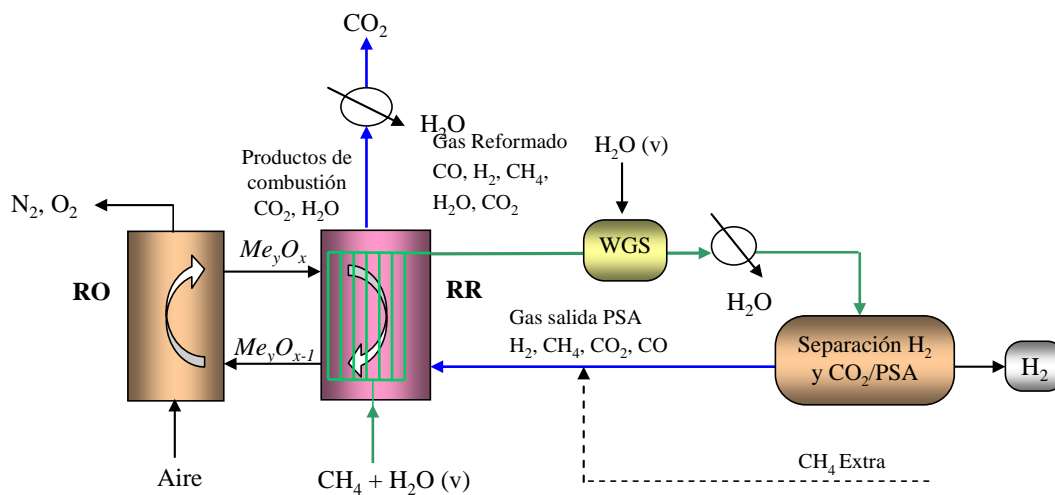


Figura 1.10. Esquema del proceso de reformado de metano integrado con el sistema CLC (SR/CLC).

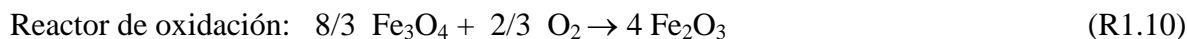
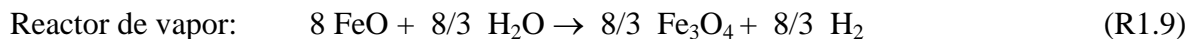
El proceso CLC se ha analizado utilizando como TO diferentes óxidos metálicos basados en Ni- [20-28], Cu- [28-35], Fe- [36-40], Mn- [41-44], Co- [20, 45-46] y mezclas de ellos [47-52] y usando como combustible CH_4 o gas natural y gas de síntesis. Por tanto todo lo estudiado y desarrollado hasta ahora para la tecnología de CLC se podría aplicar directamente a este proceso, ya que la única diferencia es que en el proceso SR/CLC el combustible alimentado al reactor de reducción es una corriente residual compuesta de CH_4, CO, CO_2 e H_2 . Nuestro grupo de investigación ha realizado trabajos sobre el comportamiento de un sistema CLC utilizando una corriente residual de PSA. Ortiz y col.

[53, 54] estudiaron el comportamiento de óxidos de Fe, óxidos de Fe-Ni y de un residuo de Fe (redmud) procedente de la producción de alúmina como transportadores de oxígeno para un proceso SR/CLC. Para ello realizaron experimentos en una instalación CLC de 500 MW_t utilizando CH₄, gas de síntesis y una corriente simulada de salida de la unidad PSA. Con el TO basado en Fe se conseguía la conversión completa de la corriente residual PSA a altas temperaturas de reducción. Se estimó que inventarios del transportador de Fe de alrededor de 500 kg/MW_t eran necesarios para convertir completamente la corriente residual PSA a una temperatura de reacción de 880 °C. La adición de una pequeña cantidad de NiO al TO de Fe sólo mejoraba la eficacia de combustión a temperaturas de reacción más bajas (> 880 °C) ya que a alta temperatura la eficacia de combustión alcanzada con el transportador de Fe ya era del 100%. El residuo de la producción de alúmina (redmud) conseguía conversión completa del gas de síntesis a una temperatura de reacción de 880 °C. Sin embargo, en el caso de CH₄ y la corriente residual PSA la conversión alcanzada era menor. Se estimó que para conseguir una conversión completa de la corriente residual PSA a CO₂ y H₂O sería necesario un inventario de sólidos en el reactor de reducción de alrededor de 1600 kg/MW_t.

Rydén y Lyngfelt [55] realizaron un estudio teórico sobre el proceso SR/CLC. Estos autores propusieron un diseño preliminar del proceso SR/CLC similar al mostrado en la Figura 1.10 y concluyeron que las dimensiones de los reactores eran razonables y que la eficacia de reformado de un proceso SR/CLC es la misma que en un proceso de reformado convencional.

Descarbonización en una etapa

En este proceso la producción de H₂ a partir de metano o gas natural se lleva a cabo en una sola etapa utilizando tres reactores. En el primer reactor, al igual que un proceso CLC convencional, el metano reacciona con el TO, el cual se reduce, para dar CO₂ y H₂O (R1.8). En el segundo reactor, el vapor de agua reacciona con el TO reducido procedente del reactor de reducción para formar hidrógeno (R1.9). La corriente de salida de este reactor está compuesta de H₂ y H₂O, por lo que tras una etapa de condensación se obtiene H₂ de gran pureza. Por último, en el tercer reactor el TO se oxida completamente con aire (R1.10). De esta manera se obtiene una corriente de H₂ puro sin necesidad de un reactor de intercambio shift (WGS) ni una etapa de separación y purificación del H₂.



El TO empleado en este proceso, además de las propiedades necesarias para el proceso CLC convencional, tiene que tener unas propiedades especiales, como son que debe tener más de un estado de oxidación y tiene que reaccionar con H_2O para dar H_2 . Kang y col. [56] realizaron un estudio termodinámico sobre 17 materiales distintos para determinar el TO más adecuado para el proceso. Entre los materiales estudiados sólo el óxido de Fe muestra todas las propiedades necesarias para el proceso.

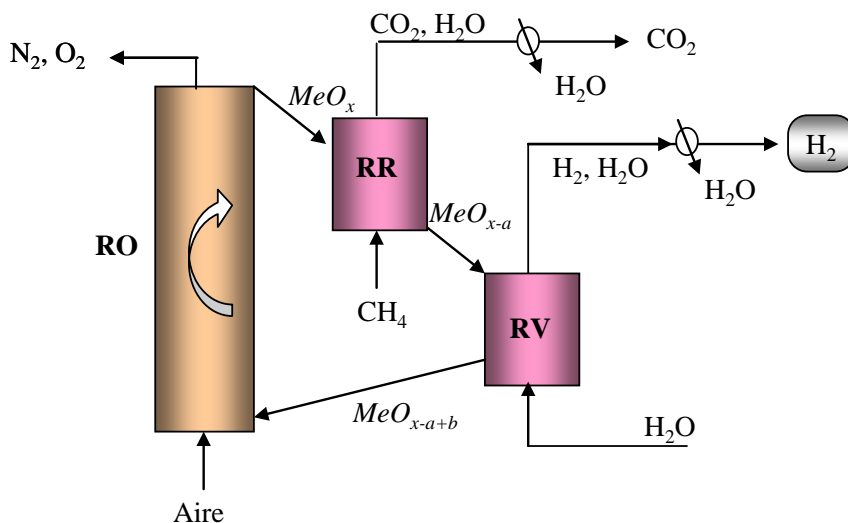


Figura 1.11. Esquema del proceso de reformado de metano con vapor de agua en dos etapas

Sin embargo este proceso también presenta una serie de inconvenientes, como son: i) termodinámicamente el CH_4 sólo se convierte totalmente a CO_2 y H_2O cuando se produce el paso de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , pero en este proceso para que se produzca la reacción R1.9 es necesaria la transformación del Fe_2O_3 al menos a FeO , por lo que parte del CH_4 se puede quedar sin convertir o pasar a CO y H_2 . Para minimizar este efecto es necesario que el reactor de reducción tenga varias etapas lo que dificulta el proceso; ii) la reacción del FeO (o Fe) con el H_2O (R1.9) está favorecida termodinámicamente hacia la producción de H_2 a baja temperatura, lo cual disminuye la velocidad de reacción. Debido a esto, la temperatura utilizada en el reactor es un compromiso entre la termodinámica y la cinética, lo que lleva consigo la necesidad de usar un gran exceso de vapor de agua para conseguir la oxidación del TO, produciendo una importante disminución en la eficiencia del proceso por la necesidad de evaporar y condensar gran cantidad de H_2O . Estudios sobre este

proceso se pueden encontrar en los trabajos de Chiesa y col. [57], Go y col. [58] y Chen y col. [59]

Reformado auto-térmico de metano con transportadores sólidos de oxígeno

El reformado auto-térmico de metano con transportadores sólidos de oxígeno, también llamado Auto-thermal Chemical-Looping Reforming (CLRa) [60], utiliza los mismos principios que la tecnología CLC, pero, como en este caso el producto deseado no es CO₂ y H₂O sino que es gas de síntesis (CO+H₂), la relación aire/combustible se mantiene baja para evitar la oxidación completa del combustible a CO₂ + H₂O. El trabajo de esta tesis doctoral se centra en este proceso, por lo que se va a explicar detalladamente en el siguiente apartado.

1.3. Reformado auto-térmico de metano con transportadores sólidos de oxígeno

Al igual que en el proceso CLC, en el proceso CLRa se utilizan dos reactores, normalmente de lecho fluidizado, conectados entre sí (Figura 1.12). En el reactor de reducción el óxido metálico (Me_xO_y) reacciona con el CH₄ normalmente en presencia de H₂O para dar una mezcla gaseosa de CO + H₂ (gas de síntesis). El óxido metálico reducido pasa al reactor de oxidación donde se regenera oxidándose con aire, obteniéndose a la salida una corriente de N₂ o de aire concentrada en N₂ que no contiene CO₂ y por tanto no se emite a la atmósfera. Las principales reacciones que se producen en los dos reactores son:



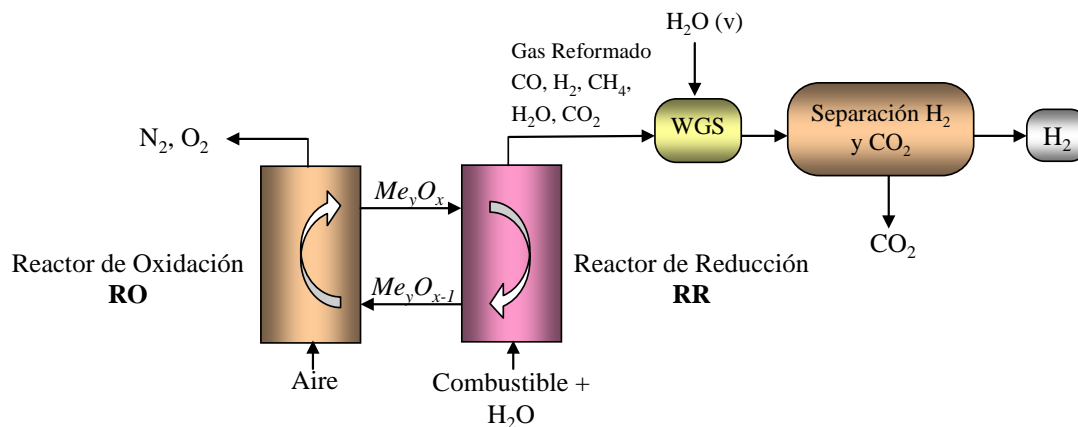


Figura 1.12. Esquema del proceso CLRa

Las reacciones que tienen lugar en el reactor de reducción son endotérmicas, mientras que la reacción que tiene lugar en el reactor de oxidación es exotérmica, de manera que la energía necesaria para convertir el combustible en gas de síntesis en el reactor de reducción es suministrado por la reacción de oxidación (R1.13) del reactor de oxidación y transportado por el sólido que se encuentra en circulación en el sistema, sin necesidad de usar O_2 y sin la penalización energética asociada. Por tanto, un aspecto muy importante en un proceso CLRa es el balance de entalpía. El calor generado en el reactor de oxidación por la reacción R1.13 y transportado por el sólido al reactor de reducción tiene que ser suficiente para que tengan lugar las reacciones endotérmicas del reactor de reducción. El calor generado en el reactor de oxidación depende de las condiciones de operación, por lo que para trabajar en condiciones auto-térmicas y maximizar la producción de H_2 es necesaria una optimización del proceso.

Las principales ventajas del proceso CLRa son que se produce H_2 a partir de metano o gas natural sin necesidad de un aporte de energía externo al sistema que implique emisiones de CO_2 , como ocurría en el proceso SMR, y que no es necesario utilizar una costosa etapa de separación de aire (ASU) para producir oxígeno, como en los procesos ATR y POX, ya que el oxígeno lo aporta el TO.

Según un estudio teórico realizado por Rydén y col. [61] sobre la eficacia que se podría obtener con distintas configuraciones de producción de H_2 con tecnología CLC, la eficacia obtenida en un proceso CLRa trabajando a presión podría llegar a ser 4 puntos superior a la obtenida en un proceso SMR con captura de CO_2 .

1.3.1. Transportadores sólidos de oxígeno

Un aspecto clave para el buen funcionamiento de un proceso CLRa es la adecuada elección del transportador sólido de oxígeno (TO). Los transportadores de oxígeno deben poseer elevada reactividad durante miles de ciclos, tanto durante la reducción como durante la oxidación; una elevada resistencia a la atrición para evitar pérdidas de sólido elutriado, pues se utilizarán en lechos fluidizados interconectados; una completa conversión del metano o gas natural con una alta selectividad a H₂ y CO; la mínima o nula deposición de carbono y buenas propiedades de fluidización (no aglomerar, atrición baja etc.). También deben considerarse en la selección final del transportador otros aspectos ambientales y económicos.

Los transportadores sólidos de oxígeno se componen de una fase activa y de una fase inerte. La fase activa la constituye un óxido metálico, que es el que transporta el oxígeno del reactor de oxidación al de reducción, mientras que la fase inerte la constituye un soporte inerte poroso, que proporciona al transportador una elevada área superficial, para aumentar la velocidad de reacción y una resistencia mecánica y a la atrición.

Tanto el óxido metálico elegido como fase activa, el soporte utilizado como fase inerte y el método de preparación tienen una gran importancia en el comportamiento del TO. Por ello, para preparar los transportadores sólidos de oxígeno para el proceso CLRa se ha tomado como punto de partida los catalizadores utilizados normalmente en procesos de reformado de hidrocarburos y los transportadores desarrollados para el proceso CLC. Así, los metales más prometedores para la fase activa son el manganeso, hierro, níquel y cobre y los soportes más utilizados son alúmina, titanía, sílica o zirconia. El método seleccionado para la preparación del TO va a determinar la dispersión de la fase activa sobre el soporte y, por tanto, afectará a la posterior estabilidad y reactividad del sólido [47, 62-66]. Hay que tener en cuenta que el método de preparación debe ser sencillo y aplicable a nivel industrial, de modo que la obtención de grandes cargas de material sea poco costosa y rápida. Los principales métodos de preparación utilizados para la obtención de transportadores de oxígeno para el proceso CLR que se encuentran en la literatura son la granulación criogénica (*freeze granulation*), el *spray drying* y la impregnación. En la Tabla 1.2 se muestra un listado de todos los transportadores de oxígeno desarrollados para el proceso CLR hasta el momento. La mayor parte de ellos se

han probado únicamente a nivel de laboratorio, preparando pequeñas cargas que después eran analizadas en termobalanza o en pequeños reactores de lecho fijo y lecho fluidizado.

Zafar y col. [41, 67] estudiaron el comportamiento de diferentes transportadores sólidos de oxígeno basados en óxidos de Fe, Mn, Ni y Cu, preparados por impregnación y soportados en SiO_2 y MgAl_2O_4 , en un reactor de lecho fluidizado discontinuo y en una termobalanza. Observaron que trabajando a temperatura de reacción alta todos los transportadores de oxígeno preparados sobre MgAl_2O_4 presentaban alta reactividad, tanto en la reducción como en la oxidación, sin embargo, los transportadores soportados en SiO_2 sufrían una considerable pérdida de reactividad y/o problemas de aglomeración con el número de ciclos redox. Los transportadores basados en Ni- presentaban la mayor selectividad a H_2 y CO, mientras que ésta era muy pobre en los transportadores basados en Fe-, Cu- y Mn- y además no conseguían conversión completa del CH_4 . En otro trabajo, estos mismos autores [68], observaron que la selectividad hacia la producción de H_2 y CO era mayor trabajando con un TO NiO/ SiO_2 que trabajando con un transportador CuO/ SiO_2 . Los resultados obtenidos en estos trabajos mostraban que los transportadores de oxígeno basados en Ni parecían los más apropiados para el proceso CLRa debido a las propiedades catalíticas del Ni. De hecho, el Ni metálico es utilizado como catalizador en la mayoría de los procesos de reformado de metano convencionales.

Basándose en estos resultados previos, el análisis de la tecnología CLRa dentro del proyecto CACHET se centró en el desarrollo de transportadores sólidos de oxígeno de base Ni. Para ello, se prepararon transportadores de base Ni sobre distintos soportes y por diferentes métodos. El grupo de investigación del Profesor Lyngfelt de la Universidad de Chalmers, Suecia, utilizó la granulación criogénica como método de preparación. En trabajos anteriores sobre selección de transportadores de oxígeno para el proceso CLC [69, 70], este grupo de investigación había estudiado el efecto del soporte, proporción óxido metálico-soporte y temperatura de sinterización sobre las propiedades y el comportamiento del transportador. Habían comprobado que cuanto mayor era la temperatura de sinterización empleada en la preparación del transportador mayor era la resistencia física de las partículas y menor su reactividad y porosidad. De entre 58 transportadores preparados y analizados, escogieron dos para su estudio como transportadores de oxígeno para el proceso CLR: el transportador NiO/ NiAl_2O_3 sinterizado a 1600 °C y con un contenido en NiO del 40%, y el transportador NiO/ MgAl_2O_4 sinterizado a 1400 °C y con un contenido en NiO del 60%. Johansson y col.

[71] compararon el comportamiento de estos dos transportadores de oxígeno basados en Ni, en experimentos continuos y por pulsos en un reactor de lecho fluidizado discontinuo. Observaron que el NiO/MgAl₂O₄ conseguía una conversión mayor del metano, una mayor selectividad hacia H₂ y CO y una menor tendencia a la formación de carbono.

Basándose en estos resultados, Rydén y col. [72, 73] trabajaron en continuo en una instalación de dos lechos fluidizados interconectados entre sí de 500 W_t, con el transportador NiO/MgAl₂O₄. Realizaron dos tipos de experimentos: con alimentación seca de gas natural al reactor de reducción y alimentando vapor de agua junto al combustible al reactor de reducción. Trabajaron a temperaturas en el reactor de reducción entre 820 y 930 °C. Tanto en los experimentos de reformado seco como en los experimentos con vapor de agua consiguieron conversión completa del metano y alta selectividad hacia CO y H₂. La composición del gas producto a la salida del reactor de reducción estuvo cercana al equilibrio termodinámico. Encontraron que alimentando vapor de agua al reactor de reducción se conseguía una producción de H₂ mayor y se evitaban los problemas de formación de carbono encontrados en los experimentos de reformado seco.

Posteriormente, Rydén y col. [74] analizaron el comportamiento de un transportador de base Ni, preparado también por granulación criogénica, y soportado sobre Mg-ZrO₂ en un reactor de lecho fluidizado discontinuo y en la planta CLR de 500 W_t. Observaron que la conversión del CH₄ era prácticamente completa y la distribución de productos era la deseada para el proceso CLR. Encontraron que había deposición de carbono cuando no se alimentaba vapor de agua al reactor de reducción.

El método de granulación criogénica es útil para preparar partículas de transportadores de oxígeno en pequeñas cantidades, para probarlas en instalaciones a nivel de laboratorio, pero no es adecuado para preparar transportadores de oxígeno a gran escala. Por ello, se utilizó el método industrial de *spray drying*, sencillo y con un coste razonable, para la preparación de algunas muestras con los mismos materiales utilizados con el método anterior y contenidos de NiO del 40% [66]. Estas muestras fueron preparadas por el Flemish Institute of Research and Technology (VITO), Bélgica, y analizadas por el grupo de investigación de la Universidad de Chalmers. Determinaron las propiedades físico-químicas de las partículas preparadas y estudiaron su comportamiento en lecho fluidizado discontinuo y continuo. Observaron que las partículas preparadas por *spray drying*

presentaban características similares a las preparadas mediante granulación criogénica. De este modo se comprobó que la producción de partículas a gran escala se podía llevar a cabo sin dificultades.

Simultáneamente a los estudios realizados por la Universidad de Chalmers, y en colaboración con ellos y con la Universidad Tecnológica de Viena, Austria, nuestro grupo de investigación del Instituto de Carboquímica desarrolló y analizó transportadores de oxígeno basados en Ni- y preparados básicamente por impregnación. Los resultados de este estudio forman parte de esta tesis doctoral y se comentarán con profundidad en el Capítulo 2.

Tabla 1.2. Transportadores sólidos de oxígeno estudiados para el proceso CLR

Óxido Metálico (%)	Soporte	Método preparación	Laboratorio	Planta continuo	Tiempo operación (h) ^a	Referencia
NiO						
20	MgAl ₂ O ₄	FG		CLR 500 W	50	72
36	MgAl ₂ O ₄	IMP	TGA			41
60	MgAl ₂ O ₄	FG		CLR 500 W	40	73
40	NiAl ₂ O ₄ + MgAl ₂ O ₄	SD		CLR 140 kW	20	83
35	SiO ₂	IMP	TGA, bFB			41,67
40	ZrO ₂ -MgO	FG	bFB	CLR 500 W	24	74
CuO						
43	MgAl ₂ O ₄	IMP	TGA			67
40	SiO ₂	IMP	TGA, bFB			67,68
Fe₂O₃						
32	MgAl ₂ O ₄	IMP	TGA			41
40	MgAl ₂ O ₄	FG	FxB			83
39	SiO ₂	IMP	TGA, bFB			67
Mn₂O₃						
47	SiO ₂	IMP	TGA, bFB			41,67
46	MgAl ₂ O ₄	IMP	TGA			41
TOTAL					295	

^a Tiempo de operación en plantas en continuo

1.3.2. Diseño de reactores

El desarrollo del proceso CLRa en cuanto al diseño y configuración de los reactores está unido al desarrollo del proceso CLC, ya que la principal diferencia entre ambos es el caudal de sólidos en circulación necesario entre los reactores de reducción y oxidación, siendo menor en el caso del proceso CLRa.

El grupo del profesor Lyngfelt de la Universidad de Chalmers presentó, en el año 2001, el diseño de un reactor atmosférico de CLC formado por un “riser” de alta velocidad para el reactor de oxidación y un lecho fluidizado de baja velocidad para el reactor de reducción [75]. La preferencia por esta configuración se basa en la reactividad del TO. La mayoría de los transportadores de oxígeno demandan un mayor tiempo de residencia para la reacción de reducción que para la de oxidación. El “riser” realiza el transporte del material sólido para su circulación cumpliendo dos objetivos: proporcionar suficiente oxígeno al transportador para la conversión del combustible a CO e H₂ y garantizar un flujo de sólidos calientes que suministren la energía necesaria para las reacciones endotérmicas en el lecho fluidizado de reducción.

Basados en esta configuración, en el año 2004, Kronberger y col.[76], de la Universidad Tecnológica de Viena, presentaron un modelo de flujo para encontrar los parámetros críticos del diseño de un sistema CLC de 300 W_t y en el año 2005 presentaron el diseño conceptual de una planta térmica de 10 kW_t a presión atmosférica [77]. El reactor de reducción puede ser un lecho burbujeante con rebosadero y el reactor de oxidación puede ser burbujeante [27, 30, 31, 76] o circulante [78, 79].

Más recientemente, en el año 2009, la Universidad Tecnológica de Viena [80] construyó una planta piloto de 120-140 kW_t con una configuración con doble lecho fluidizado circulante (DCFB). En este sistema, el reactor de reducción se encuentra en un régimen turbulento y el reactor de oxidación es un lecho con transporte de sólidos.

Un diseño de lecho fluidizado circulante en forma anular fue utilizado en 2006 por Son y Kim [48]. En este diseño tanto el reactor de reducción como el reactor de oxidación son lechos fluidizados burbujeantes concéntricos para optimizar la transferencia de calor de la reacción de oxidación hacia la de reducción. Sin embargo, esta configuración requiere de cuatro reactores y por tanto es más compleja que las anteriores.

Noorman y col. [81] propusieron recientemente un sistema de dos reactores de lecho fijo. La principal ventaja de esta tecnología es que se puede evitar intrínsecamente la separación de gases y partículas. Sin embargo, se requiere colocar al menos dos reactores en paralelo para lograr una alta eficiencia del proceso en continuo. El requerimiento de un sistema sofisticado de válvulas operando a temperaturas altas para la conmutación de gases y una deficiente transferencia de calor en el lecho fijo son los principales problemas para la implementación de este diseño a gran escala.

1.3.3. Estado actual del desarrollo del proceso CLRa

Diseño de reactores

El estado de desarrollo de las diferentes configuraciones del diseño de reactores es muy diferente. Así mientras que ya se ha probado esta tecnología en una planta piloto de 140 kW_t (Figura 1.13), la cual ha sido diseñada y construida por el grupo de investigación del Dr. T. Pröll de la Universidad Tecnológica de Viena basándose en el diseño propuesto por Kolbitsch et al. [80] de configuración en doble lecho fluidizado circulante (DCFB) y se está construyendo construir una planta de 1 MW_t en la Universidad Técnica de Darmstadt, Alemania [82], utilizando también dos lechos fluidizados circulantes, los conceptos alternativos (lecho fijo, etc.) para el proceso CLC ni siquiera se han demostrado a escala de laboratorio.

Desarrollo de transportadores sólidos de oxígeno

Para analizar el escalado del proceso CLR, VITO preparó por *spray drying* dos cargas grandes de los transportadores NiO/NiAl₂O₄ (60 % NiO) y NiO/MgAl₂O₄ (40 % NiO), los cuales se probaron por el grupo de investigación del Dr. T. Pröll en la planta piloto de 140 kW_t de la Universidad Tecnológica de Viena. En la experimentación se utilizó una mezcla 50:50 de los dos transportadores de oxígeno y como combustible gas natural [83]. Se estudió el efecto de la temperatura del reactor de reducción y de la relación molar aire/combustible sobre la distribución del gas producto. Se observó que un aumento de la temperatura del reactor de reducción producía un aumento en la conversión del metano, que la composición del gas a la salida del reactor de reducción era la correspondiente al equilibrio termodinámico y no se detectó formación de carbono en ningún caso. Además

este grupo de investigación consiguió demostrar que el proceso CLR puede trabajar en condiciones auto-térmicas.

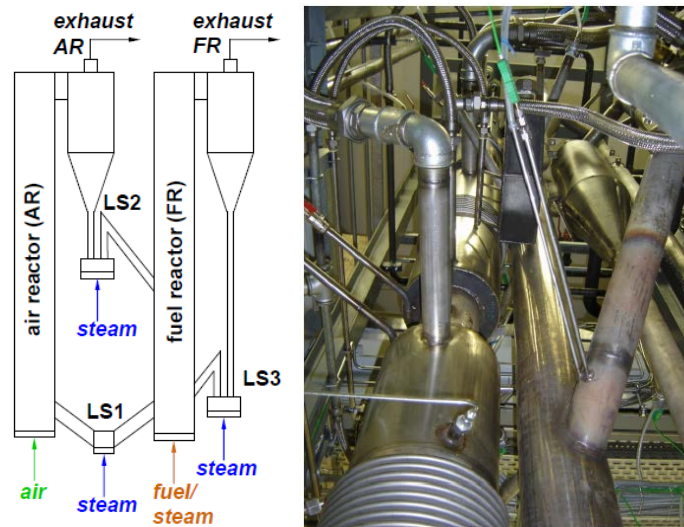


Figura 1.13. Esquema y fotografía de la planta piloto CLR de 140 kW. Universidad Tecnológica de Viena

Finalmente cabe destacar que tanto en los estudios realizados en la Universidad de Chalmers como en el Instituto de Carboquímica y en la Universidad de Viena, los transportadores de oxígeno analizados no presentaron signos de aglomeración ni problemas de fluidización y la pérdida de finos debido a la atrición fue despreciable. Además, no se observaron cambios importantes en las propiedades físico-químicas de los transportadores de oxígeno. A la vista de estos resultados se concluyó que los transportadores de oxígeno basados en Ni- y soportados en $MgAl_2O_3$ y Al_2O_3 pueden tener un largo tiempo de vida siendo adecuados para un sistema CLRa.

Aunque los transportadores de oxígeno basados en Ni- presentan un excelente comportamiento para ser utilizados en el proceso CLRa tienen como inconvenientes la toxicidad y el alto precio del níquel, por lo que actualmente se están realizando estudios para encontrar transportadores de oxígeno que no presenten esos inconvenientes y posean alta reactividad y selectividad hacia CO e H_2 . Rydén y col. [84] han probado como transportadores de oxígeno en un reactor de lecho fijo perovskitas tipo $La_xSr_{1-x}FeO_{3-\delta}$, $Fe_2O_3/MgAl_2O_4$ y $Mn_3O_4/MgZrO_2$. También estudiaron el efecto que provocaba en el comportamiento de los transportadores anteriores la adición de una pequeña cantidad de un TO basado en Ni- ($NiO/MgAl_2O_3$). Observaron que el transportador $Mn_3O_4/MgZrO_2$, con y sin $NiO/MgAl_2O_3$, no es adecuado para un proceso CLRa, ya que presentaba alta

selectividad hacia CO_2 y H_2O . Por el contrario, tanto las perovskitas $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ como el TO $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, con y sin $\text{NiO}/\text{MgAl}_2\text{O}_3$, mostraban alta selectividad hacia H_2 y CO , por lo que pueden ser adecuados como transportadores de oxígeno en un proceso CLRa, pero se desconoce todavía la durabilidad de sus propiedades químicas y mecánicas, por lo que es necesario estudiar su comportamiento en reactores de lecho fluidizado en continuo para conocer la evolución de sus propiedades con el tiempo y su comportamiento frente a la atrición y aglomeración.

1.4. Trabajo realizado y aportaciones

Como se ha comentado anteriormente, un aspecto clave para el buen funcionamiento de un proceso CLRa es la elección adecuada del transportador sólido de oxígeno. Tanto el óxido metálico elegido como fase activa, el soporte utilizado como fase inerte y el método de preparación tienen una gran importancia en el comportamiento del TO. De los óxidos metálicos propuestos como fase activa del TO, el NiO es el que presenta las características más apropiadas para el proceso CLRa debido en gran parte a sus propiedades catalíticas. De manera que el primer objetivo de este trabajo fue la selección de un TO de base Ni adecuado para el proceso CLRa. Para ello, se prepararon distintos transportadores de oxígeno basados en Ni mediante varios métodos y utilizando diferentes soportes. La selección se realizó en base a los resultados obtenidos en termobalanza y en un reactor de lecho fluidizado discontinuo, ya que los experimentos realizados en estas instalaciones nos permiten conocer la reactividad, la distribución de productos, la resistencia a la atrición, así como la tendencia a la deposición de carbono y aglomeración y el mantenimiento de las propiedades físico-químicas con los ciclos redox de los distintos transportadores estudiados.

Una vez seleccionados los transportadores de oxígeno, se analizó su comportamiento en una planta CLR en continuo de 900 W_t . Esta instalación permitió estudiar el comportamiento del transportador en condiciones más similares a las existentes en una planta CLR a escala industrial. Se analizó el efecto de las condiciones de operación, tales como la relación molar TO/combustible, relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ y la temperatura del reactor de reducción sobre el rendimiento a H_2 , la formación de carbono y la integridad del TO.

Análisis termodinámicos realizados por Rydén y Lyngfelt (2004) [61] sobre las distintas opciones de producción de H_2 utilizando la tecnología de Chemical-Looping muestran que la eficiencia de un sistema CLRa sería mucho mayor si se trabajara a presión. Por lo tanto, se consideró conveniente estudiar el efecto de la presión de trabajo sobre la conversión de CH_4 , la composición del gas producto y la formación de carbono obtenidas con los transportadores de oxígeno seleccionados. También se analizó el efecto de la presión de trabajo sobre la integridad del transportador. Este estudio se realizó en una instalación equipada con un reactor de lecho fluidizado con alimentación continua de sólido que puede trabajar hasta 10 atmósferas de presión.

La determinación de la cinética de las reacciones que tienen lugar tanto en el reactor de reducción como en el de oxidación es esencial para el diseño de sistemas CLR. El inventario de sólidos en los reactores de reducción y de oxidación para transferir el oxígeno necesario para las reacciones está relacionado con la reactividad del TO. En el reactor de reducción, además de las reacciones gas-sólido del TO con CH_4 , H_2 y CO , tienen lugar otras reacciones de reformado de metano debido a la presencia del Ni metálico formado. Por tanto, se determinaron tanto los parámetros cinéticos de las reacciones de reducción con CH_4 , CO , H_2 y de la reacción de oxidación con oxígeno, como los parámetros cinéticos de las reacciones de reformado. La cinética de las reacciones gas-sólido se determinaron a partir de experimentos realizados en una termobalanza y la cinética de las reacciones de reformado catalizadas por Ni se determinará en un reactor de lecho fijo.

Una de las principales ventajas del proceso CLRa es que la producción de H_2 se lleva a cabo sin la necesidad de un aporte exterior de energía. Por ello, un aspecto muy importante en el diseño del proceso CLRa es el balance global de entalpía en el sistema. La reacción de oxidación del TO es muy exotérmica mientras que las reacciones del reactor de reducción son muy endotérmicas, de manera que la energía necesaria para que tengan lugar las reacciones endotérmicas del reactor de reducción es suministrada por el caudal de sólidos en circulación procedente del reactor de oxidación a alta temperatura. La energía generada en el reactor de oxidación debe ser suficiente para cumplir el balance de energía del sistema sin la necesidad de un aporte de energía exterior al sistema CLR. Por tanto, para optimizar el proceso CLRa es necesario determinar las condiciones de operación en las que el proceso trabaje en régimen auto-térmico, siendo la producción de H_2 la máxima posible. Para ello, se realizaron balances de materia y energía al sistema

CLR variando los principales parámetros de operación, como la relación molar oxígeno-combustible, el caudal de sólidos en circulación y/o la relación molar H_2O/CH_4 .

Los artículos que componen esta memoria y que se numeran a continuación (I a VI) son el resultado de los diferentes estudios realizados sobre el reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno de base Ni:

I. de Diego L.F., Ortiz M., Adánez J., García-Labiano F., Abad A., Gayán P. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Chemical Engineering Journal* 2008; 144:289-98. Factor de impacto 2010: 3.074

II. de Diego L.F., Ortiz M., Adánez J., García-Labiano F., Abad A., Gayán P. Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen-carriers. *Journal of Power Sources* 2009;192:27-34. Factor de impacto 2010: 4.283

III. Ortiz M., de Diego L.F., Abad A., García-Labiano F., Gayán P., Adánez J. Hydrogen production by auto-thermal chemical-looping reforming in a pressurized fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35:151-160. Factor de impacto 2010: 4.053

IV. Dueso C., Ortiz M., Abad A., García-Labiano F., de Diego L.F., Gayán P., Adánez J. Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming. Enviado a *Chemical Engineering Journal*. Factor de impacto 2010: 3.074

V. Ortiz M., de Diego L.F., Abad A., García-Labiano F., Gayán P., Adánez J. Catalytic activity of two Ni-based oxygen-carriers for chemical-looping processes with methane. Enviado a *Energy & Fuels*. Factor de impacto 2010: 2.444.

VI. Ortiz M., Abad A., de Diego L.F., García-Labiano F., Gayán P., Adánez J. Optimization of hydrogen production by chemical-looping auto-thermal reforming

working with Ni-based oxygen-carriers. International Journal of Hydrogen Energy 2011; 36:9663-9672. Factor de impacto 2010: 4.053

Mi contribución como autora en cada uno de los artículos de esta memoria ha sido:

Artículos II, III, V, y VI, responsable de la parte experimental, del análisis de los resultados y de la redacción del artículo.

Artículo I, responsable de la parte experimental y del análisis de los resultados.

Artículo IV, participación en la parte experimental y del análisis de los resultados.

El Capítulo 2 presenta un resumen de la parte experimental, de los resultados obtenidos y de las discusiones más relevantes.

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

1. Ortiz M., Adánez J., de Diego L.F. Reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno. Chemical Looping Reforming. II Jornada de Jóvenes Investigadores de Aragón, Zaragoza (España), Noviembre de 2006.
2. de Diego L.F., García-Labiano F., Gayán P., Abad A., Dueso C., Forero C.R., Ortiz M. Desarrollo de transportadores de oxígeno para la combustión de gases con captura de CO₂. IX Reunión del Grupo Español del Carbón, Teruel (España), Octubre de 2007.
3. Ortiz M., Adánez J., de Diego L.F., García-Labiano F., Gayán P., Abad A. Reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno. Chemical Looping Reforming. IX Reunión del Grupo Español del Carbón, Teruel (España), Octubre de 2007.
4. de Diego L.F., Ortiz M., Adánez J., García-Labiano F., Abad A., Gayán P. Producción de hidrógeno por reformado autotérmico de metano con transportadores sólidos de oxígeno de base níquel. III Congreso nacional de Pilas de Combustible (CONAPPICE 2008), Zaragoza (España), Septiembre de 2008.

5. de Diego L.F., Ortiz M., García-Labiano F., Adánez J., Abad A., Gayán P. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming using a Ni-based oxygen carrier. 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies-GHGT9, Washington DC (USA), Noviembre 2008. Publicado en la revista Energy Procedia 2009; 1:3-10.
6. Ortiz M., de Diego L.F., Adánez J. Producción de gas de síntesis por reformado de metano con transportador sólido de oxígeno de base níquel. III Jornada de Jóvenes Investigadores de Aragón, Zaragoza (España), Diciembre 2008.
7. Ortiz M., de Diego L.F., Gayán P., García-Labiano F., Abad A., Adánez J. Synthesis gas generation by autothermal chemical-looping reforming in a pressurized fluidized bed reactor using a Ni-based oxygen carrier. IV International Conference on Clean Coal Technologies-CCT2009, Dresden (Alemania), Mayo 2009.
8. Ortiz M., de Diego L.F., Gayán P., Pans M.A., García-Labiano F., Abad A., Adánez J. Hydrogen production coupled with CO₂ capture by chemical-looping combustion using mixed Fe-Ni oxygen Carriers. 1st International Conference on Chemical Looping, Lyon (Francia), Marzo 2010.
9. Dueso C., Ortiz M., García-Labiano F., Abad A., de Diego L.F., Gayán P., Adánez J. Reduction and oxidation kinetics of a Ni-based oxygen carrier for CLC prepared by impregnation. i-SUP2010: Innovation for Sustainable Production, Brujas (Bélgica), Abril 2010.
10. Pans M.A., Ortiz M., Gayán P., Adánez J. Producción de H₂ con captura de CO₂ por reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno. X Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC), Girona (España), Mayo 2010.
11. Ortiz M., Gayán P., de Diego L.F., García-Labiano F., Abad A., Pans M.A., Adánez J. Producción de H₂ con captura de CO₂ por reformado de metano integrado con un sistema de Chemical-looping combustión. IV Congreso nacional de Pilas de Combustible (CONAPPICE 2010), Sevilla (España), Junio 2010.

12. Ortiz M., Abad A., de Diego L.F., Gayán P., García-Labiano F., Adánez J. Optimization of a Chemical-Looping Auto-Thermal Reforming System Working with a Ni-based Oxygen-Carrier. 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies-GHGT10, Amsterdam, Holanda, Septiembre 2010. Publicado en la revista Energy Procedia 2011; 4:425-43

Capítulo 2

Resumen

2.1. Objetivos y plan de trabajo

Los objetivos planteados en este trabajo fueron desarrollar, caracterizar y seleccionar transportadores sólidos de oxígeno de base NiO para su uso en un sistema de reformado auto-térmico de metano con transportadores sólidos de oxígeno (CLRa), demostrar la viabilidad del proceso CLRa y conocer los fundamentos del proceso para su optimización.

Se seleccionó el óxido de níquel para su uso como fase activa debido a que presenta numerosas ventajas respecto a otros óxidos metálicos, como son una elevada capacidad de transporte de oxígeno y reactividad con distintos gases combustibles, capacidad de trabajar a altas temperaturas debido al elevado punto de fusión del óxido de níquel y del níquel metálico y sus buenas propiedades como catalizador para la reacción de reformado de CH₄. Sin embargo también presenta algunos inconvenientes con respecto a otros óxidos metálicos, como son el mayor coste del níquel y su toxicidad. Por ello, con el fin de disminuir el coste final del transportador, se propuso como objetivo conseguir transportadores de oxígeno con un contenido de fase activa bajo, manteniendo unas características adecuadas para el proceso de reformado auto-térmico de metano con transportadores sólidos de oxígeno.

Para tratar de alcanzar los objetivos propuestos, se prepararon distintos TO mediante varios métodos y utilizando diferentes soportes. Para seleccionar los TO más adecuados entre los materiales preparados, se realizaron experimentos consistentes en multiciclos reducción-oxidación en una termobalanza y en un reactor de lecho fluidizado discontinuo. Estos ensayos permitieron conocer las reactividades de los TO con distintos gases de reacción, distribuciones de productos gaseosos formados, resistencia a la atrición, comportamiento respecto a la aglomeración, tendencia a la deposición de carbono y el mantenimiento de las propiedades físicas y químicas con los ciclos redox, tal y como se muestra en el **Artículo I**. Las propiedades estructurales analizadas fueron la superficie específica medida por fisisorción de N₂, la estructura cristalina medida por difracción de rayos X (XRD), la distribución de tamaño de poros medida por porosimetría de mercurio, la dureza mediante la resistencia a la rotura y las especies reactivas mediante reducciones a temperatura programada (TPR). Además se estudió la estructura de las partículas y la distribución del níquel en su interior mediante análisis SEM-EDX de partículas enteras y cortadas.

Una vez seleccionados los TO que presentaban las mejores características para su uso en el proceso CLR, se analizó su comportamiento en una instalación de 900 Wt con circulación de sólidos en continuo utilizando CH_4 como combustible. En el **Artículo II** se muestran los principales resultados obtenidos en el estudio, donde se analizó la influencia de las principales variables de operación que afectan al proceso, como la temperatura del reactor de reducción, la relación molar oxígeno-combustible y la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, sobre el rendimiento a H_2 y la formación de carbono. La experimentación en esta planta permitió demostrar la viabilidad del proceso CLRa, evaluar la resistencia a la atrición de los TO en la operación en continuo en condiciones más próximas a las de una planta CLRa industrial y demostrar la validez de los TO desarrollados. También se muestra en este artículo un estudio del efecto del tiempo de operación sobre la integridad de las partículas de los TO.

Posteriormente se analizó el efecto de la presión de trabajo sobre el proceso de reformado auto-térmico CLRa. Este estudio se realizó en una instalación equipada con un reactor de lecho fluidizado con alimentación continua de sólido que podía trabajar hasta 10 atmósferas de presión. En el **Artículo III** se muestra el estudio del efecto de la presión sobre el rendimiento a H_2 , formación de carbono e integridad de los TO.

Para realizar el diseño, simulación y optimización del proceso CLRa es necesario conocer la cinética de las reacciones que se producen en el proceso. La cinética de las reacciones de oxidación y de reducción con CH_4 , H_2 y CO de los TO se determinó mediante experimentos en una termobalanza, como se muestra en el **Artículo IV**. En la etapa de reducción se estudió por separado la cinética de las reacciones del NiO y del NiAl_2O_4 con los gases combustibles, ya que ambas fases (NiO y NiAl_2O_4) estaban presentes en los TO y eran activas para la reacción, aunque con reactividades muy diferentes. En el artículo IV se muestra el modelo de reacción elegido y los experimentos realizados en termobalanza para el cálculo de los parámetros cinéticos correspondientes.

El níquel metálico formado durante la reducción de los TO en el reactor de reducción cataliza la reacción de reformado de CH_4 , por lo tanto fue también necesario determinar la cinética de esta reacción. Para la determinación de la cinética de la reacción de reformado se realizaron experimentos en un reactor de lecho fijo con los TO seleccionados (**Artículo V**).

Finalmente se realizó una optimización del proceso CLRa desde el punto de vista de la producción de H₂. Para ello, se realizaron balances de materia y energía en el sistema CLR para determinar las condiciones de operación en las que el proceso trabaja en régimen auto-térmico y la producción de H₂ es la máxima posible (**Artículo VI**). Además, de cara a su uso a nivel industrial, se realizó una integración global del sistema CLR con un reactor de intercambio shift (WGS) y con los precalentadores de alimentación de los gases a los reactores de reducción y oxidación.

2.2. Preparación, caracterización y selección de transportadores sólidos de oxígeno de base NiO

2.2.1. Preparación de transportadores sólidos de oxígeno

Los TO son combinaciones de un óxido metálico como fase activa que aporta el oxígeno necesario para la reacción y un inerte que actúa como soporte o matriz proporcionando dureza, estabilidad y superficie de reacción. La elección del soporte y del método de preparación van a ser determinantes para las propiedades posteriores del TO, como el grado de dispersión de la fase metálica, la interacción metal-soporte y la resistencia mecánica de las partículas. Además, debe tenerse en cuenta el escalado posterior del proceso. Un método de preparación adecuado permite preparar cargas importantes de material de modo rápido y económico, con procesos aplicables fácilmente, no sólo a nivel de laboratorio sino también a nivel industrial.

En este trabajo, como se ha comentado anteriormente, se ha seleccionado NiO como fase activa por sus ventajas respecto a otros óxidos metálicos y Al₂O₃ como soporte debido a su disponibilidad comercial, a sus buenas propiedades de fluidización y estabilidad térmica, y a la posibilidad de su uso en la producción de partículas a gran escala.

Se prepararon distintos TO basados en NiO sobre diferentes soportes y por diferentes métodos. Los soportes utilizados fueron γ -Al₂O₃ comercial (Puralox NWa-155, Sasol Germany GmbH), θ -Al₂O₃ (obtenida por calcinación de γ -Al₂O₃ a 1100 °C durante 2 horas) y α -Al₂O₃ (obtenida por calcinación de γ -Al₂O₃ a 1150 °C durante 2 horas) y los métodos de preparación usados fueron la impregnación con humedad incipiente y el método de deposición-precipitación. En la Tabla 2.1 se muestran las propiedades físicas

de los soportes utilizados. En total se prepararon cinco TO que se designaron con los símbolos químicos referidos al óxido metálico, seguidos del contenido de fase activa como fracción en peso y el inerte usado como soporte: NiO21- γ Al₂O₃, NiO16- θ Al₂O₃, y NiO11- α Al₂O₃, preparados por impregnación con humedad incipiente y NiO28- γ Al₂O₃ y NiO26- α Al₂O₃, preparados por deposición-precipitación.

Tabla 2.1. Propiedades físicas de los soportes utilizados

Soporte	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (%)
γ -Al ₂ O ₃	1.3	55.4
θ -Al ₂ O ₃	1.7	55.0
α -Al ₂ O ₃	2	47.3

El método de impregnación con humedad incipiente consistió en la adición de un volumen de solución saturada de nitrato de níquel (4.2 M) igual al volumen total de poros de las partículas del soporte. La solución acuosa saturada se añadió lentamente a las partículas del soporte, las cuales se encontraban con agitación a temperatura ambiente. La carga deseada de fase activa (%NiO) se logró mediante la aplicación de pasos sucesivos de impregnación - calcinación. La calcinación se realizó en una mufla a 550 °C en atmósfera de aire durante 30 minutos para descomponer el nitrato de níquel en óxido de níquel. Por último, el TO se estabilizó en una mufla durante 1 hora a 950 °C en atmósfera de aire [85].

El método de precipitación-deposición proporciona una buena distribución del metal activo (níquel en este caso) sobre la superficie del soporte [86]. En este método se utiliza un agente precipitante que aumenta el pH de la solución para que se formen grupos hidroxilo. En este trabajo se utilizó urea como agente precipitante, debido a que su reacción de descomposición en medio acuoso es lenta. Los grupos hidroxilo se forman lenta y uniformemente a través de los poros de las partículas y la precipitación en forma de hidróxido de níquel tiene lugar de forma más homogénea. De este modo se consiguen óxidos metálicos estables y altamente dispersos después del tratamiento térmico.

Para la preparación de los TO por este método se utilizaron disoluciones de nitrato de níquel 4.2 M y de urea 3 ó 6 M y se seleccionó una relación urea/níquel de 1.9. Las cantidades deseadas de nitrato y de urea se introdujeron en un matraz junto con el soporte

a impregnar. Durante la primera hora se mezclaron con agitación y se calentaron hasta 90 °C. Después se dejaron reaccionar a dicha temperatura durante 20 horas con agitación. El precipitado obtenido se filtró y se lavó con agua destilada y, posteriormente, se secó a 100 °C durante una noche antes de calcinarlo a 950 °C durante 1 hora. El contenido final de NiO depositado en la muestra se determinó por dos vías: i) por diferencia entre el Ni añadido a la solución inicial y el Ni que quedó en la disolución después de la deposición, el cual se determinó mediante el análisis de la disolución restante con un espectrómetro de emisión atómica (ICP) Jobin Yvon 2000 y ii) por análisis termogravimétrico del sólido resultante, midiendo la pérdida de peso durante la reducción del NiO usando como gas reductor un 15% de H₂. Con ambos métodos se obtuvieron los mismos valores.

2.2.2. Caracterización físico-química de transportadores sólidos de oxígeno

Tanto los TO frescos, es decir aquellos que no han sido sometidos a reacción, como los usados, aquellos que han tenido algún tiempo de reacción, se caracterizaron física y químicamente mediante el empleo de diferentes técnicas, con el fin de conocer los posibles cambios que pudiesen haber experimentado las partículas en cada uno de los experimentos realizados.

La fuerza necesaria para fracturar una partícula se midió en un aparato Shimpo FGN-5X y la resistencia a la rotura o dureza mecánica se consideró como el valor promedio de al menos 20 mediciones. La distribución de tamaño de partículas (PSD) se determinó con un equipo LS 13 320 de Beckman Coulter. La porosidad y distribución de tamaño de poros se analizó mediante porosimetría de mercurio en un equipo Quantachrome PoreMaster 33. El área superficial se determinó con el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando un equipo Micromeritics ASAP 2020. La identificación de las especies químicas cristalinas se llevó a cabo en un equipo de difracción de rayos X (XRD) Bruker AXS D8 Advance, equipado con un monocromador de haz difractado de grafito, con radiación Ni-filtrada "Cu K α ". La microestructura de las partículas y la distribución de los elementos en el sólido fueron analizados en un microscopio electrónico de barrido (SEM) Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa, con un analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li). Para analizar la sección interna de las partículas estas fueron embebidas en una resina, cortadas con un disco de diamante y pulidas. Las especies químicas reactivas se determinaron a partir de los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) obtenidos bien en un aparato Micromeritics Autochem II 2920 usando H₂ como gas

reactante y calentando a una velocidad de 10 °C/min desde 110 °C hasta 950 °C, o bien en una TGA usando H₂ como gas reductante y calentando a una velocidad de 20 °C/min desde temperatura ambiente hasta 950 °C.

La Tabla 2.2 presenta un resumen de las principales propiedades de los TO frescos estudiados en este trabajo. Se puede observar que los TO soportados sobre α -Al₂O₃ tienen mayor densidad y resistencia a la rotura que los soportados sobre γ -Al₂O₃ y que los TO preparados por el método de precipitación-deposición tienen mayor densidad y dureza que los preparados por el método de impregnación con humedad incipiente. La diferencia en los valores de superficie BET que presentan los TO se debe principalmente al soporte utilizado. La superficie específica del soporte γ -Al₂O₃ es mucho mayor que la del soporte α -Al₂O₃ por lo que los transportadores preparados sobre γ -Al₂O₃ tienen una mayor superficie BET que los preparados sobre α -Al₂O₃. Los patrones XRD obtenidos mostraban la formación de la espinela NiAl₂O₄ en todos los transportadores de oxígeno.

Tabla 2.2. Propiedades físicas y composición de los TO.

Transportador	Método de preparación (*)	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a la rotura (N)	Porosidad (%)	BET (m ² /g)	XRD
NiO21- γ Al ₂ O ₃	Impregnación (2)	1.6	2.6	51.6	83.4	γ -Al ₂ O ₃ NiAl ₂ O ₄
NiO16- θ Al ₂ O ₃	Impregnación (2)	2.0	3.3	48.6	8.2	α -Al ₂ O ₃ , NiO, NiAl ₂ O ₄
NiO11- α Al ₂ O ₃	Impregnación (2)	2.3	4.2	42.4	7	α -Al ₂ O ₃ NiAl ₂ O ₄ NiO
NiO28 - γ Al ₂ O ₃	Precipitación-deposición	1.8	4.3	46.5	77.5	γ -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄ , NiO
NiO26- α Al ₂ O ₃	Precipitación-deposición	2.6	5.1	41.5	13.2	α -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄ , NiO

(*) En paréntesis aparece el número de impregnaciones realizadas en la preparación de cada transportador.

2.2.3. Reactividad de los transportadores sólidos de oxígeno en TGA

Una vez realizada la caracterización físico-química de los TO se analizó su reactividad, tanto en la reacción de reducción como en la de oxidación. Esta reactividad se determinó por análisis termogravimétrico (TGA), el cual se basó en la medición de la variación del peso con respecto al tiempo a una determinada temperatura. En el caso de análisis de TO, el cambio de peso experimentado se debe a procesos de oxidación y reducción de los óxidos metálicos que constituyen la fase activa del TO. Los experimentos en TGA permiten analizar la reactividad de los TO bajo condiciones bien definidas y en ausencia de complejos factores de fluidización como por ejemplo la atrición de las partículas.

2.2.3.1. Descripción de la instalación

El equipo experimental utilizado para el análisis de la reactividad de los TO consta principalmente de un sistema de alimentación de gases, una termobalanza CI Electronics y un sistema de recogida de datos. La termobalanza consta fundamentalmente de una microbalanza situada en la parte superior o cabeza, un reactor de cuarzo, un horno eléctrico donde está situado el reactor y un sistema de medición y control de la temperatura en el interior del horno, ver Figura 2.1 y Figura 2.2.

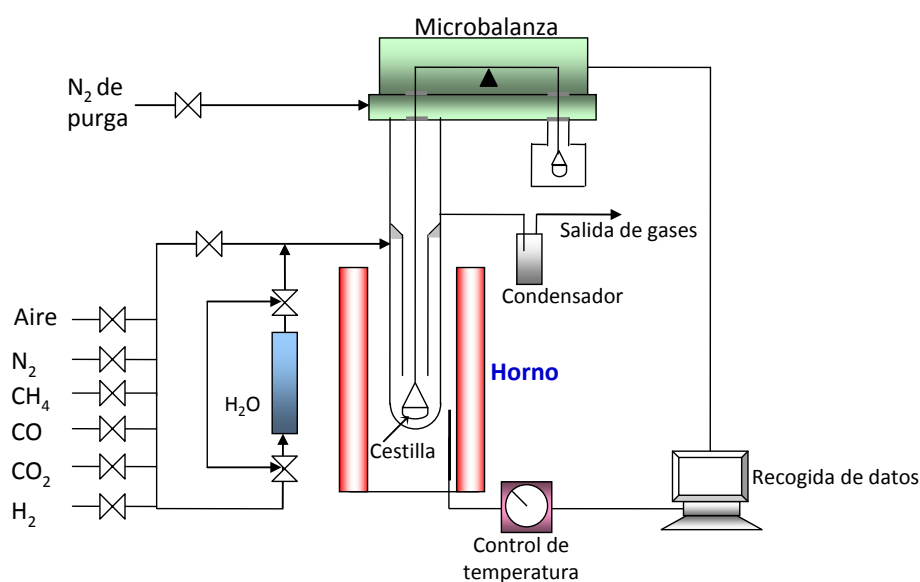


Figura 2.1. Esquema de la balanza termogravimétrica.



Figura 2.2. Imagen de la instalación de la TGA

El horno puede operar a temperaturas hasta 1000 °C y se calienta por medio de resistencias eléctricas. Posee un termopar que está conectado a un módulo de control de temperatura, que permite medir y controlar la velocidad de calentamiento del mismo, y por tanto, de la muestra. En su interior se aloja el tubo de cuarzo o reactor, cuyo diámetro interno es de 24 mm. La termobalanza está conectada a un ordenador que registra continuamente la temperatura, el peso de la muestra y su variación con el tiempo.

La muestra sólida se coloca en una cestilla suspendida de un brazo de la termobalanza y se sitúa en la parte inferior del tubo de reacción. La cestilla utilizada tiene 8 mm de altura, 14 mm de diámetro y está construida con una malla de platino para prevenir su corrosión y para reducir la resistencia a la transferencia de materia en torno al sólido.

El reactor de cuarzo está formado por dos tubos concéntricos de 10 y 24 mm de diámetro interno. El gas entra por la parte superior y desciende por la sección anular entre los dos tubos hasta llegar a la cestilla con la muestra. En este recorrido el gas se calienta hasta alcanzar la temperatura del horno. Una vez el gas llega a la cestilla que contiene el TO, reacciona y abandona la zona de reacción por el interior del tubo de diámetro más pequeño. Para evitar que el mecanismo interno de la microbalanza quede expuesto a los gases de reacción y prevenir la corrosión en las partes electrónicas, se introduce por la cabeza de la termobalanza un flujo constante de nitrógeno (9 l_N/h) para evitar que los gases provenientes de la zona de reacción lleguen a la cabeza.

El análisis termogravimétrico realizado con los TO consistió en realizar ciclos de reducción con CH_4 y oxidación con aire. Entre cada periodo de reducción y oxidación se purgó el reactor con N_2 durante un par de minutos para evitar el contacto entre los gases alimentados. Con cada TO se realizaron al menos cinco ciclos. Se observó que tras el primer ciclo, para el cual la velocidad de reducción fue menor, el TO se estabilizaba y los cuatro ciclos siguientes eran casi idénticos. Se utilizó el quinto ciclo para realizar los cálculos y con fines comparativos.

Para simular la composición de los gases presentes en el reactor de reducción del sistema CLR y evitar la deposición de carbono se alimentó vapor de agua al reactor. Para alimentar dicho vapor al sistema, los gases de reducción se pasaron por un borboteador con agua destilada que se calentaba mediante una resistencia hasta la temperatura deseada. De este modo, los gases se saturaban con la cantidad de agua correspondiente a la presión de vapor a la temperatura fijada. Para todos los experimentos realizados la temperatura en el reactor se mantuvo constante a $950\text{ }^\circ\text{C}$ y se utilizó un caudal de alimentación de $25\text{ l}_\text{N}/\text{h}$. Durante el periodo de reducción la composición en volumen del gas fue $15\% \text{ CH}_4$, $20\% \text{ H}_2\text{O}$ y $65\% \text{ N}_2$ y durante el periodo de oxidación la composición del gas fue de $100\% \text{ aire}$. Estos gases, a excepción del H_2O , se alimentaban mediante medidores-controladores de flujo másico.

También se realizaron en la TGA experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) para determinar la cantidad de NiO y NiAl_2O_4 presente en los TO. Se utilizó como gas reductor una corriente de gas de $75\text{ ml}_\text{N}/\text{min}$, con un 10% de H_2 en Ar y la muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta $950\text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2.3.2. Tratamiento de los datos

Con los datos registrados de variación de peso del sólido en función del tiempo de reacción durante los ciclos de reducción y oxidación se obtuvo la conversión de los TO con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Para la reducción: } X = \frac{m_{\text{ox}} - m}{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}} \quad (\text{E2.1})$$

$$\text{Para la oxidación: } X = 1 - \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad (\text{E2.2})$$

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

2.2.3.3. Resultados obtenidos

La Figura 2.2 muestra la reactividad de todos los TO preparados y analizados durante las reacciones de reducción y oxidación. Se observa que todos los TO preparados muestran una reactividad alta durante la reacción de oxidación pero no ocurre lo mismo durante la reacción de reducción. Los TO preparados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan la menor reactividad durante la reacción de reducción mientras que los TO preparados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra la mayor reactividad. La baja reactividad durante la reducción de los TO preparados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se atribuye a la reacción en fase sólida que tiene lugar entre el NiO y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para formar NiAl_2O_4 (como se ha visto en los resultados obtenidos por XRD, Tabla 2.2, y como se verá posteriormente en el análisis de las curvas TPR), el cual ralentiza la reacción debido que su velocidad de reacción con CH_4 es menor que la velocidad de reacción de CH_4 con NiO. Por el contrario, la alta reactividad de los TO preparados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se debe a que ésta tiene menos tendencia a formar NiAl_2O_4 [85]. El TO preparado sobre $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra una reactividad intermedia entre los TO preparados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

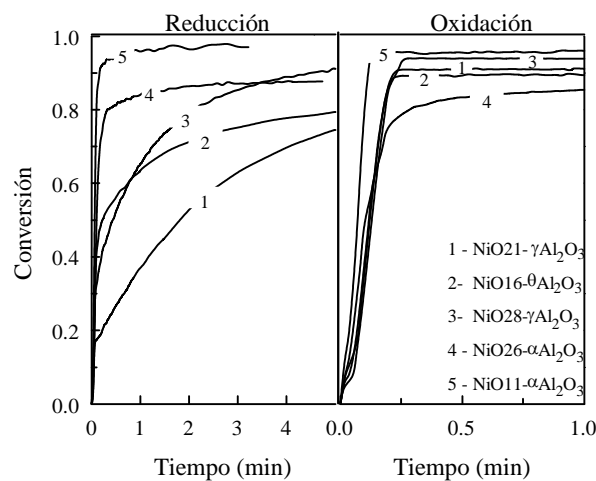


Figure 2.3. Reactividad de los TO. T= 950 °C.

En la Figura 2.3 también se puede observar el efecto del método de preparación de los TO sobre su reactividad. El TO preparado por el método de deposición-precipitación sobre γ - Al_2O_3 muestra una mayor reactividad durante la reducción que el preparado sobre el mismo soporte por el método de impregnación con humedad incipiente. Sin embargo, los TO preparados sobre α - Al_2O_3 por ambos métodos muestran una reactividad similar durante las reacciones de reducción y oxidación.

La Figura 2.4 muestra los resultados obtenidos en los análisis TPR realizados a cada TO después de 5 ciclos de reducción-oxidación en TGA. En los espectros TPR se observa una primera pérdida de peso en el rango de temperatura 400-600 °C y una segunda pérdida de peso en el rango 800-950 °C para todos los TO. La primera pérdida de peso se debe a la reducción de Ni^{2+} de la fase NiO, mientras que la pérdida de peso que se produce a temperaturas altas se atribuye a la reducción del Ni^{2+} de la fase NiAl_2O_4 , de manera que en la Figura 2.4 se puede observar que la reducción de los TO tiene lugar en dos etapas, la reducción de NiO a baja temperatura y la reducción de NiAl_2O_4 a temperatura alta. Este hecho coincide con lo observado en los resultados de XRD, los cuales indicaban la presencia de dos fases, NiO y NiAl_2O_4 . También se observa que la fracción de Ni^{2+} reducido a baja temperatura (fracción de NiO libre) depende del TO. Comparando los resultados que se muestran en las Figuras 2.3 y 2.4, se puede concluir que existe una correlación entre la reactividad y el contenido de NiO libre presente en el TO. Cuanto mayor es la fracción de NiO libre presente en el TO, lo cual ocurre para los TO preparados con α - Al_2O_3 , mayor es su reactividad.

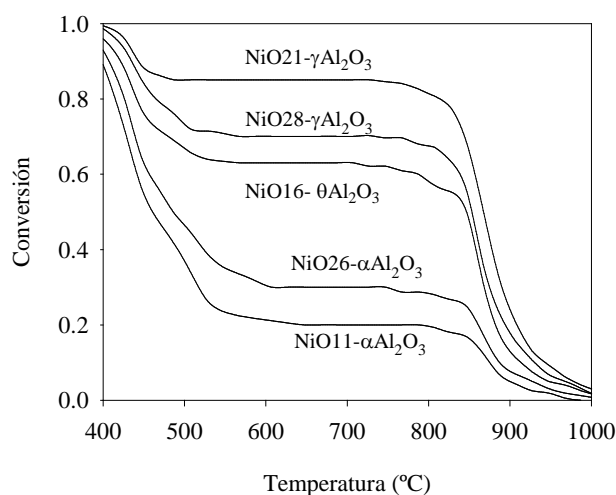


Figura 2.4. Comportamiento de los TO durante los análisis TPR realizados en TGA.

Gas Reductor: 10 % H_2

2.2.4. Comportamiento de los TO en reactor de lecho fluidizado discontinuo

Los experimentos multi-ciclo en un reactor de lecho fluidizado discontinuo se aproximan a las condiciones a las cuales estará sometido el TO en un proceso CLR en continuo y permiten conocer la distribución de los productos gaseosos y el comportamiento del TO en cuanto a la aglomeración y la atrición de sólidos durante un alto número de ciclos de reducción-oxidación.

2.2.4.1. Descripción de la instalación

En la Figura 2.5 se muestra una imagen y un esquema de la instalación de lecho fluidizado discontinuo empleada para el estudio del comportamiento de los TO preparados. Dicha instalación consiste en un sistema de alimentación de gases, un reactor de lecho fluidizado, un sistema doble de filtros en caliente para retener los sólidos elutriados del lecho y un sistema de análisis de gases. El sistema de alimentación de gases y H₂O está formado por diferentes medidores-controladores de flujo másico conectados a una válvula automática de tres vías. Esta válvula siempre fuerza el pasar N₂ (inerte) entre los periodos de reducción y oxidación para evitar el contacto entre el gas reductor y el gas oxidante. El reactor de lecho fluidizado, construido en Kanthal, tiene 0.054 m d.i. y 0.5 m de altura, con una zona de precalentamiento de 0.3 m justo debajo del distribuidor, el cual está formado por una placa perforada. A la salida del lecho fluidizado se instalaron dos filtros en caliente que permiten recuperar los sólidos elutriados durante los ciclos sucesivos de reducción/oxidación, lo que permitió obtener datos de atrición a diferentes tiempos o número de ciclos. El reactor tiene conectadas dos tomas de presión para medir la pérdida de carga en el lecho. Los problemas de aglomeración se pudieron detectar por la disminución de la pérdida de carga en el lecho durante la operación, mostrando su defluidización.

La composición del gas a la salida del reactor de lecho fluidizado se midió en continuo con diferentes analizadores de gases. Las concentraciones de CO, CO₂ y CH₄ se midieron mediante un analizador infrarrojo no dispersivo (NDIR) Maihak S710/UNOR, la concentración de H₂O con un analizador FTIR (Gasmeter CX4000), la concentración de H₂ se determina usando un detector de conductividad térmica (Maihak S710/THERMOR) y la concentración de O₂ mediante un analizador paramagnético (Siemens OXYMAT 5E).

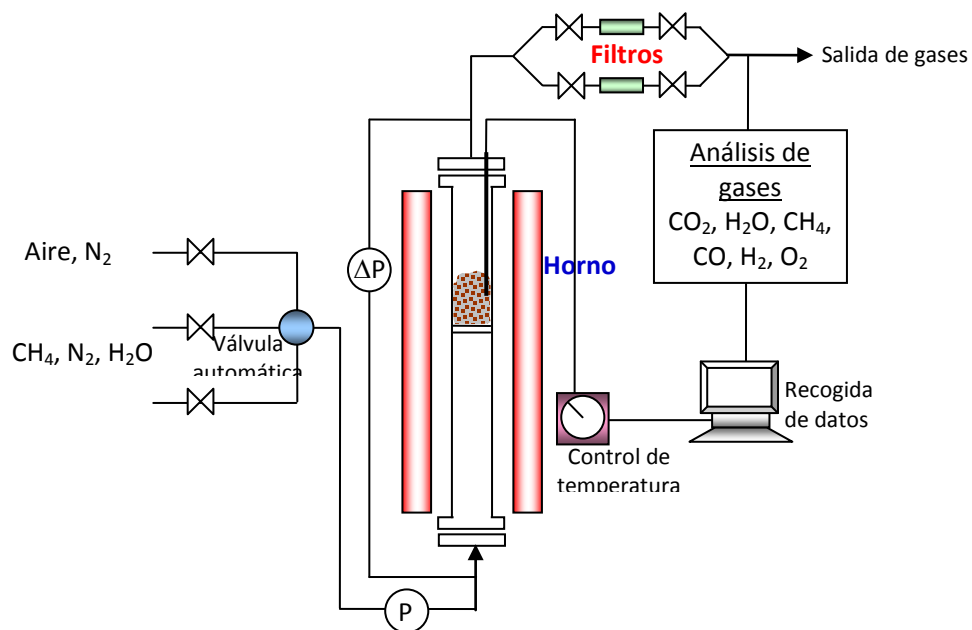


Figura 2.5. Esquema e imagen del reactor de lecho fluidizado discontinuo.

En esta instalación se estudió el efecto de distintas condiciones de operación, como temperatura de reducción, el tiempo del periodo de reducción y la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, sobre la composición de la distribución de productos gaseosos y la formación de carbono obtenida para cada TO preparado.

Los experimentos se realizaron a temperaturas entre 800 y 950 °C, con cargas de 300-400 gramos de TO con un tamaño de partícula de 0.1-0.3 mm y a una velocidad superficial del

gas alimentado de 0.15 m/s que aseguraba una buena fluidización y sin arrastre de partículas. La composición en volumen del gas de alimentación durante la reducción fue 25 % CH₄, 7.5–17.5 % H₂O (para conseguir relaciones molares H₂O/CH₄ = 0.3, 0.5 y 0.7) y el resto N₂. La composición en volumen del gas de alimentación durante la oxidación fue 10–15% O₂ y el resto N₂ para evitar un aumento de la temperatura.

2.2.4.2. Tratamiento de los datos

Las principales reacciones que pueden tener lugar, aunque con distinta contribución, en el lecho fluidizado discontinuo durante el periodo de reducción del TO son los siguientes:

Oxidación



Oxidación Parcial



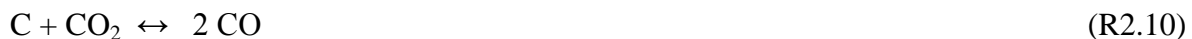
Reformado de Metano catalizada por Ni



Descomposición de Metano catalizada por Ni



Gasificación de carbono



Water gas shift



Y durante el periodo de oxidación del TO:





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

Reducción

$$X_{red} = \int_{t_0}^{t_{red}} \frac{Q_s}{n_0 P_{tot}} \left(2P_{CO_2,s} + P_{CO,s} + P_{H_2O,s} - \frac{Q_e}{Q_s} P_{H_2O,e} \right) dt \quad (E2.3)$$

$$Q_s = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{P_{N_2,s}} \right) = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{(1 - P_{CH_4,s} - P_{CO_2,s} - P_{CO,s} - P_{H_2,s} - P_{H_2O,s})} \right) \quad (E2.4)$$

Oxidación

$$X_{oxi} = \int_{t_0}^{t_{oxi}} \frac{2Q_s}{n_0 P_{tot}} \left(\frac{Q_e}{Q_s} P_{O_2,e} - P_{O_2,s} - 1/2 P_{CO,s} - P_{CO_2,s} \right) dt \quad (E2.5)$$

$$Q_s = \frac{Q_e (1 - P_{O_2,e})}{(1 - P_{CO_2,s} - P_{CO,s} - P_{O_2,s})} \quad (E2.6)$$

donde X es la conversión del TO, Q_e es el flujo molar de gas a la entrada al reactor, Q_s es el flujo molar de gas a la salida del reactor, P_{tot} es la presión total, $P_{i,e}$ es la presión parcial del gas i a la entrada del reactor, $P_{i,s}$ es la presión parcial del gas i a la salida del reactor, n_0 son los moles de oxígeno que puede aportar el TO totalmente oxidado y t es el tiempo de reacción.

Los dos últimos términos de la ecuación E2.5 tienen en cuenta la posible formación de CO y CO₂ durante el periodo de oxidación debido a la oxidación de carbono (R2.13 y R2.14) procedente de la descomposición de CH₄ (R2.8) producida durante el periodo de reducción. Puesto que los experimentos se realizaron en un lecho fluidizado discontinuo y por lo tanto la concentración de los gases varía con el tiempo de reacción, para eliminar los problemas originados por la dispersión de gases en la línea de análisis y en los propios analizadores, los perfiles de concentración de gas obtenidos se corrigieron mediante el modelo descrito por Forero [87] para obtener la concentración real de los gases a la salida del reactor. Para ello, se determinaron previamente los coeficientes de dispersión del sistema mediante la inyección en escalón de un trazador.

2.2.4.3. Resultados obtenidos

En el reactor de lecho fluidizado discontinuo se estudió el efecto del método de preparación del TO, tipo de soporte, temperatura de reducción, tiempo del periodo de reducción y la relación molar H_2O/CH_4 sobre la composición del gas de salida del reactor, la formación de carbono, así como sobre la aglomeración y atrición de las partículas. La posible formación de carbono durante el periodo de reducción se detectó como CO y/o CO_2 generados durante el periodo de oxidación.

La Figura 2.6 muestra, a modo de ejemplo, las concentraciones en base seca de los distintos gases medidas durante las reacciones de reducción y de oxidación, trabajando con los TO preparados por impregnación con humedad incipiente sobre $\gamma-Al_2O_3$ y $\alpha-Al_2O_3$ y con los TO preparados por el método de deposición-precipitación, para una relación molar H_2O/CH_4 de 0.7. Puede observarse en esta figura que cuando se utilizaban TO preparados sobre $\gamma-Al_2O_3$ (Figura 2.6.b y 2.6.c) inmediatamente después de la alimentación de CH_4 al reactor se formaban CO_2 , H_2O , CO y H_2 . La conversión de CH_4 era completa, puesto que no se detectaba en ningún momento este gas, y concentraciones altas de H_2 y CO estaban presentes en el gas de salida junto a CO_2 y H_2O durante todo el periodo de reducción. Este comportamiento indicaba que el proceso de reducción era principalmente selectivo hacia la formación de H_2 y CO, incluso cuando el TO estaba completamente oxidado al principio de la reacción.

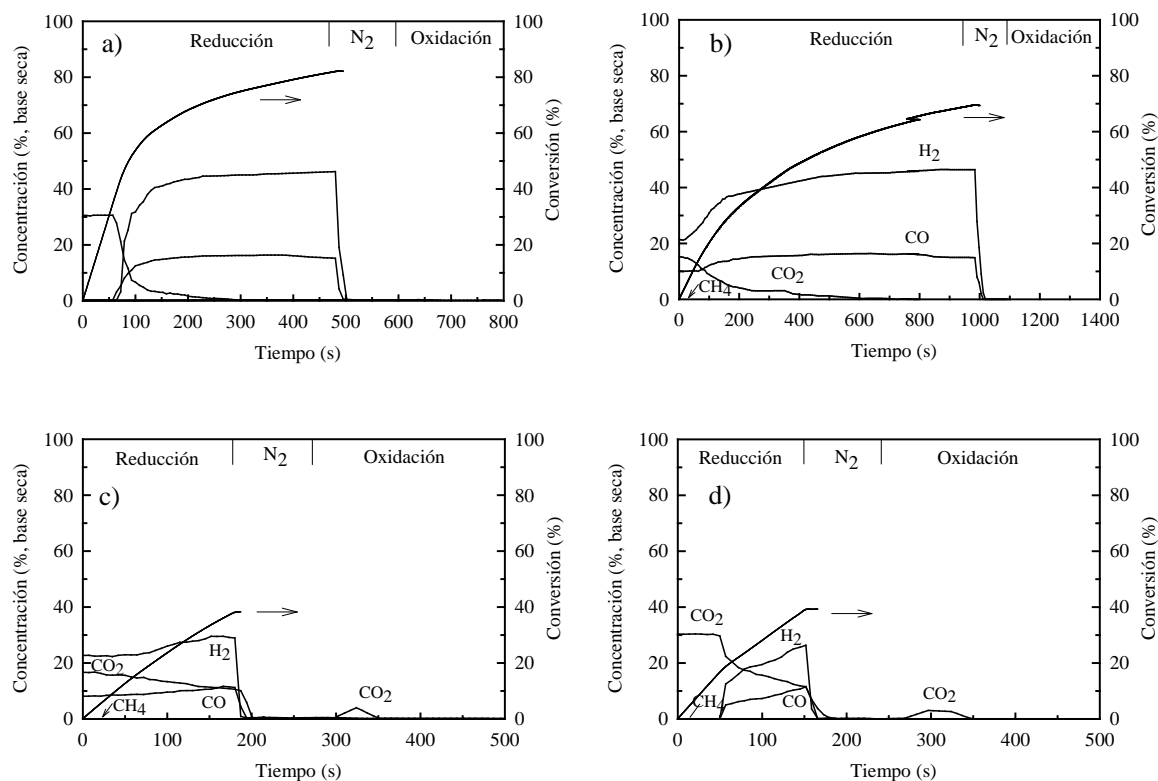


Figura 2.6. Distribución de productos gaseosos durante un ciclo redox en el reactor de lecho fluidizado discontinuo trabajando con una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ de 0.7 y $T = 950^\circ\text{C}$. a) NiO11- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, b) NiO21- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, c) NiO28- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y d) NiO26- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

La distribución de productos obtenida trabajando con los TO preparados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figuras 2.6.a y 2.6.d) presenta notables diferencias con respecto a la obtenida con los TO preparados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En este caso, después de la alimentación del CH_4 también se formaban inmediatamente CO_2 y H_2O y no se detectaba metano en ningún momento durante la reducción. Sin embargo, durante el periodo inicial de reducción las concentraciones de CO e H_2 eran las correspondientes al equilibrio termodinámico a la temperatura de reacción. Tras este periodo inicial, las concentraciones de CO_2 y H_2O disminuían mientras que las de CO e H_2 aumentaban, indicando que en esta fase el proceso de reducción era principalmente selectivo hacia la formación de H_2 y CO . El cambio en la selectividad durante el periodo de reducción está asociado a cambios en el grado de conversión del TO. Al principio, cuando el TO está completamente oxidado, la alta reactividad y cantidad de NiO presente en el TO favorece la oxidación total del CH_4 (R2.1, R2.2. y R2.3) pero a medida que el TO se reduce, y por tanto disminuye la disponibilidad de oxígeno, la selectividad cambia de CO_2 y H_2O a CO e H_2 debido a que las velocidades de las reacciones de oxidación (R2.1, R2.2 y R2.3) disminuyen y además

pueden tener lugar las reacciones de oxidación parcial (R2.4) y especialmente la de reformado de CH_4 (R2.5), la cual está catalizada por la presencia de Ni metálico formado en la reducción del NiO.

El comportamiento del TO preparado sobre $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue similar al comportamiento de los TO preparados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pero el tramo inicial del periodo de reducción donde el proceso es selectivo a CO_2 y H_2O era menor.

La posible formación de carbono durante la reducción, debido a la reacción R2.8, se detectó por la aparición de CO y CO_2 durante el periodo de oxidación. Para determinar el tiempo de reacción sin formación de carbono se realizaron experimentos con distintos tiempos del periodo de reducción. En la Figura 2.7 se muestra la distribución del gas producto obtenida con el transportador $\text{NiO}11\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ trabajando con 5 y 7 minutos de periodo de reacción de reducción. Como puede observarse, el carbono depositado sobre el transportador aumentó al aumentar el tiempo de reacción de reducción. La Figura 2.7 muestra también la relación molar H_2/CO en función del tiempo de reacción. Se observó que el comienzo de la formación de carbono coincidía con un aumento brusco en la relación molar H_2/CO . De acuerdo con las reacciones que tienen lugar durante el período de reducción (R1-R11), la relación H_2/CO debe ser menor de 3 si el H_2 no es producido por la reacción R2.8 (descomposición de CH_4). Por el contrario, cuando hay deposición de carbono en el TO, es decir, se produce la reacción R2.8, disminuye la generación de CO y como consecuencia la relación molar H_2/CO aumenta. Por tanto, valores de la relación molar H_2/CO mayores de 3 indican que existe formación de carbono, de manera que a partir del tiempo de reacción en el que la relación molar H_2/CO pasaba a ser mayor de 3 se pudo determinar el tiempo máximo sin formación de carbono.

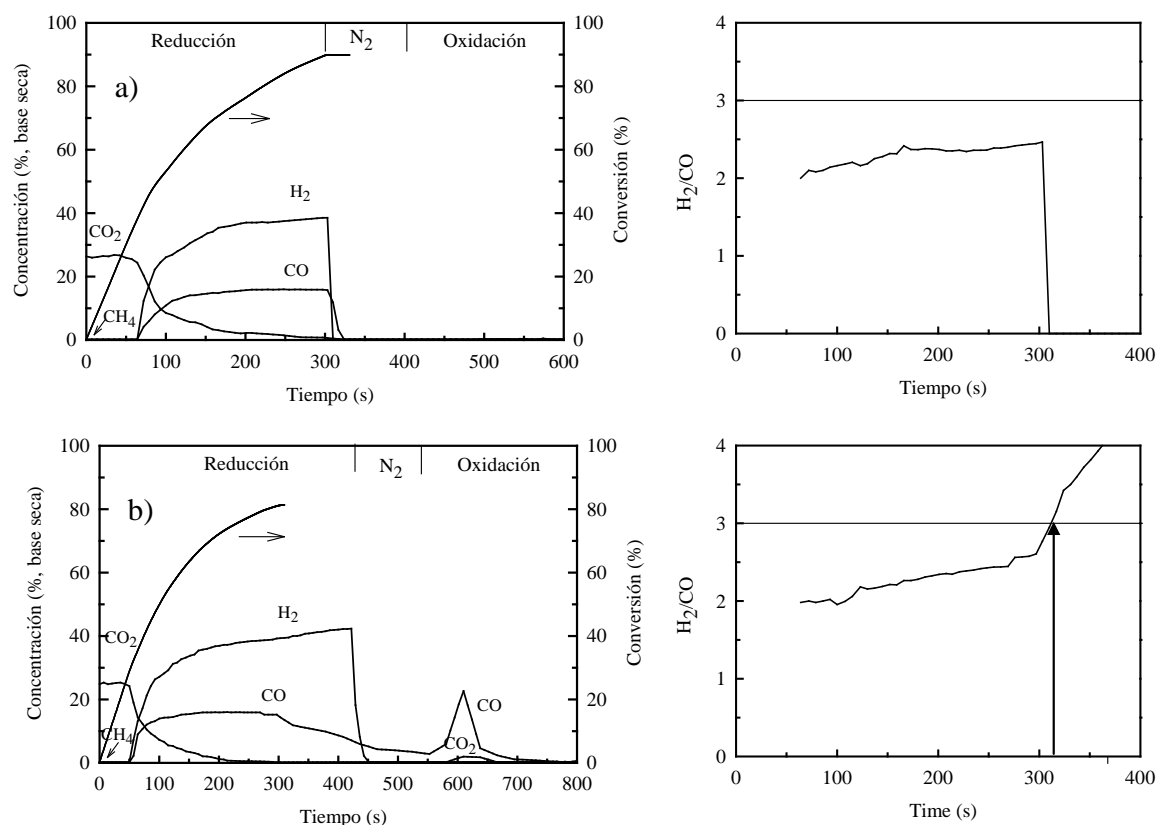


Figura 2.7. Distribución de productos gaseosos y relación H_2/CO durante un ciclo en el reactor de lecho fluidizado discontinuo trabajando con una relación molar H_2O/CH_4 de 0.3 con el TO NiO11- α Al $_2$ O $_3$. a) Tiempo de reacción = 5 minutos, b) Tiempo de reacción = 7 minutos

La Tabla 2.3 muestra los tiempos de reducción sin formación de carbono y la conversión máxima alcanzada por los TO antes de la formación de carbono a distintas temperaturas de reacción y con distintas relaciones molares H_2O/CH_4 . Durante la realización de estos experimentos se observó que un aumento en la relación molar H_2O/CH_4 producía un ligero aumento en las concentraciones de H_2 y CO . Sin embargo, el hecho más destacable, como se observa en la tabla, fue que al aumentar la relación molar H_2O/CH_4 aumentaba el tiempo de reacción y la conversión máxima alcanzada por los TO antes de la formación de carbono. Asimismo, puede observarse que los TO preparados por el método de impregnación tuvieron tiempos de reducción sin formación de carbono mayores que los TO preparados por el método de deposición-precipitación. Además, se observó que la conversión máxima alcanzada por los TO preparados por impregnación antes de la formación de carbono fue considerablemente mayor que la alcanzada por los TO preparados por deposición-precipitación. Por ejemplo, a 950 °C la deposición de carbono con los TO NiO28- γ Al $_2$ O $_3$ y NiO26- α Al $_2$ O $_3$ comenzó a conversiones del 20-35 % y 25-35

% respectivamente, mientras que la conversión máxima sin formación de carbono alcanzada por los TO NiO21- γ Al₂O₃ y NiO11- α Al₂O₃ fue aproximadamente del 75 % y 85 % respectivamente.

Tabla 2.3. Tiempos de reducción máximos y conversiones máximas alcanzadas por los TO sin formación de carbono

TO	Temperatura (°C)	Relación Molar H ₂ O/CH ₄	Tiempo sin formación de carbono (minutos)	Conversión máxima del TO sin formación de carbono (%)
NiO11- α Al ₂ O ₃	950	0.3	5	89±3
		0.5	6	89±4
		0.7	8	85±5
	800	0.3	1.5	52±3
		0.5	2	55±5
		0.7	3	57±4
NiO16- θ Al ₂ O ₃	950	0.3	5	65±2
		0.5	7	67±3
		0.7	8	68±5
	800	0.3	1	21±3
		0.5	1.25	21±2
		0.7	1.5	23±4
NiO21- γ Al ₂ O ₃	950	0.3	9	77±4
		0.5	12	76±4
		0.7	17	70±7
	900	0.3	7	58±4
	850	0.3	5	30±3
	800	0.3	3	20±3
		0.5	5	20±4
		0.7	7	24±4
NiO28- γ Al ₂ O ₃	950	0.3	< 1	20±6
		0.5	1	22±4
		0.7	3	35±6
NiO26- α Al ₂ O ₃	950	0.3	<1	25±4
		0.5	<1.5	30±5
		0.7	<2.5	35±6

Un hecho destacable en estos experimentos fue que los TO preparados por el método de deposición-precipitación dieron problemas de fluidización por aglomeración a la temperatura de 950 °C. En la Figura 2.8 se muestran fotografías SEM del TO NiO28- γ Al₂O₃ antes y después de los ciclos redox en lecho fluidizado. En ella se puede observar como el TO presenta agregados de partículas debido a la aglomeración. Esta aglomeración puede ser debida a la formación de una capa de NiO alrededor de las partículas que migra durante la operación y favorece el pegado de las mismas. Este fenómeno puede ser además causante de que estos TO tengan una mayor tendencia a la formación de carbono por la descomposición del CH₄.

Finalmente, se analizó el efecto de la temperatura de reducción en el rango 800-950 °C sobre la distribución de productos y la formación de carbono con los TO preparados por impregnación con humedad incipiente. Se observó que con estos TO, al aumentar la temperatura de reducción aumentaba la conversión máxima del TO y el tiempo de reacción sin formación de carbono. Además con los TO preparados por impregnación la distribución de productos obtenida era la deseada en el proceso CLR (CO y H₂)

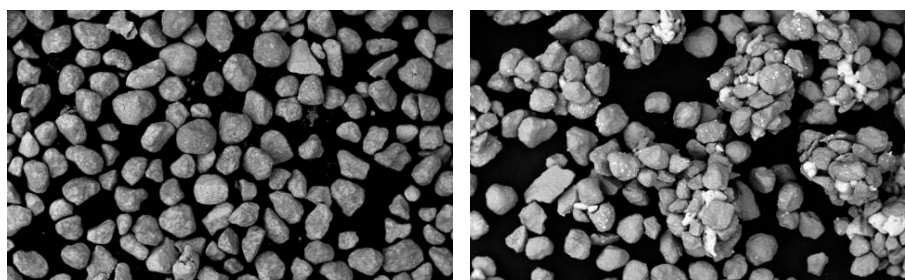


Figura 2.8. Microfotografías SEM de las partículas del TO NiO28- γ Al₂O₃ antes y después de su uso en el lecho fluidizado discontinuo.

Otro de los parámetros importantes a tener en cuenta para la selección de un TO adecuado para el proceso CLR es su velocidad de atrición. Velocidades de atrición altas disminuirán la vida de las partículas del TO aumentando el costo del proceso CLR. En la Figura 2.9 se representa el porcentaje de pérdida de peso sufrida por cada TO preparado por impregnación a lo largo de los ciclos. Se puede apreciar que en los primeros ciclos de operación el porcentaje de pérdida de peso del TO NiO21- γ Al₂O₃ fue mayor y posteriormente, en torno al ciclo 50, se estabilizó y la pérdida de peso fue prácticamente constante. Por el contrario los TO NiO11- α Al₂O₃ y NiO16- θ Al₂O₃ mostraron una pérdida

de peso menor y que se estabilizaba antes. Sin embargo, en general la pérdida de peso por atrición fue baja para todos los TO.

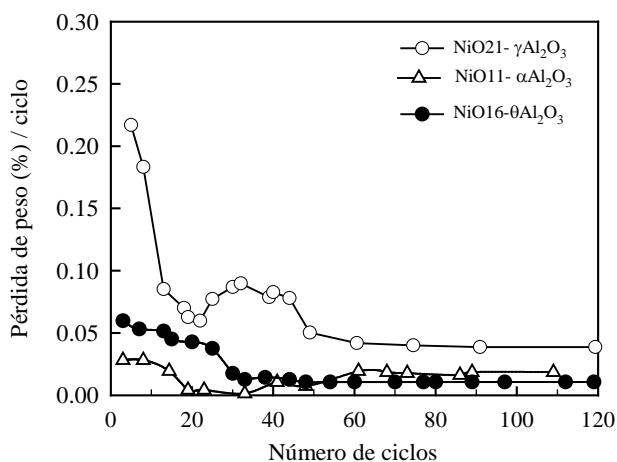


Figura 2.9. Pérdida de peso de los TO a lo largo de los ciclos.

2.2.5. Selección de transportadores sólidos de oxígeno de base NiO

Después de analizar los resultados obtenidos en TGA y en el lecho fluidizado discontinuo con los diferentes TO, se concluyó que los TO preparados por el método de deposición-precipitación podrían dar problemas de fluidización en el proceso CLR debido a la aglomeración. Además, estos TO tienen alta tendencia a la formación de carbono. Por el contrario los TO basados en óxido de níquel, soportados en alúmina y preparados por el método de impregnación con humedad incipiente pueden ser adecuados para el reformado auto-térmico de CH₄ en lecho fluidizado continuo, ya que no dieron problemas de aglomeración, tuvieron baja tendencia a la formación de carbono, buena distribución de gas producto y baja atrición.

Aunque cuando se trabajó con el TO preparado por el método de impregnación sobre α -Al₂O₃ no aparecían CO e H₂ como productos durante el período inicial de la reacción, se consideró su utilización como TO para el proceso CLR ya que a partir de conversiones del sólido mayores del 40 % el proceso sí era selectivo a la formación de CO e H₂.

El principal inconveniente del método de preparación por impregnación con humedad incipiente es la cantidad limitada de fase activa que se puede introducir en el TO en cada una de las etapas de impregnación, especialmente cuando se utilizan soportes con baja

porosidad. Para aumentar el contenido de NiO impregnado en cada etapa, especialmente cuando se usa $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte, se utilizó una variación de este método conocida como impregnación en caliente con humedad incipiente [67, 68]. En este caso, el soporte se mantiene caliente, a 80 °C, mientras que la disolución de nitrato de níquel se calienta hasta 60-80 °C. De este modo la solubilidad del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ aumenta y la cantidad de níquel depositado sobre el soporte poroso en cada etapa de impregnación es mayor en comparación con el mismo proceso realizado a temperatura ambiente. En un trabajo previo realizado por nuestro grupo de investigación [88] se prepararon varios TO de base níquel sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de impregnación con humedad incipiente en caliente y se estudió su reactividad y comportamiento en TGA y en el lecho fluidizado discontinuo. La Tabla 2.4 muestra el contenido de NiO y las propiedades de los TO preparados por impregnación con humedad incipiente en caliente (70 °C). La carga deseada de fase activa se conseguía mediante la aplicación de impregnaciones sucesivas, seguidas de calcinación a 550 °C en atmósfera de aire durante 30 minutos para descomponer los nitratos impregnados. Finalmente, los TO se calcinaban en una mufla a 950 °C durante 1 hora. Se encontró que tanto la reactividad en TGA como la composición del gas producto en el lecho fluidizado discontinuo obtenida con los TO preparados por el método de impregnación con humedad incipiente en caliente eran muy similares a los obtenidos con el TO preparado por impregnación a temperatura ambiente. Así por ejemplo, el TO NiO18- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (dos impregnaciones en caliente) dio cualitativamente los mismos resultados que el TO NiO11- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (dos impregnaciones a temperatura ambiente)

Tabla 2.4. Propiedades físicas y composición de los TO preparados por impregnación en caliente con humedad incipiente.

TO	Número de impregnaciones	% NiO	Densidad (g/cm ³)	Dureza (N)	XRD
NiO10- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	1	10	2.3	4.5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ NiAl ₂ O ₄ NiO
NiO18- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	2	18	2.5	4.1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ NiAl ₂ O ₄ NiO
NiO25- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	3	25	2.8	4.8	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ NiAl ₂ O ₄ NiO

En el caso de TO preparados por impregnación con humedad incipiente sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, la cantidad de fase activa que se puede introducir en el TO en cada una de las etapas es mayor debido a que este soporte presenta una mayor porosidad.

En base a estos resultados previos se seleccionaron dos TO preparados por impregnación para su estudio en planta piloto en continuo, el $\text{NiO}21\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y el $\text{NiO}18\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. En la Figura 2.10 se muestra una fotografía de los TO seleccionados. Estos dos TO dieron buenos resultados en el reactor de lecho fluidizado discontinuo, pero presentaban una importante diferencia en su reactividad. El TO $\text{NiO}21\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ se preparó por dos impregnaciones a temperatura ambiente y el TO $\text{NiO}18\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante dos impregnaciones en caliente. El TO $\text{NiO}16\text{-}\theta\text{Al}_2\text{O}_3$, aunque dio también buenos resultados en el lecho fluidizado discontinuo, no se seleccionó porque mostró un comportamiento intermedio entre los dos TO anteriores por lo que se espera que esto sea también así en la planta piloto en continuo.

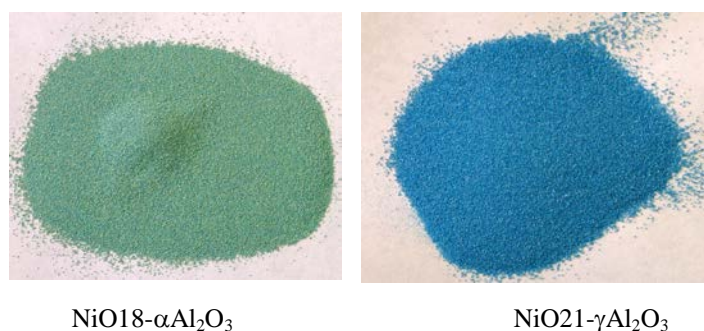


Figura 2.10. Fotografías de los TO seleccionados

2.3. Operación en continuo en una planta CLR de 900 W_t

Los sistemas anteriormente descritos (TGA, lecho fluidizado discontinuo) nos permiten conocer la reactividad, la distribución de productos, la tendencia a la deposición de carbono y el comportamiento respecto a la atrición y aglomeración de los TO. Sin embargo, las condiciones de operación difieren de las que se pueden encontrar en una planta CLR con circulación de sólidos en continuo. La operación en continuo con el TO hace que exista una distribución de tiempos de residencia que afecta a la reactividad de las partículas y la circulación del sólido entre los dos reactores puede producir mayores valores de atrición. Para poder estudiar el comportamiento de los TO en una instalación

más parecida a un sistema CLR a escala industrial, se diseñó y construyó en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) una planta piloto con circulación de sólidos en continuo compuesta por dos lechos fluidizados interconectados.

2.3.1. Descripción de la planta CLR de 900 W_t

La Figura 2.11 muestra un diagrama esquemático de la planta piloto diseñada y construida en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). La planta piloto de CLR de 900 W_t se compone principalmente de dos reactores de lecho fluidizado burbujeante, el de reducción (RR) y el de oxidación (RO), interconectados entre sí por un reactor de cierre en forma de U, un “riser” o reactor de transporte neumático que conduce los sólidos del reactor de oxidación al reactor de reducción, un ciclón para recoger los sólidos transportados por el riser, una válvula de control de sólidos para regular el caudal de TO circulante y filtros para recoger los sólidos finos generados y elutriados durante el proceso.

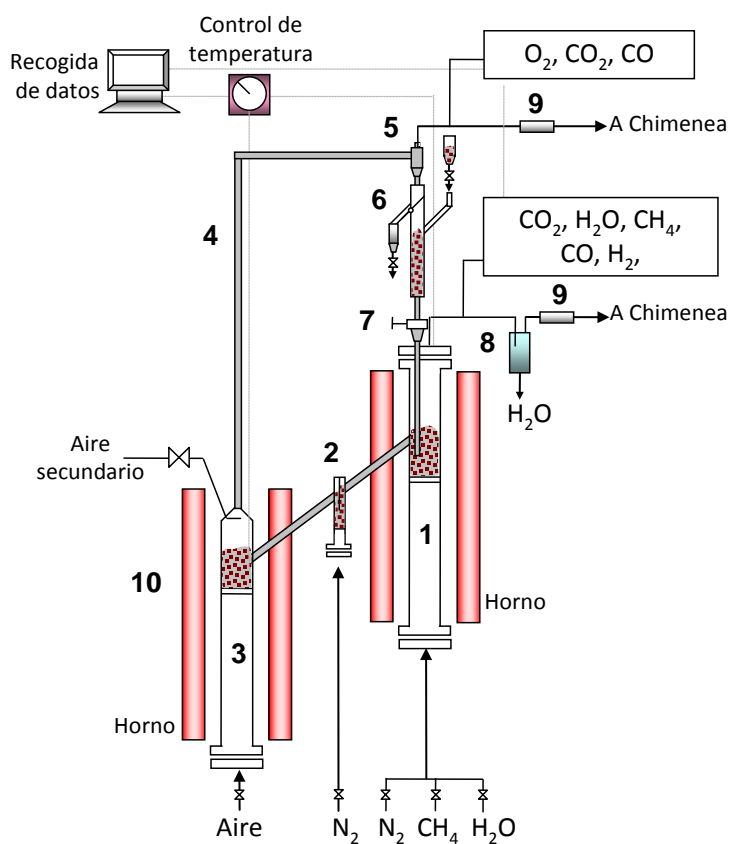


Figura 2.11. Esquema de la planta CLR en continuo de 900 W_t.

El reactor de reducción (1) consiste en un lecho fluidizado burbujeante de 5 cm de diámetro interior y 10 cm de altura de lecho. En este reactor el NiO que contiene el TO se reduce a Ni por el metano. Las partículas reducidas pasan por rebose al reactor de cierre o “loop seal”. El “loop seal” (2) es un reactor de lecho fluidizado en forma de U que evita la mezcla entre el gas combustible del reactor de reducción y el aire del reactor de oxidación. El lecho se fluidiza con N₂ que se reparte aproximadamente en partes iguales entre las dos ramas del reactor (la que viene del reactor de reducción y la que va al reactor de oxidación), tal como se determinó experimentalmente. Las partículas de TO reducido que rebosan del loop seal caen al reactor de oxidación (3) donde tiene lugar su oxidación.

El reactor de oxidación es un lecho fluidizado burbujeante de 5 cm de diámetro interior y 10 cm de altura de lecho. Los tiempos de residencia del TO en el reactor de oxidación son suficientes para su oxidación completa. En la parte superior del reactor de oxidación se encuentra el riser (4) que es un tubo de 2 cm de diámetro interno y 1 m de altura. Un flujo de aire secundario se introduce en la parte superior del reactor de oxidación para ayudar al transporte de las partículas oxidadas a través del riser. El riser finaliza en un ciclón (5) donde se separa el sólido del gas. Antes de ser liberado a la atmósfera, el gas (aire empobrecido) pasa a través de un filtro (9) para retener los finos que pudiera arrastrar. Los sólidos recogidos por el ciclón caen a un depósito, situado sobre el reactor de reducción, que hace de reservorio o pulmón, ya que permite tener un exceso de inventario de sólidos sobre el estrictamente necesario, permitiendo que las posibles pérdidas de sólido no afecten al sistema y a su vez evita la mezcla entre el gas combustible y el aire del riser. Asimismo, permite que continúe la circulación de sólidos incluso cuando parte de estos son extraídos para la medida del caudal de circulación de sólidos.

Para medir el caudal de circulación de sólidos, se instaló a la salida del ciclón un sistema que permite desviar los sólidos en circulación a un depósito auxiliar (6). El caudal de circulación de sólidos se determina de forma gravimétrica y posteriormente se devuelven los sólidos extraídos de nuevo al sistema.

La válvula de sólidos (7), que consiste en una ranura de área variable, regula el caudal de sólidos que caen por gravedad al reactor de reducción y por tanto el caudal de circulación de sólidos en el sistema ya que el sólido circula por rebose.

Para detectar posibles problemas en la circulación del sólido y posibles aglomeraciones del transportador, en todos los lechos se instalaron medidores de presión para cuantificar las pérdidas de carga a través de ellos y detectar posibles aglomeraciones. Cabe destacar que en ningún momento de la experimentación se detectó ningún problema de aglomeración. La planta también dispone de termopares colocados en distintos puntos de la misma para medir y controlar la temperatura.

Los caudales de alimentación de gases a los reactores (aire, N₂, CH₄) se controlan mediante medidores-controladores de flujo másico de precisión y el caudal de H₂O se controla mediante un medidor-controlador de flujo másico de líquidos. La línea de alimentación de H₂O está calorifugada por una resistencia, por lo que el H₂O se vaporiza antes de entrar al reactor de reducción.

Los gases de salida del reactor de reducción pasan por un condensador (8) donde se recoge el agua, después pasan por un filtro (9) donde se recogen los sólidos arrastrados y posteriormente son quemados y enviados a la chimenea. Los gases de salida del reactor de oxidación van directamente a un filtro (9) y después se mandan a la chimenea. Una pequeña parte de los gases de salida de cada uno de los reactores se manda por una línea auxiliar (la del reactor de reducción está calorifugada) que está conectada a un sistema de analizadores en continuo. A la salida del reactor de reducción se midió la concentración de H₂O mediante un analizador FTIR (Gasmeter CX4000). Tras condensar el H₂O se midió la concentración de CO, CO₂ y CH₄ mediante un analizador de infrarrojo no-dispersivo (NDIR, Maihak S710 / OXOR-P) y la concentración de H₂ mediante un detector de conductividad térmica (Maihak S710 / THERMOR). A la salida del reactor de oxidación se midieron las concentraciones de O₂, CO y CO₂. Las concentraciones de CO y CO₂ se midieron en un analizador infrarrojo no-dispersivo (NDIR, Siemens/Ultramat 22P), y la concentración de O₂ se midió en un analizador paramagnético (Siemens/Oxymat 5E).

Los analizadores de gases y los medidores-controladores de flujo están conectados a un ordenador donde se registran los datos continuamente. El programa de control y recogida de datos utilizado permite controlar los flujos de entrada de gases y registra las concentraciones de los gases a la salida de ambos reactores, así como las temperaturas de los reactores de oxidación y reducción y del riser.

Además de analizar la concentración de los gases a la salida de los reactores también se tomaron muestras de TO de forma regular durante la experimentación. Las muestras se obtenían a partir del sólido extraído de la planta cuando se medía el caudal de sólido en circulación y de los filtros colocados a la salida de ambos reactores. Estas muestras de sólidos permitieron caracterizar el transportador a diferentes condiciones y tiempos de reacción. La Figura 2.10 muestra fotografías de la planta piloto en continuo de CLR de 900 W_t.



Figura 2.12. Diferentes vistas de la planta piloto CLR de 900 W_t.

2.3.2. Tratamiento de los datos

A partir de las concentraciones de los diferentes gases medidos a la salida de ambos reactores y corrigiendo de forma apropiada los valores obtenidos, debido a la dilución del nitrógeno proveniente del cierre en U (“loop seal”), se calculó la conversión del TO en ambos reactores y se realizaron balances de carbono, hidrogeno y oxígeno en el sistema para verificar que la operación estaba en estado estacionario y que los resultados eran coherentes. La conversión del TO se calculó con las siguientes ecuaciones:

Reducción

$$X_{red} = \frac{Q_s}{n_0 P_{tot}} \left(2P_{CO_2,s} + P_{CO,s} + P_{H_2O,s} - \frac{Q_e}{Q_s} P_{H_2O,e} \right) \quad (E2.7)$$

$$Q_s = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{P_{N_2,s}} \right) = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{(1 - P_{CH_4,s} - P_{CO_2,s} - P_{CO,s} - P_{H_2,s} - P_{H_2O,s})} \right) \quad (E2.8)$$

Oxidación

$$X_{oxi} = \frac{2Q_s}{n_0 P_{tot}} \left(\frac{Q_e}{Q_s} P_{O_2,e} - P_{O_2,s} - 1/2 P_{CO,s} - P_{CO_2,s} \right) \quad (E2.9)$$

$$Q_s = \frac{Q_e (1 - P_{O_2,e})}{(1 - P_{CO_2,s} - P_{CO,s} - P_{O_2,s})} \quad (E2.10)$$

donde X es la conversión del TO, Q_e es el flujo molar de gas a la entrada al reactor, Q_s es el flujo molar de gas a la salida del reactor, P_{tot} es la presión total, $P_{i,e}$ es la presión parcial del gas i a la entrada del reactor, $P_{i,s}$ es la presión parcial del gas i a la salida del reactor, n_0 son los moles de oxígeno que puede aportar el TO en circulación cuando está totalmente oxidado.

2.3.3. Resultados Obtenidos

En la instalación descrita anteriormente se realizaron experimentos con diferentes condiciones de operación con los dos TO seleccionados previamente, NiO21- γ Al₂O₃ y NiO18- α Al₂O₃, para analizar el efecto de las principales variables de operación (temperatura en el reactor de reducción y relaciones molares NiO/CH₄ y H₂O/CH₄) que afectan al reformado auto-térmico de metano en el proceso CLR. El inventario total de sólidos en el sistema fue de aproximadamente 1.5 kg de material para ambos TO. El rango de condiciones de operación seleccionado fue el mismo para los dos TO, excepto el caudal de circulación de sólidos que fue mayor para el TO NiO21- γ Al₂O₃ debido a su menor reactividad.

La composición del gas en volumen alimentado al reactor de reducción fue 50 % CH₄ y 50 % H₂O+N₂. El caudal de CH₄ alimentado al reactor de reducción fue 87.2 l_N h⁻¹, lo que corresponde a una velocidad superficial del gas de entrada en el reactor de reducción de 10 cm s⁻¹ para una temperatura de 900 °C. El caudal de aire primario alimentado al reactor de oxidación fue 720 l_N h⁻¹, lo que corresponde a una velocidad superficial del gas de entrada en el reactor de oxidación de 35 cm s⁻¹ para una temperatura de 950 °C, y el

caudal de aire secundario fue $150 \text{ l}_N \text{ h}^{-1}$. La temperatura del reactor de oxidación se mantuvo constante a $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para cada condición de operación estudiada, el sistema se mantuvo en condiciones estables (estado estacionario) durante al menos una hora. Se realizaron un total de más de 50 horas de operación con cada TO, de las cuales más de 40 horas correspondieron a alimentación con CH_4 . Las Tablas 2.5 y 2.6 muestran un resumen de los experimentos realizados con cada TO y los resultados obtenidos.

Tabla 2.5. Resumen de los experimentos realizados y los resultados obtenidos con el TO $\text{NiO21-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

T_{RR}	$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	G_s (kg/h)	NiO/CH_4	Conversión del TO (%)	$\text{NiO}_{reac}/\text{CH}_4$ (mol/mol)	Concentración Reactor de reducción (%, base seca y sin N_2)			
						CO	CO_2	H_2	CH_4
890	0.0	3.0	2.2	49.4	1.1	30.36	2.76	65.08	1.79
870	0.0	4.5	3.3	52.5	1.7	27.96	10.46	60.58	1.01
890	0.0	6.5	4.7	52.2	2.5	24.24	22.10	53.02	0.63
901	0.3	2.5	1.8	53.5	1.0	27.22	3.86	67.29	1.63
891	0.3	2.6	1.9	60.0	1.1	25.21	7.32	66.46	1.01
896	0.3	4.0	2.9	51.0	1.5	24.94	11.04	62.88	1.14
897	0.3	4.0	2.9	54.9	1.6	25.45	9.79	63.87	0.88
875	0.3	4.2	3.0	53.7	1.6	22.73	12.63	63.54	1.10
880	0.3	5.5	4.0	48.7	1.9	23.02	17.35	58.79	0.85
875	0.3	5.8	4.2	48.2	2.0	21.59	22.33	56.08	0.00
881	0.3	8.2	5.9	43.7	2.6	17.52	31.48	51.00	0.00
880	0.3	8.6	6.2	41.7	2.6	18.27	30.89	50.84	0.00
875	0.3	10.9	7.9	37.5	3.0	17.18	37.70	45.12	0.00
805	0.3	2.5	1.8	52.5	0.9	26.53	3.83	67.88	1.76
854	0.3	2.7	2.0	49.0	1.0	26.64	4.10	68.19	1.06
848	0.3	3.0	2.2	51.7	1.1	26.63	5.45	66.66	0.20
852	0.3	3.4	2.5	51.3	1.3	26.37	7.32	66.20	0.09
898	0.5	2.0	1.4	52.4	0.8	25.20	3.91	69.65	1.24
887	0.5	3.0	2.2	57.0	1.2	24.03	8.58	66.39	1.00
885	0.5	4.0	2.9	50.3	1.5	23.29	11.90	63.83	0.98
880	0.5	5.9	4.3	47.0	2.0	20.18	21.04	58.78	0.00
880	0.5	6.1	4.4	48.3	2.1	19.11	24.61	56.28	0.00

880	0.5	9.5	6.9	39.4	2.7	16.34	36.40	47.26	0.00
854	0.5	3.2	2.3	49.0	1.1	25.45	6.65	66.80	1.09
805	0.5	2.2	1.6	50.1	0.8	25.58	3.72	69.37	1.33
805	0.5	2.4	1.7	48.4	0.8	24.77	4.50	69.49	1.25
805	0.5	2.5	1.8	49.7	0.9	24.45	5.15	69.17	1.23
800	0.5	3.0	2.2	48.5	1.1	25.25	5.56	68.06	1.13
805	0.5	3.3	2.4	48.0	1.1	23.67	8.73	66.60	1.00

Tabla 2.6. Resumen de los experimentos realizados y los resultados obtenidos con el TO NiO18- α Al₂O₃

T_{RR}	H ₂ O/CH ₄	G _s (kg/h)	NiO/CH ₄	Conversión del TO (%)	NiO _{reac} /CH ₄ (mol/mol)	Concentración Reactor de reducción (%, base seca y sin N ₂)			
						CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
897	0	2.0	1.2	85.8	1.0	29.00	3.07	66.71	1.23
907	0	2.8	1.7	92.0	1.6	28.73	9.71	59.95	1.62
885	0	3.8	2.4	91.6	2.2	25.43	19.82	54.20	0.55
890	0	4.3	2.7	92.0	2.4	22.18	26.84	50.99	0.00
875	0	4.6	2.9	90.0	2.6	21.41	31.59	47.00	0.00
898	0.3	1.6	1.0	87.6	0.9	26.18	3.88	68.78	1.15
900	0.3	2.2	1.3	90.0	1.2	26.04	8.95	64.10	0.91
852	0.3	2.2	1.3	92.0	1.2	25.81	7.24	65.60	1.35
803	0.3	1.4	0.9	91.0	0.8	26.53	2.30	69.66	1.50
806	0.3	2.2	1.3	84.0	1.1	26.68	5.93	65.58	1.81
902	0.3	2.4	1.5	93.0	1.4	26.04	8.95	64.10	0.91
890	0.3	2.5	1.6	89.0	1.4	25.71	9.73	64.56	0.00
890	0.3	2.8	1.7	92.5	1.6	24.92	11.81	62.45	0.82
882	0.3	3.2	2.0	90.8	1.8	24.11	15.17	59.98	0.74
890	0.3	4.5	2.8	87.0	2.4	19.24	30.82	49.94	0.00
880	0.3	5.1	3.2	87.0	2.7	13.84	46.72	39.45	0.00
893	0.3	5.2	3.2	95.0	3.0	15.49	44.18	40.33	0.00
880	0.3	8.2	5.1	82.0	4.2	14.31	73.88	11.81	0.00
902	0.5	1.4	0.8	85.0	0.7	24.74	4.66	69.57	1.03
908	0.5	1.6	1.0	93.0	0.9	23.98	5.48	68.66	1.88
903	0.5	2.3	1.4	87.8	1.2	23.38	10.00	65.82	0.81
893	0.5	2.5	1.6	85.7	1.3	23.97	9.95	65.13	0.95
880	0.5	2.6	1.6	90.1	1.4	23.81	11.16	64.21	0.82
890	0.5	4.2	2.6	93.0	2.4	19.56	28.36	52.08	0.00
900	0.5	4.3	2.7	90.0	2.4	18.18	28.89	52.94	0.00
885	0.5	5.0	3.1	90.0	2.8	15.85	40.35	43.80	0.00

2.3.3.1. Efecto de la temperatura de reducción

El efecto de la temperatura del reactor de reducción sobre la conversión de CH₄ y la distribución de productos se estudió en el rango de 800 a 900 °C. Para ello, se mantuvo constante el caudal másico y el porcentaje de metano alimentado al reactor, por lo que al aumentar la temperatura la velocidad superficial del gas de reacción también aumentó ligeramente.

La Figura 2.13 muestra el efecto de la temperatura de reducción sobre la composición del gas producto (libre de N₂) trabajando con una relación molar H₂O/CH₄ = 0.3 y una relación molar NiO/CH₄ = 1.8 para el TO NiO21-γAl₂O₃ y de 1.3 para el TO NiO18-αAl₂O₃. Se puede observar que en estas condiciones de trabajo, para ambos TO, la conversión de metano fue muy alta (>98%) en todo el rango de temperaturas estudiado. Un aumento en la temperatura del reactor de reducción produjo un pequeño aumento en la conversión de metano, un ligero descenso de las concentraciones de H₂ y CO y un ligero aumento de las concentraciones de CO₂ y H₂O para ambos TO.

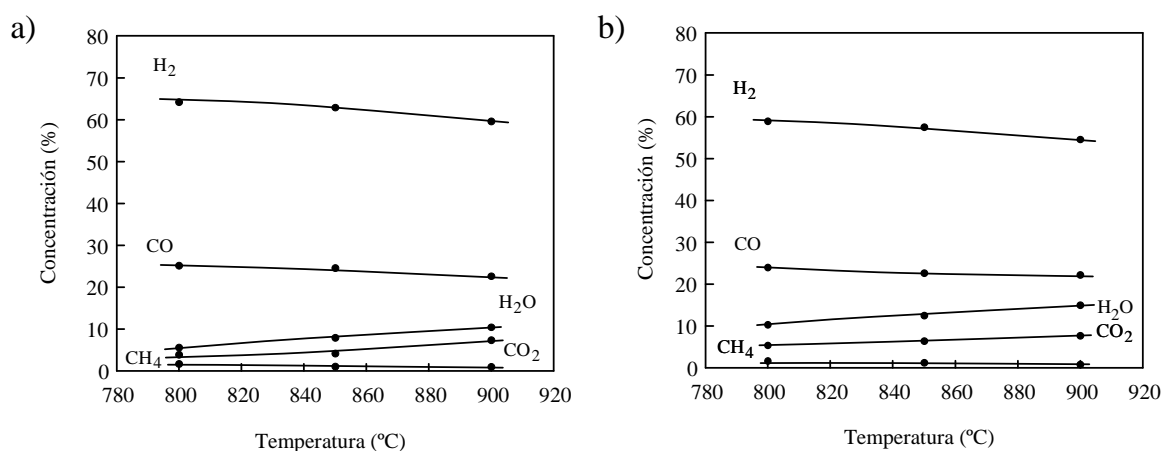


Figura 2.13. Efecto de la temperatura del reactor de reducción sobre la composición del gas producto. H₂O/CH₄ = 0.3. a) TO NiO21-γAl₂O₃, NiO/CH₄ = 1.8 y b) TO NiO18-αAl₂O₃, NiO/CH₄ = 1.3

El aumento de la conversión de metano al aumentar la temperatura de reducción en el reactor de reducción, puede deberse a un aumento de las velocidades de reacción de las reacciones de R2.1, R2.4 y R2.5-R2.7. El aumento de las concentraciones de CO₂ y H₂O y la disminución de las concentraciones de H₂ y CO se debe al aumento de la influencia de las reacciones de oxidación R2.1, R2.2 y R2.3, ya que al aumentar la temperatura, para un

mismo tiempo de residencia del sólido en el reactor, aumenta la conversión del TO aumentando el NiO reaccionado.

2.3.3.2. Efecto de la relación molar H_2O/CH_4

El efecto de la relación molar H_2O/CH_4 se estudió variando la cantidad de vapor de agua alimentada al reactor de reducción. La relación molar H_2O/CH_4 en la alimentación se varió entre 0 y 0.5, de manera que la composición del gas de alimentación fue 50 % CH_4 , 0-25 % H_2O y el resto N_2 .

La Figura 2.14 muestra el efecto de la relación molar H_2O/CH_4 alimentada al reactor sobre la variación de la composición del gas producto obtenido en función de la relación molar NiO/CH_4 para cada TO estudiado. Los resultados se muestran en base seca para evitar que las concentraciones de los gases estén falseadas por la diferente cantidad de agua alimentada. Se puede observar que un aumento de la relación molar H_2O/CH_4 produjo un ligero aumento de la concentración de H_2 y CO_2 en el gas producto y una ligera reducción de la concentración de CO . Esto fue debido a que un aumento de la concentración de H_2O favoreció las reacciones de reformado de metano (R2.5 y R2.6) y especialmente la reacción water gas shift (R2.11). Los resultados obtenidos con ambos TO fueron muy similares.

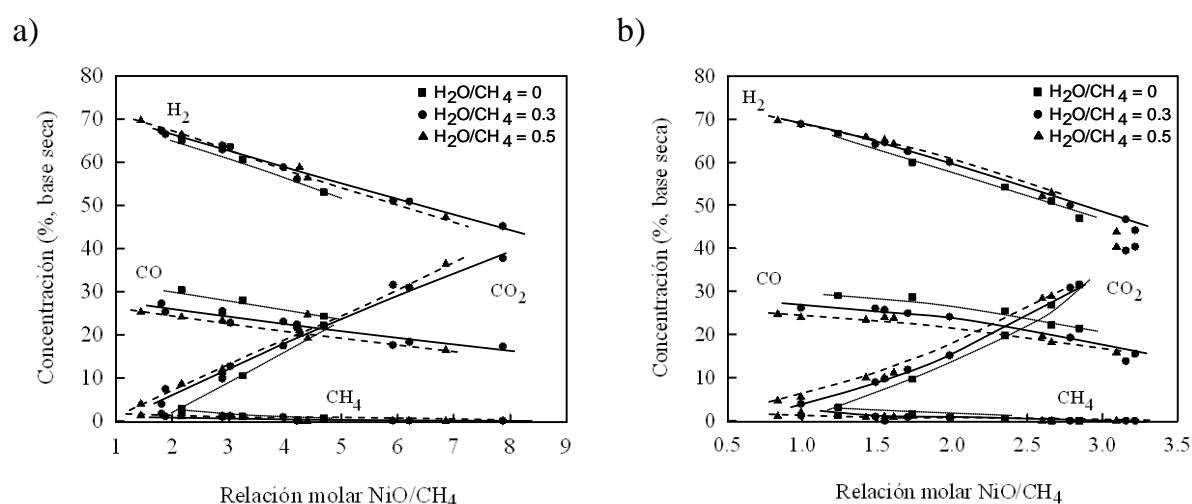


Figura 2.14. Efecto de la relación molar NiO/CH_4 sobre la composición del gas producto trabajando con distintas relaciones molares H_2O/CH_4 . $T_{RR} = 900$ °C. a) TO $NiO_{21}-\gamma-Al_2O_3$ y b) TO $NiO_{18}-\alpha-Al_2O_3$

Durante la realización de estos experimentos se vio que cuando se trabajaba con caudales de circulación de sólidos bajos, es decir, con relaciones molares NiO/CH₄ bajas (cercanas a 1) y con una relación molar H₂O/CH₄ = 0, en el gas de salida del reactor de oxidación se detectaba CO₂ y CO debido a las reacciones R2.13 y R2.14. Esto nos indicaba que en estas condiciones de operación había formación de carbono en el reactor de reducción por descomposición de metano (R2.8), lo cual se evitaba aumentando la relación molar H₂O/CH₄ y/o aumentando el caudal de circulación de sólidos (aumentando la relación molar NiO/CH₄).

Para analizar con más detalle este fenómeno se realizó un estudio termodinámico del proceso y se encontró que para evitar la formación de carbono trabajando con TO basados en níquel, la relación molar oxígeno/metano (O/CH₄) debe ser mayor que 1, siendo:

$$O / CH_4 = (O_{H_2O} / CH_4) + (O_{NiO} / CH_4) \quad (E2.11)$$

donde O_{H_2O} es el oxígeno procedente del H₂O y O_{NiO} es el oxígeno procedente del TO. La relación molar O_{NiO}/CH_4 depende de varios factores, siendo los más importantes la reactividad del transportador, el contenido en óxido metálico de éste y el caudal de circulación de TO. De manera que para un determinado TO, una temperatura dada y un caudal de circulación de sólidos constante, la relación O_{NiO}/CH_4 es constante y por tanto un incremento en la relación molar O_{H_2O}/CH_4 aumenta la relación O/CH₄ y disminuye la formación de carbono. Asimismo, para un determinado TO, una temperatura dada y una relación H₂O/CH₄ constante, un aumento del caudal de circulación de sólidos aumenta también la relación O/CH₄ disminuyendo la formación de carbono.

2.3.3.3. Efecto de la relación molar NiO/CH₄

Un parámetro básico de operación en un proceso CLRa es la relación molar TO-combustible (NiO/CH₄), que para un determinado flujo de combustible alimentado al reactor de reducción depende del caudal de sólidos en circulación entre los dos reactores. La planta piloto utilizada en este estudio posee una válvula de sólidos que permite controlar el caudal de sólidos en circulación, G_s . Para el TO NiO21- γ Al₂O₃ el caudal de sólidos en circulación se varió entre 2 y 11 kg h⁻¹ y para el TO NiO18- α Al₂O₃ entre 1.3 y 8.2 kg h⁻¹.

En la Figura 2.14 se han mostrado las composiciones del gas producto a la salida del RR en función de la relación NiO/CH₄ trabajando a distintas relaciones H₂O/CH₄. Se observa en la figura que la conversión de CH₄ fue muy alta en todos los casos y que un aumento en la relación molar NiO/CH₄ para una misma relación H₂O/CH₄ produjo un aumento de las concentraciones de CO₂ y H₂O (no mostrada en la figura) y una disminución de las concentraciones de CO e H₂. Estos resultados fueron los esperados, ya que al aumentar la relación molar NiO/CH₄ aumenta la disponibilidad de oxígeno favoreciendo las reacciones de combustión R2.1, R2.2 y R2.3.

Comparando los resultados de las Figuras 2.14.a y 2.14.b puede observarse como con ambos TO se obtienen composiciones de gases a la salida del reactor de reducción muy similares pero trabajando con relaciones molares NiO/CH₄ bastante diferentes. Para el TO NiO18- α Al₂O₃ se necesita una relación molar NiO/CH₄ menor que para el TO NiO21- γ Al₂O₃ para obtener la misma composición del gas producto. Esto es debido a la diferencia de reactividad entre ambos TO, como se vio en los experimentos realizados en TGA (Figura 2.3). Debido a la diferente reactividad de los TO, la conversión alcanzada por estos durante la operación en planta fue diferente. Como ejemplo, en la Figura 2.15 se muestra la conversión alcanzada por los TO a 900 °C con una relación H₂O/CH₄=0.3 en función del caudal de sólidos en circulación. Puede observarse como para un mismo caudal de sólidos en circulación (Gs), y por lo tanto un mismo tiempo de residencia en el reactor de reducción, la conversión alcanzada por el TO NiO18- α Al₂O₃ (más reactivo) fue mucho mayor que la alcanzada por el TO NiO21- γ Al₂O₃ (menos reactivo). Así mismo, se observa como al ir aumentando el caudal de circulación de sólidos va disminuyendo la conversión del TO debido a una disminución del tiempo de residencia del sólido en el reactor de reducción.

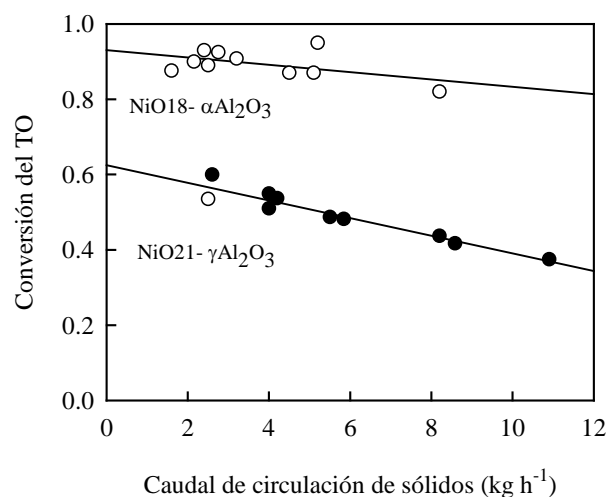


Figura 2.15. Efecto del caudal de circulación de sólidos sobre la conversión del TO.

$T_{RR}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0.3$

Teniendo en cuenta estos resultados, en la Figura 2.16 se ha representado la composición del gas producto obtenida con ambos TO en función de la relación molar $\text{NiO}_{\text{reac}}/\text{CH}_4$, siendo NiO_{reac} el NiO reaccionado, que se ha calculado mediante la siguiente expresión:

$$\text{NiO}_{\text{reac}} / \text{CH}_4 = \frac{G_s (\% \text{NiO} / 100)}{F_{\text{CH}_4} \text{PM}_{\text{NiO}}} X_{\text{TO}} \quad (\text{E2.12})$$

donde G_s es el caudal másico de sólidos en circulación (kg h^{-1}), $\% \text{NiO}$ es el porcentaje de óxido metálico que contiene el TO, F_{CH_4} es el caudal molar de CH_4 alimentado (mol h^{-1}), PM_{NiO} es el peso molecular del óxido de níquel (74.7 g mol^{-1}) y X_{TO} es la conversión del TO.

En esta figura se puede ver como, efectivamente, la composición del gas producto obtenida con los dos TO para una misma relación molar $\text{NiO}_{\text{reac}}/\text{CH}_4$ es muy similar y además esta composición del gas producto se encuentra cercana al equilibrio termodinámico. La mejor composición del gas producto desde el punto de vista de la producción de H_2 (máxima producción de H_2 y CO) se obtiene para relaciones molares $\text{NiO}_{\text{reac}}/\text{CH}_4$ bajas, relaciones $\text{NiO}_{\text{reac}}/\text{CH}_4$ cercanas a 1.

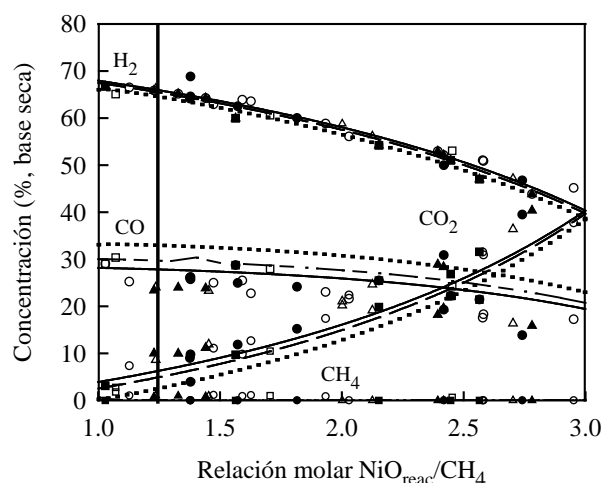


Figure 2.16. Efecto de la relación molar $\text{NiO}_{\text{reac}}/\text{CH}_4$ sobre la composición del gas producto obtenida con ambos TO. $T_{\text{RR}}=900\text{ }^\circ\text{C}$. (■): $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. (□): $\text{NiO21-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Líneas: equilibrio termodinámico.

(□, ■,): $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0$, (○, ●, -----): $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.3$, (Δ, ▲, —): $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.5$.

Como se ha mencionado anteriormente, un aspecto muy importante en un sistema CLRa es el balance de entalpía. La reacción de oxidación del TO es muy exotérmica mientras que las reacciones del reactor de reducción son muy endotérmicas. Por tanto, el calor necesario para que tengan lugar las reacciones endotérmicas del reactor de reducción debe ser suministrado por el caudal de sólidos en circulación procedente del reactor de oxidación a mayor temperatura. Para ello, el calor generado en el reactor de oxidación debe ser suficiente para cumplir el balance de entalpía del sistema sin el requerimiento de un aporte de energía exterior al sistema CLR. Un balance global de entalpía realizado al sistema CLR, el cual se detalla más adelante en el apartado 2.6, mostró que para cumplir el balance de entalpía del sistema CLR la relación molar $\text{NiO}_{\text{reac}}/\text{CH}_4$ mínima necesaria debe estar entre 1.2–1.3, dependiendo de las condiciones de operación. En estas condiciones óptimas de operación, la composición en base seca del gas producto obtenida en régimen auto-térmico sería: 65 % H_2 , 25 % CO , 9 % CO_2 y 1 % CH_4 . Esta composición corresponde a 1.8 moles de H_2 , 0.7 moles de CO y 0.3 moles de CO_2 generados por mol de CH_4 alimentado. Por lo cual, la producción máxima de H_2 que se podría obtener tras el reactor water gas shift sería de unos 2.5 moles de H_2 por mol de CH_4 alimentado.

2.3.3.4. Comportamiento de los TO

Además del análisis de las condiciones de operación sobre la distribución de gases producidos, la experimentación realizada en la planta piloto en continuo permitió estudiar el comportamiento de los TO y su evolución en función del tiempo de operación. Para ello, periódicamente se recogieron muestras de sólido de distintas partes de la planta (reactores de oxidación y reducción, filtros, etc.) a lo largo de las 50 horas de operación. Estas muestras de sólidos permitieron analizar los posibles cambios sufridos en las propiedades físico-químicas de los transportadores de oxígeno.

En primer lugar hay que resaltar que durante las 50 horas de operación, los TO nunca mostraron problemas de aglomeración y que la cantidad de finos recogidos en los filtros fue mínima y se consideró despreciable.

En la Figura 2.17 se muestra la reactividad de reducción y oxidación determinada en TGA de los TO frescos y usados tras 50 horas de operación. Se puede observar que la reactividad de oxidación y reducción del TO NiO18- α Al₂O₃ no se vio afectada por la operación en la planta en continuo, sin embargo, la reactividad de reducción de las partículas del TO NiO21- γ Al₂O₃ fue mayor en las partículas usadas que en las partículas frescas.

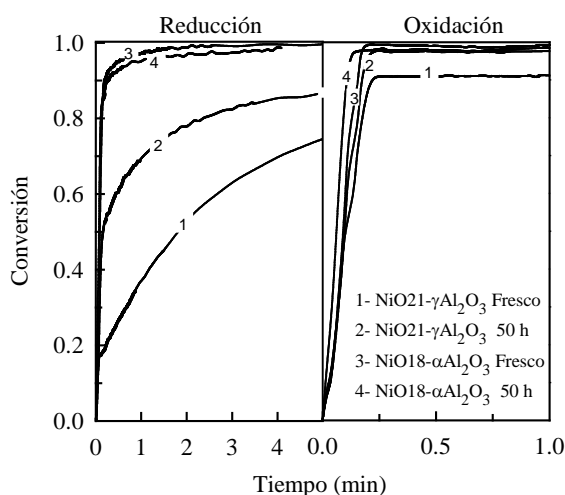


Figura 2.17. Reactividad en TGA de los TO frescos y usados. $T_{red} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{oxid} = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En la Tabla 2.7 se muestran las propiedades físico-químicas de los TO frescos y tras 50 horas de operación en la planta piloto en continuo. Como se muestra en la tabla, la

densidad de las partículas del TO NiO18- α Al₂O₃ no cambió tras la operación en la planta y las partículas del TO NiO21- γ Al₂O₃ sufrieron un ligero aumento de densidad. El cambio en la dureza mecánica de las partículas fue pequeño para ambos TO. Las partículas usadas de ambos TO presentaron una porosidad menor que las partículas frescas. Además, se observó que la distribución de tamaños de poro era diferente, aumentando el tamaño de los poros en las muestras usadas. Así mismo, se observó una disminución de la superficie específica en las partículas usadas de ambos TO, especialmente importante para el TO NiO21- γ Al₂O₃. Esta disminución de la superficie específica indica que el TO NiO21- γ Al₂O₃ ha sufrido un importante proceso de sinterización, reflejado también como se ha dicho anteriormente en el aumento del tamaño de los poros. Sin embargo, como se ha visto en el análisis de reactividad (Figura 2.17), este proceso de sinterización no ha disminuido la reactividad de las partículas de los TO.

Tabla 2.7. Propiedades físico-químicas de los TO frescos y tras 50 horas de operación.

Transportador	Densidad (g/cm ³)	Dureza (N)	Porosidad (%)	BET (m ² /g)	XRD	TPR (°C)	SEM/EDX
NiO21- γ Al ₂ O ₃	1.7	2.6	50.7	83.4	γ -Al ₂ O ₃ NiAl ₂ O ₄	800	Distribución uniforme
NiO21- γ Al ₂ O ₃ 50 horas	1.9	2.4	48.4	29	γ -Al ₂ O ₃ NiAl ₂ O ₄ , NiO	450 930	Distribución uniforme
NiO18- α Al ₂ O ₃	2.3	4.2	42.4	7	α -Al ₂ O ₃ NiAl ₂ O ₄ , NiO	430/580 850	Distribución uniforme
NiO18- α Al ₂ O ₃ 50 horas	2.3	4.0	40.8	5.4	α -Al ₂ O ₃ NiAl ₂ O ₄ , NiO	420 910	Distribución uniforme

Los análisis XRD y TPR mostraron una nueva especie cristalina, NiO, en las partículas usadas del TO NiO21- γ Al₂O₃ que no presentaba el TO fresco. El TO NiO21- γ Al₂O₃ fresco no presentaba NiO libre porque la γ -Al₂O₃ es muy activa e interacciona con el NiO para formar aluminatos de níquel (NiAl₂O₄). Sin embargo, con el uso del TO a altas temperaturas, la alúmina se desactiva disminuyendo su interacción con el NiO y permitiendo la formación de NiO libre. La formación de este NiO libre es el causante del aumento en la reactividad de reducción de las partículas, ya que la reactividad de reducción del NiO es mucho mayor que la del NiAl₂O₄. Los análisis XRD no revelan

ningún cambio en las partículas del TO NiO18- α Al₂O₃, de ahí que este transportador no sufra ningún cambio de reactividad con el tiempo de operación.

Finalmente, el análisis SEM/EDX reflejó que la morfología de ambos TO tras las 50 horas de operación en la planta en continuo no había cambiado y que la distribución del níquel a lo largo del diámetro de las partículas del TO seguía siendo uniforme, como puede observarse en la Figura 2.18 donde se muestran las imágenes SEM y la distribución del Ni a lo largo de la sección de las partículas del TO NiO21- γ Al₂O₃ fresco y tras su uso en la planta.

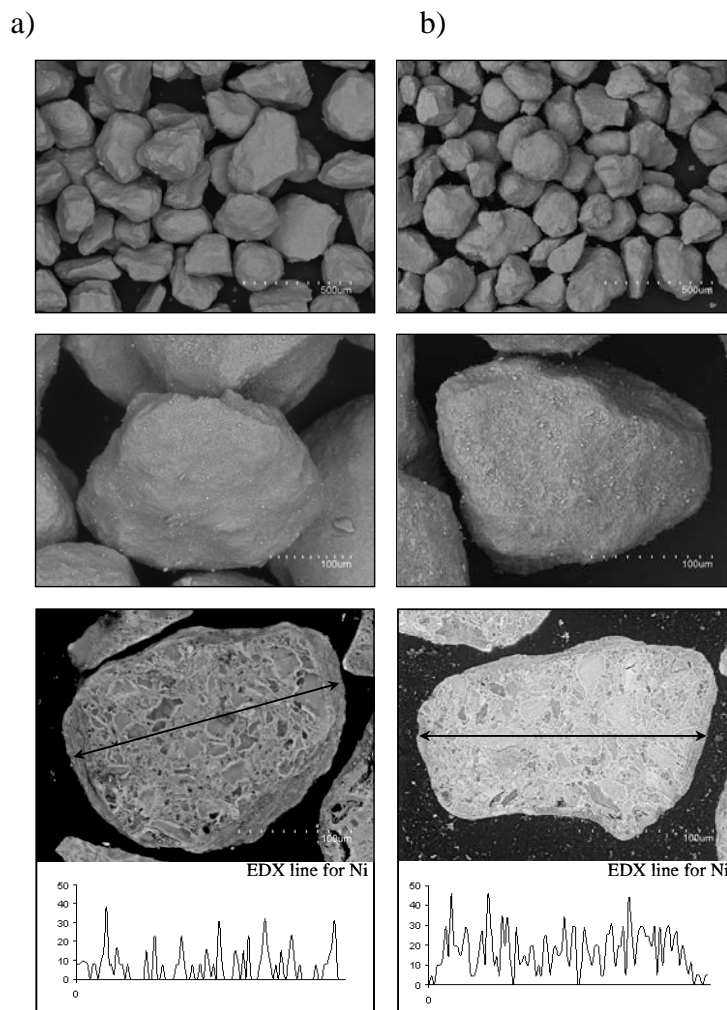


Figura 2.18. Imágenes SEM del TO NiO21- γ Al₂O₃. (a) Partículas frescas y (b) Partículas usadas durante 50 horas en la planta CLR de 900 W_t y análisis EDX de la distribución del Ni a lo largo de la sección de la partícula.

Estos resultados muestran que ambos TO pueden ser usados durante largos tiempos de operación en una instalación CLRa en continuo. Unido este buen comportamiento a la

buena distribución de los gases producidos en el proceso, hace que estos TO sean idóneos para ser utilizados en grandes instalaciones de CLR para la producción de H₂.

2.4. Efecto de la presión total en el proceso CLR

Rydén y Lyngfelt [61] realizaron un análisis termodinámico sobre varios procesos que utilizan la tecnología de Chemical-Looping para la producción de H₂ y encontraron que los procesos que trabajaban a presión atmosférica consiguen una producción de H₂ elevada, pero la energía necesaria para comprimir el producto es considerable. Así mismo, encontraron que en un sistema CLRa presurizado, aunque es más complejo que uno que trabaje a presión atmosférica, la eficiencia energética alcanzada sería mucho mayor. Siriwardane y col. [89] y García-Labiano y col. [38] estudiaron, en un lecho fijo y en TGA, el efecto de la presión sobre el comportamiento de varios TO para CLC. Ambos trabajos muestran que la presión tiene un efecto positivo en la velocidad de reacción, aunque el aumento de la reactividad no fue tan alto como se esperaba. Por el contrario, no hay estudios en la literatura sobre el efecto de la presión de operación en el proceso CLRa. Por lo tanto, se consideró necesario realizar el estudio de este efecto en instalaciones de CLR. Siendo éste el primer trabajo realizado a presión en un reactor de lecho fluidizado con alimentación continua de sólido.

Para analizar el efecto de la presión total de operación sobre el proceso CLR y sobre el comportamiento de los TO se diseñó y construyó un reactor semicontinuo de lecho fluidizado que permitía trabajar a elevadas presiones. En este reactor se realizó el estudio del efecto de la presión total sobre la conversión de CH₄, la composición del gas producto, la formación de carbono y la integridad de los TO NiO21- γ Al₂O₃ y NiO18- α Al₂O₃.

2.4.1. Estudio Termodinámico

Previamente a la realización de los experimentos en la planta diseñada y construida, se realizó un estudio termodinámico del efecto de la presión total en un sistema CLRa. Para ello, se utilizó el programa HSC Chemistry 6.1, el cual proporciona la composición del gas en equilibrio a la salida del reactor usando el método de minimización de la energía libre de Gibbs del sistema. El efecto de la presión se analizó en el rango 1-25 bares, temperaturas de reacción de 900 °C y 950 °C, una relación molar H₂O/CH₄ de 0.3 y una

relación molar NiO/CH₄ de 1.25, que es un valor muy cercano al óptimo para cumplir el balance de entalpía en un proceso CLRa.

En la Figura 2.19 se muestran los resultados obtenidos en el estudio termodinámico. Puede observarse como al aumentar la presión total de operación las reacciones de reformado están termodinámicamente menos favorecidas hacia la producción de gas de síntesis (CO + H₂). Un aumento de la presión de trabajo produce un descenso de la conversión de CH₄, un aumento de las concentraciones de CO₂ y H₂O y una disminución en las concentraciones de CO y H₂. Por lo tanto, para conseguir la misma conversión de CH₄ que trabajando a presión atmosférica es necesario aumentar la temperatura del reactor de reducción.

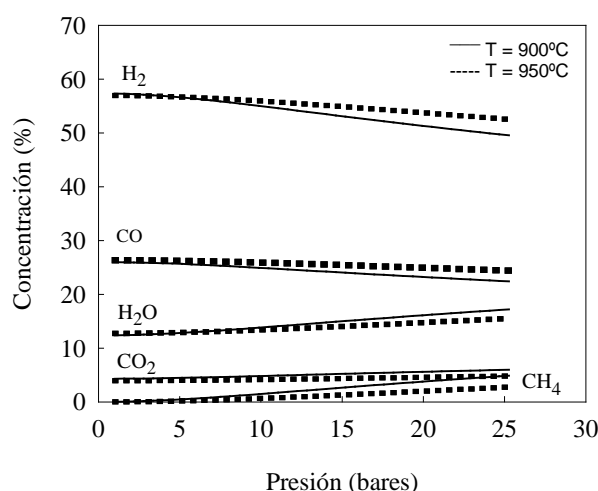


Figura 2.19. Efecto de la presión total sobre la composición del gas en equilibrio termodinámico para distintas temperaturas de reacción.

2.4.2. Descripción de la instalación

La Figura 2.20 muestra imágenes y un esquema de la instalación semicontinua utilizada en el estudio del efecto de la presión sobre el proceso CLRa. Hay que señalar que este reactor de lecho fluidizado se utiliza para simular el reactor de reducción operando a presión. Se compone básicamente de un sistema de alimentación de gases, un sistema de alimentación en continuo de sólido, un reactor de lecho fluidizado y un sistema de análisis de gases y recogida de datos en continuo. El sistema de alimentación de gases (1) estaba formado por medidores-controladores de flujo másico de gases y agua. El reactor de lecho fluidizado (2), construido en Kanthal, tenía 0.038 m de diámetro interior, 0.58 m de altura y una zona de precalentamiento de 0.28 m justo debajo del distribuidor. La altura del

lecho era de 0.15 m. El reactor estaba dentro de un horno (3) que permitía controlar la temperatura del lecho. Una válvula de presión (4) localizada en la corriente de salida del gas controlaba la presión del reactor. Los sólidos elutriados fuera del lecho se recogían en un filtro caliente (5) localizado a la salida del reactor. Las corrientes de alimentación y salida de gases estaban calorifugadas para evitar la condensación del agua.

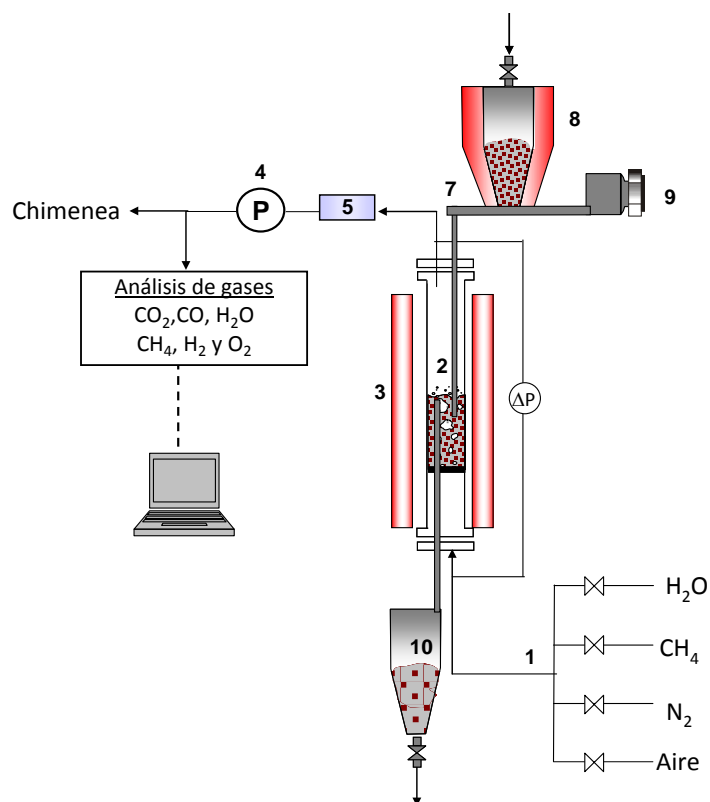


Figura 2.20. Esquema del reactor del lecho fluidizado semicontinuo.

El sistema de alimentación de sólido constaba de una tolva (6) de 5000 cm³ de capacidad y de un tornillo sin-fin (7). La tolva de alimentación estaba rodeada de un horno eléctrico con control de temperatura (8). Este horno no estaba en el diseño inicial de la instalación, pero, en experimentos preliminares realizados en la instalación, se vio que los TO adsorbían humedad cuya vaporización afectaba a la condiciones de operación, de manera que se instaló ese horno para secar el TO antes de alimentarlo al lecho. El caudal de alimentación de sólidos al reactor se controlaba regulando la velocidad de giro (9) del tornillo sin-fin. El TO reaccionado caía por rebose a una tolva de recogida de sólidos (10) manteniéndose constante el inventario de sólidos en el reactor.

La composición del gas a la salida del reactor de lecho fluidizado se medía en continuo en diferentes analizadores de gases. Estos analizadores fueron los mismos que se utilizaron en la planta CLR en continuo descrita anteriormente.

Cada experimento realizado en esta instalación se dividió en dos etapas, la etapa de reducción y la etapa de oxidación. En la Figura 2.21 se muestra la composición de gas producto obtenida durante la etapa de reducción en un experimento típico trabajando con el TO NiO₂- γ -Al₂O₃. Al inicio de la etapa de reducción, el TO oxidado se cargaba en la tolva de alimentación y una vez que estaba libre de humedad, es decir, que se había secado, el sistema se cerraba y se presurizaba en atmósfera de nitrógeno hasta la presión deseada. A continuación, se alimentaba el vapor de agua al reactor y tras la estabilización del flujo de agua, se iniciaba la etapa de reducción alimentando TO y CH₄ al reactor. El estado estacionario se alcanzaba transcurridos 20-40 minutos, dependiendo de las condiciones de operación, y se mantenía durante al menos 60 minutos. El TO reaccionado caía por rebose a la tolva de recogida de sólidos. Una vez finalizada la etapa de reducción, el sistema se despresurizaba y el TO reducido se recogía de la tolva inferior. La etapa de oxidación del TO se llevaba a cabo de forma similar a la etapa de reducción pero a presión atmosférica.

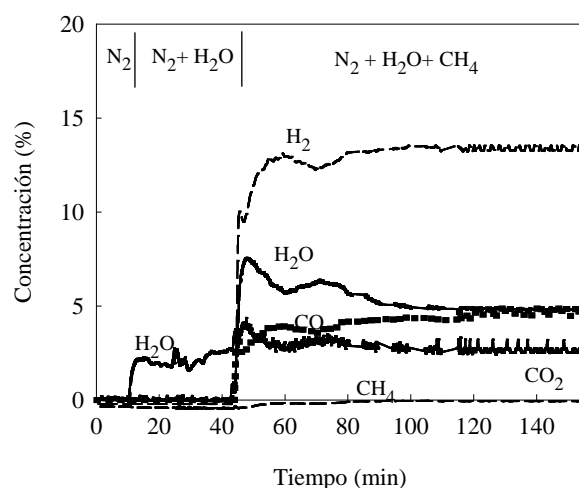


Figura 2.21. Ejemplo de la etapa de reducción en un experimento en el lecho fluidizado semicontinuo. TO NiO21- γ Al₂O₃, P = 5 bares, T= 900 °C

2.4.3. Tratamiento de los datos

El tratamiento de los datos obtenidos en la experimentación realizada en el reactor de lecho fluidizado semicontinuo se realizó de forma análoga al tratamiento de los datos obtenidos en los experimentos realizados en la planta piloto CLR en continuo (apartado 2.3.2).

2.4.4. Resultados obtenidos

Se realizaron experimentos de reformado de CH₄ bajo diferentes condiciones de operación con los dos TO seleccionados previamente, NiO21- γ Al₂O₃ y NiO18- α Al₂O₃. El rango de condiciones de operación estudiado fue el mismo para ambos TO, excepto el caudal de alimentación de sólido que fue menor para el TO NiO18- α Al₂O₃ debido a su mayor reactividad, de forma análoga a como se ha hecho en la planta CLR atmosférica en continuo. El efecto de la presión total se estudió en el rango de 1-10 bares.

El estudio del efecto de la presión total a una temperatura dada y una velocidad de gas y una relación molar NiO/CH₄ constantes se puede realizar de dos maneras distintas. La primera opción es realizar los experimentos manteniendo constante la concentración de CH₄ a todas las presiones de trabajo estudiadas, lo cual implica un aumento del flujo de CH₄ alimentado al reactor a medida que aumenta la presión. Para mantener la relación molar NiO/CH₄ constante, un aumento en el flujo de CH₄ supone un aumento en el caudal

de alimentación del TO y por lo tanto una reducción del tiempo medio de residencia del sólido en el reactor. La segunda opción es realizar los experimentos manteniendo la presión parcial de CH₄ constante en todas las presiones de trabajo analizadas. En este caso la concentración de CH₄ disminuirá al aumentar la presión de trabajo pero el flujo de CH₄ se mantiene constante, de manera que para una misma relación molar NiO/CH₄ el caudal de alimentación de sólido y el tiempo medio de residencia del TO en el reactor se mantienen constantes. Los experimentos realizados en el reactor de lecho fluidizado semicontinuo se realizaron siguiendo esta segunda opción. Para ello, en la etapa de reducción de todos los experimentos se trabajó con una presión parcial de CH₄ de 0.5 bares (38.2 l_N h⁻¹), una velocidad superficial de gas en el reactor de 8 cm s⁻¹ y una relación molar H₂O/CH₄ de 0.3. La Tabla 2.8 muestra la concentración de CH₄ utilizada para cada presión total estudiada. Para cada presión de trabajo se estudió el efecto de la temperatura de reacción y la relación molar NiO/CH₄ sobre la conversión de CH₄ y la composición del gas producto.

Tabla 2.8. Concentración de CH₄ a distintas presiones totales para una presión parcial de CH₄ constante (0.5 bares).

Presión total (bares)	1	3	5	8	10
CH ₄ (%)	50	16.7	10	6.25	5

La etapa de oxidación de cada experimento se realizó a presión atmosférica y a una temperatura de 950 °C, trabajando con una velocidad superficial del gas en el reactor de 8 cm s⁻¹ y una composición de gas de alimentación de 15 % de O₂ en nitrógeno.

Teniendo en cuenta únicamente el tiempo de la etapa de reducción de cada experimento, se trabajó un total de más de 50 horas con cada TO.

2.4.4.1. Efecto de la presión total

El rango de presiones estudiado fue 1-10 bares. La Figura 2.22 muestra el efecto de la presión total sobre la composición del gas producto obtenida para cada TO trabajando a 900 °C y una relación molar NiO/CH₄ de 3.2 para el TO NiO21- γ Al₂O₃ y 2.2 para el TO NiO18- α Al₂O₃. Como se observa en la figura, un aumento en la presión de operación no produjo un cambio importante en la composición del gas producto obtenida. A todas las presiones estudiadas la conversión del CH₄ fue muy alta y no se detectó deposición de carbono.

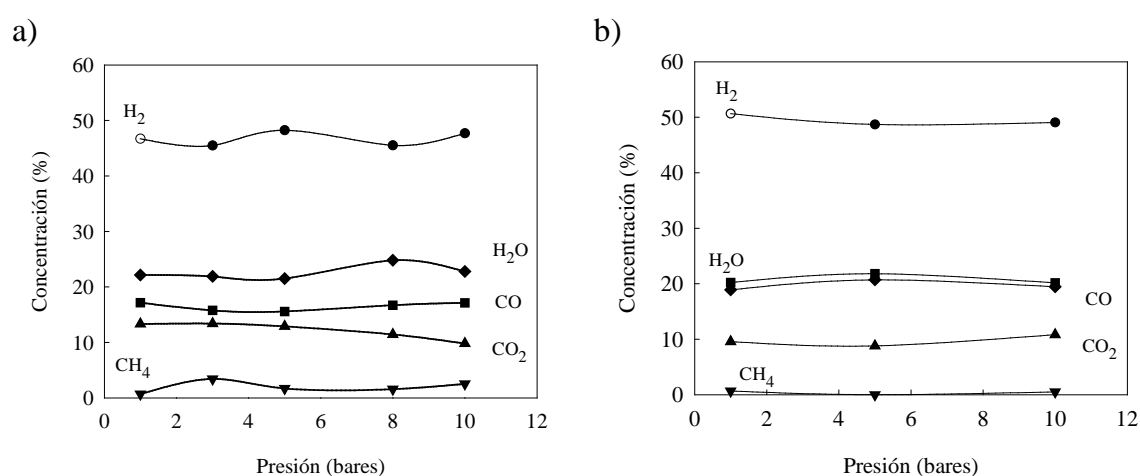


Figura 2.22. Efecto de la presión total sobre la composición del gas producto. T = 900 °C. (a) NiO21- γ Al₂O₃, NiO/CH₄ = 3.2, (b) NiO18- α Al₂O₃, NiO/CH₄ = 2.2

Al igual que en los resultados obtenidos en los experimentos realizados a presión atmosférica en la planta CLR en continuo, es necesario tener en cuenta la conversión alcanzada por los TO para calcular la relación molar NiO_{reac}/CH₄. La conversión alcanzada por los TO fue muy similar en todas las presiones de trabajo estudiadas. La conversión alcanzada por el TO NiO21- γ Al₂O₃ fue del ~55 % y la del TO NiO18- α Al₂O₃ fue del ~80 %. La Figura 2.23 muestra el efecto de la presión total sobre la composición del gas producto obtenida con los dos TO para una misma relación NiO_{reac}/CH₄. Asimismo, se compara la composición del gas producto obtenida en base seca con la composición correspondiente al equilibrio termodinámico a esa temperatura (línea continua). Se observa que para todos los gases, las concentraciones obtenidas experimentalmente están muy cerca de las concentraciones dadas por el equilibrio termodinámico.

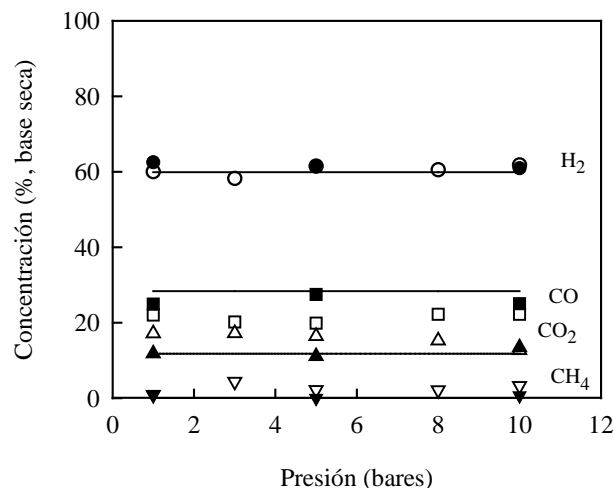


Figura 2.23. Efecto de la presión total sobre la composición del gas producto. $NiO_{\text{react}}/CH_4 = 1.8$. (■): TO NiO18- α Al₂O₃. (□): TO NiO21- γ Al₂O₃. T = 900 °C. Líneas: equilibrio termodinámico.

2.4.4.2. Efecto de la temperatura de reducción

Como se concluyó del estudio termodinámico, para conseguir la misma conversión de CH₄ trabajando a presiones elevadas que trabajando a presión atmosférica es necesario aumentar la temperatura del reactor de reducción del sistema CLRa. De manera que es importante analizar el efecto de la temperatura de reducción sobre la composición del gas producto trabajando a presiones elevadas. Para ello se varió la temperatura de la etapa de reducción entre 800 y 900 °C. El flujo molar de CH₄ alimentado al reactor se mantuvo constante para todas las temperaturas de reducción estudiadas. La Figura 2.24 muestra el efecto de la temperatura de reducción sobre la composición del gas producto trabajando a presiones de trabajo de 1 y 10 bares con el TO NiO18- α Al₂O₃. Se obtuvieron resultados similares con el TO NiO21- γ Al₂O₃. Puede verse como la conversión de CH₄ fue muy alta (>98%) en todo el rango de temperaturas analizado y como, para una misma relación molar NiO/CH₄, un aumento en la temperatura de reducción produce un aumento en la conversión de CH₄, un ligero aumento de las concentraciones de CO₂ y H₂O y un ligero descenso de las concentraciones de CO y H₂. El efecto de la temperatura de reducción sobre la composición del gas producto fue el mismo a las dos presiones de trabajo y coincide con lo observado en los experimentos realizados en la planta piloto en continuo a presión atmosférica.

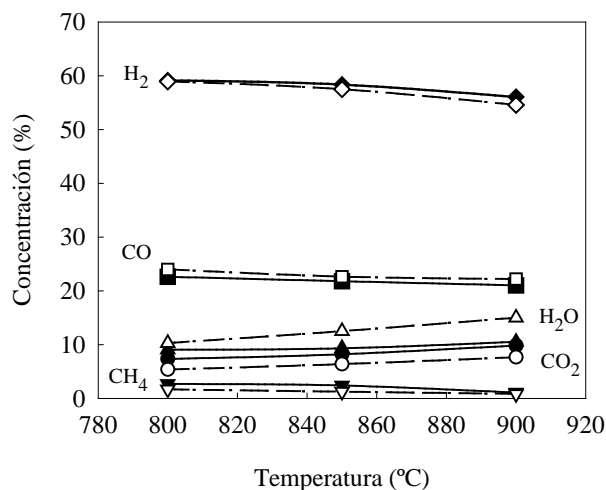


Figura 2.24. Efecto de la temperatura de reducción sobre la composición del gas producto a distintas presiones de trabajo para el TO NiO18- α -Al₂O₃, NiO/CH₄ = 1.4, (□): P = 1 bar, (■): P = 10 bares.

2.4.4.3. Efecto de la relación molar NiO/CH₄

Se estudió el efecto de la relación molar NiO/CH₄ sobre la composición del gas producto a diferentes presiones. Para ello, se varió el caudal de alimentación de sólido entre 0.8 y 2.6 kg h⁻¹, de manera que el tiempo medio de residencia del sólido en el reactor variara de 3 a 9 minutos para el TO NiO21- γ -Al₂O₃ y de 4 a 13 minutos para el TO NiO18- α -Al₂O₃. La Figura 2.25 muestra la composición del gas producto en función de la relación molar NiO_{reac}/CH₄ para distintas presiones y una misma relación H₂O/CH₄. Un incremento en la relación NiO/CH₄ produce un aumento de las concentraciones de CO₂ y H₂O y una disminución de las concentraciones de CO, H₂ y CH₄ muy similar en todas las presiones de trabajo estudiadas. Este efecto de la relación NiO/CH₄ sobre la composición del gas producto fue el mismo que se observó trabajando a presión atmosférica en la planta CLR en continuo.

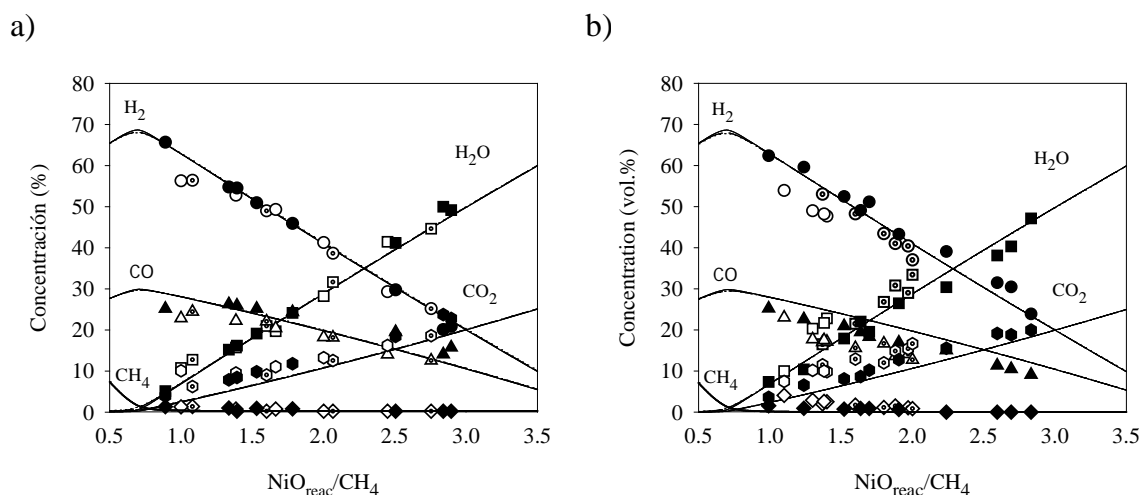


Figura 2.25. Efecto de la relación molar $\text{NiO}_{\text{reac}}/\text{CH}_4$ sobre la composición del gas producto a distintas presiones de trabajo con ambos TO. (a) $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ y (b) $\text{NiO21-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. $T=900^\circ\text{C}$. $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.3$. (■): $P=1$ bar. (▣): $P= 5$ bares. (□): $P=10$ bares. Líneas: Equilibrio termodinámico.

2.4.4.4. Comportamiento de los TO

Los TO fueron caracterizados física y químicamente antes y después de su uso en el reactor de lecho fluidizado presurizado. La Figura 2.26 muestra imágenes SEM de las partículas del TO $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ antes y después de su uso en el reactor de lecho fluidizado semicontinuo y la Tabla 2.9 muestra las propiedades más importantes de los TO frescos y tras más 50 horas de operación en el reactor. Como se puede observar, el cambio en las propiedades físico-químicas de los TO fue similar al experimentado por los TO tras su uso en la planta piloto CLR en continuo trabajando a presión atmosférica. De manera que se puede concluir que la presión de trabajo no tiene ningún efecto sobre el comportamiento de los TO.

Tabla 2.9. Propiedades físico-químicas de los TO frescos y tras más de 50 horas de operación en el lecho fluidizado presurizado.

TO	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a la rotura (N)	Porosidad (%)	BET (m ² /g)	XRD	SEM/EDX
NiO21- γ -Al ₂ O ₃	1.7	2.6	50.7	83.4	γ -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄	Distribución uniforme
NiO21- γ -Al ₂ O ₃ >50 horas	1.8	2.4	50.6	29.5	γ -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄	Distribución uniforme
NiO18- α -Al ₂ O ₃	2.4	4.1	42.5	7.0	α -Al ₂ O ₃ , NiO, NiAl ₂ O ₄	Distribución uniforme
NiO18- α -Al ₂ O ₃ >50 horas	2.5	4.0	42.1	7.7	α -Al ₂ O ₃ , NiO, NiAl ₂ O ₄	Distribución uniforme

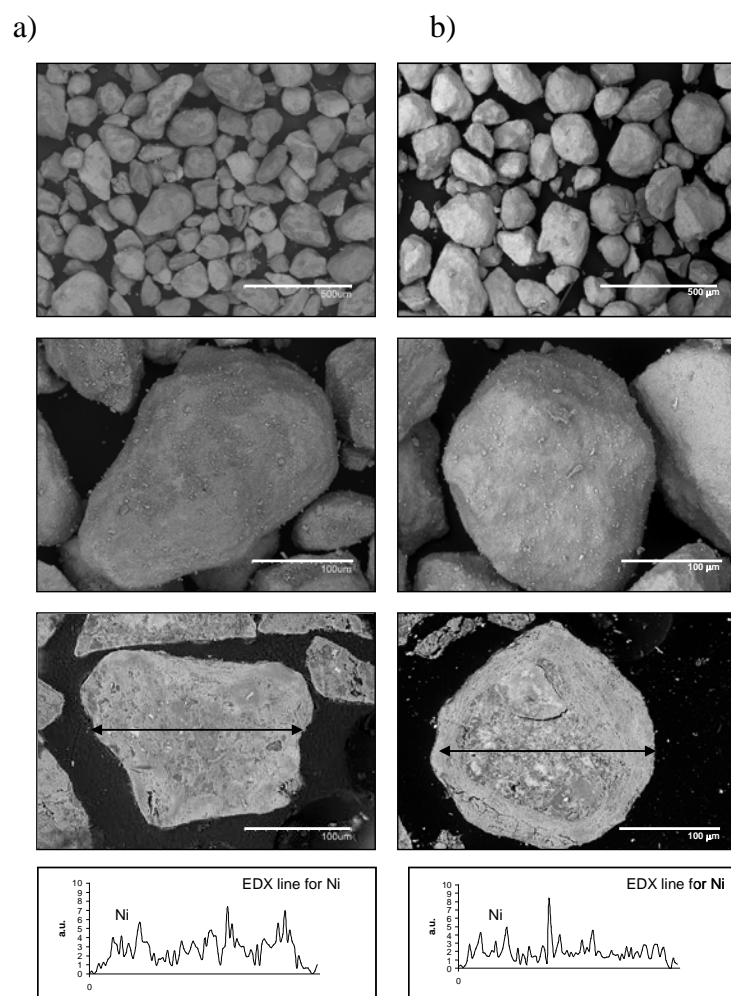


Figura 2.26. Imágenes SEM del TO NiO18- α -Al₂O₃. (a) Partículas frescas y (b) Partículas usadas durante 50 horas en el lecho fluidizado presurizado y análisis EDX de la distribución del Ni a lo largo de la sección de la partícula.

2.5. Estudio de la cinética de reacción

La determinación de la cinética de las reacciones que tienen lugar tanto en el reactor de reducción como en el de oxidación es esencial para realizar el diseño de sistemas CLR. En los experimentos realizados en las plantas piloto se ha observado que, tanto a presión atmosférica como a presiones mayores, los gases de salida del reactor de reducción se encontraban prácticamente en equilibrio termodinámico. Sin embargo, para poder conocer la composición correspondiente al equilibrio termodinámico es necesario saber el oxígeno transferido por el TO a los gases reactantes, es decir, es necesario conocer la conversión del TO en función de las condiciones de operación.

En el reactor de reducción pueden tener lugar varias reacciones simultáneamente (R2.1-R2.11), pero se desconoce la contribución de cada una de ellas a la reacción global de conversión de CH_4 y del TO. Por ello, es necesario desarrollar un modelo de reacción que prediga la conversión de CH_4 y del TO en función de las condiciones de operación, para lo cual es necesario conocer la cinética de todas las reacciones que tienen lugar en los reactores de reducción y oxidación. Esto hace necesario determinar por un lado la cinética de reducción y oxidación de los transportadores de oxígeno (R2.1-R2.4 y R2.12) y por otro lado la cinética de las reacciones de reformado de metano (R2.5-R2.7) y la reacción water gas shift (R2.11).

2.5.1. Determinación de la cinética de reducción y oxidación de los TO

2.5.1.1. Procedimiento Experimental

La cinética de las reacciones de reducción y de oxidación de los TO con CH_4 , H_2 y CO se ha obtenido a partir de experimentos realizados a presión atmosférica en la termobalanza CI Electronics descrita en el Apartado 2.2.3.1. Para ello se colocaba el TO en la cestilla de platino y se calentaba hasta la temperatura de reacción en atmósfera de aire. Cuando la temperatura y el peso se estabilizaban, el TO se exponía de forma alternativa a condiciones reductoras y oxidantes durante al menos cinco ciclos, para comprobar que los resultados eran repetitivos. En cada ciclo, para evitar la mezcla del oxígeno y el combustible se alimentaba una corriente de N_2 durante 2 minutos después de cada periodo de reducción y oxidación.

La concentración de los gases combustibles usados para determinar la cinética de reducción se varió desde un 5 a un 20 % en el caso del CH_4 y desde 5 a 50 % para H_2 y CO . Este intervalo incluye la mayoría de las concentraciones medias presentes en el lecho fluidizado de una planta CLR en continuo. Cuando se trabajaba con CH_4 como gas de reacción se añadía un 20 % de H_2O a la mezcla reactante para evitar la deposición de carbono. Sin embargo, no se pudieron utilizar porcentajes de CH_4 mayores del 20% ya que incluso con la adición del 20 % de H_2O se producía deposición de carbono, lo que modificaba el peso de la muestra, falseando los resultados de variación de peso observados. La alimentación de una cantidad de H_2O mayor hubiese permitido trabajar con concentraciones de CH_4 más elevadas, sin embargo, se observó que se producían problemas de condensación en la salida del sistema y en la parte superior de las varillas de la termobalanza que introducían perturbaciones en la medida y falseaban los resultados. Cuando se utilizó CO como gas combustible se alimentó en la corriente de entrada un 20% de CO_2 , para evitar la deposición de carbono a través de la reacción de Boudouard. En la reacción de oxidación se utilizaron concentraciones de oxígeno entre un 5 y un 21%.

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción de reducción se estudió en el intervalo de temperaturas comprendido entre 700 y 950 °C. Con el fin de determinar la cinética de reducción sobre el TO siempre en el mismo estado, las muestras eran siempre oxidadas a 950 °C en aire. El mismo proceso se siguió para estudiar la influencia de la temperatura en la cinética de oxidación. En este caso las muestras fueron siempre reducidas a 950 °C.

En primer lugar, para buscar las condiciones de operación más adecuadas para la determinación de los parámetros cinéticos en ausencia de resistencias difusionales, se realizaron experimentos con distintos tamaños de partícula del TO (100-300 μm), peso de muestra y caudal de gas. La Figura 2.27 muestra las curvas conversión-tiempo del quinto ciclo reducción-oxidación para los distintos diámetros de partícula y los diferentes caudales alimentados. Como puede verse en la Figura 2.23.a, las curvas aparecen prácticamente solapadas por lo que la conversión obtenida es independiente del diámetro de partícula. El efecto de la velocidad del gas en la difusión externa, Figura 2.23.b, es apreciable con caudales de 8 y 15 $\text{l}_\text{N}/\text{h}$, mientras que no se observa ningún efecto por encima de 20 $\text{l}_\text{N}/\text{h}$, con las curvas también solapadas. Para los experimentos llevados a cabo en este trabajo, se seleccionó un caudal de 25 $\text{l}_\text{N}/\text{h}$, con el que se evitaba la influencia de la difusión en la capa externa. Los mismos resultados se observaron durante la reacción

de oxidación. Un peso de muestra de alrededor de ~50 mg aseguraba que la difusión interparticular no afectaba a la cinética global y permitía una buena detección de la variación de peso de la muestra.

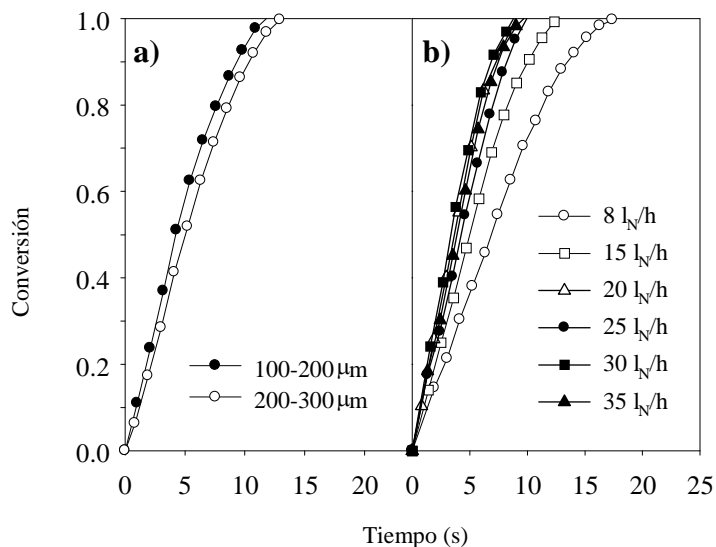


Figura 2.27. Efecto del tamaño de partícula (a) y del caudal de gas (b) sobre la conversión del TO NiO18- α Al₂O₃. 15 % CH₄ - 20 % H₂O. T_{red} = 950 °C.

2.5.1.2. Parámetros cinéticos de la reacción de reducción de los TO

La Figura 2.28 las curvas conversión-tiempo obtenidas durante el primer y quinto ciclos de reducción en TGA con los TO NiO18- α Al₂O₃ y NiO21- γ Al₂O₃ a 950 °C con un 15% de CH₄, H₂ y CO como gases reaccionantes. Puede observarse que en general la reducción de los TO tiene lugar en dos etapas. Durante los primeros segundos la reacción es muy rápida, lo cual corresponde a la reducción del NiO libre. Después se produce un cambio en la pendiente de la curva debido a la disminución de la reactividad, lo cual corresponde a la reducción del NiAl₂O₄. Como se observa en la figura, la conversión alcanzada durante la primera etapa, correspondiente a la reducción del NiO, es mayor en el quinto ciclo que en el primero, lo que indica que se ha producido un aumento en el contenido de NiO libre de las partículas al aumentar el número de ciclos. Este proceso de aumento del NiO libre presente en las partículas de TO está relacionado con la conversión alcanzada por el TO en los ciclos reducción-oxidación previos. A partir de resultados obtenidos en la planta piloto en continuo se ha observado y comentado en un trabajo anterior [90] que el Ni formado en el reactor de reducción es oxidado aproximadamente un 80% a NiO y un 20% a NiAl₂O₄ en el reactor de oxidación, por tanto, cuanto mayor sea el Ni formado durante

la reducción mayor será el contenido en NiO libre formado durante la oxidación. En los ciclos realizados en la TGA la conversión del TO durante los cinco ciclos ha sido muy alta, lo que ha favorecido la formación de NiO libre y por tanto se ha producido un aumento en la reactividad entre el primer y quinto ciclo.

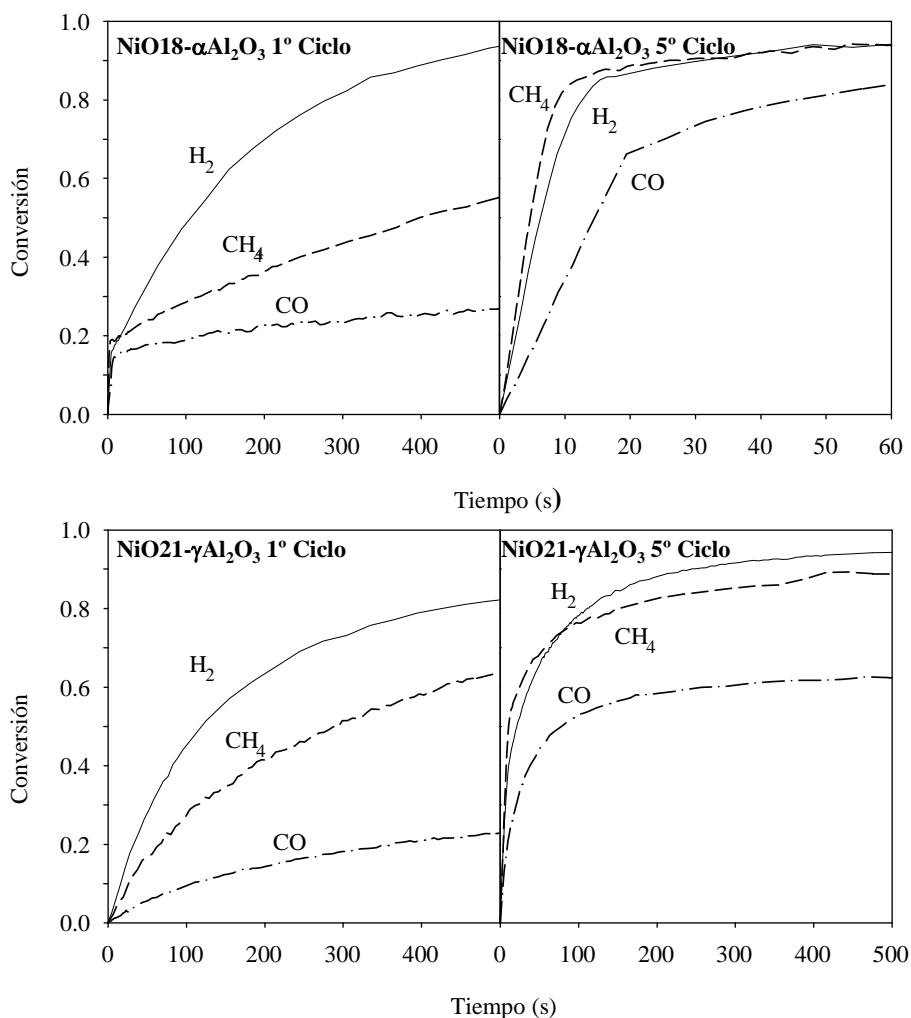


Figura 2.28. Curvas conversión-tiempo durante el periodo de reducción durante el primer y quinto ciclo con ambos TO. Concentración del gas = 15%. T = 950 °C.

Puesto que las reactividades del NiO y NiAl_2O_4 son muy diferentes, y además el contenido de NiAl_2O_4 puede variar con el proceso (CLC ó CLR) e incluso con las condiciones de operación, se determinaron dos cinéticas de reacción diferentes con cada combustible (CH_4 , H_2 y CO), una correspondiente al NiO libre y la otra al NiAl_2O_4 . Para ello, las curvas de reactividad se dividieron en dos etapas y se estudiaron cada una de ellas por separado. Se realizaron cálculos para transformar la conversión de cada etapa en un rango 0-1 aplicando las siguientes ecuaciones:

$$X_{NiO} = \frac{X_{red}}{f_{NiO}} \quad (E2.13)$$

$$X_{NiAl_2O_4} = \frac{X_{red} - f_{NiO}}{1 - f_{NiO}} \quad (E2.14)$$

donde X_{red} es la conversión del TO en cualquier instante de la etapa de reducción y f_{NiO} es la fracción de níquel presente en el TO en forma de NiO libre. Para el cálculo de los parámetros cinéticos se trabajó con cada una de estas curvas de forma independiente. Los parámetros cinéticos correspondientes a la reducción de $NiAl_2O_4$ se obtuvieron de los datos del primer ciclo, que es donde la mayor parte del Ni presente en el TO está en esta forma, y los parámetros cinéticos del NiO se determinaron a partir de los datos del quinto ciclo, ya que el contenido en NiO libre en el TO es mayor en este ciclo.

La Figura 2.29.a muestra, a modo de ejemplo, las curvas conversión-tiempo obtenidas a 950 °C con 15 % de H_2 como gas de reacción con los dos TO. En la Figura 2.29.b se ha representado de forma normalizada, utilizando la ecuación E2.13, sólo el tramo correspondiente a la reducción del NiO para ambos TO. Puede observarse que ambas curvas normalizadas coinciden, por lo que puede decirse que la cinética de reducción del NiO de ambos TO es la misma. Debido a esta observación, se utilizaron las curvas de reactividad del TO $NiO18-\alpha Al_2O_3$ para determinar los parámetros cinéticos de reducción del NiO porque su contenido en NiO es mayor que en el TO $NiO21-\gamma Al_2O_3$. Por el contrario, se observó que el $NiAl_2O_4$ presente en el TO $NiO18-\alpha Al_2O_3$ reaccionaba a distinta velocidad que el presente en el TO $NiO21-\gamma Al_2O_3$. Esta diferencia puede deberse a que el $NiAl_2O_4$ se forma a partir de dos tipos de alúmina con diferente estructura cristalina ($\alpha-Al_2O_3$ en el TO $NiO18-\alpha Al_2O_3$ y $\gamma-Al_2O_3$ en el TO $NiO21-\gamma Al_2O_3$). Por tanto, se determinó la cinética de reducción del $NiAl_2O_4$ para cada uno de los TO por separado.

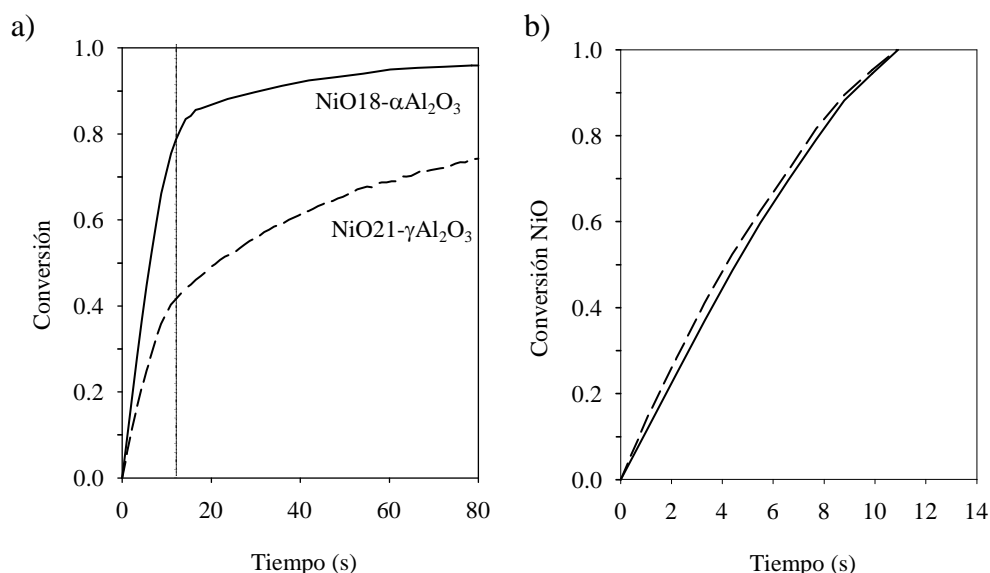


Figura 2.29. (a) Curvas de reactividad obtenidas en termobalanza durante el quinto ciclo con ambos TO. (b) Curvas conversi3n-tiempo del NiO normalizadas durante el quinto ciclo para ambos TO. 15 % H₂. T = 950 °C.

Reducci3n del NiO

En la Figura 2.30.a se muestra a modo de ejemplo, el efecto de la concentraci3n de CO trabajando a una temperatura de 950°C y en la Figura 2.26.b el efecto de la temperatura cuando se alimentaba CH₄ como gas reaccionante sobre la velocidad de reducci3n del NiO. Los resultados encontrados con el resto de los gases fueron cualitativamente semejantes.

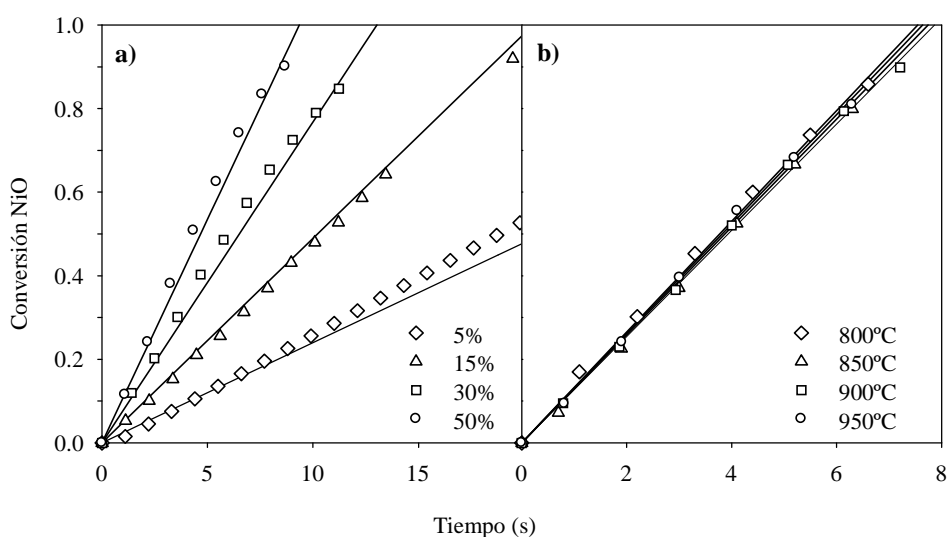


Figura 2.30. Curvas de reactividad obtenidas en termobalanza con el TO NiO18- α Al₂O₃. (a) distintas concentraciones de CO a T = 950 °C y (b) diferentes temperaturas de reacci3n con 15% CH₄. L3neas continuas: resultados predichos por el modelo utilizando los par3metros cin3ticos obtenidos en este trabajo.

Puede observarse que la velocidad de reacción del NiO depende claramente de la concentración del gas reactante, aumentado la velocidad de reacción al aumentar la concentración del gas. En cambio, el efecto de la temperatura fue poco significativo, lo que en principio contradice el hecho de que la velocidad de reacción esté controlada por la reacción química entre el TO y el gas combustible. Sin embargo, experimentos previos realizados en la termobalanza permitieron descartar cualquier tipo de control difusional, tanto de la difusión externa alrededor de las partículas como de la difusión a través del sistema poroso del sólido. Así mismo, puede observarse que las curvas conversión-tiempo, obtenidas en la termobalanza con los distintos gases, son líneas rectas y por lo tanto no pueden ser ajustadas por un modelo de grano de tamaño variable, como se había realizado con otros transportadores de oxígeno [91, 92]. Readman y col. [93] también observaron linealidad en las curvas conversión-tiempo obtenidas en TGA durante la reducción de un TO de base Ni con CH₄ e H₂ como gases reaccionantes. Estos autores propusieron que la forma de estas curvas indica que el oxígeno presente en la superficie de los granos es constante durante toda la reacción, es decir, el oxígeno difunde desde el interior del grano de NiO a la superficie donde tiene lugar la reacción, pero este proceso no limita la velocidad de reacción en las condiciones empleadas. Goldstein y col. [94] sugirieron un mecanismo similar para la oxidación del CO con un TO basado en Cu. La reacción transcurría en varias etapas diferentes que incluían la adsorción de CO en la superficie, la difusión de oxígeno desde el interior a la superficie y la formación y liberación de CO₂. Por estos motivos, se utilizó un modelo empírico con una dependencia lineal de la conversión con el tiempo de reacción, similar al utilizado por Zafar y col. [44], para ajustar las curvas conversión-tiempo. Este modelo viene descrito por la ecuación E2.15:

$$X_{NiO} = \frac{t}{\tau_{NiO}} \quad (E2.15)$$

y

$$\frac{dX_{NiO}}{dt} = \frac{1}{\tau_{NiO}} \quad (E2.16)$$

donde $\tau_{0,NiO}$ es el tiempo necesario para la conversión completa del TO si todo el níquel del TO estuviera en forma de NiO libre y f_{NiO} es la fracción de níquel presente en el TO en forma de NiO libre.

Los valores de τ_{NiO} pueden obtenerse de la pendiente de las curvas conversi3n-tiempo. Sin embargo, Dueso y col. [90] demostraron que la velocidad de reducci3n del NiO depende de la fracci3n de NiO presente en la part3cula, la cual depende, como se ha comentado anteriormente, de la conversi3n alcanzada por el TO en el ciclo previo. Estos autores propusieron la siguiente ecuaci3n para relacionar los valores de τ_{NiO} y la fracci3n de NiO libre en las muestras:

$$\tau_{NiO} = \tau_{0,NiO} f_{NiO}^{1/3} \quad (E2.17)$$

En este caso, puesto que las part3culas del TO NiO18- α Al₂O₃ han sido completamente reducidas en los ciclos anteriores al quinto, la fracci3n final de NiO en la part3cula ser3 ≈ 0.8 , siendo el resto (0.2) NiAl₂O₄. Por tanto, el tiempo calculado para la reducci3n completa del NiO en nuestras part3culas, τ_{NiO}^* , se obtuvo utilizando part3culas con $f_{NiO} = 0.8$. Este tiempo, τ_{NiO}^* , depende de la constante cin3tica aparente, k_{NiO}^* , y de la concentraci3n del gas reactante, C_g :

$$\tau_{NiO}^* = \frac{1}{k_{NiO}^* \cdot C_g^n} \quad (E2.18)$$

Teniendo en cuenta la expresi3n E2.17, se puede obtener la expresi3n para calcular el tiempo de reacci3n, τ_{NiO} , para part3culas con cualquier fracci3n en NiO, f_{NiO} :

$$\tau_{0,NiO} = \frac{\tau_{NiO}^*}{0.8^{1/3}} = \frac{\tau_{NiO}}{f_{NiO}^{1/3}} \quad (E2.19)$$

De forma general, se puede definir una constante cin3tica aparente, k_{NiO} , para la condici3n $f_{NiO} = 1$. As3, combinando las expresiones E2.18 y E2.19, se obtiene la siguiente expresi3n:

$$k_{NiO} = k_{NiO}^* \cdot 0.8^{1/3} \quad (E2.20)$$

y por tanto,

$$\tau_{NiO} = \frac{1}{k_{NiO} \cdot f_{NiO}^{1/3} \cdot C_g^n} \quad (E2.21)$$

que relaciona el tiempo para la reducción completa del NiO, τ_{NiO} , con cualquier fracción de NiO, f_{NiO} , utilizando la constante cinética aparente k_{NiO} . Además, teniendo en cuenta las expresiones E2.15 y E2.21, la conversión del NiO se puede expresar de la siguiente manera:

$$X_{NiO} = k_{NiO} \cdot f_{NiO}^{1/3} \cdot C_g^n \cdot t \quad (E2.22)$$

La ecuación E2.21 se puede reescribir en forma logarítmica como:

$$\ln\left(\frac{1}{\tau_{NiO}}\right) = \ln(k_{NiO} \cdot f_{NiO}^{1/3}) + n \cdot \ln(C_g) \quad (E2.23)$$

Representando $\ln\left(\frac{1}{\tau_{NiO}}\right)$ frente al $\ln(C_g)$, para los distintos gases de reacción estudiados, se pueden obtener los ordenes de reacción a partir de las pendientes de las rectas y las constantes cinéticas a partir de las ordenadas en el origen.

Ajustando los resultados experimentales con este modelo se obtuvieron los parámetros cinéticos para la reducción del NiO con CH₄, H₂ y CO, los cuales se muestran en la Tabla 2.10. Para ello, se ha supuesto que la constante cinética sigue una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura:

$$k_{NiO} = k_{0,NiO} \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad (E2.24)$$

Las energías de activación obtenidas con todos los gases fueron bajas lo que indica una dependencia limitada de la velocidad de reducción del NiO con la temperatura, como ya se había observado en la Figura 2.30. Los ordenes de reacción obtenidos, n , fueron bajos independientemente del gas utilizado. Sin embargo, los parámetros cinéticos obtenidos para la reducción del NiO son del mismo orden de magnitud que los que se encuentran en la literatura para otros TO basados en Ni [40, 92, 93, 95]. En la Figura 2.30 se han

incluido las curvas teóricas predichas por el modelo lineal, observándose que coinciden razonablemente bien con las curvas de reactividad experimentales.

Table 2.10. Parámetros cinéticos para la reacción de reducción del NiO de los TO NiO18- α Al₂O₃ y NiO21- γ Al₂O₃.

	CH₄	H₂	CO
n	0.2	0.4	0.6
k _{0,NiO} (mol ¹⁻ⁿ m ³ⁿ⁻² s ⁻¹)	2.0 x 10 ⁻¹	1.5 x 10 ⁻¹	5.9 x 10 ⁻²
E _a (KJ mol ⁻¹)	5	5	5

Reducción del NiAl₂O₄ del TO NiO18- α Al₂O₃

Los parámetros cinéticos de la reducción del NiAl₂O₄ del TO NiO18- α Al₂O₃ con CH₄, H₂ y CO se obtuvieron a partir de la segunda parte de las curvas de reactividad del primer ciclo en TGA, desde el punto donde la pendiente de la curva cambia. La parte de la curva correspondiente a la reducción del NiAl₂O₄ se transformó a conversiones entre 0 y 1 usando la ecuación E2.14.

En la Figura 2.31a se muestran las curvas de reactividad obtenidas en TGA con diferentes concentraciones de H₂ y en la Figura 2.31.b a distintas temperaturas de reducción con el TO NiO18- α Al₂O₃. Puede observarse que la velocidad de reducción del aluminato aumentó al aumentar la concentración del gas reactante y al aumentar la temperatura de reacción. Resultados similares se obtuvieron con otros gases. En este caso existe una mayor dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura que la que se vio para el NiO.

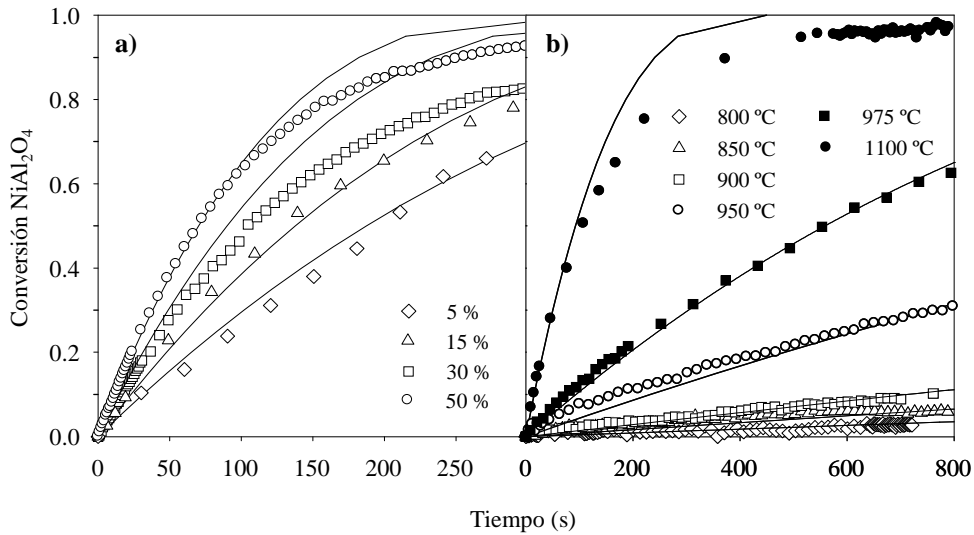


Figura 2.31. Efecto de (a) la concentración de H₂ (T=950 °C) y (b) de la temperatura (15 vol.% CH₄) en la velocidad de reducción del NiAl₂O₄ del TO NiO18-αAl₂O₃. Líneas continuas: resultados predichos por el modelo utilizando los parámetros cinéticos obtenidos en este trabajo.

Para obtener los parámetros cinéticos de la reducción de NiAl₂O₄ se utilizó el modelo de grano de tamaño variable. Las ecuaciones que describen este modelo bajo un control de la reacción química en el grano son equivalentes a las del modelo de núcleo decreciente, sustituyendo el radio de la partícula por el radio del grano de la especie reactiva (ecuaciones E2.25 y E2.26).

$$\frac{t}{\tau_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}} = 1 - (1 - X_{\text{NiAl}_2\text{O}_4})^{1/3} \quad (\text{E2.25})$$

$$\tau_{\text{NiAl}_2\text{O}_4} = \frac{\rho_{\text{m,NiAl}_2\text{O}_4} \cdot r_{\text{g,NiAl}_2\text{O}_4}}{b \cdot k_{\text{NiAl}_2\text{O}_4} \cdot C_{\text{g}}^n} \quad (\text{E2.26})$$

donde $\tau_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}$ es el tiempo para la reducción completa de los granos de NiAl₂O₄, $\rho_{\text{m,NiAl}_2\text{O}_4}$ es la densidad molar del NiAl₂O₄, $r_{\text{g,NiAl}_2\text{O}_4}$ es el radio de grano del NiAl₂O₄ y b es el coeficiente estequiométrico en la reacción de reducción del NiAl₂O₄ expresado como moles de NiAl₂O₄ por mol de gas reaccionante. El radio de grano del níquel metálico se obtuvo mediante quimisorción de hidrógeno (0.14 μm) y el radio medio de los granos de NiAl₂O₄ se obtuvo considerando la relación entre el volumen molar de ambas especies (Ni y NiAl₂O₄):

$$r_{g,\text{NiAl}_2\text{O}_4} = r_{g,\text{Ni}} \cdot \left[\frac{V_{m,\text{NiAl}_2\text{O}_4}}{V_{m,\text{Ni}}} \right]^{1/3} \quad (\text{E2.27})$$

El radio de grano calculado de esta manera fue 2.5×10^{-7} m. La densidad molar utilizada para determinar los parámetros cinéticos de la reducción del NiAl_2O_4 fue 27167 mol/m^3 .

Se observó de nuevo una relación entre la reactividad del TO y el contenido en NiO y que el radio de grano del NiAl_2O_4 dependía del contenido inicial de NiO libre en la partícula. Un mayor contenido en NiO libre significa menos NiAl_2O_4 presente en el TO y viceversa. Se utilizó la siguiente expresión para calcular el radio de grano en función del contenido en NiO libre:

$$r_{g,\text{NiAl}_2\text{O}_4} = r_{g,\text{NiAl}_2\text{O}_4,0} \cdot (1 - f_{\text{NiO}})^{1/3} \quad (\text{E2.28})$$

siendo $r_{g,\text{NiAl}_2\text{O}_4,0}$ (2.5×10^{-7} m) el radio de grano si toda la partícula estuviera compuesta de NiAl_2O_4 , es decir, si la fracción de NiO libre en la partícula fuera 0.

Ajustando los resultados experimentales con el modelo de grano con control de la velocidad de reacción por la reacción química ($\ln\left(\frac{1}{\tau_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}}\right)$ vs. $\ln(C_g)$), se obtuvieron los parámetros cinéticos para la reacción de reducción del NiAl_2O_4 con CH_4 , H_2 y CO , los cuales se muestran en la Tabla 2.11. Puede observarse como para la reducción del NiAl_2O_4 las energías de activación fueron altas, indicando una fuerte influencia de la temperatura en la velocidad de reducción. En la Figura 2.31 se han incluido junto a los resultados experimentales los predichos por el modelo con los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 2.11 (líneas continuas), observándose un ajuste aceptable.

Table 2.11. Parámetros cinéticos para la reacción de reducción del NiAl_2O_4 con el $\text{TONiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

	CH₄	H₂	CO
n	1.7	0.6	0.7
k_0 ($\text{mol}^{1-n} \text{ m}^{3n-2} \text{ s}^{-1}$)	2.8×10^{10}	8.3×10^4	2.5×10^{-3}
E_a (KJ mol^{-1})	400	235	82

Reducción del NiAl_2O_4 del TO $\text{NiO}21\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

La Figura 2.32 muestra el efecto de la concentración del gas reactante y de la temperatura sobre la velocidad de reacción del NiAl_2O_4 del TO $\text{NiO}21\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Puede observarse que, al igual que en el caso anterior (NiAl_2O_4 del TO $\text{NiO}18\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$), el efecto de la temperatura y concentración del gas reactante sobre la velocidad de reducción del NiAl_2O_4 presente en el TO $\text{NiO}21\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ es notable.

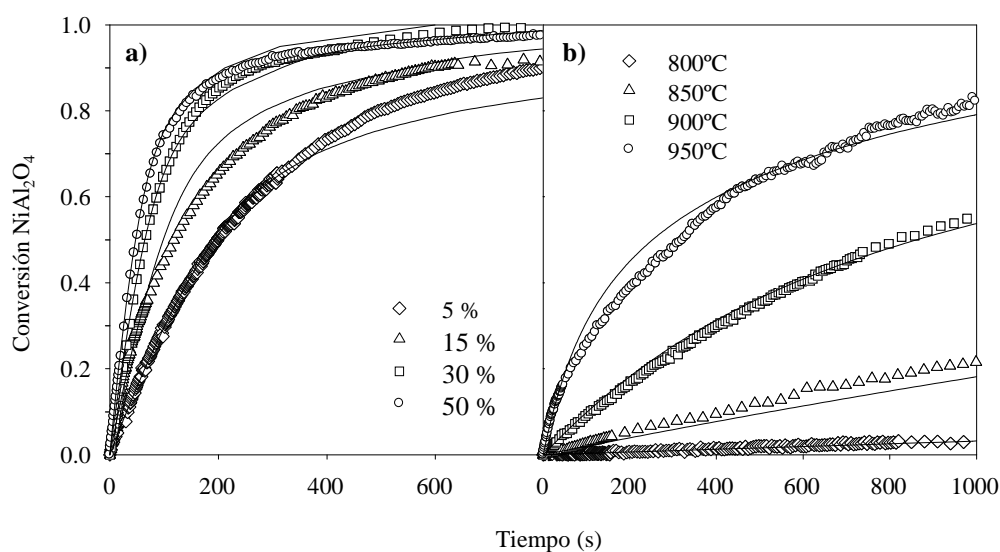


Figura 2.32. Efecto de (a) la concentración de CH_4 ($T=950^\circ\text{C}$) y (b) de la temperatura ($15\text{ vol.}\% \text{ H}_2$) en la velocidad de reducción del NiAl_2O_4 del TO $\text{NiO}21\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Líneas continuas: resultados predichos por el modelo utilizando los parámetros cinéticos obtenidos en este trabajo.

Para la obtención de los parámetros cinéticos de la reducción del NiAl_2O_4 en este TO se utilizó el mismo procedimiento que para el caso del NiAl_2O_4 del TO $\text{NiO}18\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. En este caso el modelo de grano de tamaño variable con control de la velocidad de reacción por la reacción química o por la difusión en la capa de producto como etapas controlantes no ajustaban los datos experimentales. Por ello, se utilizó un modelo con control mixto por la reacción química y por la difusión en la capa de producto para ajustar las curvas experimentales. Se supuso que la velocidad de reacción estaba controlada por la reacción química al inicio de la reacción de reducción hasta que, llegada una cierta conversión del sólido, pasaba a estar controlada por la difusión en la capa de producto. El coeficiente de difusión en la capa de producto viene definido por la ecuación E2.29 y se considera función de la conversión:

$$D_s = D_{s,0} \cdot e^{-E_{Ds}/R \cdot T} \cdot e^{-k_x \cdot X} \quad (\text{E2.29})$$

donde D_s es el coeficiente de difusión en la capa de producto, $D_{s,0}$ el factor preexponencial, E_{Ds} la energía de activación y k_x una constante de desactivación. La dependencia de la difusión en la capa de producto con la conversión del sólido se ha utilizado para describir otras reacciones gas-sólido [96, 97].

En la Tabla 2.12 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos en el ajuste de los resultados experimentales de la reducción del NiAl_2O_4 del TO $\text{NiO}_{21}\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Puede verse que los valores de las energías de activación y de los factores preexponenciales obtenidos, tanto con CH_4 como con H_2 y CO , para la contribución de la reacción química son del mismo orden de magnitud que los obtenidos para el NiAl_2O_4 del TO $\text{NiO}_{18}\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. De forma similar a los casos anteriores, en la Figura 2.32 se han incluido junto a los resultados experimentales los predichos por el modelo con los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 2.12 (líneas continuas), observándose un ajuste aceptable.

Tabla 2.12. Parámetros cinéticos de la reacción de reducción de NiAl_2O_4 del TO $\text{NiO}_{21}\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

	CH_4	H_2	CO
<i>Reacción Química</i>			
n_{ch}	1	0.6	1
k_0 ($\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3n-2} \text{s}^{-1}$)	1.5×10^{10}	1.5×10^5	1.5×10^{-3}
E_a (kJ mol^{-1})	375	235	89
<i>Difusión en la capa de producto</i>			
n_{dif}	1	1	
D_{s0} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	3.5×10^{-5}	4.2×10^2	
E_{Ds} (kJ mol^{-1})	200	280	
k_x	2	8	

Ajuste de una curva conversión-tiempo completa

Las cinéticas de reducción del NiO y NiAl_2O_4 han sido determinadas de modo independiente a partir de los datos de reactividad obtenidos en termobalanza, con un buen ajuste entre los datos experimentales y teóricos. Sin embargo, en un sistema CLC o CLR

real, ambos compuestos son reducidos al mismo tiempo por los gases combustibles. Por tanto, el objetivo final es predecir la curva conversión-tiempo completa durante la reducción del TO incluyendo ambas etapas de reacción. Para ello, es necesario tener en cuenta los parámetros cinéticos de las reacciones del NiO y NiAl₂O₄ y conocer la cantidad relativa de ambos compuestos en el sólido.

Como se ha comentado anteriormente, Dueso y col. [90] encontraron que la cantidad de NiO libre formada durante la oxidación depende de la conversión alcanzada por el TO durante la reducción. Como se ha visto en la Figura 2.28, la cantidad de NiO presente en el quinto ciclo es mayor que en el primer ciclo, debido a que en los ciclos anteriores al quinto ciclo la conversión del TO fue prácticamente completa. En el caso del TO NiO18- α Al₂O₃, la cantidad máxima de NiO libre en el quinto ciclo era de $\approx 80\%$, mientras que para el TO NiO21- γ Al₂O₃ era del 40-60 %.

La Figura 2.33 muestra a modo de ejemplo las curvas de reactividad completas obtenidas en el quinto ciclo con un 15% de H₂ a 950 °C con ambos TO. El primer tramo se ajustó utilizando los parámetros cinéticos obtenidos para la reducción del NiO y el segundo tramo con los parámetros obtenidos para la reducción del NiAl₂O₄ para cada TO. Como se puede ver, existe un buen ajuste entre los resultados experimentales obtenidos durante la reacción de reducción con ambos TO y los predichos por los modelos propuestos y los parámetros cinéticos obtenidos.

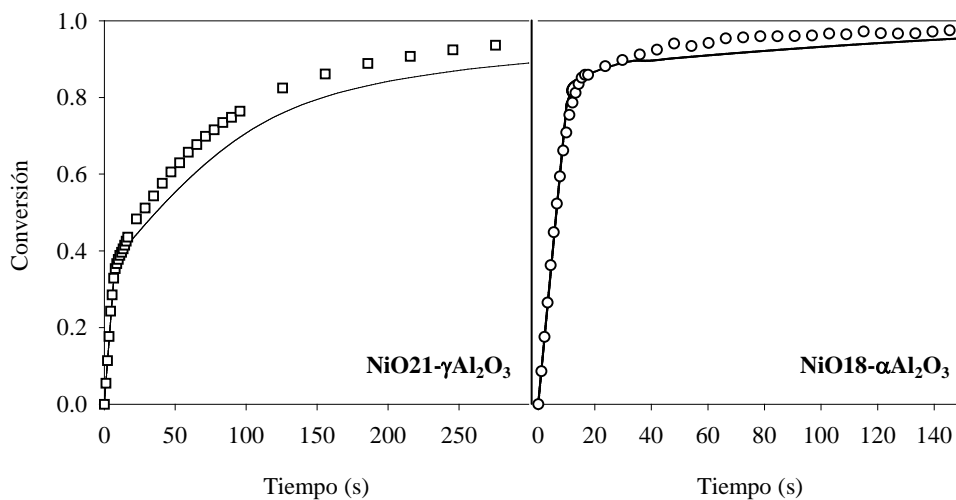


Figura 2.33. Curvas de reactividad obtenidas con ambos TO. 15 % H₂. T = 950 °C. Líneas continuas: resultados predichos por el modelo usando los parámetros cinéticos de NiO y NiAl₂O₄ obtenidos en este trabajo.

Hay que tener en cuenta que la conversión alcanzada por los TO en los experimentos realizados en la planta CLR en continuo fue de un 80-95 % para el TO NiO18- α Al₂O₃ y de un 40-70 % para el TO NiO21- γ Al₂O₃. Esto nos indica que la cantidad de NiO libre presente en los TO cuando se han utilizado en la planta en continuo es similar a la observada en el quinto ciclo de los experimentos en TGA.

2.5.1.3. *Parámetros cinéticos de la reacción de oxidación de los TO*

El conocimiento de la cinética de oxidación de los TO es importante para el diseño del reactor de oxidación en un sistema CLRa. Por ello, se estudió el comportamiento de ambos TO durante la reacción de oxidación.

Estudios previos llevados a cabo en la TGA demostraron que la velocidad de reacción de ambos TO durante la reacción de oxidación era la misma independientemente del gas y concentración del mismo usados durante la etapa de reducción previa. Esto implicaba que se podía elegir cualquiera de los combustibles hasta ahora utilizados en la etapa de reducción (CH₄, H₂ o CO) para la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación. Se seleccionó para llevar a cabo la reducción de los TO, un 15% de CH₄ con un 20% de H₂O. Los experimentos se realizaron en la termobalanza con diferentes concentraciones de O₂ en N₂ desde el 5 al 21% y diferentes temperaturas entre 700 y 950 °C.

Las curvas conversión-tiempo obtenidas durante el periodo de oxidación del quinto ciclo redox con CH₄, usando distintas concentraciones de O₂ y diferentes temperaturas con ambos TO, se utilizaron para la determinación de la cinética de la reacción. En las Figuras 2.34 y 2.35 se muestran algunos ejemplos de los resultados obtenidos. Puede observarse que, para unas mismas condiciones de operación, la velocidad de oxidación del TO NiO18- α Al₂O₃ fue mayor que para el TO NiO21- γ Al₂O₃, pero en general para ambos TO la velocidad de reacción de oxidación fue muy rápida y las muestras siempre fueron oxidadas a su estado inicial. Un aumento en la concentración de O₂ produjo un aumento de la velocidad de reacción de oxidación, lo cual indica una dependencia de la velocidad de reacción con la concentración del gas reactante. Por el contrario, un aumento en la temperatura de oxidación únicamente produjo un ligero aumento en la velocidad de reacción.

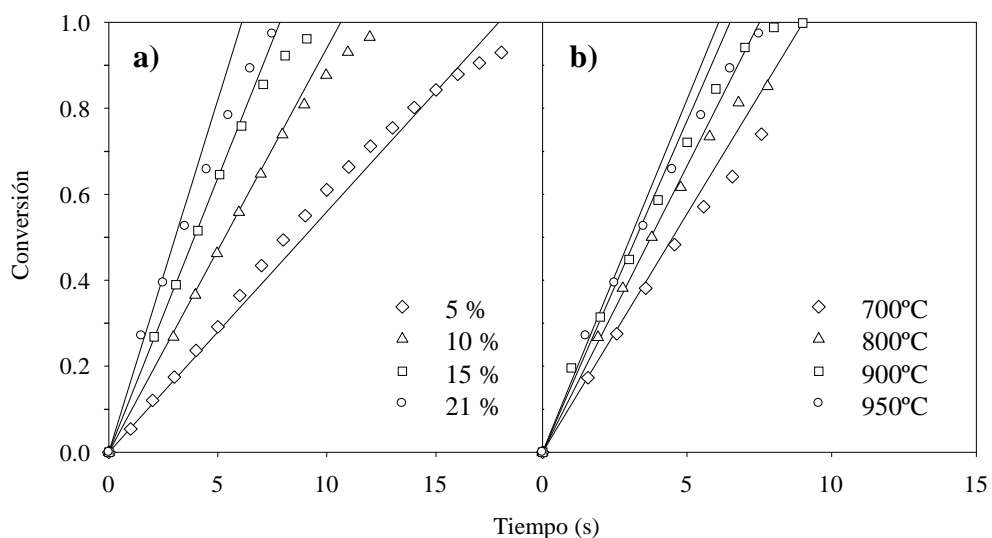


Figura 2.34. Curvas de reactividad obtenidas en TGA con (a) distintas concentraciones de O₂ (T=950 °C) y (b) diferentes temperaturas (21% O₂) con el TO NiO18- α Al₂O₃. Líneas continuas: resultados predichos por el modelo utilizando los parámetros cinéticos obtenidos en este trabajo.

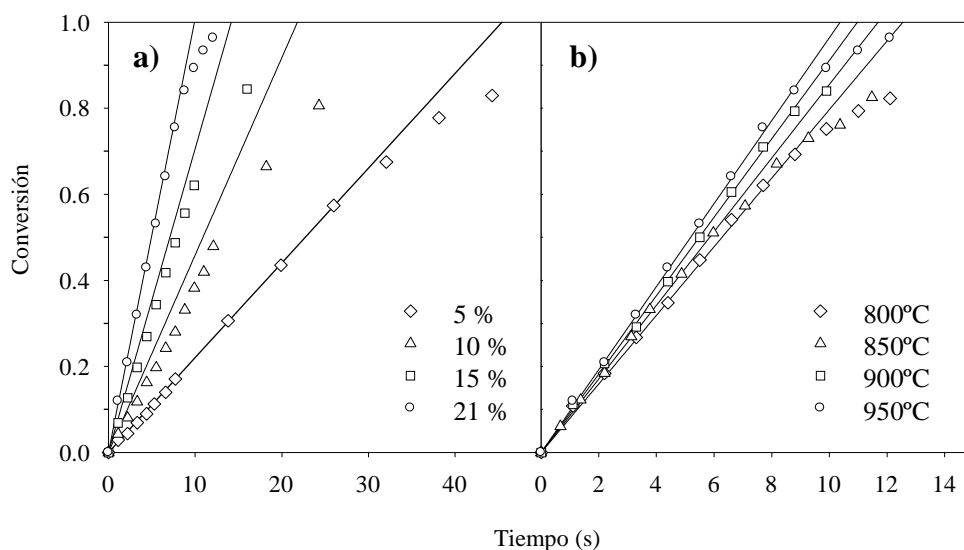


Figura 2.35. Curvas de reactividad obtenidas en TGA con (a) distintas concentraciones de O₂ (T=950 °C) y (b) diferentes temperaturas (21% O₂) con el TO NiO21- γ Al₂O₃. Líneas continuas: resultados predichos por el modelo utilizando los parámetros cinéticos obtenidos en este trabajo.

Como puede observarse, las curvas conversión-tiempo fueron prácticamente líneas rectas, por lo que estos datos experimentales no pudieron ajustarse con ningún modelo de grano esférico establecido. Se utilizó el modelo lineal empírico utilizado para obtener la cinética de reducción del NiO (Ecuaciones E2.15-E2.16) para ajustar los resultados experimentales y obtener los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación.

En la Tabla 2.13 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos para la reacción de oxidación de ambos TO. Los valores de energía de activación obtenidos fueron muy similares para ambos TO y similares a los que se pueden encontrar en la literatura con otros TO [40, 91-93, 98, 99]. El valor del factor preexponencial del TO NiO18- α Al₂O₃ fue mayor que el del TO NiO21- γ Al₂O₃, de ahí su mayor velocidad de reacción.

Tabla 2.13. Parámetros cinéticos de la reacción de oxidación de los TO NiO21- γ Al₂O₃ y NiO18- α Al₂O₃.

	NiO21- γ Al ₂ O ₃	NiO18- α Al ₂ O ₃
n	1	0.7
k ₀ (mol ¹⁻ⁿ m ³ⁿ⁻² s ⁻¹)	4.6 x 10 ⁻¹	8.4 x 10 ⁻¹
E _a (KJ mol ⁻¹)	23	22

2.5.2. Estudio de la actividad catalítica de los TO en el reformado de metano

Además de la cinética de reducción y oxidación de los TO con distintos gases reactantes, para realizar el diseño de los reactores del sistema CLR, es necesario conocer la cinética de las reacciones de reformado de metano (R2.5-R2.7) y de la reacción water gas shift (R2.11), ya que estas reacciones modifican la composición de los gases reactantes y por tanto afectarán a las cinéticas de las reacciones anteriormente estudiadas. Las cinéticas de las reacciones de reformado de metano y la reacción water gas shift (WGS) se han obtenido a partir de experimentos realizados en un reactor de lecho fijo. Las reacciones de reformado de metano son catalizadas por el Ni formado durante la reacción, por lo que se estudió la actividad catalítica de los transportadores de oxígeno en estas reacciones.

2.5.2.1. Descripción de la instalación

En la Figura 2.36 se muestra un esquema del reactor de lecho fijo empleado para el estudio de la actividad catalítica de los TO en las reacciones de reformado. El sistema experimental consta de un sistema de alimentación de gases sintéticos mediante medidores-controladores de flujo másico (1), un reactor de lecho fijo (2) de 0.027 m de d.i y 0.745 m de altura y un sistema de análisis de gases. Las concentraciones de CO, CO₂ y CH₄ se midieron mediante un analizador infrarrojo no dispersivo (NDIR) (Maihak

S710/UNOR) y la concentración de H_2 se determinó utilizando un detector de conductividad térmica (Maihak S710/ THERMOR).

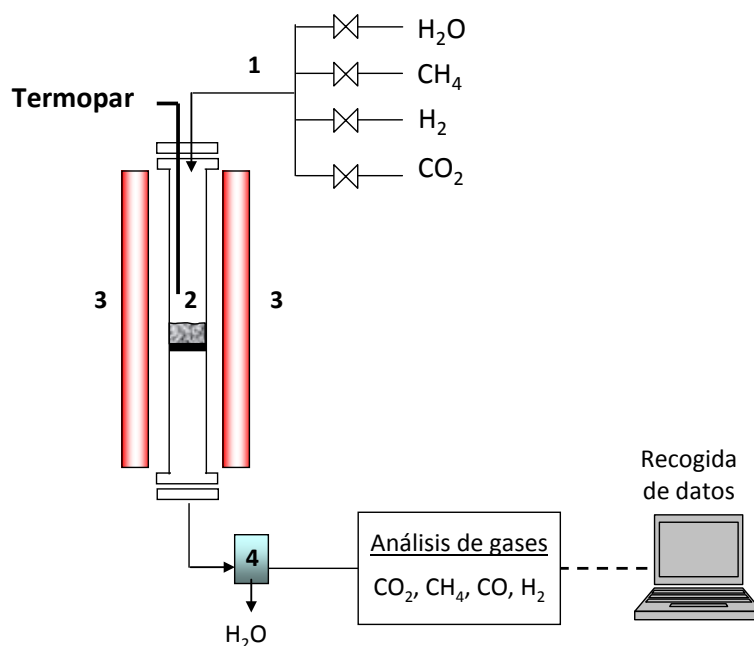


Figura 2.36. Esquema del reactor de lecho fijo

2.5.2.2. Procedimiento experimental

La muestra de TO se colocaba sobre una placa porosa situada a una distancia de 0.35 m de la parte superior del reactor. El reactor se calentaba hasta la temperatura deseada por un horno exterior (3) y el gas se alimentaba por la parte superior del reactor para evitar el arrastre de las partículas. A la salida del reactor y tras condensar el agua (4), la corriente de gas de salida se conducía a analizadores de gases en continuo para analizar la composición del gas producto.

Se realizaron dos series de experimentos en el reactor de lecho fijo. El objetivo de la primera serie de experimentos fue evaluar la actividad catalítica de los TO $NiO_{18-\alpha}Al_2O_3$ y $NiO_{21-\gamma}Al_2O_3$ para las reacciones de reformado de metano y WGS. Para ello, el TO estaba completamente reducido al comienzo de la reacción. El objetivo de la segunda serie de experimentos fue estudiar el efecto de la conversión del TO sobre la actividad catalítica de los TO. Para ello, al comienzo de la reacción el TO se encontraba completamente oxidado.

En la primera serie de experimentos se estudió la actividad catalítica de los TO para las reacciones de reformado de metano y WGS siguiendo el procedimiento descrito por Xu y Froment [100]. Para el estudio de cada una de las reacciones se introducía una mezcla homogénea de 0.2 gramos (100-300 μm) de TO y 6 gramos (300-500 μm) de arena al reactor. La arena actuaba como inerte y material diluyente para mejorar el contacto sólido-gas. Una vez cargada la muestra en el reactor, se calentaba hasta 900 °C en atmósfera de N_2 y a continuación se reducía con H_2 durante 1 hora. Finalmente, se ajustaban las condiciones de operación y se alimentaban los gases reactantes.

Para determinar los parámetros cinéticos de las reacciones de reformado de metano se realizaron experimentos bajo distintas condiciones de operación: temperatura de reacción, relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ y tiempo espacial (W / F_{CH_4}), siendo W el peso de TO en gramos y F_{CH_4} el flujo molar de CH_4 alimentado en mol/h. La temperatura de reacción se varió entre 700 y 900 °C. El tiempo espacial se estudió en el rango 0.2-0.4 g h /mol. Para analizar el efecto de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ y evitar la oxidación del TO con el H_2O , se añadió H_2 a la corriente de gas alimentada al reactor y las relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4/\text{H}_2$ en la alimentación fueron 3:1:1, 5:1:1 y 7:1:1.

De forma similar a la reacción de reformado de metano, se estudió la reacción inversa water gas shift bajo distintas condiciones de operación. Para ello, se alimentó H_2 y CO_2 al reactor con relaciones molares de 0.5, 0.75 y 1. El tiempo espacial (W / F_{CO_2}) se varió entre 0.15 y 0.4 g h /mol y la temperatura entre 500 y 700 °C.

La Tabla 2.14 muestra las condiciones experimentales de operación empleadas en la primera serie de experimentos con ambos TO.

Tabla 2.14. Condiciones de operación

Concentración CH_4 (%)	$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4/\text{H}_2$	Temperatura (°C)
8	3:1:1	700, 800, 900
8	5:1:1	700, 800, 900
8	7:1:1	700, 800, 900
Concentración CO_2 (%)	H_2/CO_2	Temperatura (°C)
10	0.5	500, 600, 700
10	0.75	500, 600, 700
10	1	500, 600, 700

En la segunda serie de experimentos, es decir, con el TO completamente oxidado, también se utilizó una mezcla homogénea de TO y de arena, pero en este caso se utilizó una cantidad de TO mayor para poder apreciar mejor los cambios en la composición del gas producto y así determinar de forma más precisa la conversión del TO con el tiempo. Para el TO NiO21- γ Al₂O₃ se cargó al reactor una mezcla de 10 gramos de TO y 30 gramos de arena, mientras que para el TO NiO18- α Al₂O₃ se utilizó una mezcla de 1 gramo de TO y 8 gramos de arena. Se realizaron experimentos con los dos TO trabajando con una relación molar H₂O/CH₄/H₂ en la alimentación de 3:1:1 y a una temperatura de 900 °C.

2.5.2.3. Resultados de los experimentos en el lecho fijo con el TO reducido

A partir de la composición del gas producto medida a la salida del reactor se puede calcular la conversión de CH₄ alcanzada durante los experimentos de reformado de metano y la conversión de CO₂ durante la reacción reversa water gas shift:

$$X_{CH_4} = \frac{Q_e P_{CH_4,e} - Q_s P_{CH_4,s}}{Q_e P_{CH_4,e}} \quad (E2.30)$$

$$X_{CO_2} = \frac{Q_e P_{CO_2,e} - Q_s P_{CO_2,s}}{Q_e P_{CO_2,e}} \quad (E2.31)$$

La Figura 2.37 muestra la conversión de CH₄ en función del tiempo espacial obtenida con el TO NiO21- γ Al₂O₃ trabajando con distintas relaciones molares H₂O/CH₄/H₂ y distintas temperaturas para la reacción de reformado de metano. Puede observarse que la conversión de CH₄ aumentó al aumentar el tiempo espacial, al aumentar la relación molar H₂O/CH₄/H₂ y al aumentar la temperatura de reacción. Se obtuvieron resultados similares con el TO NiO18- α Al₂O₃.

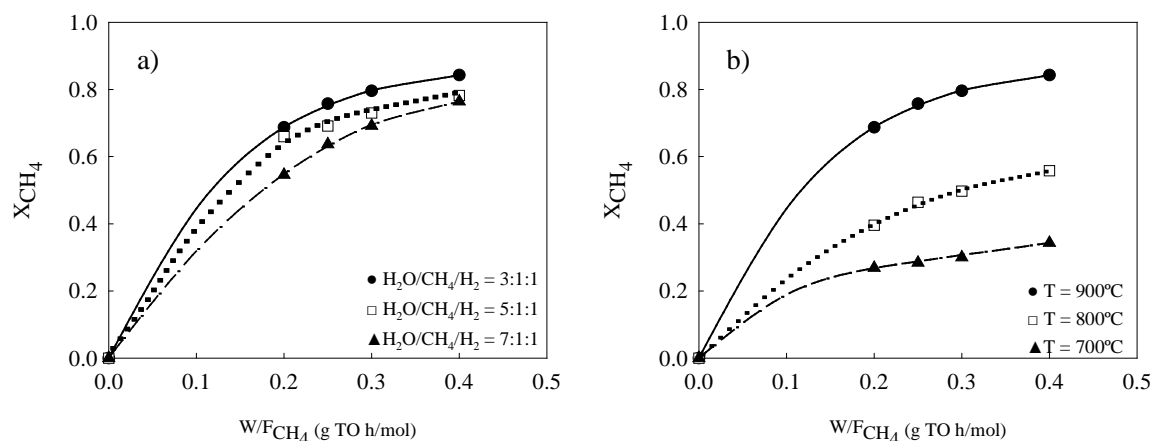


Figura 2.37. Conversión de CH₄ en función del tiempo espacial con el TO NiO21- γ Al₂O₃ trabajando a a) diferentes relaciones molares H₂O/CH₄/H₂, T = 900°C y b) diferentes temperaturas de reacción, H₂O/CH₄/H₂ = 3:1:1. Líneas continuas: ajuste polinomial

En cuanto a la reacción reversa WGS, la Figura 2.38 muestra la conversión de CO₂ en función del tiempo espacial obtenida con el TO NiO18- α Al₂O₃ trabajando con distintas relaciones molares H₂/CO₂ y distintas temperaturas. Se observó que un aumento tanto en la relación molar H₂/CO₂ como en la temperatura de reacción producía un aumento en la conversión de CO₂. Se obtuvieron resultados similares con el TO NiO21- γ Al₂O₃.

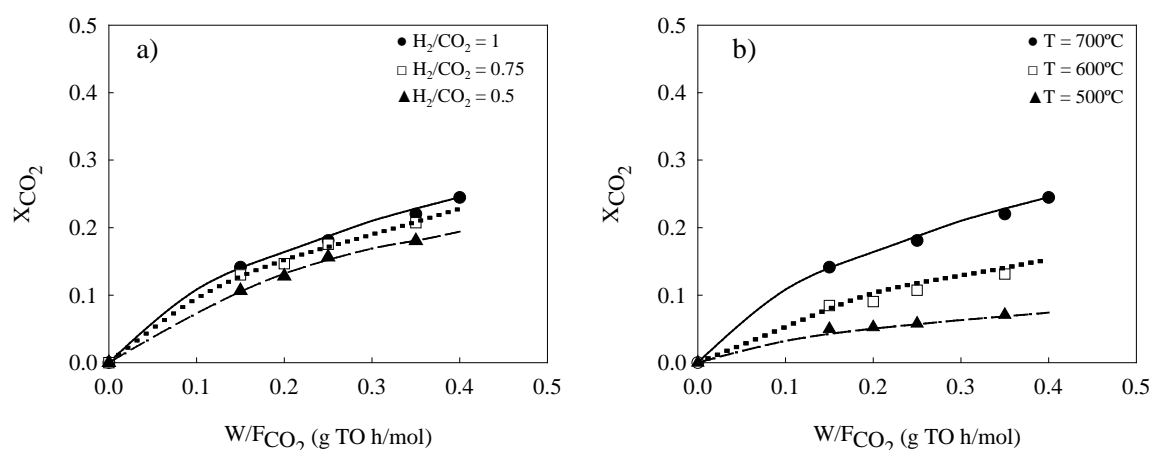


Figura 2.38. Conversión de CO₂ en función del tiempo espacial con el TO NiO18- α Al₂O₃ trabajando a a) diferentes relaciones molares H₂/CO₂, T = 700°C y b) diferentes temperaturas de reacción, H₂/CO₂ = 1. Líneas continuas: ajuste polinomial

Las velocidades de reacción se determinaron derivando las curvas conversión-tiempo espacial. Para ello, las curvas de conversión de CH₄ y CO₂ frente al tiempo espacial se

ajustaron mediante una regresión polinomial de tercer grado para cada condición de operación, como se muestra en las ecuaciones E2.32 y E2.33:

$$X_{CH_4} = a_o + a_1 \left(\frac{W}{F_{CH_4}} \right) + a_2 \left(\frac{W}{F_{CH_4}} \right)^2 + a_3 \left(\frac{W}{F_{CH_4}} \right)^3 \quad (E2.32)$$

$$X_{CO_2} = b_o + b_1 \left(\frac{W}{F_{CO_2}} \right) + b_2 \left(\frac{W}{F_{CO_2}} \right)^2 + b_3 \left(\frac{W}{F_{CO_2}} \right)^3 \quad (E2.33)$$

De donde las velocidades de desaparición de CH₄ y de CO₂ se obtuvieron diferenciando las ecuaciones E2.32 y E2.33:

$$(-r_{CH_4}) = \frac{dX_{CH_4}}{d(W / F_{CH_4})} = a_1 + 2a_2 \left(\frac{W}{F_{CH_4}} \right) + 3a_3 \left(\frac{W}{F_{CH_4}} \right)^2 \quad (E2.34)$$

$$r_{CO_2} = \frac{dX_{CO_2}}{d(W / F_{CO_2})} = b_1 + 2b_2 \left(\frac{W}{F_{CO_2}} \right) + 3b_3 \left(\frac{W}{F_{CO_2}} \right)^2 \quad (E2.35)$$

Teniendo en cuenta que para un tiempo espacial cero ($W / F = 0$) la conversión de CH₄ y CO₂ son cero, se obtuvieron las velocidades iniciales de desaparición de CH₄ y de CO₂ para cada condición de operación estudiada:

$$(-r_{CH_4}) = a_1 \quad (W / F_{CH_4} = 0) \quad (E2.36)$$

$$r_{CO_2} = b_1 \quad (W / F_{CO_2} = 0) \quad (E2.37)$$

En el proceso de reformado de metano pueden tener lugar simultáneamente varias reacciones por las que puede desaparecer el CH₄ y puede formarse el CO₂. La Tabla 2.15 muestra todas las reacciones que pueden tener lugar en el reformado de metano. Sin embargo, según estudios termodinámicos realizados por Xu y Froment [100] y Soliman y col.[101], sólo las tres primeras reacciones (r1-r3) ocurren de forma significativa, mientras que la velocidad de las otras reacciones (r4-r11) es despreciable en las condiciones de reacción. Por lo tanto, la velocidad de desaparición de CH₄ y la velocidad de formación de CO₂ se pueden expresar de la siguiente manera:

$$(-r_{CH_4}) = r_1 + r_3 \quad (E2.38)$$

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \quad (E2.39)$$

Tabla 2.15. Reacciones posibles en el reformado de metano

Nº	Reaction	ΔH_{298} (kJ/mol)
1	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$	206.1
2	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41.15
3	$CH_4 + 2 H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4 H_2$	165.0
4	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO + 2 H_2$	247.3
5	$CH_4 + 3 CO_2 \rightleftharpoons 4 CO + 2 H_2O$	330.0
6	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2 H_2$	74.82
7	$2 CO \rightleftharpoons C + 2 CO_2$	-173.3
8	$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$	-131.3
9	$CO_2 + 2 H_2 \rightleftharpoons C + 2 H_2O$	-90.13
10	$CH_4 + 2 CO \rightleftharpoons 3 C + 2 H_2O$	-187.6
11	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2 C + 2 H_2O$	-15.3

Xu y Froment [100] desarrollaron un modelo cinético de reformado de metano que se basa en el siguiente mecanismo:

- El H_2O se adsorbe en el catalizador y se disocia dando lugar a átomos de oxígeno adsorbido y H_2 en fase gas.
- El CH_4 se adsorbe en el catalizador y se disocia formando radicales CH_2 y átomos H adsorbidos.
- Los radicales CH_2 y el oxígeno adsorbidos reaccionan produciendo CHO y H_2 adsorbidos.
- El CHO adsorbido se disocia en CO y H adsorbidos o reacciona con el oxígeno adsorbido para producir CO_2 y H en paralelo. (Etapas controlantes)
- El CO adsorbido reacciona con el oxígeno adsorbido para formar CO_2 , o se desorbe para dar CO en fase gas.

Las ecuaciones de velocidad de cada reacción (r1-r3) se obtienen utilizando el método de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) y el concepto de adsorción de Freundlich:

$$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right) / (DEN)^2 \quad (E2.40)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right) / (DEN)^2 \quad (E2.41)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3} \right) / (DEN)^2 \quad (E2.42)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2}$$

donde P_i es la presión parcial del gas i , k_j y K_j son la constante cinética y la constante de adsorción, respectivamente, de la reacción j . Estas dos constantes tienen una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura:

$$k_j = k_{o,j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (E2.43)$$

$$K_j = K_{o,j} \exp\left(-\frac{\Delta H_j}{RT}\right) \quad (E2.44)$$

Sustituyendo en las ecuaciones E2.38 y E2.39, las ecuaciones E2.40 a E2.42 y los valores obtenidos de las velocidades de desaparición iniciales de CH_4 y de CO_2 (a_1 , b_1), para cada TO y condición de operación, se obtienen dos nuevas ecuaciones para cada condición de operación. A partir de estas ecuaciones obtenidas para distintas condiciones de operación se utilizó el programa XLSTAT [102] para realizar una regresión multivariable y obtener los parámetros cinéticos de las reacciones de reformado de CH_4 y WGS, los cuales se muestran en la Tabla 2.16. En el ajuste se observó que los valores de las constantes de adsorción K_{CO} , K_{H_2} y K_{CH_4} eran muy pequeños frente al valor de K_{H_2O} , por lo que se despreciaron. Las energías de activación de las reacciones de reformado (E_1 y E_3) obtenidas para los dos TO estudiados en este trabajo fueron del mismo orden de magnitud que las obtenidas por otros autores [100, 103, 104] trabajando con catalizadores de Ni comerciales, como se puede ver en la Tabla 2.16. En la Figura 2.39 se muestra una comparación entre la velocidad inicial de desaparición de CH_4 obtenida con los TO estudiados en este trabajo y la obtenida por los autores anteriores. Se observa que la actividad catalítica de los TO es menor que la de los catalizadores de Ni convencionales utilizados por otros autores. Ahora bien, hay que tener en cuenta que los TO son

materiales con baja superficie específica y baja dispersión metálica mientras que los otros autores utilizan catalizadores comerciales con elevada superficie metálica, ya que fueron preparados y utilizados a temperaturas más bajas que las empleadas en este trabajo.

Tabla 2.16. Parámetros cinéticos de las reacciones de reformado de CH₄ y WGS para los dos TO

TO	$k_{0,1}$ (mol/ s g TO)	E_1	$k_{0,2}$	E_2	$k_{0,3}$	E_3	K_{0,H_2O} (bar ⁻¹)	ΔH_{H_2O}
NiO21- γ Al ₂ O ₃	$2 \cdot 10^{12}$	274.9	$3.25 \cdot 10^{-2}$	86.3	$7.21 \cdot 10^5$	144.5	$1.58 \cdot 10^4$	62.1
NiO18- α Al ₂ O ₃	$1.4 \cdot 10^{13}$	272.1	$2.04 \cdot 10^{-1}$	50.3	$3.1 \cdot 10^9$	206.8	$1.2 \cdot 10^6$	90.3
Xu y Froment	$4.2 \cdot 10^{15}$	240.1	$1.9 \cdot 10^6$	67.1	$1.02 \cdot 10^{15}$	243.9	$1.7 \cdot 10^5$	88.6
Hoang	$9.1 \cdot 10^8$	209.5	$5.4 \cdot 10^2$	70.2	$2.1 \cdot 10^6$	211.5	$1.6 \cdot 10^4$	85.7
Hu y Hughes	$5.9 \cdot 10^8$	209.2	$6.03 \cdot 10^{-4}$	15.4	$1.09 \cdot 10^3$	109.4	9.2	15.9

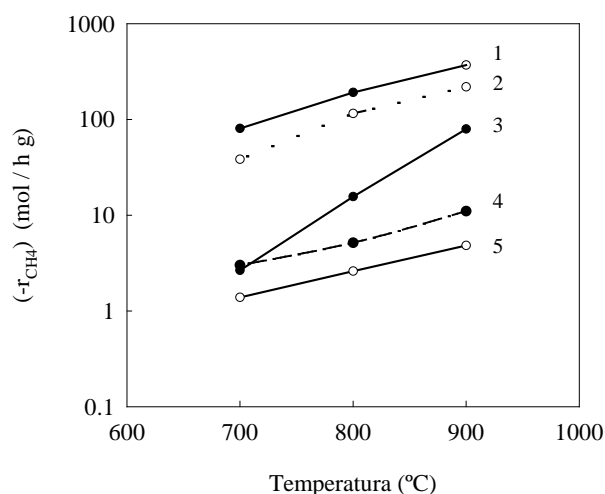


Figura 2.39. Velocidad de desaparición de CH₄ obtenida por varios autores con distintos catalizadores de Ni y las obtenidas con los TO estudiados en este trabajo. (1) Xu y Froment, (2) Hoang y col. (3) Hou y Hughes, (4) NiO21- γ Al₂O₃ y (5) NiO18- α Al₂O₃.

La Figura 2.40 muestra una comparación entre las velocidades iniciales de desaparición de CH₄ predichas por el modelo y las velocidades obtenidas experimentalmente con cada TO. Puede observarse que existe una buena correlación entre los valores predichos y los valores determinados experimentalmente.

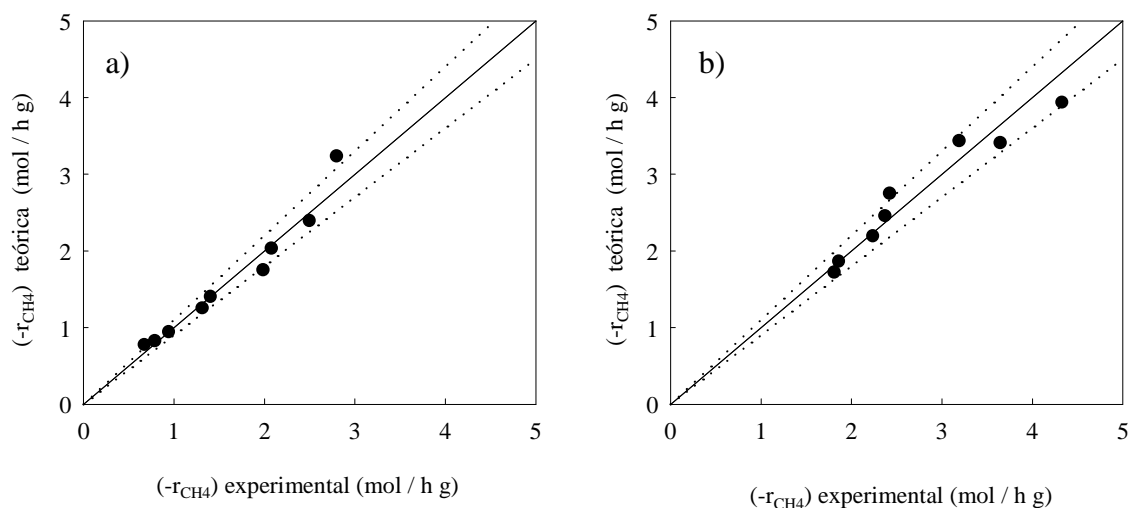


Figure 2.40. Velocidades iniciales de desaparición de CH₄ predichas por el modelo y las velocidades obtenidas experimentalmente. (a) TO NiO18- α Al₂O₃ y (b) TO NiO21- γ Al₂O₃. Líneas discontinuas: $\pm 10\%$ error.

2.5.2.4. Resultados de los experimentos en el lecho fijo con el TO oxidado

En el apartado anterior se han comentado los resultados del estudio de la actividad catalítica de los TO cuando están completamente reducidos. Sin embargo, en el sistema CLR el TO no se encuentra inicialmente completamente reducido, sino que se va reduciendo conforme reacciona con los distintos gases. Por tanto, es necesario estudiar el efecto del estado de reducción del TO sobre su actividad catalítica. Para ello, se realizó la segunda serie de experimentos en el reactor de lecho fijo, descritos anteriormente, en la que el TO estaba completamente oxidado.

En la Figura 2.41 se muestra la composición del gas producto (líneas continuas) y la conversión del sólido obtenida con los dos TO. Puede observarse que para unas mismas condiciones de operación la conversión alcanzada por el TO NiO18- α Al₂O₃ fue mucho mayor que la alcanzada por el TO NiO21- γ Al₂O₃. Así mismo, se observa que en los primeros instantes de la reacción la conversión de CH₄ fue mayoritariamente a CO₂ y H₂O, debido al exceso de oxígeno en el sistema cuando el TO está completamente oxidado. También puede observarse que la conversión de CH₄ no es completa en el primer tramo de la reacción, lo cual se considera que es debido a que al principio de la reacción todavía no se ha formado suficiente Ni metálico que pueda catalizar las reacciones de reformado. Este último hecho es destacable, ya que nos indica que la reacción de reformado es fundamental para obtener una conversión completa del CH₄.

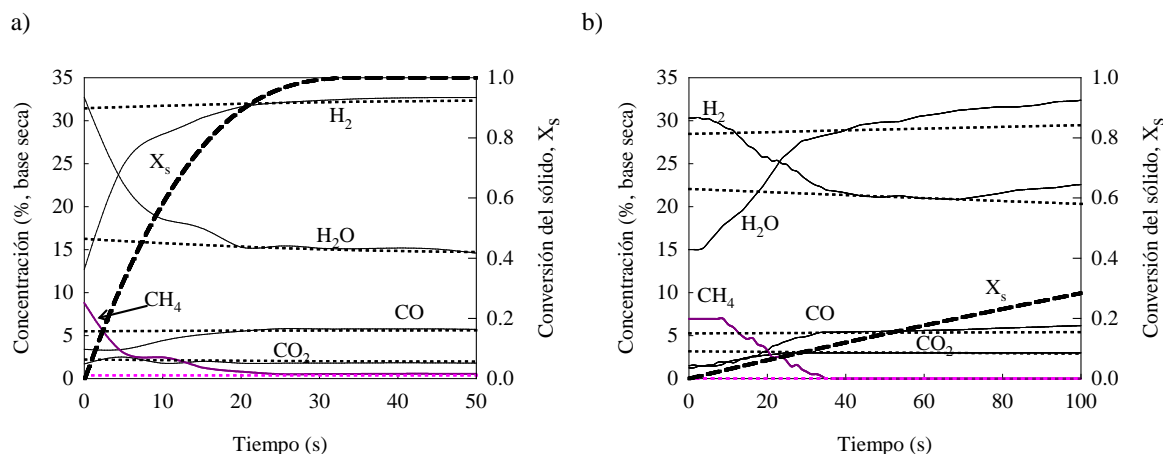


Figura 2.41. Conversión del sólido y composición del gas producto obtenida experimentalmente (líneas continuas) y teórica predicha con el modelo (líneas discontinuas). (a) TO NiO18- α Al₂O₃ y (b) TO NiO21- γ Al₂O₃. T= 900 °C. H₂O/CH₄/H₂ = 3:1:1.

Para analizar estos resultados se desarrolló un modelo matemático para describir la reacción del CH₄ y de los gases formados con los TO en un reactor de lecho fijo. Para ello, se consideró que el lecho fijo era homogéneo e isotermo, que el flujo del gas era flujo pistón y que no había dispersión axial ni radial del gas.

El balance de materia debe incluirse en el modelo de acuerdo al mecanismo propuesto. El mecanismo de reacción propuesto se basa en lo observado a lo largo de este trabajo y a lo observado por otros autores con transportadores de oxígeno de base Ni [105-107]. En el modelo se han incluido las principales reacciones que tienen lugar durante la reducción del TO, las cuales se muestran en la Tabla 2.17, con los parámetros cinéticos obtenidos en este trabajo para cada una de las reacciones. Según este modelo, al principio de la reacción el TO se encuentra completamente oxidado favoreciéndose la oxidación total del CH₄ para formar CO₂ y H₂O (R2.1). A medida que la reacción avanza, el TO se encuentra parcialmente reducido y el Ni metálico formado cataliza las reacciones de reformado de CH₄ en las que se forman CO, CO₂ y H₂ (R2.5 y R2.6). El CO y el H₂ formados pueden reaccionar con el TO (R2.2 y R2.3) para formar CO₂ y H₂O respectivamente. Además, está teniendo lugar en todo momento la reacción water gas shift (R2.11). El modelo no considera que tenga lugar la reacción de descomposición de CH₄, ya que se alimenta H₂O al reactor y además se comprobó en los experimentos de oxidación del TO que no había deposición de carbono.

Tabla 2.17. Reacciones del mecanismo de reacción y sus velocidades de reacción

	Reacción	Velocidad de reacción
R2.1	$\text{CH}_4 + 4 \text{NiO} \leftrightarrow 4 \text{Ni} + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$(-r_{TO1})$
R2.5	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	r_1
R2.6	$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	r_3
R2.11	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	r_2
R.2.2	$\text{H}_2 + \text{NiO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$	$(-r_{TO2})$
R.2.3	$\text{CO} + \text{NiO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{Ni}$	$(-r_{TO3})$

El balance de materia en un volumen diferencial del lecho de altura δz se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C_{\text{CH}_4}}{\partial t} = -\frac{u_g}{\varepsilon_{fb}} \frac{\partial C_{\text{CH}_4}}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon_{fb}}{\varepsilon_{fb}} f_{w,s} \bar{\rho}_{sol} (1/4(-r_{TO1}) + r_1 + r_3) \quad (\text{E2.45})$$

$$\frac{\partial C_{\text{H}_2}}{\partial t} = -\frac{u_g}{\varepsilon_{fb}} \frac{\partial C_{\text{H}_2}}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon_{fb}}{\varepsilon_{fb}} f_{w,s} \bar{\rho}_{sol} (3 r_1 + 4 r_3 + r_2 - (-r_{TO2})) \quad (\text{E2.46})$$

$$\frac{\partial C_{\text{CO}}}{\partial t} = -\frac{u_g}{\varepsilon_{fb}} \frac{\partial C_{\text{CO}}}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon_{fb}}{\varepsilon_{fb}} f_{w,s} \bar{\rho}_{sol} (r_1 - r_2 - (-r_{TO3})) \quad (\text{E2.47})$$

$$\frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial t} = -\frac{u_g}{\varepsilon_{fb}} \frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon_{fb}}{\varepsilon_{fb}} f_{w,s} \bar{\rho}_{sol} ((-r_{TO1}) + r_3 + r_2 + (-r_{TO3})) \quad (\text{E2.48})$$

$$\frac{\partial C_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} = -\frac{u_g}{\varepsilon_{fb}} \frac{\partial C_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon_{fb}}{\varepsilon_{fb}} f_{w,s} \bar{\rho}_{sol} (1/2(-r_{TO1}) - r_1 - r_2 - 2 r_3 + (-r_{TO2})) \quad (\text{E2.49})$$

Las velocidades de reacción r_{TO1} , r_{TO2} y r_{TO3} se obtienen con los parámetros cinéticos determinados en la sección 2.5.1.2 La coordenada z indica la posición axial en el lecho, siendo $z = 0$ el punto de entrada del gas, es decir, el límite superior del lecho. Para resolver estas ecuaciones se consideraron las siguientes condiciones límite e iniciales:

$$C_i|_{z=0} = C_{i,e} \text{ y } C_i|_{z>0} = 0 \text{ a } t = 0 \quad (\text{E.2.50})$$

$$C_i|_{z=0} = C_{i,e} \text{ a } t > 0 \quad (\text{E2.51})$$

El sistema de ecuaciones diferenciales se resolvió por el método de diferencias finitas considerando elementos diferenciales de altura δz y empezando desde el punto de entrada

del gas ($z = 0$). Mediante la resolución del sistema de ecuaciones se obtuvo la evolución con el tiempo del perfil de concentración longitudinal de cada gas y la conversión del sólido a lo largo del lecho. En la Figura 2.41 se muestra la comparación entre la composición del gas obtenida experimentalmente y la composición del gas predicha por el modelo a la salida del reactor para ambos TO. Se puede observar que la composición del gas producto predicha por el modelo no coincide con la composición obtenida experimentalmente en el primer tramo de la reacción. En este tramo el modelo predice una mayor conversión de CH_4 que la observada experimentalmente. Esto es debido a que en las simulaciones realizadas con el modelo se considera que las reacciones de reformado tienen lugar desde el inicio de la reacción, lo cual parece que no es cierto ya que no hay Ni metálico, o éste no es suficiente, para catalizar las reacciones.

Kolbitsch y col. [108] observaron en una planta piloto CLC de 140 kW_t durante la combustión de metano, con dos TO basados en Ni, que la actividad catalítica del TO no era constante sino que dependía del grado de reducción del TO. Cuanto mayor era el grado de reducción del TO, es decir, más Ni metálico se formaba, mayor era la conversión de CH_4 y las concentraciones de CO y H_2 , lo que indicaba que el CH_4 se convertía a través de las reacciones de reformado catalizadas por el Ni metálico formado.

Basado en estas observaciones, para mejorar el ajuste de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, se incluyó un factor de actividad catalítica del TO en la velocidad de reacción de las reacciones de reformado (r_1 y r_3) que depende de la conversión del TO. Este factor de actividad catalítica de los TO tiene un valor de 1 cuando el TO está completamente reducido y se propone la siguiente expresión para calcularlo en función de la conversión del TO:

$$\alpha_{cat} = a + bX_s + cX_s^2 \quad (\text{E2.52})$$

Se utilizó el método de Nelder and Mead [109] para ajustar la curva experimental de concentración de CH_4 en función del tiempo y determinar la relación entre la actividad catalítica y la conversión del TO. La Tabla 2.18 muestra los parámetros obtenidos en el ajuste para los dos TO.

Tabla 2.18. Parámetros del factor de actividad catalítica

	NiO18- α Al ₂ O ₃	NiO21- γ Al ₂ O ₃
a	0	0
b	1	0.194
c	0	0.806

La Figura 2.42 muestra la composición del gas a la salida del reactor obtenida experimentalmente y la composición del gas producto obtenida con el modelo, teniendo en cuenta el factor de la actividad catalítica para cada TO. Puede observarse que ambas composiciones coinciden durante todo el experimento con ambos TO.

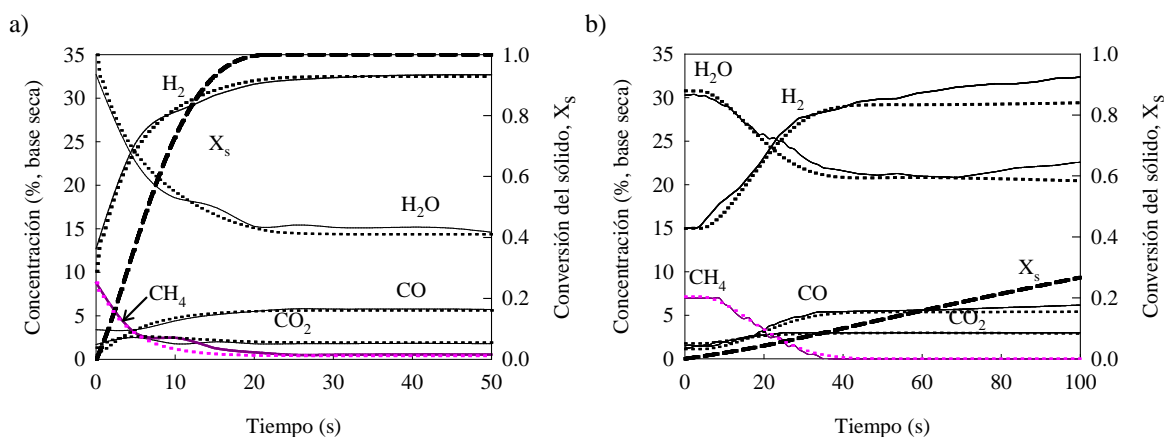


Figure 2.42. Composición del gas producto obtenida experimentalmente (líneas continuas) y teórica obtenida con el modelo teniendo en cuenta el factor de actividad catalítica (líneas discontinuas). a) TO NiO18- α Al₂O₃ y b) TO NiO21- γ Al₂O₃. T= 900 °C. H₂O/CH₄/H₂ = 3:1:1.

En base a estos resultados puede concluirse que la actividad catalítica del TO depende de su grado de oxidación/reducción y que la contribución de la reacción de reformado en la conversión del CH₄ es fundamental para obtener una conversión completa del CH₄, tanto en condiciones de operación de CLR como de CLC.

2.6. Optimización del proceso CLR

Una de las principales ventajas del proceso CLR es que la producción de H_2 se puede llevar a cabo sin la necesidad de un aporte exterior de calor, es decir, que el proceso puede ser auto-térmico. Por ello, un aspecto muy importante en el diseño del proceso CLRa es el balance de energía. Como se ha comentado anteriormente, la reacción de oxidación del TO es muy exotérmica mientras que las reacciones de reducción y la reacción de reformado de CH_4 son muy endotérmicas. Por lo tanto, el calor/energía necesario para que tengan lugar las reacciones endotérmicas del reactor de reducción debe ser suministrado por el caudal de sólidos en circulación procedente del reactor de oxidación a alta temperatura. El calor/energía generado en el reactor de oxidación debe ser suficiente para cumplir el balance de energía del sistema sin la necesidad de un aporte de energía exterior al sistema CLR. Por ello, el objetivo de este apartado es determinar las condiciones de operación en las que el proceso CLR trabaja en régimen auto-térmico maximizando al mismo tiempo la producción de H_2 .

Para determinar las condiciones de operación óptimas, se realizaron balances de materia y energía al sistema CLR variando los principales parámetros de operación, como son: la relación molar oxígeno-combustible, el caudal de sólidos en circulación y/o la relación molar H_2O/CH_4 . Una vez determinadas las condiciones de operación auto-térmicas para los reactores de reducción y oxidación en el sistema CLRa, se realizó un balance global de energía en el sistema CLRa integrando los reactores de reducción y oxidación con los precalentadores de las corrientes de gas de entrada a los reactores y con el reactor de intercambio shift (WGS).

Los balances de materia y energía se realizaron considerando un TO de base Ni. Puesto que el balance de energía de un sistema CLR depende, además de los parámetros de operación mencionados anteriormente, del contenido en óxido metálico del TO y de su variación de conversión, ΔX_s , se determinó el contenido en NiO y ΔX_s más adecuados para el proceso.

2.6.1. Procedimiento en el cálculo de los balances

El balance de materia en el reactor de reducción del sistema CLR, basado en la relación molar O_{NiO}/CH_4 , es el siguiente:

$$(F_s f_{NiO} / M_{NiO}) \Delta X_s = F_{CH_4} (O_{NiO} / CH_4) \quad (E2.53)$$

donde F_s es el caudal de circulación de TO, f_{NiO} es la fracción de NiO presente en el TO cuando está completamente oxidado, M_{NiO} es el peso molecular del NiO y F_{CH_4} es el caudal molar de CH_4 alimentado al reactor de reducción. La relación molar O_{NiO}/CH_4 es la cantidad de oxígeno transferida por el NiO al combustible por mol de CH_4 alimentado. La variación de conversión del TO entre los reactores de oxidación y reducción, ΔX_s , se definió como:

$$\Delta X_s = X_{RO} - X_{RR} \quad (E2.54)$$

$$X_{RO} = \frac{x_{NiO,RO} - x_{NiO,red}}{x_{NiO,ox} - x_{NiO,red}} \quad \text{y} \quad X_{RR} = \frac{x_{NiO,RR} - x_{NiO,red}}{x_{NiO,ox} - x_{NiO,red}} \quad (E2.55)$$

donde X_{RO} y X_{RR} son las conversiones del TO a la salida de los reactores de oxidación y reducción respectivamente, y $x_{NiO,i}$ es la fracción de NiO en el TO cuando está completamente oxidado ($x_{NiO,ox}$, es decir, f_{NiO}), completamente reducido ($x_{NiO,red}$), a la salida del reactor de reducción ($x_{NiO,RR}$) y a la salida del reactor de oxidación ($x_{NiO,RO}$).

El balance de materia en el reactor de oxidación se basa en el consumo de O_2 en este reactor y se expresa de la siguiente manera:

$$(F_s f_{NiO} / M_{NiO}) \Delta X_s = F_{O_2,e} \Delta X_{O_2} \quad (E2.56)$$

$$\Delta X_{O_2} = \frac{F_{O_2,e} - F_{O_2,s}}{F_{O_2,e}} \quad (E.57)$$

donde $F_{O_2,e}$ es el flujo molar de oxígeno alimentado al reactor de oxidación, $F_{O_2,s}$ es el flujo molar de oxígeno a la salida del reactor de oxidación y ΔX_{O_2} es el oxígeno consumido por el TO en el reactor de oxidación.

Como se ha comentado en la sección 2.3, en los experimentos realizados en la planta piloto en continuo se observó que la composición del gas producto estaba siempre prácticamente en equilibrio termodinámico. Por lo tanto, para realizar los balances de materia y energía se obtuvieron los flujos molares de cada gas (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , O_2 y N_2) teniendo en cuenta las reacciones R2.1-R2.12 y considerando que la composición del gas producto de los reactores de reducción y oxidación estaban en equilibrio termodinámico. De esta forma, los flujos molares (y las composiciones de equilibrio) serán función de la temperatura de los reactores, de la cantidad de oxígeno transferida entre los reactores, es decir, de la relación molar NiO/CH_4 y de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ alimentada al reactor de reducción. Los flujos molares de NiO y Ni en los reactores de reducción y oxidación se obtuvieron en función de ΔX_{O_2} y ΔX_{S} mediante la ecuación E2.56.

La corriente de gas de salida del reactor de reducción está compuesta principalmente por una mezcla de $\text{CO}+\text{H}_2$, de manera que si el producto final deseado es H_2 , es necesario pasar esta corriente por un reactor de intercambio shift (WGS) donde tiene lugar la reacción de desplazamiento R2.11.

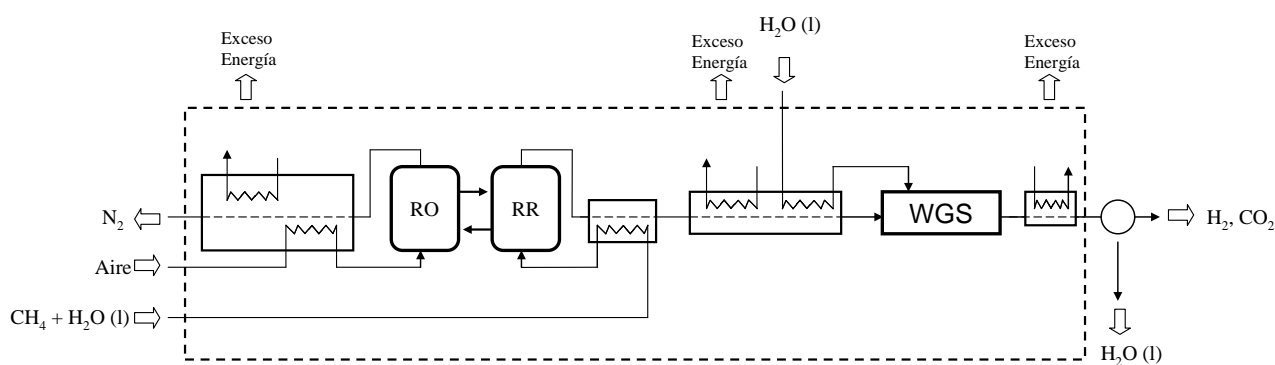


Figura 2.43. Diagrama de un proceso CLR integrado

El balance de energía en el sistema CLR se realizó considerando que la relación molar oxígeno-combustible puede ser controlada de dos maneras distintas:

Caso 1: La relación molar oxígeno-combustible (NiO/CH_4) se controla limitando el caudal de aire alimentado al reactor de oxidación ($F_{\text{O}_2,e}$), es decir, variando la relación global aire-combustible. En este caso, todo el oxígeno alimentado al reactor de oxidación

reacciona con el TO ($\Delta X_{O_2}=1$) y es transferido al reactor de reducción. A la salida del reactor de oxidación hay una corriente prácticamente pura de N_2 .

Caso 2: La relación molar oxígeno-combustible se controla variando el caudal de circulación de TO, es decir, restringiendo el oxígeno suministrado al reactor de reducción por el caudal de circulación de sólidos (F_S). En este caso, no todo el oxígeno alimentado al reactor de oxidación es transferido al reactor de reducción ($\Delta X_{O_2} \leq 1$), es decir, la relación global aire-combustible puede ser mayor que la relación molar oxígeno-combustible suministrada al reactor de reducción. En este caso, a la salida del reactor de oxidación hay una corriente de N_2 y O_2 (aire diluido en N_2).

En ambos casos se hicieron las siguientes suposiciones:

- El combustible alimentado al reactor de reducción era CH_4 (1 mol/s)
- La temperatura del reactor de reducción se mantuvo constante a 1150 K.
- La temperatura de entrada de los gases a ambos reactores era 750 K.
- No había pérdidas de calor en los reactores.

Con estas suposiciones se realizó el balance de entalpía sobre los reactores de oxidación y reducción teniendo en cuenta las entalpías de los sólidos y gases alimentados a los reactores y las de salida de los reactores. El balance de entalpía se puede expresar como:

$$H_{\text{reac}} = H_{\text{prod}} - \Delta H \quad (\text{E2.58})$$

$$H_{\text{reac}} = \sum r_i h_i \quad (\text{E2.59})$$

$$H_{\text{prod}} = \sum p_i h_i \quad (\text{E2.60})$$

donde la entalpía del componente i es calculada como:

$$h_i = h_{oi} + \int_{298}^T C_{pi}(T) dT \quad (\text{E2.61})$$

siendo ΔH la variación de entalpía, H_{reac} la entalpía de los reactantes (sólidos y gases), H_{prod} la entalpía de los productos (sólidos y gases), h_i la entalpía del componente i , h_{oi} la entalpía de formación del componente i , r_i el flujo molar de reactante i , p_i el flujo molar del producto i y C_{pi} la capacidad calorífica del componente i .

Todos los datos termodinámicos usados se tomaron de Barin [110]. Como reactantes y productos se tuvieron en cuenta todos los gases (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , O_2 y N_2) y sólidos (Ni , NiO , así como el material inerte utilizado como soporte del $\text{TO-Al}_2\text{O}_3$ -) presentes en los reactores.

En este balance de entalpía, el sistema CLR es auto-térmico cuando ΔH de la ecuación E2.58 es cero. Un valor de ΔH mayor de cero significa que la entalpía generada en el reactor de oxidación no es suficiente para cumplir el balance de entalpía del sistema y es necesario un aporte exterior de energía. Por el contrario, si ΔH es menor de cero significa que hay un exceso de energía en el sistema. En el apartado de resultados se muestran las condiciones en las que el sistema es auto-térmico.

Una vez determinadas las condiciones de operación auto-térmicas para el sistema CLRa, se realizó un balance global de energía a todo el sistema, es decir, integrando los reactores de reducción y oxidación con los precalentadores de los gases de alimentación y con el reactor WGS (zona indicada en Figura 2.43 por el recuadro).

En este balance global de energía (CLR+WGS) se tiene en cuenta la energía que puede ser extraída de las corrientes de salida de gases a alta temperatura (calor sensible de los gases) para precalentar las corrientes de gas de entrada a los reactores y para evaporar y calentar el agua alimentada al reactor WGS. Si dependiendo de las condiciones de operación hay un exceso de energía en el proceso global CLR, este exceso puede ser recuperado y utilizado para producción de energía en el propio sistema o para la producción de vapor/energía en otro proceso.

Tanto para el balance de materia como para el balance global de energía se consideró que la temperatura de trabajo del reactor WGS era 523 K y que la corriente de gas de salida de este reactor era enfriada hasta una temperatura de 373 K. En el balance de energía no se tuvo en cuenta la energía procedente de la condensación del agua ya que esta energía es difícil de aprovechar.

2.6.2. Resultados obtenidos

2.6.2.1. Balance de materia global

Para maximizar la producción de H_2 se realizó un balance de materia al proceso global integrando el sistema CLRa con el reactor WGS variando las relaciones molares oxígeno-combustible y H_2O/CH_4 en el reactor de reducción. El oxígeno presente en los gases puede proceder del H_2O alimentada al sistema o del oxígeno del NiO del TO. De cualquier forma, provenga de donde provenga el oxígeno (H_2O o NiO), la relación molar O/CH_4 estequiométrica debe ser igual a 1 para formar CO y H_2 , o debe ser igual o mayor a 2 si se quiere una conversión completa del CH_4 a CO_2 y H_2 . La relación molar O/CH_4 se define como $O/CH_4 = (O_{H_2O}/CH_4) + (O_{NiO}/CH_4)$, siendo O_{H_2O} el oxígeno procedente del H_2O y O_{NiO} el oxígeno procedente del NiO. El H_2O se puede alimentar al reactor de reducción, al reactor WGS o a ambos sitios a la vez, pero se vio que para una misma relación H_2O/CH_4 , el lugar de la alimentación de H_2O no afectaba a la producción de H_2 pero si afectaba al balance de energía, como se verá más adelante.

La Figura 2.44 muestra el H_2 producido tras el reactor WGS en función de la relación molar O_{NiO}/CH_4 , considerando una relación molar H_2O/CH_4 total (H_2O alimentada al reactor de reducción y al reactor WGS) de 2 para garantizar una conversión total del CH_4 a CO_2 y H_2 (ver reacción R2.6). El máximo en la producción de H_2 se obtiene cuando la relación molar O_{NiO}/CH_4 es cero. En este caso, la formación de H_2 proviene de las reacciones R2.5, R2.6 y R2.11 que son las reacciones que tienen lugar en el reformado convencional de CH_4 donde no hay oxígeno procedente del TO. En este caso el máximo teórico en la producción de H_2 debería ser 4 mol H_2 /mol CH_4 , sin embargo, este valor no se alcanza debido a que en las condiciones de equilibrio termodinámico simuladas el CO no se convierte totalmente en el reactor WGS.

Como se observa en la figura, un aumento en la relación molar O_{NiO}/CH_4 produce un descenso en la producción de H_2 , bien debido a que el H_2 producido por la reacción de oxidación parcial (R2.4) es menor que el producido en las reacciones de reformado (R2.5 y R2.6) o bien porque parte del H_2 producido es consumido por la reacción R2.2. Cuando la relación molar O_{NiO}/CH_4 alcanza el valor de 1, todo el oxígeno necesario para convertir

el CH_4 a CO y H_2 proviene del TO y el H_2O solo participa en la reacción de equilibrio R2.11.

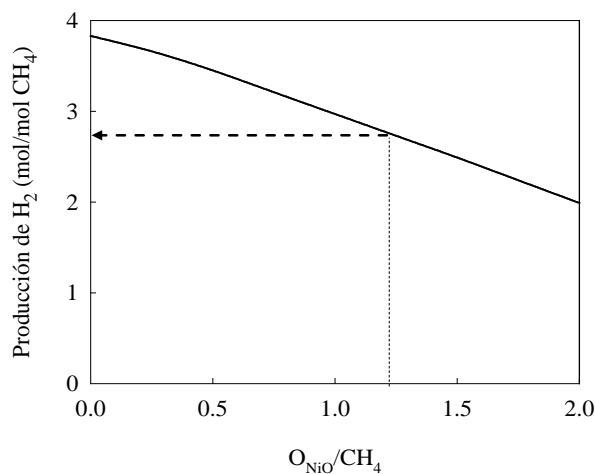
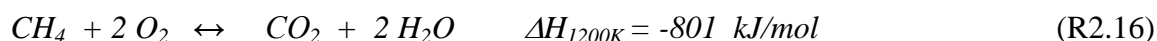
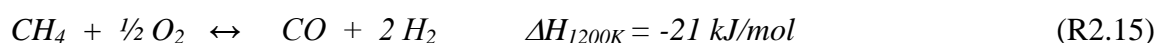


Figura 2.44. Efecto de la relación molar $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{CH}_4$ en la producción de H_2 . Composición de equilibrio a 523 K y relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ total de 2.

A partir de estos resultados se puede concluir que para maximizar la producción de H_2 sería deseable trabajar con valores de $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{CH}_4$ bajos. Sin embargo, para que el proceso sea auto-térmico se debe generar calor en el reactor de oxidación a través de las reacciones exotérmicas de oxidación del metano. La oxidación del metano (R2.15 y R2.16) es el resultado de la combinación de las reacciones R2.1, R2.4 y R2.12:



El calor generado por la oxidación parcial del CH_4 (R2.15) es bajo y es insuficiente para calentar los gases reactantes a la temperatura de reacción. Por ello, es necesario aportar una energía adicional, que será generada por la oxidación total de parte del CH_4 a través de la reacción R2.16. Esto dará, como se verá en el balance de entalpía, que para trabajar en condiciones auto-térmicas en un proceso CLR es necesario trabajar con una relación molar $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{CH}_4$ mayor de 1, lo cual disminuirá la producción de H_2 .

2.6.2.2. Balance de energía en el sistema CLR

En un sistema CLR el calor necesario para las reacciones endotérmicas que tienen lugar en el reactor de reducción es suministrado por los sólidos en circulación procedentes del reactor de oxidación a mayor temperatura. Para una relación molar O_{NiO}/CH_4 fijada, el caudal de circulación de sólidos dependerá del contenido en NiO y de su variación de conversión entre los dos reactores, ΔX_s . Por lo tanto, la diferencia de temperatura entre el reactor de oxidación y el reactor de reducción dependerá de las mismas variables. En la Figura 2.45 se muestra el efecto del contenido en NiO del TO y del valor de ΔX_s en la temperatura del reactor de oxidación, trabajando en condiciones auto-térmicas, para una temperatura en el reactor de reducción de 1150 K. Como puede observarse, la temperatura en el reactor de oxidación aumenta al aumentar el contenido en NiO del TO para un valor de ΔX_s constante o al aumentar la ΔX_s para un contenido en NiO constante. La misma diferencia de temperatura entre ambos reactores puede obtenerse trabajando con un TO con un alto contenido en NiO y una ΔX_s baja, o trabajando con un TO con un contenido en NiO bajo y una ΔX_s alta. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, esta última opción es más deseable ya que reducirá los costes de preparación del TO.

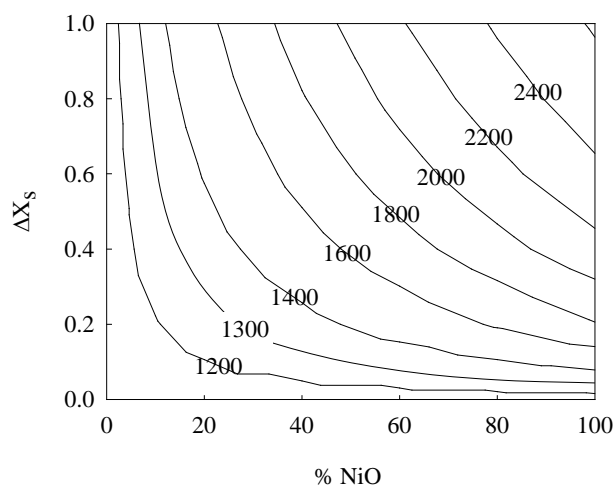


Figura 2.45. Efecto del contenido en NiO del TO y de su ΔX_s en la temperatura del reactor de oxidación trabajando en condiciones auto-térmicas. $T_{FR} = 1150$ K. (Simulado para el Caso 1).

En la Figura 2.46 se muestra el efecto de la diferencia de temperatura entre el reactor de oxidación y el reactor de reducción sobre la producción de H_2 . Un aumento en la temperatura del reactor de oxidación (es decir, un aumento en la diferencia de temperatura entre ambos reactores) produce una disminución en la producción de H_2 porque es

necesaria más energía para que los gases alcancen la temperatura del reactor de oxidación y esta energía es producida por la oxidación del metano. Como consecuencia, es necesaria una relación molar O_{NiO}/CH_4 mayor para alcanzar las condiciones auto-térmicas y se produce más CO_2 y H_2O a expensas del CO y H_2 . Por lo tanto, para maximizar la producción de H_2 , la diferencia de temperatura entre los dos reactores debe ser lo más baja posible. Ahora bien, una diferencia de temperatura baja entre los reactores implica trabajar con caudales de circulación de sólidos altos, por lo que la diferencia de temperatura estará limitada por el caudal de circulación de sólidos que se pueda alcanzar en el sistema, que a su vez depende de las características del TO (reactividad, densidad, tamaño de partícula, etc.), de las condiciones de operación y de la configuración del reactor de oxidación de la instalación CLRa.

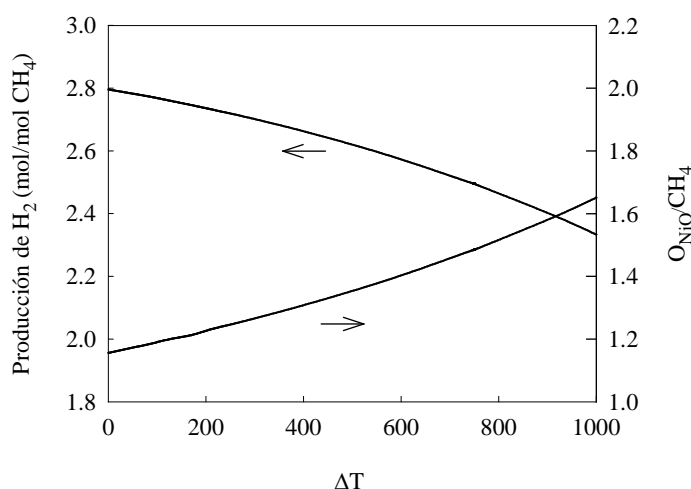


Figura 2.46. Efecto de la diferencia de temperatura entre el reactor de reducción y el reactor de oxidación sobre la producción de H_2 y la relación molar O_{NiO}/CH_4 trabajando en condiciones auto-térmicas. (Simulado para el Caso 1).

2.6.2.3. Balance de energía en el sistema CLR con los TO preparados en este trabajo

Los TO de base níquel analizados en esta tesis tienen un contenido en NiO similar (21% y 18%), por ello el análisis del balance de entalpía en el sistema CLR que se muestra a continuación, se realizó con un TO de base níquel con un contenido en NiO del 20%.

La Figura 2.47 muestra el balance de entalpía del sistema CLR en función de la relación molar O_{NiO}/CH_4 trabajando con distintos caudales de circulación de sólidos para el Caso 1. Como puede observarse, en todos los casos simulados el sistema CLR es endotérmico

($\Delta H > 0$) cuando se trabaja a la relación estequiométrica O_{NiO}/CH_4 de 1. A medida que el oxígeno disponible en el reactor de reducción aumenta, la necesidad de energía disminuye hasta alcanzar las condiciones auto-térmicas ($\Delta H = 0$). A relaciones de O_{NiO}/CH_4 mayores hay un exceso de energía en el sistema CLR ($\Delta H < 0$).

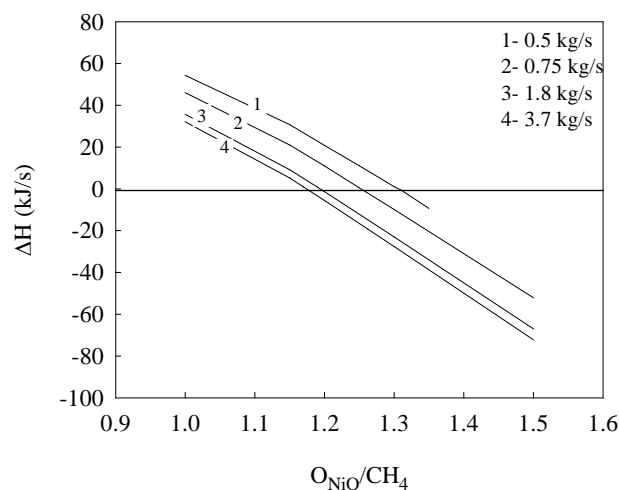


Figura 2.47. Efecto de la relación molar O_{NiO}/CH_4 sobre el balance de calor global del sistema CLR para distintos caudales de circulación de sólidos. (Simulado para el Caso 1)

También puede verse en esta figura el efecto del caudal de circulación de sólidos sobre el balance de calor. Un aumento en el caudal de circulación de sólidos produce un descenso en la relación molar O_{NiO}/CH_4 necesaria para alcanzar las condiciones auto-térmicas porque la diferencia de temperatura entre los reactores disminuye.

Como se ha comentado anteriormente, para maximizar la producción de H_2 en condiciones auto-térmicas sería necesario trabajar con una diferencia de temperatura entre los dos reactores baja y un caudal de circulación del TO alta, lo que significa baja ΔX_s o bajo contenido en NiO. Por ejemplo, para tener una diferencia de temperatura entre los reactores de 150 K se necesita un caudal de circulación de TO de 1.4 kg/s por mol de CH_4 . En estas condiciones, la ΔX_s para un TO con un 20 % de NiO es de 0.32 y la relación molar O_{NiO}/CH_4 es 1.21, la cual corresponde a una producción de 2.75 moles H_2 /mol CH_4 (ver Figura 2.44)

Los resultados obtenidos para el Caso 1 se compararon con los obtenidos para el Caso 2. En este caso, el oxígeno disponible en el reactor de reducción está controlado por el caudal de circulación de sólidos. Para simular este caso, se consideró que la variación de

conversión del TO entre el reactor de reducción y el reactor de oxidación era igual a 1 ($\Delta X_s=1$), es decir, el TO se reduce completamente en el reactor de reducción y se oxida completamente en el reactor de oxidación.

La Figura 2.48 muestra el balance de calor para el sistema CLR en función de la relación molar O_{NiO}/CH_4 trabajando con distintos excesos de aire en el reactor de oxidación. El exceso de aire se definió como:

$$\text{Exceso de aire} = \left(\frac{\text{oxígeno en el aire}}{\text{oxígeno estequiométrico}} - 1 \right) \times 100 \quad (\text{E2.62})$$

siendo el oxígeno estequiométrico el necesario para convertir completamente el CH_4 a CO y H_2 . La máxima relación molar oxígeno-metano transferida por el TO al reactor de reducción depende del exceso de aire. Cuando el exceso de aire es del 0%, el oxígeno suministrado por el aire es el estequiométrico para convertir el CH_4 a CO y H_2 , de manera que la máxima relación molar oxígeno-metano transferida por el TO no puede ser mayor que la unidad. Cuando el exceso de aire es del 50%, la máxima relación molar oxígeno-metano que se puede alcanzar es 1.5.

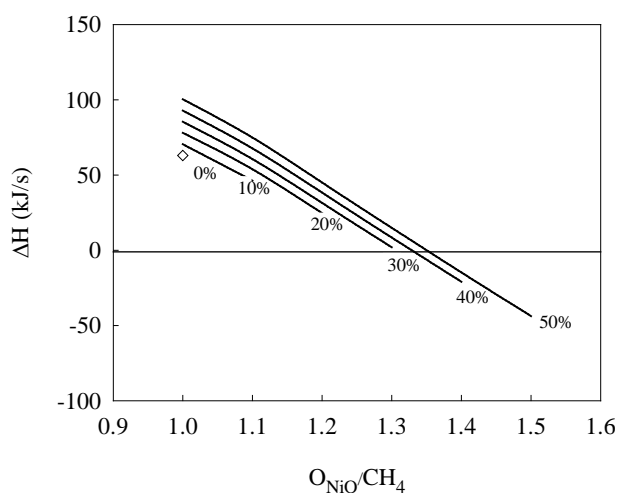


Figura 2.48. Efecto de la relación molar O_{NiO}/CH_4 en el balance de calor del sistema CLRa para distintos excesos de aire alimentados al reactor de oxidación. $H_2O/CH_4 = 0$ en el reactor de reducción. $G_s = 0.5$ kg/s. $T_{FR} = 1150$ K. (Simulado para el Caso 2)

Como puede verse en la figura, la necesidad de energía en el sistema CLR disminuye cuando el oxígeno transferido al reactor de reducción aumenta, es decir, cuando la relación O_{NiO}/CH_4 aumenta. Además, se observa que la energía necesaria en el sistema

aumenta al aumentar el exceso de aire ya que es mayor el flujo de aire que hay que calentar en el reactor de oxidación. Las condiciones auto-térmicas no se pueden alcanzar si se trabaja con un exceso de aire menor del 30%. Cuando se trabaja con un exceso de aire mayor del 30%, un aumento en el exceso de aire produce un ligero aumento en la relación molar O_{NiO}/CH_4 necesaria para trabajar en condiciones auto-térmicas. Por tanto, para trabajar en condiciones auto-térmicas con un TO con un 20% de NiO, la relación molar O_{NiO}/CH_4 debe ser mayor de 1.3, que corresponde con un caudal de circulación de transportador de 0.5 kg/s por mol de CH_4 (suponiendo que $\Delta X_s = 1$).

El efecto de la relación molar O_{NiO}/CH_4 sobre la diferencia de temperatura entre el reactor de reducción y el reactor de oxidación trabajando en condiciones auto-térmicas para el Caso 1 y el Caso 2 se muestra en la Figura 2.49. Para el Caso 1, un aumento en el caudal de circulación sólidos produce una disminución en la relación molar O_{NiO}/CH_4 necesaria para alcanzar condiciones auto-térmicas, la diferencia de temperatura entre los reactores disminuye hasta valores cercanos a cero y por lo tanto la producción de H_2 aumenta.

Sin embargo, para el Caso 2, en condiciones auto-térmicas la diferencia de temperatura entre los dos reactores disminuye trabajando con excesos de aire altos, es decir, al aumentar la relación molar O_{NiO}/CH_4 , como se observa en la Figura 2.49, y como consecuencia, la producción de H_2 disminuye. Para el Caso 1, trabajando en condiciones auto-térmicas con una relación molar O_{NiO}/CH_4 de 1.21, la producción de H_2 es 2.75 mol/mol CH_4 y la diferencia de temperatura entre los reactores es 150 K, mientras que para el Caso 2, trabajando con la relación molar O_{NiO}/CH_4 mínima para alcanzar condiciones auto-térmicas ($O_{NiO}/CH_4 = 1.3$), la diferencia de temperatura entre los reactores es 400 K y la producción de H_2 es 2.62 mol/mol CH_4 . Para disminuir la diferencia de temperatura entre los reactores para el Caso 2 sin aumentar la relación molar O_{NiO}/CH_4 , es necesario utilizar un TO con un contenido en NiO más bajo. Como se observa en la Figura 2.45, un TO con un contenido en NiO del 8% (suponiendo $\Delta X_s = 1$) sería suficiente para tener una diferencia de temperatura entre los reactores de 150 K. Ahora bien, para el caso concreto de los TO preparados en este trabajo, como se ha visto en los resultados experimentales obtenidos en la planta CLR en continuo (sección 2.3), las conversiones alcanzadas por los TO fueron aproximadamente del 50% para el TO NiO21- γAl_2O_3 y del 80% para el TO NiO18- αAl_2O_3 . Teniendo en cuenta estos valores de conversión, el contenido mínimo de NiO sería de alrededor 16% para el TO NiO21-

$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y de un 10% para el TO NiO18- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. Además, hay que tener en cuenta que en estos balances se ha supuesto que no existen pérdidas de energía en el sistema. Para compensar las pérdidas de energía en un sistema auto-térmico es necesario generar mayor energía, lo que en este caso se refleja en la necesidad de usar un TO con mayor contenido en NiO, disminuyendo la producción de H_2 .

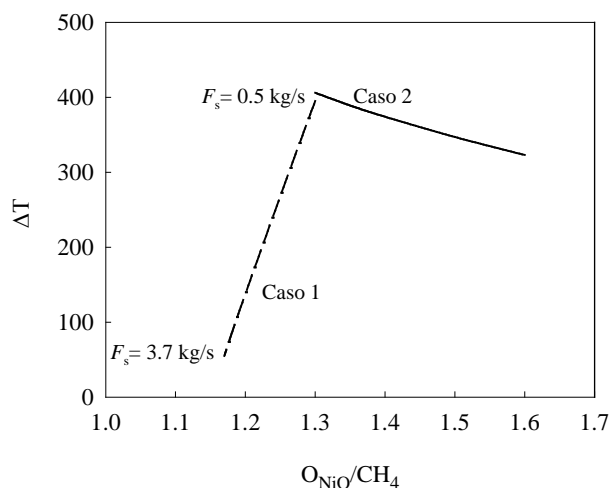


Figura 2.49. Diferencia de temperatura entre el reactor de reducción y el reactor de oxidación trabajando en condiciones auto-térmicos para el Caso 1 y el Caso 2. $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0$ en el reactor de reducción. $T_{\text{FR}}=1150$ K.

A la vista de los resultados obtenidos en esta simulación se puede concluir que para un mismo TO, el control de la relación molar $O_{\text{NiO}}/\text{CH}_4$ mediante el flujo de aire alimentado al reactor de oxidación (Caso 1) es preferible frente al control por el caudal de circulación de sólidos (Caso 2) porque en el primer caso es necesario un exceso de aire menor y la producción de H_2 es mayor.

2.6.2.4. Integración de la producción de H_2 y energía por un proceso CLRa

Una vez determinadas las condiciones auto-térmicas para un sistema CLRa, se realizó una balance de energía en el proceso global integrando el sistema CLRa con los precalentadores de los gases de alimentación y el reactor WGS (Figura 2.43). En este análisis se encontró que, suponiendo que no hay pérdidas de calor en el sistema, para todas las condiciones auto-térmicas determinadas se cumplía el balance de energía del proceso global, es decir, el calor sensible de los gases que salen de los reactores de reducción y oxidación es suficiente para precalentar los gases de alimentación de los reactores hasta 750 K y para calentar y evaporar el agua necesaria en el sistema (reactor de reducción y/o reactor WGS). De hecho, en los balances se observa que se puede

recuperar energía del sistema, la cual puede ser utilizada para precalentar las corrientes de entrada de gases a los reactores a una temperatura mayor de la considerada hasta ahora (750 K), o se puede utilizar para producción de energía o de vapor/energía para otro proceso. Se calculó, por ejemplo, que la energía que se puede extraer de las corrientes de salida de los reactores sería suficiente para precalentar las corrientes de entrada a los reactores hasta 973 K. En la Figura 2.50 se muestra el efecto que tendría la temperatura de entrada de las corrientes de alimentación de gases a los reactores en la producción de H₂ y en el exceso de energía en el sistema. Puede observarse que un aumento en la temperatura de las corrientes de alimentación de gases a los reactores produce un aumento en la producción de H₂ en el sistema y una disminución en el exceso de energía sobrante en el sistema.

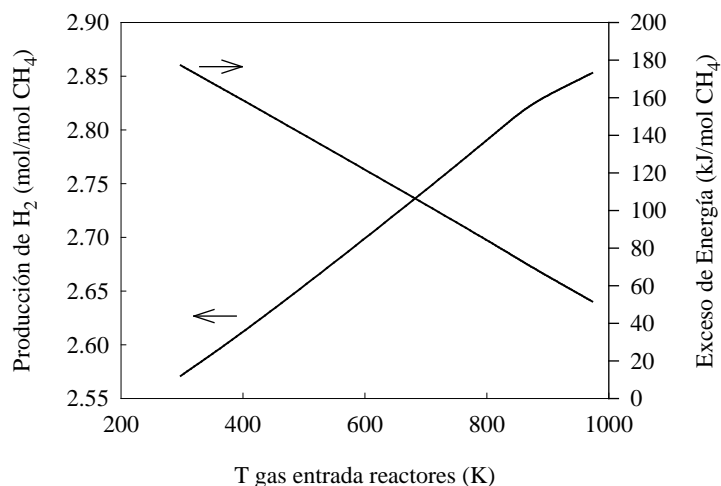


Figura 2.50. Efecto de la temperatura de entrada de las corrientes de gases de alimentación sobre la producción de H₂ y el exceso de energía en el sistema global CLRa. (Caso 1).

2.6.2.5. Aplicación del balance de energía a los resultados experimentales obtenidos en una planta piloto de 140 kW_t

Pröll y col. [83] trabajaron en una planta piloto CLR de 140 kW_t en condiciones auto-térmicas controlando la relación molar O_{NiO}/CH₄ mediante el flujo de aire alimentado al reactor de oxidación (Caso 1). Estos autores utilizaron una mezcla 50:50 de dos TO basados en Ni y soportados en NiAl₂O₄ y MgAl₂O₄. Los experimentos se realizaron a temperaturas del reactor de reducción entre 1023 y 1173 K y relaciones aire/combustible de 0.45 a 1.1. La relación aire/combustible fue definida como:

$$\text{Aire/combustible} = \frac{O_2 \text{ alimentado al reactor de oxidación}}{2 CH_4 \text{ alimentado al reactor de reducción}} \quad (\text{E2.63})$$

Según esta definición, una relación aire/combustible de 1 significa que el oxígeno alimentado al reactor de oxidación es el oxígeno estequiométrico necesario para convertir totalmente el combustible a CO_2 y H_2O .

Estos autores observaron que la conversión de metano era muy alta y que la cantidad de metano sin convertir disminuía al aumentar la temperatura del reactor de reducción. La composición de la corriente de gas de salida del reactor de reducción estaba muy cercana al equilibrio termodinámico y no se detectó formación de carbono. Este hecho es remarcable porque no se alimentaba directamente vapor de agua al reactor de reducción, de manera que el relativamente poco vapor de agua en el reactor de reducción sólo provenía del utilizado para fluidizar el loop seal.

En los ensayos realizados, la mínima relación aire/combustible para trabajar en condiciones auto-térmicas, dependiendo de las condiciones de operación, estuvo entre 0.16 y 0.52 que corresponden a relaciones molares O_{NiO}/CH_4 de 1.84 y 2.08. En estas condiciones la producción de H_2 era de 2.15 y 1.90 mol H_2 /mol CH_4 respectivamente. Estos valores de relación molar O_{NiO}/CH_4 necesarios para trabajar en condiciones auto-térmicas son mayores que los obtenidos en este trabajo. Esto puede ser debido a que estos autores trabajaron sin precalentar las corrientes de entrada de gases o a las pérdidas de calor en la planta piloto. Para analizar la causa de esta diferencia se realizó un balance de energía en el sistema suponiendo que las corrientes de entrada a los reactores no eran precalentadas y se encontró que para una temperatura en el reactor de reducción de 1173 K, la relación molar O_{NiO}/CH_4 necesaria para trabajar en condiciones auto-térmicas aumentaba de 1.21 a 1.56, valor menor al encontrado por Pröll y col. Por lo tanto, el aumento de 1.56 a 2.08 en la relación molar O_{NiO}/CH_4 necesaria para trabajar en condiciones auto-térmicas se debe a pérdidas de calor en la planta piloto. El balance de energía se resolvió con los valores obtenidos experimentalmente en la planta CLR de 140 kW_t y se obtuvo que las pérdidas de calor en la instalación eran del orden del 15-20%. Obviamente las pérdidas de calor en una planta a escala industrial serán menores por lo que la relación molar O_{NiO}/CH_4 necesaria para trabajar en condiciones auto-térmicas tendrá un valor intermedio entre los valores obtenidos en este trabajo y los obtenidos por Pröll y col.

Capítulo 3 Conclusiones

Preparación, caracterización y selección de transportadores sólidos de oxígeno

En este trabajo se han preparado distintos transportadores sólidos de oxígeno con NiO como fase activa y Al_2O_3 como soporte inerte, mediante los métodos de impregnación con humedad incipiente, impregnación con humedad incipiente en caliente y deposición-precipitación con urea. De los ensayos realizados con estos sólidos en termobalanza y en un lecho fluidizado discontinuo, para evaluar sus características como transportadores de oxígeno para el proceso CLR, y del estudio de sus propiedades físicas y químicas, analizadas mediante distintas técnicas de caracterización, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Todos los TO preparados en este trabajo presentan dos fases reactivas, NiO libre y NiAl_2O_4 , ésta última formada por reacción en fase sólida entre el NiO y el Al_2O_3 . La menor formación de aluminatos se produce utilizando la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte y la mayor con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Los TO soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ poseen una mayor reactividad durante la etapa de reducción que los soportados sobre $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, independientemente del método de preparación, debido a la mayor presencia de NiO libre, el cual es más reactivo que el NiAl_2O_4 .
- La reactividad durante la etapa de oxidación de todos los TO preparados es muy elevada, con tiempos de reacción por debajo de 1 minuto, independientemente del método de preparación y soporte utilizados.
- Los TO preparados por el método de deposición-precipitación mostraron signos de aglomeración debido a la formación de una capa de NiO alrededor de las partículas que migra durante la operación y favorece el pegado de las mismas. Este fenómeno puede ser además causante de que estos transportadores de oxígeno tengan una mayor tendencia a la formación de carbono por la descomposición del CH_4 .
- Los TO preparados por impregnación con humedad incipiente presentan baja tendencia a la formación de carbono y ésta no se observa hasta que los TO

alcanzan conversiones relativamente altas. Esta formación de carbono disminuye al aumentar la temperatura de reacción y la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$.

- Las velocidades de atrición medidas en los experimentos en el lecho fluidizado discontinuo fueron altas durante los primeros ciclos reducción-oxidación, estabilizándose después de 20-40 ciclos en valores bajos. Los menores valores correspondieron al TO preparado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, debido a la mayor resistencia mecánica del mismo.

La conclusión principal que se puede extraer del estudio realizado en TGA y en el lecho fluidizado discontinuo es que se han desarrollado TO con propiedades adecuadas para el proceso CLR como son: alta reactividad de reducción y oxidación que se mantiene a lo largo de los ciclos redox, alta selectividad a CO e H_2 , baja tendencia a la formación de carbono y bajas velocidades de atrición.

Operación en continuo en una planta CLR de 900 W_t

El grupo de Combustión y Gasificación del Instituto de Carboquímica diseñó y construyó una planta CLR de 900 W_t donde se ha estudiado el comportamiento de los TO $\text{NiO}18\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiO}21\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ en el reformado de CH_4 con circulación de los sólidos en continuo. El tiempo total de experimentación fue de 50 horas con cada TO. Las principales conclusiones obtenidas se muestran a continuación:

- En todos los experimentos realizados con diferentes condiciones de operación la conversión de CH_4 fue muy alta, mayor del 98 %, y la composición del gas producto estaba próxima al equilibrio termodinámico.
- Un aumento en la temperatura del reactor de reducción produce un pequeño aumento de la conversión de CH_4 , un ligero descenso de las concentraciones de H_2 y CO y un ligero aumento de las concentraciones de CO_2 y H_2O . Un aumento de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ produce un ligero aumento en las concentraciones de H_2 y CO_2 así como una ligera reducción en la concentración de CO . Sin embargo, la variable de operación que más afecta a la conversión del CH_4 a H_2 y CO es la relación TO-combustible, NiO/CH_4 , la cual está relacionada con el caudal de circulación de sólidos en el sistema. Para un mismo caudal de CH_4 alimentado,

cuanto mayor es el flujo de circulación de sólidos menor es la conversión del CH_4 a H_2 y CO y mayor a CO_2 y H_2O .

- Con los TO seleccionados, $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiO21-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, se puede obtener una composición de gas producto similar, pero trabajando con distinto caudal de circulación de sólidos. El TO $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, debido a su mayor reactividad, necesita un caudal de circulación de sólidos menor que el TO $\text{NiO21-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ para obtener la misma composición de gas producto.
- Durante las 50 horas de operación con cada TO no se detectó deposición de carbono ni problemas de aglomeración o de fluidización. La pérdida de material por atrición fue despreciable. Además, los TO no perdieron reactividad ni sufrieron cambios importantes en sus propiedades físico-químicas durante la operación.
- El buen comportamiento de los TO en la planta en continuo, unido a la buena distribución del gas producto obtenida sugiere que los TO desarrollados en este trabajo pueden ser utilizados para la producción de H_2 en grandes instalaciones de CLR.

Efecto de la presión total en el proceso CLR

Para analizar el efecto de la presión total de operación sobre el proceso CLR y sobre el comportamiento de los TO se diseñó y construyó un reactor semicontinuo de lecho fluidizado que permitía trabajar a presiones elevadas. En este reactor se estudió el efecto de la presión total sobre la conversión de CH_4 , la composición del gas producto, la formación de carbono y la integridad de los TO $\text{NiO21-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. Las principales conclusiones obtenidas se muestran a continuación:

- A todas las presiones de trabajo estudiadas la conversión de CH_4 fue muy alta (> 98%) trabajando con ambos TO. El aumento de la presión total no produce un cambio importante en la composición del gas producto, la cual se encontraba próxima al equilibrio termodinámico a todas las presiones de trabajo estudiadas.

- El efecto de las condiciones de operación, como temperatura del reactor de reducción y relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ y NiO/CH_4 , es el mismo que a presión atmosférica.
- Durante las 50 horas de operación con cada TO no se detectó deposición de carbono. Además, no hubo problemas de aglomeración o de fluidización y el aumento de la presión total no produjo cambios importantes en las propiedades físico-químicas de los TO.

Estudio de la cinética de reacción

Se ha determinado la cinética de todas las reacciones que pueden tener lugar en el reactor de reducción y en el reactor de oxidación con los TO seleccionados. Los parámetros cinéticos de las reacciones de reducción de los TO con CH_4 , CO e H_2 y los de la reacción de oxidación de los TO se determinaron a partir de experimentos realizados en termobalanza en condiciones donde la velocidad de reacción no estaba controlada por efectos difusionales. La cinética de las reacciones de reformado catalizadas por Ni metálico se ha determinado a partir de experimentos realizados en un reactor de lecho fijo. De estos experimentos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La reducción de las partículas de los TO transcurre en dos etapas. La primera etapa es muy rápida y se debe principalmente a la reducción del NiO libre. La segunda etapa es más lenta y se debe principalmente a la reducción del NiAl_2O_4 . Cada una de estas etapas se estudió por separado.
- La cinética de reducción del NiO libre es la misma para los dos TO. Para obtener los parámetros cinéticos de la reacción de reducción del NiO se desarrolló un modelo empírico lineal que depende del contenido de NiO, la temperatura y la concentración del gas reactante. Los valores obtenidos de la energía de activación fueron bajos, lo cual indica que la velocidad de reacción depende poco de la temperatura de reacción.
- Los parámetros cinéticos de la reacción de reducción del NiAl_2O_4 presente en los TO se determinaron utilizando un modelo de grano de tamaño variable con control de la reacción química para el caso del NiAl_2O_4 presente en el TO $\text{NiO}_{18}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ y con control mixto de reacción química y de difusión a través de la capa de

producto para el caso del NiAl_2O_4 presente en el TO $\text{NiO}21-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. En ambos casos las energías de activación fueron relativamente elevadas, lo cual demuestra un importante efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

- La combinación de las cinéticas determinadas para el NiO y para el NiAl_2O_4 permitió predecir las curvas conversión-tiempo completas de la reacción de reducción de los TO con distintos contenidos de NiO y NiAl_2O_4 y distintos gases de reacción.
- Los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación de los TO se obtuvieron utilizando un modelo lineal empírico, con dependencia de la temperatura y la concentración del gas reactante. La velocidad de reacción era independiente del combustible utilizado durante la etapa de reducción.
- Los TO presentan una importante actividad catalítica para las reacciones de reformado de CH_4 . Esta actividad catalítica depende del grado de oxidación del TO, aumentando conforme aumenta el contenido en Ni metálico, es decir, conforme aumenta el grado de reducción del TO.
- La contribución de la reacción de reformado es fundamental para obtener conversión completa del CH_4 , tanto en condiciones de operación de CLR como de CLC.

Optimización del proceso CLR

Para optimizar el proceso CLR es necesario determinar las condiciones de operación en las que el proceso trabaja en régimen auto-térmico maximizando al mismo tiempo la producción de H_2 . Para ello se realizaron balances de materia y entalpía al sistema CLR variando los principales parámetros de operación, como son: la relación molar oxígeno-combustible, el caudal de sólidos en circulación y la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. Las principales conclusiones alcanzadas de este estudio son:

- Es necesario trabajar con relaciones molares oxígeno-combustible ($\text{O}_{\text{NiO}}/\text{CH}_4$) superiores a 1.2, siendo $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{CH}_4 = 1$ la estequiométrica para convertir el CH_4 en CO e H_2 , para conseguir que el sistema trabaje en régimen auto-térmico.

- Para un mismo TO, el control de la relación molar oxígeno-combustible mediante el flujo de aire alimentado al reactor de oxidación es preferible frente al control por el caudal de circulación de sólidos, porque en el primer caso es necesario un exceso de aire menor y la producción de H_2 es mayor. Además, se consigue una corriente prácticamente pura de N_2 a la salida del reactor de oxidación.
- En condiciones óptimas de operación, integrando el sistema CLRa con los precalentadores de los gases de alimentación y con el reactor WGS, y sin suponer pérdidas de calor en el sistema, es posible producir $2.75 \text{ mol } H_2/\text{mol } CH_4$. Esta producción es similar a la producción máxima que se puede obtener en un proceso ATR ($2.8 \text{ mol } H_2/\text{mol } CH_4$), pero con la ventaja de que no necesita una unidad de separación de aire (ASU). Así mismo, la tecnología CLRa presenta la ventaja sobre la tecnología convencional SMR de que se elimina la etapa de separación de CO_2 de los gases generados en el horno durante la combustión de CH_4 o gas natural necesaria para la generación de calor.

Nomenclatura

Abreviaturas

ASU:	unidad de separación de aire
ATR:	<i>auto-thermal reforming</i>
BET:	Brunauer-Emmett-Teller
bFB:	lecho fluidizado discontinuo
BP:	British Petroleum
CAC:	captura y almacenamiento de CO ₂
CLC:	“chemical looping combustion”
CLR:	“chemical looping reforming”
DCFB:	doble lecho fluidizado circulante
FG:	granulación criogénica
FTIR:	espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier
FxB:	lecho fijo
GEI:	gases de efecto invernadero
GLP:	gas licuado de petróleo
HT-WGS:	<i>high temperature - water gas shift</i>
ICB-CSIC:	Instituto de Carboquímica – Consejo Superior de Investigaciones Científicas
ICP:	espectrometría de emisión atómica
IEA:	Agencia Internacional de Energía
IMP:	impregnación
IPCC:	Panel Intergubernamental de Expertos en Cambio Climático
LT-WGS:	low temperature- water gas shift
MEA:	monoetilamina
NDIR:	analizador de infrarrojo no dispersivo
PSD:	distribución de tamaño de partículas
POX:	<i>partial oxidation</i>
PSA:	<i>pressure swing adsorption</i>
RO:	reactor de oxidación
RR:	reactor de reducción
RV:	reactor de vapor
SD:	<i>spray drying</i>
SEM-EDX:	microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X
SMR:	<i>steam methane reforming</i>
SR/CLC:	reformado de metano integrado con un sistema CLC

Nomenclatura

TGA:	termobalanza - Análisis termogravimétrico
TO:	transportador sólido de oxígeno
TPR:	reducción a temperatura programada
WGS:	Water gas shift
XRD:	difracción de rayos X

Nomenclatura

b:	coeficiente estequiométrico en la reacción de reducción del óxido metálico (moles de MeO por mol de gas combustible)
C:	concentración del gas (mol m^{-3})
C_{ent} :	concentración de entrada del gas (mol m^{-3})
C_nH_{2m} :	combustible
C_{pi} :	capacidad calorífica del componente i
C_{sal} :	concentración de salida del gas (mol m^{-3})
d_p :	diámetro de partícula del TO (m)
D_s :	coeficiente de difusión en la capa de producto ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
$D_{s,o}$:	factor preexponencial de D_s ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
E_a :	energía de activación (J mol^{-1})
E_{D_s} :	energía de activación de D_s (J mol^{-1})
F_{CH_4} :	flujo molar de metano alimentado al reactor de reducción (mol s^{-1})
f_{NiO} :	fracción de NiO en el TO completamente oxidado
$F_{O_2,e}$:	flujo molar de oxígeno alimentado al reactor de oxidación (mol s^{-1})
$F_{O_2,s}$:	flujo molar de oxígeno a la salida del reactor de oxidación (mol s^{-1})
F_s :	caudal de TO en circulación ($\text{kg s}^{-1} \text{mol}_{CH_4}^{-1}$)
$f_{w,s}$:	fracción en peso de sólido en el lecho
G_s :	caudal de circulación de sólidos (kg s^{-1})
h_i :	entalpía del componente i (kJ mol^{-1})
h_{oi} :	entalpía de formación del componente i (kJ mol^{-1})
H_{prod} :	entalpía de los productos (sólidos y gases) (kJ mol^{-1})
H_{reac} :	entalpía de los reactantes (sólidos y gases) (kJ mol^{-1})
ΔH :	variación de entalpía
k_i :	constante de la reacción química del compuesto de níquel i ($\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3n-2} \text{s}^{-1}$)
K:	constante de adsorción

k_{NiO}^* :	constante cinética aparente para la reducción de NiO
$k_{o,i}$:	factor preexponencial de la constante de la reacción química ($\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3n-2} \text{s}^{-1}$)
K_o :	factor preexponencial de las constante de adsorción
k_x :	constante de desactivación
m :	masa de muestra (kg)
m_{ox} :	masa de muestra totalmente oxidada (kg)
m_{red} :	masa de muestra totalmente reducida (kg)
m_{RR}^* :	inventario de sólidos en el RR por MW_t de gas combustible (kg MW_t^{-1})
M :	molaridad
M_e :	metal
M_{eyO_x} :	óxido metálico
$M_{eyO_{x-I}}$:	óxido metálico reducido
M_o :	masa atómica de oxígeno (kg mol^{-1})
n :	orden de reacción
n_o :	moles de oxígeno que puede aportar el TO totalmente oxidado
O_{H_2O} :	oxígeno procedente del H_2O
O_{NiO} :	oxígeno procedente del TO
p_i :	flujo molar del reactante i (mol s^{-1})
$P_{i,e}$:	presión parcial del gas i a la entrada del reactor (Pa)
$P_{i,s}$:	presión parcial del gas i a la salida del reactor (Pa)
PM_{NiO} :	peso molecular del óxido de níquel (kg mol^{-1})
P_{tot} :	presión total (Pa)
Q_e :	flujo molar de gas a la entrada del reactor ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
Q_s :	flujo molar de gas a la salida del reactor ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
r_i :	flujo molar del producto i (mol s^{-1})
r_g :	radio de grano (m)
$r_{g,0}$:	radio de grano cuando $X_{red} = 0$
r :	velocidad de reacción
R :	constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
t :	tiempo (s)
T :	temperatura (K)
t_{red} :	tiempo de reducción (s)
t_{oxi} :	tiempo de oxidación (s)

Nomenclatura

t_0 :	tiempo inicial de reacción (s)
T_{red} :	temperatura durante la reducción (K)
T_{oxid} :	temperatura durante la oxidación (K)
T_{RR} :	temperatura del reactor de reducción (K)
T_{RO} :	temperatura del reactor de oxidación (K)
u_g :	velocidad del gas ($m\ s^{-1}$)
$V_{m,i}$:	volumen molar del sólido i ($m^3\ mol^{-1}$)
w :	peso de TO (kg)
X_c :	conversión correspondiente al punto de inflexión de la curva conversión-tiempo donde comienza la reacción del aluminato de níquel
x_i :	fracción molar del gas i
X_i :	conversión del gas i
x_{MeO} :	fracción de óxido metálico activo en el TO
$X_{NiAl_2O_4}$:	conversión en el periodo de reducción del $NiAl_2O_4$
X_{NiO} :	conversión en el periodo de reducción del NiO
$x_{NiO,ox}$:	fracción de NiO presente en el TO completamente oxidado
$x_{NiO,red}$:	fracción de NiO presente en el TO completamente reducido
$x_{NiO,RO}$:	fracción de NiO presente en el TO a la salida del reactor de oxidación
$x_{NiO,RR}$:	fracción de NiO presente en el TO a la salida del reactor de reducción
X_{oxi} :	conversión del TO en la oxidación
X_{red} :	conversión del TO en la reducción
X_{RO} :	conversión del TO a la salida del reactor de oxidación
X_{RR} :	conversión del TO a la salida del reactor de reducción
X_s :	conversión del TO
X_{TO} :	conversión del TO
ΔX_{O_2} :	oxígeno consumido por el TO en el reactor de oxidación
ΔX_s :	variación de conversión del TO
z :	coordenada axial en el lecho (m)
Z :	factor de expansión

Símbolos

α_{cat} :	factor de actividad catalítica del TO
ε_{fb} :	porosidad del lecho fijo
ρ :	densidad ($kg\ m^{-3}$)

$\rho_{m, \text{NiAl}_2\text{O}_4}$:	densidad molar del NiAl_2O_4 en el TO (mol m^{-3} solid)
$\bar{\rho}_{sol}$:	densidad media del sólido en el lecho (kg m^{-3})
$\tau_{0, \text{NiO}}$:	tiempo para la conversión completa del NiO presente en el TO (s)
τ_{ch}	:	tiempo para conversión completa cuando la velocidad de reacción es controlada por la reacción química (s)
τ_{dif}	:	tiempo para conversión completa cuando la velocidad de reacción es controlada por la difusión en la capa de producto (s)
τ_i	:	tiempo para la conversión completa del compuesto de níquel i (s)
τ_{NiO}^*	:	tiempo para la conversión completa del NiO calculado a partir de los experimentos en TGA (s)

Bibliografía

1. Naciones Unidas, "Convenio de Basilea sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación". Adoptado por la Conferencia de Plenipotenciarios. 22 de marzo de 1989.
2. PNUMA, "*Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono*". 2002. ISBN 92-807-1888-6.
3. Naciones Unidas, "*Protocolo de Kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático*". 1998.
4. COP-15, XV Conferencia Internacional sobre el Cambio Climático. 2009. Copenhague, Dinamarca. 7-18 de diciembre de 2009.
5. IEA, "*CO₂ emissions from fuel combustion- Highlights*". 2010. Agencia Internacional de la Energía - IEA.
6. IEA, "*World energy outlook, 2009*". 2009. Agencia Internacional de la Energía - IEA.
7. PNUD, "*Informe sobre desarrollo humano 2007-2008. La lucha contra el cambio climático.*" 2008: Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo - PNUD.
8. IPCC, "*Informe especial del IPCC. Escenarios de emisiones*". 2000: Publicado por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático.
9. IPCC, "*Special report on carbon dioxide capture and storage*". 2005, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)].
10. IPCC, "*Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los grupos de trabajo I, II y III al cuarto informe de evaluación del grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático*". 2007, Ginebra, Suiza: Equipo de redacción principal: Pachauri, R.K. y Reisinger, A.
11. Hetland, J., Anantharaman, R., "*Carbon capture and storage (CCS) options for co-production of electricity and synthetic fuels from indigenous coal in an Indian context*". Energy for Sustainable Development 2009; 13: 56-63.
12. Chadwick, A., Arts, R., Eiken, O., Williamson, P., Williams, G., "*Geophysical monitoring of the CO₂ plume at Sleipner, North Sea: an outline review*", En *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*, S. Lombardi, L.K. Altunina y S.E. Beaubien, Editors. Springer: Netherlands; 2006

13. IEA, *"Carbon capture and storage. Meeting the challenge of climate change"*. 2008. Agencia Internacional de la Energía - IEA.
14. Goldberg, P., *"CO₂ mineral sequestration studies: introduction, issues, and plans"*. En Mineral Carbonation Workshop. 2001, available on <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/minecarb/goldberg.pdf>.
15. Bolland, O., *"Outlook for CO₂ capture technologies"*. En *IARU International Scientific Congress on Climate Change. Session 17 - Carbon capture and storage: technology, economy, social attitudes*. Bella Centre, Copenhagen; 2009
16. Ghoniem, A.F., *"Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies"*. *Progress in Energy and Combustion Science* 2011; 37: 15-51.
17. Rostrup-Nielsen, J.R., *"New aspects of syngas production and use"*. *Catalysis Today* 2000; 63: 159-164.
18. Final report. CACHET project (FP VI-019972).
19. Ishida, M., Zheng, D., Akehata, T., *"Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis"*. *Energy* 1987; 12: 147-154.
20. Ryu, H.J., Jin, G.T., Bae, D.H, Yi, C.K. *Continuous operation of a 50 kW_{th} chemical looping combustor: long-term operation with Ni- and Co-based oxygen carrier particles*. Proc 5th China-Korea Joint Workshop on Clean Energy Technology, Qingdao University, China; 2004. p. 221-230.
21. Mattisson, T., Johansson, M., Lyngfelt, A. *The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion*. *Fuel* 2006; 85: 736-747
22. Adánez, J., Dueso, C., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A. *Methane combustion in a 500 W_{th} chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier*. *Energy & Fuels* 2009; 23: 130-142.
23. Dueso, C., García-Labiano, F., Adánez, J., de Diego, L.F., Gayán, P., Abad, A. *Syngas combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier*. *Fuel* 2009; 88: 2357-2364.
24. García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Adánez, J., Abad, A., Dueso, C. *Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 1. Fate of sulphur*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009; 48: 2499-2508.
25. Adánez, J., Dueso, C., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A. *Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based*

- oxygen carriers. 2. Fate of light hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009; 48: 2509-2518.
26. Kuusik, R., Trikkel, A., Lyngfelt, A., Mattisson, T. *High temperature behaviour of NiO-based oxygen carriers for chemical looping combustion*. *Energy Procedia* 2009; 1: 3885-3892.
27. Ryu, H.J., Jo, S.H., Park, Y.C., Bae, D.H., Kim, S.D., "Long term operation experience in a 50 kW_{th} chemical looping combustor using natural gas and syngas as fuels". Proc 1st International Conference on Chemical Looping. Lyon, France; 2010.
28. Shen, L., Zheng, M., Xiao, J., Xiao, R. *Sulfur behavior in chemical looping combustion with NiO/Al₂O₃ oxygen carrier*. *Combustion and Flame* 2010; 157: 853-863.
29. de Diego, L.F., García-Labiano, F., Adánez, J., Gayán, P., Abad, A., Corbella, B.M., Palacios, J.M. *Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*. *Fuel* 2004; 83: 1749-1757.
30. García-Labiano, F., Adánez, J., de Diego, L.F., Gayán, P., Abad, A., "Effect of pressure on the behaviour of copper-, iron-, and nickel-based oxygen carriers for chemical-looping combustion". *Energy & Fuels* 2006; 20: 26-33.
31. de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Celaya, J., Palacios, J.M., Adánez, J., "Operation of a 10 kW_{th} chemical-looping combustor during 200 h with a CuO-Al₂O₃ oxygen carrier". *Fuel* 2007; 86: 1036-1045.
32. García-Labiano, F., Gayán, P., Adánez, J., de Diego, L.F., Forero, C.R. *Solid waste management of a chemical-looping combustion plant using Cu-based oxygen carriers*. *Environmental Science & Technology* 2007; 41: 5882-5887.
33. Chuang, S.Y., Dennis, J.S., Hayhurst, A.N., Scott, S.A. *Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*. *Combustion and Flame* 2008; 154:109-121.
34. Forero, C.R., Gayán, P., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Abad, A., Adánez, J. *Effect of gas impurities on the behaviour of Cu-based oxygen carriers on chemical-looping combustion*. Proc 1st Int Conf on Chemical Looping. Lyon, France; 2010.
35. Abad, A., Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P. *Modeling of the chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen carrier*. *Combustion and Flame* 2010; 157: 602-615.

36. Mattisson, T., Johansson, M., Lyngfelt, A. *Multicycle reduction and oxidation of different types of iron oxide particles- Application to chemical-looping combustion*. Energy & Fuels 2004; 18: 628-637.
37. Cho, P., Mattisson, T., Lyngfelt, A. *Carbon formation on nickel and iron oxide containing oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Industrial & Engineering Chemistry Research 2005; 44: 668-676
38. García-Labiano, F., Adánez, J., de Diego, L.F., Gayán, P., Abad, A. *Effect of pressure on the behaviour of copper-, iron-, and nickel-based oxygen carriers for chemical looping combustion*. Energy & Fuels 2006; 20: 26-33.
39. Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Johansson, M. *The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor*. Fuel 2007; 86: 1021-1035.
40. Abad, A., Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Celaya, J., "Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in Chemical-looping combustion". Chemical Engineering Science 2007; 62: 533-49.
41. Zafar, Q., Mattisson, T., Gevert, B. *Redox investigation of some oxides of transition state metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on SiO₂ and MgAl₂O₄*. Energy & Fuels 2006; 20: 34-44.
42. Johansson, M., Mattisson, T., Lyngfelt, A. *Investigation of Mn₃O₄ with stabilized ZrO₂ for chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Research and Design 2006; 84: 807-818.
43. Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Rydén, M. *Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier*. Fuel 2006; 85: 1174-1185.
44. Zafar, Q., Abad, A., Mattisson, T., Gevert, B., Strand, M., "Reduction and oxidation kinetics of Mn₃O₄/Mg-ZrO₂ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion". Chemical Engineering Science 2007; 62: 6556-6567.
45. Mattisson, T., Järnäs, A., Lyngfelt, A. *Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen-Application for chemical-looping combustion*. Energy & Fuels 2003; 17: 643-651.
46. Lee, J.B., Park, C.S., Choi, S.I., Song, Y.W., Kim, Y.H., Yang, H.S. *Redox characteristics of various kinds of oxygen carriers for hydrogen fuelled chemical looping combustion*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2005; 11: 96-102.

47. Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Celaya, J., Abad, A., "Nickel-copper oxygen carriers to reach zero CO and H₂ emissions in chemical-looping combustion". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006; 45: 2617-2625.
48. Son, S.R., Kim, S.D., "Chemical-looping combustion with NiO and Fe₂O₃ in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006; 45: 2689-2696.
49. Hossain, M.M., Sedor, K.E., de Lasa, H.I. *Co-Ni/Al₂O₃ oxygen carrier for fluidized bed chemical-looping combustion: Desorption kinetics and metal-support interaction*. *Chemical Engineering Science* 2007; 62: 5464-5472.
50. Lambert, A., Delquié, C., Cléménçon, I., Comte, E., Lefebvre, V., Rousseau, J., Durand, B. *Synthesis and characterization of bimetallic Fe/Mn oxides for chemical looping combustion*. *Energy Procedia* 2009; 1: 375-381.
51. Lambert, A., Briault, P., Comte, E. *Spinel mixed oxides as oxygen carriers for chemical looping combustion*. Proc 10th Int Conf Greenhouse Gas Technology (GHGT-10). Amsterdam, The Netherlands; 2010.
52. Lambert, A., Briault, P., Comte, E. *Chemical looping materials: Can NiO-NiAl₂O₄ carriers be outperformed?*. Proc 1st Int Conf on Chemical Looping. Lyon, France; 2010.
53. Ortiz, M., Gayán, P., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Abad, A., Pans, M.A., Adánez, J., "Hydrogen production with CO₂ capture by coupling steam reforming of methane and chemical-looping combustion (SR-CLC) — Use of an iron-based waste product as oxygen carrier burning a PSA tail gas". *Journal of Power Sources* 2011; 196: 4370-4381.
54. Ortiz, M., de Diego, L.F., Gayán, P., Pans, M.A., García-Labiano, F., Abad, A., Adánez, J., "Hydrogen production coupled with CO₂ capture by chemical-looping combustion using mixed Fe-Ni oxygen carriers". Proc 1st Int Conf on Chemical Looping. Lyon, France; 2010.
55. Rydén, M., Lyngfelt, A., "Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion". *International Journal of Hydrogen Energy* 2006; 31:1271-1283.
56. Kang, K., Kim, C., Bae, K., Cho, W., Kim, S., Park, C., "Oxygen-carrier selection and thermal analysis of the chemical-looping process for hydrogen production". *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35: 12246-12254.

57. Chiesa, P., Lozza, G., Malandrino, A., Romano, M., Piccolo, V. *Three-reactors chemical looping process for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy 2008; 33: 2233-2245.
58. Go, K., Son, S., Kim, S., Kang, K., Park, C. *Hydrogen production from two-step steam methane reforming in a fluidized bed reactor*. International Journal of Hydrogen Energy 2009; 34: 1301-1309.
59. Chen, S., Shi, Q., Xue, Z., Sun, X., Xiang, W. *Experimental investigation of chemical-looping hydrogen generation using Al_2O_3 or TiO_2 -supported iron oxides in a batch fluidized bed*. International Journal of Hydrogen Energy 2011; 36: 8915-8926.
60. Mattison, T., Lyngfelt, A. *Applications of chemical-looping combustion with capture of CO_2* . Proc 2nd Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage. Göteborg, Sweden; 2001.
61. Rydén, M., Lyngfelt, A., "Hydrogen and power production with integrated carbon dioxide capture by chemical-looping reforming". Proc 7th International Conference on Greenhouse gas Control Technologies. Vancouver, Canada; 2004.
62. Adánez, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., "Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion". Energy & Fuels 2004; 18: 371-377.
63. Lyngfelt, A., Kronberger, B., Adánez, J., Morin, J.X., Hurst, P., "The Grace Project: development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Design and Operation of a 10 kW chemical-looping combustor". In Proc 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Vancouver, Canada; 2004.
64. Hossain, M.M., de Lasa, H.I., "Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO_2 separations-a review". Chemical Engineering Science 2008; 63: 4433-4451.
65. Jerndal, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A., "Investigation of different $NiO/NiAl_2O_4$ particles as oxygen carriers for chemical-looping combustion". Energy & Fuels 2009; 23: 665-676.
66. Jerndal, E., Mattisson, T., Thijs, I., Snijkers, F., Lyngfelt, A., "Investigation of $NiO/NiAl_2O_4$ oxygen carriers for chemical-looping combustion produced by spray-drying". International Journal of Greenhouse Gas Control 2010; 4: 23-35.
67. Zafar, Q., Mattison, T., Gevert, B., "Integrated hydrogen and power production with CO_2 capture using chemical-looping reforming-Redox reactivity of particles

- of CuO, Mn₂O₃, NiO, and Fe₂O₃ using SiO₂ as a support*". Industrial & Engineering Chemistry Research 2005; 44: 3485-3498.
68. Mattisson, T., Zafar, Q., Lyngfelt, A., Gevert, B. "Integrated hydrogen and power production from natural gas with CO₂ capture". Proc 15th World Hydrogen Energy Conference. Yokohama, Japan; 2004.
69. Johansson, M., Mattisson, T., Lyngfelt, A., "Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion of methane-rich fuels". 19th FBC Conference. Vienna, Austria; 2006.
70. Johansson, M., Mattisson, T., Lyngfelt, A., "Comparison of oxygen carriers for chemical looping combustion". Thermal Science 2006; 10: 93-107.
71. Johansson, M., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Abad, A., "Using continuous and pulse experiments to compare two promising nickel-based oxygen carriers for use in chemical-looping technologies". Fuel 2008; 87: 988-1001.
72. Rydén, M., Lyngfelt, A., Mattisson, T., "Chemical-looping combustion and chemical looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers". Energy & Fuels 2008; 22: 2585-2597.
73. Rydén, M., Lyngfelt, A., Mattisson, T., "Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor". Fuel 2006; 85: 1631-1641.
74. Rydén, M., Johansson, M., Lyngfelt, A., Mattisson, T., "NiO supported on Mg-ZrO₂ as oxygen carrier for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming". Energy & Environmental Science 2009; 2: 970-981.
75. Lyngfelt, A., Leckner, B., Mattisson, T., "A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation: application of chemical-looping combustion". Chemical Engineering Science 2001; 56: 3101-3113.
76. Kronberger, B., Johansson, E., Löffler, G., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Hofbauer, H., "A two-compartment fluidized bed reactor for CO₂ capture by chemical-looping combustion". Chemical Engineering and Technology 2004; 27: 1318-1326.
77. Kronberger, B., Lyngfelt, A., Löffler, G., Hofbauer, H., "Design and fluid dynamic analysis of a bench-scale combustion system with CO₂ separation-chemical-looping combustion". Industrial and Engineering Chemistry Research 2005; 44: 546-556.
78. Lyngfelt, A., Thunman, H., "Construction and 100 h of operational experience of a 10-kW chemical-looping combustor", En Carbon Dioxide Capture for Storage in

- Deep Geologic Formations-Results from the CO₂ Capture Project*, D. Thomas y S. Benson, Editors. 2005, Elsevier Science: Amsterdam. p. 625-645 (Chapter 36).
79. Ryu, H.J., Jin, G.T., Yi, C.K., Rubin, E.S., Keith, D.W., Gilboy, C.F., Wilson, M., Morris, T., Gale, J., Thambimuthu, K., "*Demonstration of inherent CO₂ separation and no NO_x emission in a 50 kW chemical-looping combustor: Continuous reduction and oxidation experiment*", En *Greenhouse Gas Control Technologies 7*. 2005, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 1907-1910.
80. Kolbitsch, P., Pröll, T., Bolhar-Nordenkamp, J., Hofbauer, H., "*Design of a chemical looping combustor using a dual circulating fluidized bed (DCFB) reactor system*". *Chemical Engineering & Technology* 2009; 32: 398-403.
81. Noorman, S., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M., "*Experimental validation of packed bed chemical-looping combustion*". *Chemical Engineering Science* 2010; 65: 92-97.
82. Ströhle, J., Orth, M., Epple, B. "*Simulation of the fuel reactor of a 1MW_t chemical looping plant for coal*". Proc 1st Int Conf on Chemical Looping. Lyon, France; 2010.
83. Pröll, T., Bolhar-Nordenkamp, J., Kolbitsch, P., Hofbauer, H., "*Syngas and a separate nitrogen/argon stream via chemical looping reforming - A 140 kW pilot plant study*". *Fuel* 2010; 89: 1249-1256.
84. Ryden, M., Lyngfelt, A., Mattisson, T., Chen, D., Holmen, A., Bjørgum, E., "*Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming; La_xSr_{1-x}Fe_yCo_{1-y}O_{3-δ} perovskites and mixed-metal oxides of NiO, Fe₂O₃ and Mn₃O₄*". *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2008; 2: 21-36.
85. Gayán, P., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Adánez, J., Abad, A., Dueso, C., "*Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*". *Fuel* 2008; 87: 2641-2650.
86. Zhao, H., Draelants, D.J., Baron, G.V., "*Preparation and characterisation of nickel-modified ceramic filters*". *Catalysis Today* 2000; 56: 229-237.
87. Forero, C.R., "*Combustión de gas con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno basados en Cu*" en *Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente*. 2011, Universidad de Zaragoza - Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC): Zaragoza. p. 51.

88. Gayán, P., Dueso, C., Abad, A., Adánez, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F., “*NiO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods*”. *Fuel* 2009; 88: 1016-1023.
89. Siriwardane, R., Poston, J., Chaudhari, K., Simonyi, T., Robinson, C., “*Chemical-looping combustion of simulated synthesis gas using nickel oxide oxygen carrier supported on bentonite*”. *Energy & Fuels* 2007; 21: 1582-1591.
90. Dueso, C., Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Adánez, J., Lyngfelt, A., “*Reactivity of a NiO/Al₂O₃ oxygen carrier prepared by impregnation for chemical looping combustion*”. *Fuel* 2010; 89: 3399-3409.
91. García-Labiano, F., de Diego, L.F., Adánez, J., Abad, A., Gayán, P., “*Reduction and oxidation kinetics of a copper-based oxygen carrier prepared by impregnation for chemical looping combustion*”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004; 43: 8168-8177.
92. Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Adánez, J., “*Reduction kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO+H₂) for chemical-looping combustion*”. *Energy & Fuels* 2007; 21: 1843-1853.
93. Readman, J.E., Olafsen, A., Smith, J.B., Blom, R., “*Chemical looping combustion using NiO/NiAl₂O₄: mechanisms and kinetics of reduction-oxidation (red-ox) reactions from in situ powder X-ray diffraction and thermogravimetry experiments*”. *Energy & Fuels* 2006; 20: 1382-1387.
94. Goldstein, E.A., Mitchell, R.E., “*Chemical kinetics of copper oxide reduction with carbon monoxide*”. *Proceedings of the Combustion Institute* 2011; 33: 2803-2810.
95. Moghtaderi, B., Song, H., Doroodchi, E., Wall, T., “*Reactivity analysis of mixed metal oxides*”. *Proc 1st Int Conf on Chemical Looping*. Lyon, France; 2010.
96. Marbán, G., García-Calzada, M., Fuertes, A.B., “*Kinetics of oxidation of CaS particles in the regime of high SO₂ release*”. *Chemical Engineering Science* 1999; 54: 495-506.
97. Khrisnan, S.V., Sotirchos, S.V., “*A variable diffusivity shrinking-core model and its application to the direct sulfation of limestone*”. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 1993; 71: 734-745.
98. Zafar, Q., Abad, A., Mattisson, T., Gevert, B. “*Reaction kinetics of freeze-granulated NiO/MgAl₂O₄ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion*”. *Energy & Fuels* 2007; 21: 610-618.

99. Chuang, S.Y., Dennis, J.S., Hayhurst, A.N., Scott, S.A., “*Kinetics of chemical looping oxidation of CO by a co-precipitated mixture of CuO and Al₂O₃*”. Proceedings of the Combustion Institute 2009; 32: 2633-2640.
100. Xu, J., Froment, G.F. ”*Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: Intrinsic kinetics*”. AIChE Journal 1989; 35: 88-96.
101. Soliman, M.A., Adris, M.A., Al-Ubaid, A.S., El-Nashaie, S.S.E.H., ”*Intrinsic kinetics of nickel/calcium aluminate catalyst for methane steam reforming*”. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 1992; 55: 131-138.
102. XLSTAT. Paris, France: Addinsoft; 2009.
103. Hoang, D.L., Chan, S.H., Ding, O.L., “*Kinetic and modelling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support*”. Chemical Engineering Journal 2005; 112: 1-11.
104. Hou, K., Hughes, R.,”*The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst*”. Chemical Engineering Journal 2001; 82: 311-328.
105. Dewaele, O., Froment, G.F. TAP study of the mechanism and kinetics of the adsorption and combustion of methane on Ni/Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃. Journal of Catalysis 1999; 184: 499–513.
106. Iliuta, I., Tahoces, R., Patience, G.S., Riffart, S., Luck, F. *Chemical-looping combustion process: kinetics and mathematical modeling*. AIChE Journal 2010; 56: 1063–1079.
107. Abad, A., Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Gayán, P., Kolbitsch, P., Pröll, T. *CLC Modeling the fuel reactor at fast fluidization - Conversion of CH₄ using a NiO-based oxygen carrier in a 120 kW_{th} unit*. Proc 1st Int Conf on Chemical Looping. Lyon, France; 2010.
108. Kolbitsch, P., Bolhar-Nordenkampf, J., Pröll, T., Hofbauer, H., “*Comparison of two Ni based oxygen carriers for chemical looping combustion of natural gas in 140 kW continuous looping operation*”. Industrial & Engineering Chemistry Research 2009; 48: 5542-5547.
109. Nelder, J.A., Mead, R. *A simplex method for function minimization*. Computer Journal 1964; 7: 308-313.
110. Barin I. Thermochemical data of pure substances. Weinheim: Wiley-VCH; 2004.

Artículo I



Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers

Luis F. de Diego*, María Ortiz, Juan Adánez, Francisco García-Labiano, Alberto Abad, Pilar Gayán

Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (C.S.I.C.), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 December 2007

Received in revised form 3 June 2008

Accepted 6 June 2008

Keywords:

Synthesis gas
Chemical looping
Oxygen carrier
Fluidized bed

ABSTRACT

Chemical-looping reforming (CLR) utilizes the same basic principles as chemical-looping combustion (CLC), being the main difference that the wanted product in CLR is H₂ and CO. Therefore, in the CLR process the air to fuel ratio is kept low to prevent the complete oxidation of the fuel to CO₂ and H₂O.

Ni-based oxygen carriers prepared by impregnation on alumina have been studied in a thermogravimetric analyzer (TGA) and in a batch fluidized bed reactor in order to know its potential for CLR of CH₄. In the TGA the reactivity of the oxygen carriers has been determined. In the batch fluidized bed the effect on the gas product distribution produced during reduction–oxidation cycles and on the carbon deposition of different operating conditions, as type of support, reaction temperature, H₂O/CH₄ molar ratio, and preparation method, has been tested and analyzed.

It was found that the support (different types of alumina) used to prepare the oxygen carriers had an important effect on the reactivity of the oxygen carriers, on the gas product distribution, and on the carbon deposition. In addition, for all oxygen carriers prepared, an increase in the reaction temperature and/or in the H₂O/CH₄ molar ratio produced a decrease in the carbon deposition during the reduction period. Finally, it was observed that the oxygen carriers prepared by a deposition–precipitation method had higher tendency to increase the C deposition than the oxygen carriers prepared by dry impregnation.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Catalytic reforming of CH₄, natural gas or light hydrocarbons is a commercial process to produce synthesis gas, which is the main source for the production of ammonia, methanol, hydrogen, and many other important products. At the present, steam reforming of natural gas, where the reforming takes place in reactor tubes packed with catalyst, is the most important method for synthesis gas production. However, important developments in processes, in equipment designs, and in catalysts used are constantly being made [1–3].

Chemical-looping combustion (CLC) is a novel combustion technology with inherent separation of the greenhouse gas CO₂ that involves the use of an oxygen carrier, which transfers oxygen from air to the fuel avoiding the direct contact between them. CLC system is made of two interconnected reactors, designated as air and fuel reactors. In the fuel reactor, the fuel gas (C_nH_{2m}) is oxidized to CO₂ and H₂O by a metal oxide (MeO) that is reduced to a metal

(Me) or a reduced form of MeO. The metal or reduced oxide is further transferred into the air reactor where it is oxidized with air, and the material regenerated is ready to start a new cycle. The flue gas leaving the air reactor contains N₂ and unreacted O₂. The exit gas from the fuel reactor contains only CO₂ and H₂O. After water condensation, almost pure CO₂ can be obtained with little energy lost for component separation.

As shown in Fig. 1, chemical-looping reforming (CLR) utilizes the same basic principles as CLC, being the main difference that the wanted product in CLR are not heat but H₂ and CO. Therefore, in the CLR process the air to fuel ratio is kept low to prevent the complete oxidation of the fuel to CO₂ and H₂O. An important aspect to be considered in a CLR system is the heat balance. The oxidation reaction of the metal oxide is very exothermic, however, the reduction reactions are endothermic. So, the heat for the endothermic reduction reactions is given by the circulating solids coming from the air reactor at higher temperature. The heat generated in the air reactor must be enough high to fulfil the heat balance in the system.

CLR, as described in Fig. 1, was proposed by Mattisson and Lyngefelt [4]. These authors [5] examined the thermodynamics and the heat balance of the fuel and air reactors using CuO/SiO₂ and NiO/SiO₂ as oxygen carriers and found that, in order to maintain a

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733 977; fax: +34 976 733 318.
E-mail address: ldediego@icb.csic.es (L.F. de Diego).

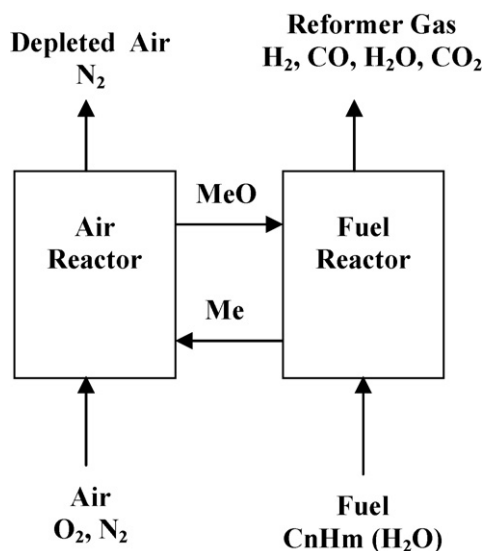


Fig. 1. Chemical-looping reforming.

high temperature and CH_4 conversion, the fraction of oxygen supplied by the steam should not exceed approximately 0.3 of the total oxygen added to the fuel reactor. In addition, they found that the selectivity towards H_2 production was higher with the NiO/SiO_2 oxygen carrier than with the CuO/SiO_2 oxygen carrier.

Zafar et al. [6] prepared and tested in a laboratory fluidized bed reactor different oxygen carriers consisting of oxides of Fe, Mn, Ni and Cu supported on SiO_2 . They observed that the oxygen carriers based on Ni- and Cu- showed the highest reactivity, but only the NiO/SiO_2 showed high selectivity toward H_2 . Some carbon deposition was found on the oxygen carriers of Mn, Cu and Ni during the reduction period, and considerable reactivity deactivation as a function of the cycle was observed for the Ni, Fe, and Mn based carriers working at 950°C . This was attributed to the formation of metal silicates, which do not react at a sufficient rate. Zafar et al. [7] also studied oxides of Ni, Cu, Fe and Mn supported on SiO_2 and MgAl_2O_4 in a thermogravimetric analyzer (TGA). Working with SiO_2 as support they found similar results that those obtained in the fluidized bed, however they found that Fe and Mn oxides supported on MgAl_2O_4 showed a rather high reactivity during reduction and oxidation and can be possibly used in the CLR process.

Ryden et al. [8] worked in a continuous laboratory reactor consisting of two interconnected fluidized beds with an oxygen carrier made of NiO and MgAl_2O_4 . Complete conversion of natural gas was achieved and the selectivity towards H_2 and CO was high. Formation of solid carbon was noticed for some experiments with dry gas, but adding steam to natural gas the carbon formation was reduced or eliminated. These authors confirmed that the concept chemical-looping reforming is feasible and should be further investigated.

Although the same oxygen carriers are available for CLR and CLC, NiO appears the most interesting due to its strong catalytic

properties. Metallic Ni is used in most commercial steam reforming catalyst.

In this work, Ni-based oxygen carriers prepared by impregnation on alumina have been studied in a TGA and in a batch fluidized bed reactor, in order to know its potential as oxygen carriers for CLR. The main objective was to know the gas product distribution produced during the oxygen carrier reduction period and to determine the operating conditions that avoid or minimize carbon deposition. Different operating conditions, as reaction temperature, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ molar ratio, type of carrier, and preparation method, has been tested and analyzed.

2. Experimental

2.1. Materials

The oxygen carriers used in the process are composed of a metal oxide as an oxygen source for the combustion process, and an inert as a binder for increasing the mechanical strength.

Commercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH), $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (obtained by calcination of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 1100°C during 2 h) and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (obtained by calcination of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 1150°C during 2 h) particles of 0.1–0.32 mm, with densities of 1.3, 1.7 and 2.0 g/cm^3 and porosities of 55.4%, 55.0 and 47.3%, respectively, were used as support to prepare oxygen carriers by dry impregnation. Ni-based oxygen carriers were prepared by addition of a volume of an aqueous solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>99.5% Panreac) corresponding to the total pore volume of the support particles. The aqueous solution was slowly added to the alumina particles, with thorough stirring at room temperature. The desired active phase loading was achieved by applying successive impregnations followed by calcination at 550°C , in air atmosphere for 30 min, to decompose the impregnated metal nitrates into insoluble metal oxide. Finally, the carriers were sintered for 1 h at 950°C .

Two Ni-based oxygen carriers (using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as supports) were prepared by precipitation-deposition by changing the pH level of a nitrate solution [9]. Good distribution of high active metal content over the internal surface of the support was reported [9,10] using this method. Urea was used to increase the pH of the suspension to produce hydroxyl groups. The reaction, in which urea produce hydroxyl groups, exhibits a considerable rate only at temperatures above 60°C [10]. In this work, the precipitation was carried out keeping the suspension at 90°C for 20 h under stirring with an urea/Ni molar ratio of 1.9 (usually ratios are 1.5–2.5 times the amount theoretically needed). The resulting solid was filtered, thoroughly washed with distilled water and dried overnight at 100°C . Finally, the samples were calcined at 950°C in a muffle for 1 h. The final metal content deposited in the sample was determined by analysis in an Inductive Coupled Plasma (ICP).

Table 1 shows all the oxygen carriers prepared. The samples were designated with the metal oxide followed by its weight content, and the inert used as support. These oxygen carriers were physically and chemically characterized by several techniques. The bulk density of the oxygen carrier particles was calculated weight-

Table 1
Physical properties and solid composition of the oxygen carriers

Oxygen carrier	Preparation method (*)	Density (g/cm^3)	Porosity (%)	Crushing strength (N)	XRD
NiO21- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Dry impregnation (2)	1.7	50.7	2.6	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4
NiO16- $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Dry impregnation (2)	2.0	48.6	3.3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4 , NiO
NiO11- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Dry impregnation (2)	2.3	42.9	5.2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiO, NiAl_2O_4
NiO28- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Precipitation-deposition	1.8	46.5	2.3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4 , NiO
NiO26- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Precipitation-deposition	2.6	41.5	5.1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiO, NiAl_2O_4

(*) In bracket the number of impregnations carried out for the oxygen carrier preparation.

ing a known volume of solid and assuming that the void was 0.45 corresponding to loosely packed bed. The mechanical strength, determined using a Shimpo FGN-5X crushing strength apparatus, was taken as the average value of 20 measurements of the force needed to fracture a particle. Porosities were measured by Hg intrusion in a Quantachrome PoreMaster 33. The identification of crystalline chemical species was carried out by powder X-ray diffraction (XRD) patterns acquired in an X-ray diffractometer Bruker AXS D8ADVANCE using Ni-filtered Cu K α radiation equipped with a graphite monochromator. As can be observed in the table the oxygen carriers prepared using γ -Al₂O₃ as support had lower density and mechanical strength than the oxygen carriers prepared using α -Al₂O₃. XRD patterns showed the formation of aluminium spinel compounds in the majority of the oxygen carriers.

2.2. Thermogravimetric analyzer

Multicycle tests to analyze the reactivity of the oxygen carriers during successive reduction–oxidation cycles were carried out in a TGA, CI Electronics type, described elsewhere [11,12]. For the experiments, the oxygen carrier was loaded in a platinum basket and heated to the set operating temperature in air atmosphere. After stabilization, the experiment started by exposing the oxygen carrier to alternating reducing and oxidizing conditions.

The reducing gas was saturated in water by bubbling it through a water containing saturator at the selected temperature to reach the desired water concentration. The composition of the gas selected for the reducing experiments was composed by 15 vol.% CH₄, and 20 vol.% H₂O (N₂ balance) and the gas used for oxidation was 100 vol.% air. To avoid mixing of combustible gas and air, nitrogen was introduced for two minutes after each reducing and oxidizing period. The experiments were carried out at temperatures up to 950 °C.

Temperature programmed reduction (TPR) tests were also performed in the TGA. A gas stream of 75 mL/min containing 10 vol.% of H₂ in Ar was used as reducing gas. The temperature of the sample was raised from ambient to 1000 °C at a rate of 20 °C/min.

2.3. Fluidized bed reactor

Reduction–oxidation multicycles were carried out in a fluidized bed reactor to know the gas product distribution during the reaction of an oxygen carrier in similar operating conditions to that existing in a CLR process. The fluidization behaviour of the different materials with respect to agglomeration phenomena can be also observed.

Fig. 2 shows the experimental setup used for testing the oxygen carriers. It consisted of a system for gas feeding, a fluidized bed (FB) reactor, a two ways system to recover the solids elutriated from the FB, and a gas analysis system. The gas feeding system had different mass flow controllers for different gases and water. The FB reactor of 54 mm I.D. and 500 mm height, with a preheating zone just under the distributor, was fed with 300–400 g of oxygen carrier with a particle size of 0.1–0.3 mm. The entire system was inside an electrically heated furnace. The reactor had two connected pressure taps in order to measure the differential pressure drop in the bed. Agglomeration problems, causing defluidization of the bed, could be detected by a sharp decrease in the bed pressure drop during operation. Two hot filters located downstream from the FB recovered the solids elutriated from the bed during the successive reduction–oxidation cycles. Different gas analyzers continuously measured the gas composition at each time. The CO, CO₂, H₂O, and CH₄ gas concentrations were measured in two infrared analyzers (FTIR and NDIR), the O₂ concentration was measured in a param-

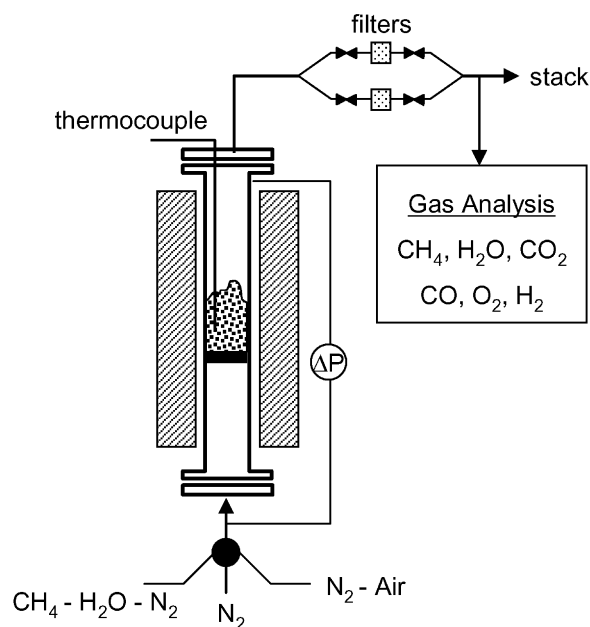


Fig. 2. Experimental setup used for multicycle tests in a batch fluidized bed reactor.

agnetic analyzer, and the H₂ concentration was measured by gas conductivity.

The tests were carried out at 800–950 °C with an inlet superficial gas velocity into the reactor of 0.15 m/s. The composition of the gas during reduction was 25 vol.% CH₄, 7.5–17.5 vol.% H₂O (H₂O/CH₄ molar ratios of 0.3, 0.5, and 0.7) and the rest N₂, and during oxidation 10–15 vol.% O₂ in N₂. To avoid mixing of CH₄ and O₂, N₂ was introduced for two minutes after each reducing and oxidizing period.

3. Results and discussion

3.1. Oxygen carrier reactivity in TGA

TGA experiments allowed to analyze the reactivity of the oxygen carriers under well-defined conditions, and in the absence of complex fluidizing factors such as those derived from particle attrition and interphase mass transfer processes. For screening purposes, at least five cycles of reduction and oxidation were carried out with each carrier. The carriers usually stabilized after the first cycle, for which the reduction reaction rate was slower. The oxygen carrier reactivity corresponding to the cycle 5 was used for comparison purposes. Reactivity data were obtained in TGA tests from the weight variations during the reduction and oxidation cycles as a function of time. The oxygen carrier conversion was calculated as:

For reduction:

$$X = \frac{m_{\text{ox}} - m}{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}} \quad (1)$$

For oxidation:

$$X = 1 - \frac{m_{\text{ox}} - m}{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}} \quad (2)$$

where m is the mass of sample at a generic time, m_{ox} is the mass of the sample fully oxidized and m_{red} the mass of the sample in the reduced form.

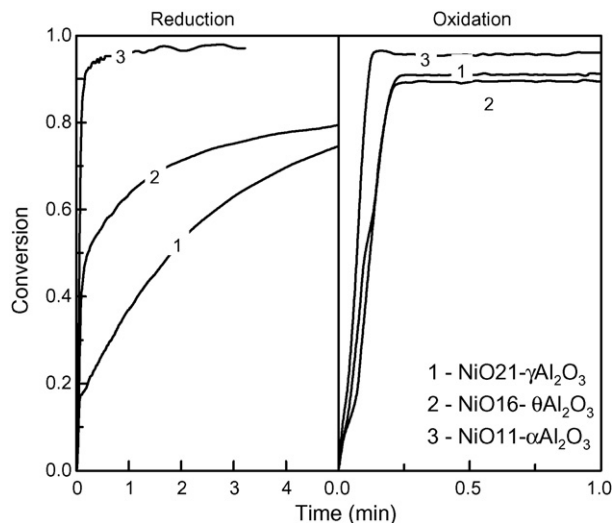


Fig. 3. Reactivity in TGA of Ni-based oxygen carriers prepared by dry impregnation on different supports. $T=950^{\circ}\text{C}$.

The effect of the support on the oxygen carrier reactivity was first investigated. Fig. 3 shows the reduction and oxidation reactivities for some carriers of NiO on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The Ni-based oxygen carrier impregnated on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ showed the lowest reactivity during the reduction reaction. On the contrary, the Ni-based oxygen carrier impregnated on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ showed the highest reactivity during the reduction reaction. All oxygen carriers exhibited very high reactivity during oxidation. It seems that the low reduction reactivity of the carrier of NiO on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was due to the solid state reaction between the NiO and the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to form NiAl_2O_4 , as it is shown in the XRD patterns (see Table 1). It must take into account that the reaction rate of CH_4 with NiAl_2O_4 is lower than with free NiO. On the contrary, the high reactivity of the carrier of NiO on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was because the interaction between the NiO and the support was reduced using the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. As can be seen in Table 1, free NiO was observed in this oxygen carrier. The presence of an important fraction of active NiO was also visually confirmed because the oxygen carriers prepared with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ were green coloured against blue samples containing high fractions of NiAl_2O_4 , as it was the case of the carriers prepared with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fig. 4 shows the reduction and oxidation reactivities of the samples prepared by the deposition–precipitation method. The carrier prepared on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by the deposition–precipitation method had higher reduction reactivity than the prepared by dry impregnation. However, the carriers prepared on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by both methods showed more similar reactivities during reduction and oxidation reactions.

The amount of NiO and NiAl_2O_4 was obtained in the TGA through TPR analysis using H_2 as reducing gas. Fig. 5 shows the results of the H_2 -TPR analysis performed with the oxygen carriers after 5 reduction–oxidation cycles in the TGA. The TPR spectra show a first weight loss in the temperature range of $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$ and a second weight loss in the temperature range of $800\text{--}950^{\circ}\text{C}$. The low temperature weight loss is well known to be due to the reduction of Ni^{2+} in the NiO phase, whereas the high temperature weight loss is attributed to the reduction of Ni^{2+} in the NiAl_2O_4 spinel phase. In this sense, Fig. 5 shows that the reduction of the oxygen carrier proceeded in two stages according to the reduction of the NiO at low temperature and NiAl_2O_4 at high temperature, which was consistent with XRD data which indicated the presence of both NiO and NiAl_2O_4 phases. It can be also observed that the fraction of oxygen carrier reduced at low temperature, i.e. the fraction of free NiO,

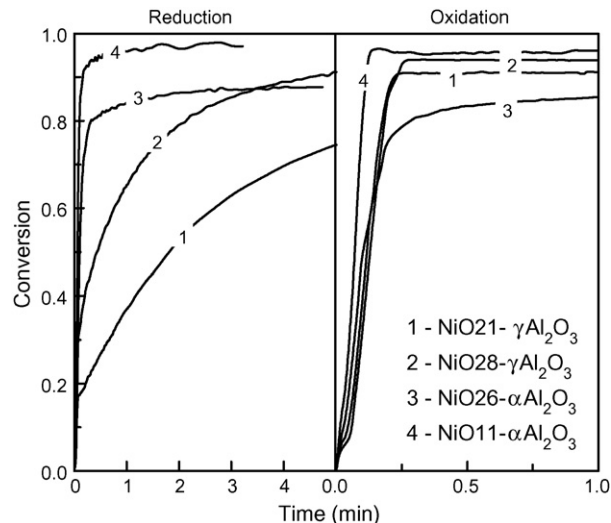


Fig. 4. Effect of the preparation method on the reactivity of the oxygen carriers. $T=950^{\circ}\text{C}$.

depended on the oxygen carrier. Comparing the results showed in Fig. 5 and those showed in Figs. 3 and 4 it is observed a good relationship between oxygen carrier reactivity and free NiO content in the oxygen carrier. The highest fraction of free NiO the highest reactivity.

3.2. Oxygen carrier behaviour in batch fluidized bed

Reduction–oxidation multicycles with the Ni-based oxygen carriers were carried out in a batch fluidized bed reactor to determine the gas product distribution as a function of the operating conditions in similar conditions to that found in a CLR process and to analyze the fluidization behaviour of the oxygen carriers with respect to the carbon formation and agglomeration phenomena.

The main reactions happening with different contribution in a batch fluidized bed during the oxygen carrier reduction period are:

Oxidation

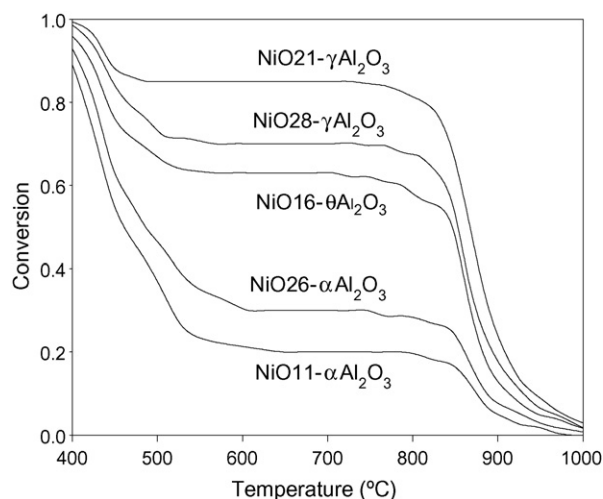
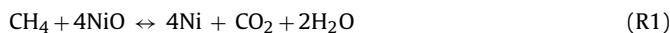
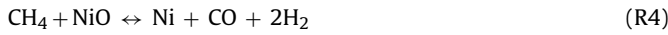


Fig. 5. Behaviour of the oxygen carriers during temperature programmed reduction tests in TGA. Reducing gas: 10 vol.% of H_2 in Ar.



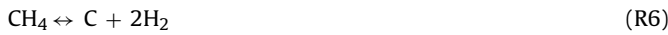
Partial oxidation



Steam reforming catalyzed by Ni



Methane decomposition catalyzed by Ni



Carbon gasification



Water gas shift



And during the oxygen carrier oxidation period:



The conversions of the oxygen carriers as function of time during the reduction and oxidation periods were calculated from the gas outlet concentrations by the equations:

Reduction

$$X_{\text{red}} = \int_{t_0}^{t_{\text{red}}} \frac{Q_{\text{out}}}{n_0 P_{\text{tot}}} (2P_{\text{CO}_2, \text{out}} + P_{\text{CO}, \text{out}} + P_{\text{H}_2\text{O}, \text{out}}) dt \quad (3)$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{out}} &= Q_{\text{in}} \left(\frac{P_{\text{N}_2, \text{in}}}{P_{\text{N}_2, \text{out}}} \right) \\ &= Q_{\text{in}} \left(\frac{P_{\text{N}_2, \text{in}}}{(1 - P_{\text{CH}_4, \text{out}} - P_{\text{CO}_2, \text{out}} - P_{\text{CO}, \text{out}} - P_{\text{H}_2, \text{out}} - P_{\text{H}_2\text{O}, \text{out}})} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

Oxidation

$$X_{\text{oxi}} = \int_{t_0}^{t_{\text{oxi}}} \frac{2Q_{\text{out}}}{n_0 P_{\text{tot}}} \left(\frac{Q_{\text{in}}}{Q_{\text{out}}} P_{\text{O}_2, \text{in}} - P_{\text{O}_2, \text{out}} - \frac{1}{2} P_{\text{CO}, \text{out}} - P_{\text{CO}_2, \text{out}} \right) dt \quad (5)$$

$$Q_{\text{out}} = \frac{Q_{\text{in}}(1 - P_{\text{O}_2, \text{in}})}{(1 - P_{\text{CO}_2, \text{out}} - P_{\text{CO}, \text{out}} - P_{\text{O}_2, \text{out}})} \quad (6)$$

where X is the conversion of the oxygen carrier, Q_{in} is the molar flow of the gas coming into the reactor, Q_{out} is the molar flow of the gas leaving the reactor, P_{tot} is the total pressure, $P_{i, \text{in}}$ is the partial pressure of gas i incoming to the reactor, $P_{i, \text{out}}$ is the partial pressure of gas i exiting the reactor, n_0 are the moles of oxygen which can be removed from fully oxidized oxygen carrier, and t is the time.

The last terms in Eq. (5) take into account the formation of CO and CO₂ during the oxidation period due to the oxidation of C (reactions (R11) and (R12)) coming from the decomposition of CH₄ (reaction (R6)) in the reduction period.

The back-mixing in the system, which was illustrated by the transient changes in gas concentration during the first seconds of reaction, was considered in order to obtain the actual concentration of the gases in the bed. The correction was done using a

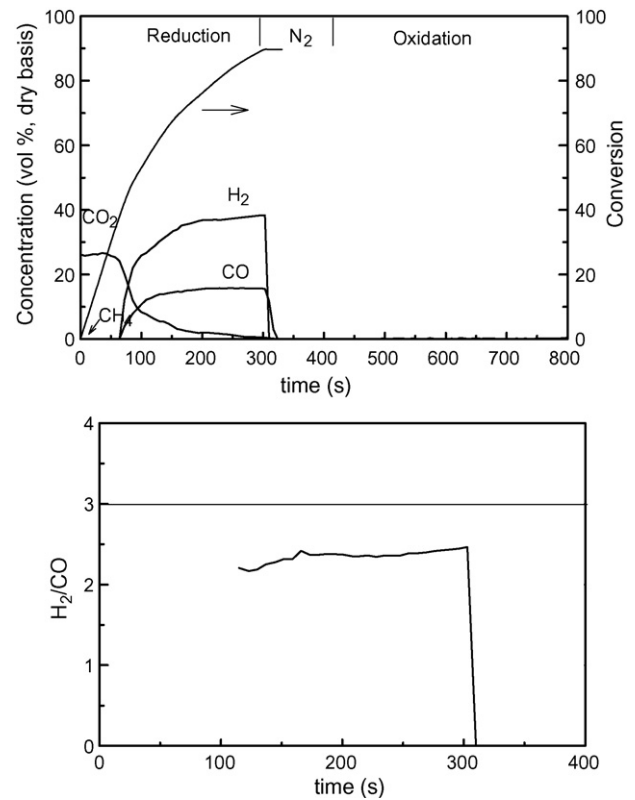


Fig. 6. Gas product distribution and H₂/CO molar ratio in a test with a reduction time of 5 min. NiO11- α -Al₂O₃, H₂O/CH₄ = 0.3, T = 950 °C.

method of deconvolution, take into account for the distribution of the residence time of the gas in the system [13].

In the following sections the effect of the support, reaction temperature, H₂O/CH₄ molar ratio, and preparation method on the gas product distribution and carbon formation is analyzed. For all the tests carried out in the batch fluidized bed total carbon, hydrogen and oxygen mass balances were done. The maximum deviations of the mass balances were $\pm 6\%$ for C and $\pm 4\%$ for H. All operating conditions were tested in the fluidized bed reactor for at least 10 cycles. Carbon deposited on the oxygen carrier was determined by integration of the CO₂ and CO generated during the oxidation reaction period. To determine the reduction period without carbon formation, different experiments were carried with decreasing reduction times. It was found that C deposited on the carrier increased with increasing the reduction time as it can be observed in Figs. 6 and 7, which show the gas product distributions working with NiO11- α -Al₂O₃ at 950 °C, H₂O/CH₄ = 0.3, during 5 and 7 min of reduction times. Figs. 6 and 7 also show the H₂/CO molar ratio as a function of the time. It was found that the H₂/CO molar ratio quickly increased when started the carbon formation, and the time without carbon formation corresponds to the points H₂/CO < 3. According with the set of reactions occurring during the reduction period (R1)–(R9) and for H₂O/CH₄ molar ratios lower than 1, the H₂/CO molar ratio should be lower than 3 if the H₂ is generated by reactions (R4), (R5) and (R7). However, when reaction (R6) occurs, there is carbon deposition on the carrier and a parallel decrease in the CO generation. As a consequence of the decrease in the CO generation the H₂/CO molar ratio increases. Values of the H₂/CO molar ratio higher than 3 indicated important carbon formation. This finding can be used to reduce the amount of experimental work because the carbon formation can be analyzed through the evolution of H₂/CO molar ratio. Table 2 shows the rough reduction time with-

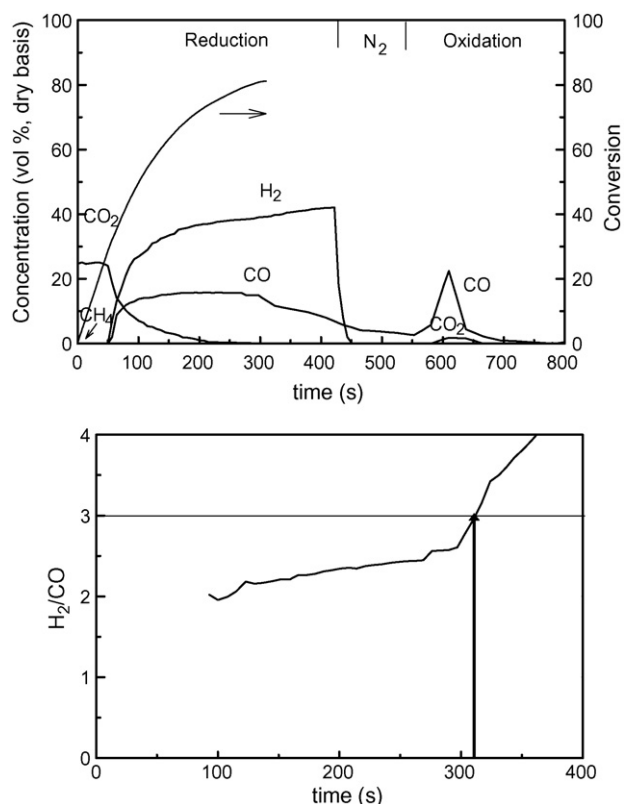


Fig. 7. Gas product distribution and H₂/CO molar ratio in a test with a reduction time of 7 min. NiO11- α -Al₂O₃. H₂O/CH₄ = 0.3, T = 950 °C.

out carbon deposition at different operating conditions using this criterion to determine the time for starting the carbon formation. The time without carbon formation during the reduction reaction depended on the oxygen carrier, temperature of operation, and H₂O/CH₄ molar ratio.

3.2.1. Effect of support

γ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ (obtained by calcination of γ -Al₂O₃ at 1100 °C during 2 h) and α -Al₂O₃ (obtained by calcination of γ -Al₂O₃ at 1150 °C during 2 h) particles were used as support to prepare oxygen carriers by dry impregnation (see Table 1). Figs. 6 and 8 show the gas product distribution obtained, working at 950 °C and H₂O/CH₄ = 0.3, with the oxygen carriers prepared with the different supports.

With Ni-based oxygen carriers prepared on γ -Al₂O₃ (Fig. 8a), CO₂, H₂O, CO, and H₂ were formed almost immediately after introduction of CH₄ into the reactor. The CH₄ conversion was complete, and high H₂ and CO concentrations were present in the gas outlet together with CO₂ and H₂O during most of the reduction period. This behaviour indicated that the reduction process was mainly selective towards the formation of H₂ and CO.

With Ni-based oxygen carriers prepared on α -Al₂O₃ (Fig. 6), CO₂ and H₂O were formed immediately after the CH₄ feeding, and no CH₄ was detected during the whole carrier reduction time. During the first period, CO and H₂ concentration were those corresponding to the thermodynamic equilibrium at the reaction temperature. After that, CO₂ and H₂O concentrations decreased, whereas the concentrations of CO and H₂ increased, indicating that the reduction process was mainly selective towards the formation of H₂ and CO. The change in the product selectivity during the reduction step is associated to changes in the catalyst degree of oxidation. At the beginning, the fully oxidized NiO favours the total oxidation of CH₄ (reactions (R1)–(R3)). As the sample was reduced, the selectivity

Table 2

Operating conditions used in the batch fluidized bed experimental tests and rough time and oxygen carrier conversion without carbon deposition

Oxygen carrier	Temperature (°C)	H ₂ O/CH ₄ molar ratio	Rough time without carbon deposition (minutes)	Maximum oxygen carrier conversion without carbon deposition (%)
NiO11- α -Al ₂ O ₃	950	0.3	5	89 ± 3
		0.5	6	89 ± 4
		0.7	8	85 ± 5
NiO11- α -Al ₂ O ₃	800	0.3	1.5	52 ± 3
		0.5	2	55 ± 5
		0.7	3	57 ± 4
NiO16- θ -Al ₂ O ₃	950	0.3	5	65 ± 2
		0.5	7	67 ± 3
		0.7	8	68 ± 5
NiO16- θ -Al ₂ O ₃	800	0.3	1	21 ± 3
		0.5	1.25	21 ± 2
		0.7	1.5	23 ± 4
NiO21- γ -Al ₂ O ₃	950	0.3	9	77 ± 4
		0.5	12	76 ± 4
		0.7	17	70 ± 7
NiO21- γ -Al ₂ O ₃	800	0.3	3	20 ± 3
		0.5	5	20 ± 4
		0.7	7	24 ± 4
NiO21- γ -Al ₂ O ₃	850	0.3	5	30 ± 3
NiO21- γ -Al ₂ O ₃	900	0.3	7	58 ± 4
NiO28- γ -Al ₂ O ₃	950	0.3	<1	20 ± 6
		0.5	1	22 ± 4
		0.7	3	35 ± 6
NiO26- α -Al ₂ O ₃	950	0.3	<1	25 ± 4
		0.5	<1.5	30 ± 5
		0.7	<2.5	35 ± 6

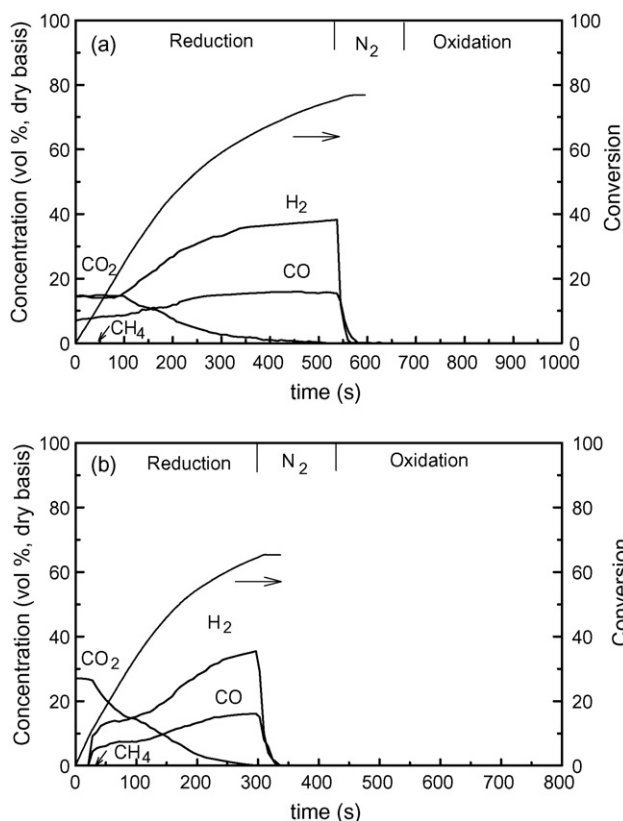


Fig. 8. Effect of support on the gas product distribution and oxygen carrier conversion. (a) NiO21- γ -Al₂O₃ and (b) NiO16- θ -Al₂O₃. H₂O/CH₄ = 0.3, T = 950 °C.

of gas product formation changes from CO₂ and H₂O to CO and H₂, due to the occurrence of the CH₄ reforming and partial oxidation reactions (R4) and (R5), catalyzed by reduced Ni active sites.

The oxygen carrier prepared on θ -Al₂O₃ (Fig. 8b) showed the behaviour similar to the α -Al₂O₃, but with this carrier the reduction time with almost complete conversion of CH₄ to CO₂ and H₂O was smaller than with α -Al₂O₃.

Zafar et al. [7] found significant amounts of unconverted CH₄ at the outlet the fuel reactor working with Cu-, Fe-, and Mn-based carriers, however, these authors found complete CH₄ conversion working with Ni-based oxygen carriers due to the catalytic effect of Ni on CH₄ pyrolysis. In our tests, the selectivity toward different gaseous products depended on the support used to prepare the Ni-based oxygen carrier, but with the three supports the CH₄ conversion was complete, in good agreement with these authors.

During CH₄ reforming, as it is showed in Table 2, the reduction time without carbon deposition followed the order γ -Al₂O₃ > θ -Al₂O₃ > α -Al₂O₃. However, as a consequence of the different reactivity of the oxygen carriers (see Fig. 3), the maximum conversions without carbon deposition reached by the oxygen carriers followed the order α -Al₂O₃ > θ -Al₂O₃ \approx γ -Al₂O₃. These results suggest that to obtain high H₂ and CO concentrations in a continuous CLC system the solid circulation rate and/or the solid inventory in the fuel reactor must be lower using the oxygen carrier prepared on α -Al₂O₃ than using the carriers prepared on θ -Al₂O₃ or γ -Al₂O₃.

Finally, it was found that all of the oxygen carriers showed a constant reaction rate during reduction and oxidation as a function of the number of the cycle, that is, deactivation was not observed. Similar results using MgAl₂O₄ as support were found by Zafar et al. [7], however, these authors [6,7] using SiO₂ as support observed a clear decrease in the reactivity as a function of the number of cycles.

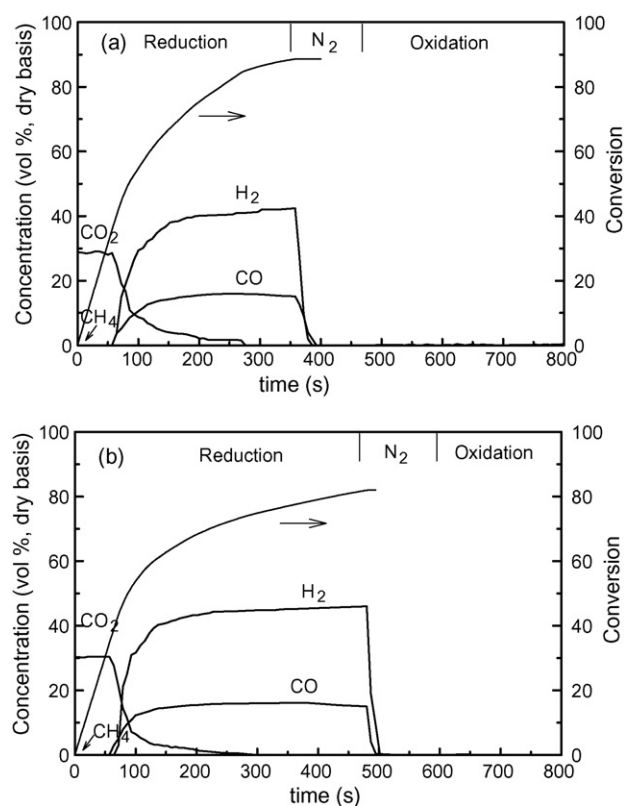


Fig. 9. Effect of H₂O/CH₄ molar ratio on the gas product distribution and oxygen carrier conversion. NiO11- α -Al₂O₃, T = 950 °C. (a) H₂O/CH₄ = 0.5 and (b) H₂O/CH₄ = 0.7.

3.2.2. Effect of H₂O/CH₄ molar ratio

Thermodynamic analyses show that in order to reach carbon free operation working with Ni-based oxygen carriers the O/C molar ratio must be higher than 1, being $O/C = (O_{H_2O}/C) + O_{NiO}/C$, where: O_{H₂O}, oxygen coming from the H₂O and O_{NiO}, oxygen coming from the oxygen carrier. The O_{NiO}/C molar ratio depends on different factors, the most important being the oxygen carrier reactivity (that depends on the type of oxygen carrier, operating temperature, ...) and the NiO content in the carrier. So, for a given temperature and oxygen carrier (O_{NiO}/C = constant), an increase in the O_{H₂O}/C molar ratio increases the O/C molar ratio and decrease the carbon formation. If the O/C is lower than 1 and the reaction (R4) (methane decomposition) is not produced, it is very obvious that at the exit of the fuel reactor unconverted methane should be measured.

The effect of the H₂O/CH₄ molar ratio on the gas product distribution and carbon formation was analyzed with all the oxygen carriers prepared. Figs. 9 and 10 show examples of the results obtained. As expected from thermodynamic analysis, for a given temperature, with all oxygen carriers, an increase in the H₂O/CH₄ molar ratio produced an increase in the time of the reduction period without C deposition (see also Table 2). On the contrary, the maximum conversions of the oxygen carriers without C deposition were almost not affected by the H₂O/CH₄ molar ratio. Fig. 11 shows the H₂/CO molar ratio in the gas product generated during CH₄ reforming. The H₂/CO molar ratio was between 2 and 3 in most of the period without carbon formation, and this molar ratio increased to values higher than 3 when the C formation started. It was also observed that an increase in the H₂O/CH₄ molar ratio produced a slight increase in the H₂/CO molar ratio. These findings suggest that an increase of the H₂O/CH₄ molar ratio increased the contribution of the steam reforming reaction (R5) and water gas shift (R9) in

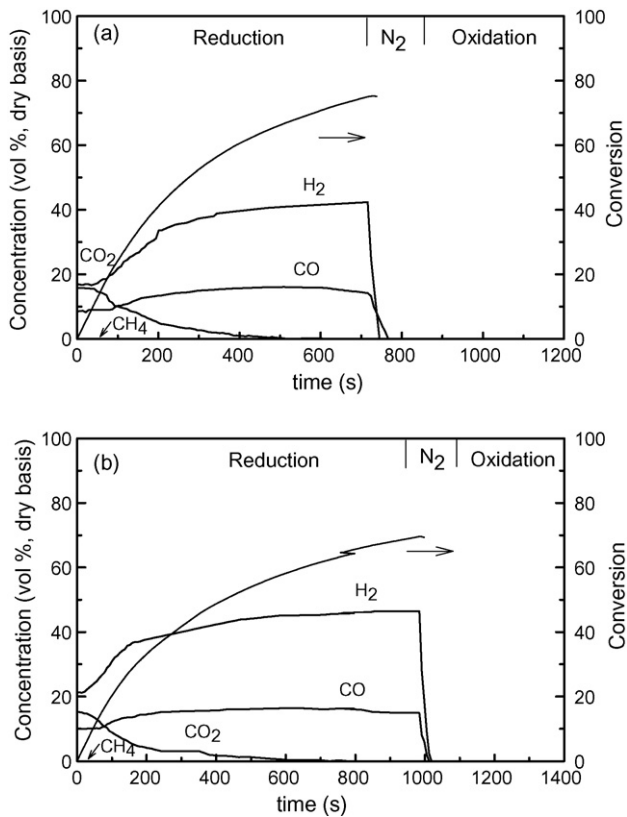


Fig. 10. Effect of H₂O/CH₄ molar ratio on the gas product distribution and oxygen carrier conversion. NiO21- γ -Al₂O₃, $T=950^{\circ}\text{C}$. (a) H₂O/CH₄ = 0.5 and (b) H₂O/CH₄ = 0.7.

the global process and decreased the contributions of the partial oxidation (R4) and methane decomposition (R6).

3.2.3. Effect of reaction temperature

The effect of the reduction reaction temperature on the gas product distribution and carbon formation was analyzed with the different oxygen carriers prepared. Fig. 12 shows the experimental results obtained with the oxygen carrier NiO21- γ -Al₂O₃, working at four different temperatures between 800 and 950 °C and a molar H₂O/CH₄ ratio of 0.3. It can be observed in the Fig. 12, and also in the Table 2, that when the reduction reaction temperature increased the oxygen carrier conversion and the time of the reduction period without C formation increased significantly for all of the oxygen carriers. This is in agreement with the thermodynamic analysis because an increase in the operating temperature increases the oxygen carrier reactivity, and as a result increases the O_{NiO}/C molar ratio. At 950 °C the carbon formation working with the oxygen carriers prepared by dry impregnation started when the oxygen carrier conversion was higher than 65–70%, even higher than 80% for the carrier NiO11- α -Al₂O₃, however, this conversion decreased with decreasing the reduction reaction temperature.

Cho et al. [14] investigated for CLC the carbon formation of oxygen carriers based on nickel oxide and iron oxide. No carbon formation was found with oxygen carriers based on iron oxide. However, with the oxygen carriers based on nickel oxide these authors found that significant carbon formation started when the particles had lost so much oxygen that they were not able to convert much the fuel, and this was when 80% of oxygen had been consumed. The results obtained in our tests with the oxygen carrier NiO11- α -Al₂O₃ were similar to the results observed by Cho et al. [14]. However, it is clear that the conversion reached by

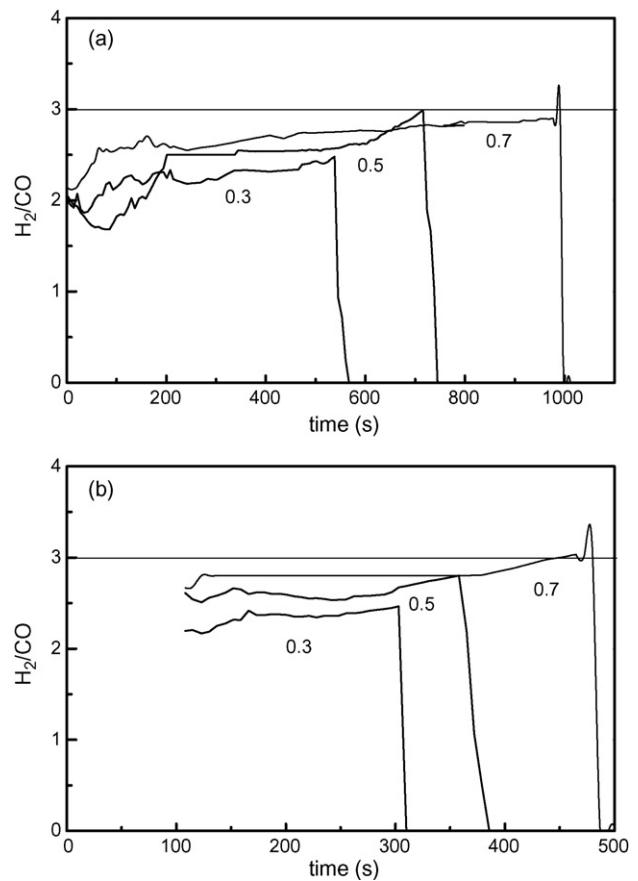


Fig. 11. Effect of H₂O/CH₄ molar ratio on the H₂/CO molar ratio. NiO21- γ -Al₂O₃, $T=950^{\circ}\text{C}$. (a) NiO21- γ -Al₂O₃ and (b) NiO11- α -Al₂O₃, $T=950^{\circ}\text{C}$.

the oxygen carrier before starting the carbon formation depended on their reactivity. As the reactivity increased with increasing the temperature, the carbon formation decreased with increasing the temperature.

3.2.4. Effect of preparation method

Two oxygen carriers, using γ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ as supports, were also prepared by a deposition-precipitation method using urea. With this method a high active NiO content over the internal surface of the support was obtained in only one impregnation.

Fig. 13 shows the gas product distributions obtained with these oxygen carriers. A comparison of these results with the results obtained with the oxygen carriers prepared by dry impregnation showed that the carriers prepared by dry impregnation had a reduction time period without carbon deposition longer than the oxygen carriers prepared by the deposition-precipitation method. In addition, the maximum oxygen carrier conversions without carbon deposition reached during the reduction period by the oxygen carriers prepared by the deposition-precipitation method were lower than those reached by the oxygen carriers prepared by dry impregnation. At 950 °C the deposition of C with the NiO28- γ -Al₂O₃ and NiO26- α -Al₂O₃ oxygen carriers started at oxygen carrier conversions of 20–35% and 25–35%, respectively. These conversions were significantly lower than those obtained with the carriers NiO21- γ -Al₂O₃ and NiO11- α -Al₂O₃, ~75% and ~85%, respectively. However, it is not clear why the oxygen carriers prepared by the deposition-precipitation method had a higher tendency to increase the carbon formation because the reactivity of these carriers was similar or even higher than the reactivity of the oxygen carriers prepared by dry impregnation.

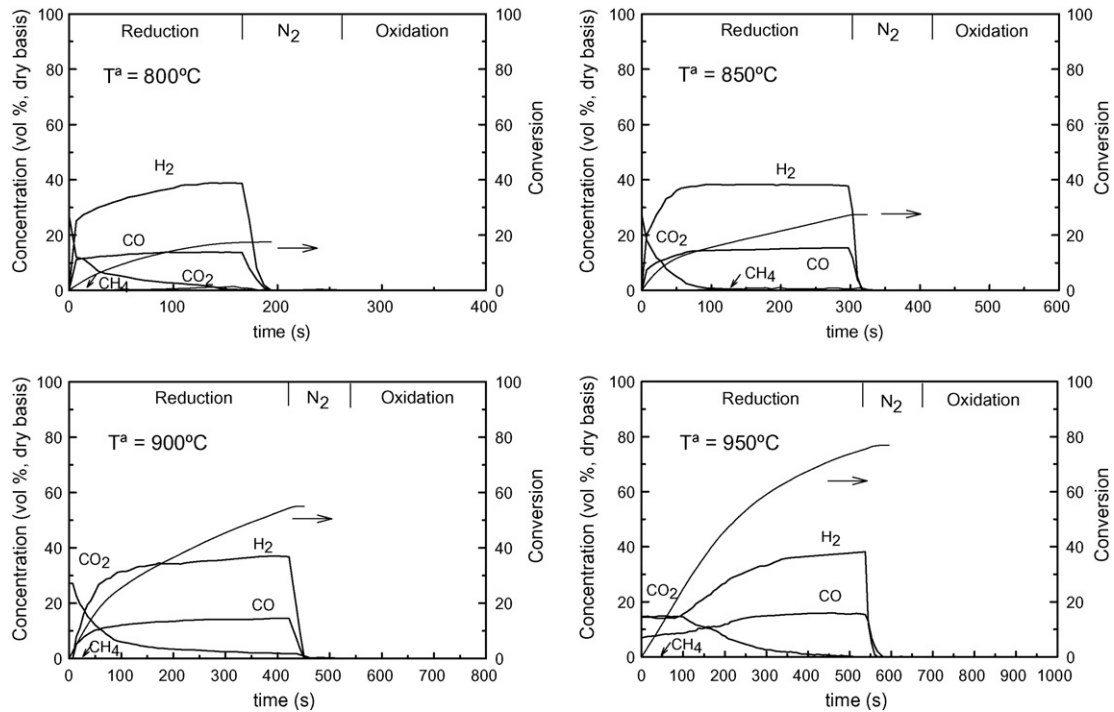


Fig. 12. Effect of reduction reaction temperature on the gas product distribution and oxygen carrier conversion. NiO21- γ -Al₂O₃, H₂O/CH₄ = 0.3.

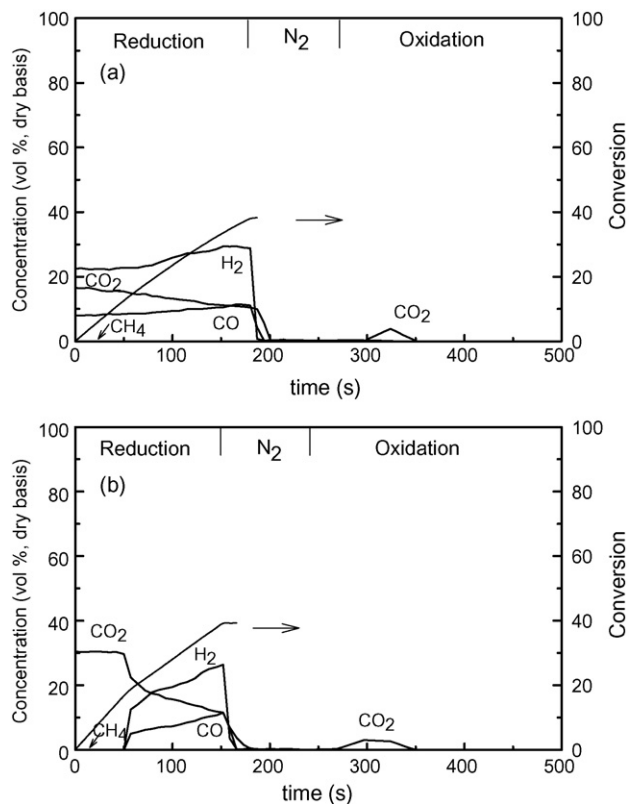


Fig. 13. Gas product distributions and oxygen carrier conversions obtained with the oxygen carriers prepared by the deposition–precipitation method. (a) NiO28- γ -Al₂O₃ and (b) NiO26- α -Al₂O₃. $T = 950^\circ\text{C}$, H₂O/CH₄ = 0.7.

4. Conclusions

The Ni-based oxygen carrier impregnated on γ -Al₂O₃ showed the lowest reactivity during the reduction reaction. On the contrary, the Ni-based oxygen carrier impregnated on α -Al₂O₃ showed the highest reactivity during the reduction reaction. All oxygen carriers exhibited very high reactivity during oxidation. The low reduction reactivity of the carrier of NiO on γ -Al₂O₃ was due to the solid state reaction between the NiO and the γ -Al₂O₃ to form NiAl₂O₄. The high reduction reactivity of the carrier of NiO on α -Al₂O₃ was because the interaction between the NiO and the support was reduced using the α -Al₂O₃.

The carrier prepared on γ -Al₂O₃ by the deposition–precipitation method had higher reduction reactivity than the prepared by dry impregnation. However, the carriers prepared on α -Al₂O₃ by both methods showed similar reactivities during reduction and oxidation reactions.

The test carried out in the batch fluidized bed showed that Ni-based oxygen carriers prepared by dry impregnation on γ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, and α -Al₂O₃ are suitable for autothermal reforming of methane during long periods of time without carbon deposition. On the contrary, the oxygen carriers prepared by a deposition–precipitation method using urea had a higher tendency to increase the C formation.

For all of the oxygen carriers, the reduction time without carbon deposition increased with increasing the reduction reaction temperature and the H₂O/CH₄ molar ratio in the feed. Working at temperatures of 950°C and H₂O/CH₄ molar ratios of 0.3–0.7, with the oxygen carriers NiO21- γ -Al₂O₃, NiO16- θ -Al₂O₃ and NiO11- α -Al₂O₃, the carbon deposition started when the oxygen carrier conversions were higher than 60–70%. However this value decreased when the temperature decreased.

The H₂/CO molar ratio in the gas product generated during CH₄ reforming was between 2 and 3 in the period without carbon formation. This molar ratio increased to values higher than 3 when the C formation started.

Acknowledgements

This work was partially supported by the European Commission, under the 6th Framework Programme (CACHET Project, Contract no. 019972), and from the CCP2 (CO₂ Capture Project), a partnership of BP, Chevron, Conoco-Phillips, Eni Technology, Norsk Hydro, Shell, Suncor, and Petrobras. M. Ortiz thanks Diputación General de Aragón for the F.P.I. fellowship.

References

- [1] I. Dybkær, Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas—an overview of available processes, *Fuel Proc. Technol.* 42 (1995) 85–107.
- [2] J.R. Rostrup-Nielsen, Production of synthesis gas, *Catal. Today* 18 (1993) 305–324.
- [3] J.H. Edwards, A.M. Maitra, The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications, *Fuel Proc. Technol.* 42 (1995) 269–289.
- [4] T. Mattisson, A. Lyngfelt, Applications of chemical-looping combustion with capture of CO₂, in: *Proceedings of the 2nd Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Göteborg, Sweden, 2001.
- [5] T. Mattisson, Q. Zafar, A. Lyngfelt, B. Gevert, Integrated hydrogen and power production from natural gas with CO₂ capture, in: *15th World Hydrogen Energy Conference*, Yokohama, Japan, 2004.
- [6] Q. Zafar, T. Mattisson, B. Gevert, Integrated hydrogen and power production with CO₂ capture using chemical-looping reforming-Redox reactivity of particles of CuO, Mn₂O₃, NiO, and Fe₂O₃ using SiO₂ as a support, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 3485–3498.
- [7] Q. Zafar, T. Mattisson, B. Gevert, Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe and Mn supported on SiO₂ and MgAl₂O₄, *Energy Fuels* 20 (2006) 34–44.
- [8] M. Ryden, A. Lyngfelt, T. Mattisson, Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor, *Fuel* 85 (2006) 1631–1641.
- [9] H. Zhao, D.J. Draelants, G.V. Baron, Preparation and characterisation of nickel-modified ceramic filters, *Catal. Today* 56 (2000) 229–237.
- [10] J.W. Geus, A.J. Van Dillen, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, WILEY-VCH, 1997.
- [11] J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, J.M. Palacios, Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Energy Fuels* 18 (2004) 371–377.
- [12] L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, P. Gayán, A. Abad, B.M. Corbella, J.M. Palacios, Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Fuel* 83 (2004) 1749–1757.
- [13] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [14] P. Cho, T. Mattisson, A. Lyngfelt, Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 668–676.

Artículo II



Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers

Luis F. de Diego*, María Ortiz, Francisco García-Labiano, Juan Adánez, Alberto Abad, Pilar Gayán

Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (C.S.I.C.), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 October 2008
Received in revised form 11 November 2008
Accepted 12 November 2008
Available online 18 November 2008

Keywords:

Hydrogen
Chemical looping
Oxygen carrier
Nickel oxide
Fluidized bed

ABSTRACT

This work presents the experimental results obtained during auto-thermal chemical-looping reforming (CLR) in a 900 W_{th} circulating fluidized bed reactor under continuous operation using methane as fuel. Two oxygen carriers based on NiO and supported on γ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ were used during more than 50 h of operation with each oxygen carrier. During operation the effect of different operating variables, like fuel reactor temperature, H₂O/CH₄ molar ratio and solid circulation rate, on CH₄ conversion and gas product distribution was analyzed. It was found that in all operating conditions CH₄ conversion was very high (>98%) and the most important variable affecting to the gas product distribution was the solid circulation rate, that is, NiO/CH₄ molar ratio. Similar gas product distribution was obtained working with both oxygen carriers although at different NiO/CH₄ molar ratios. The oxygen carrier of NiO on α -Al₂O₃ needed lower NiO/CH₄ molar ratio to reach the same gas product composition than the oxygen carrier of NiO on γ -Al₂O₃. Working at optimal operating conditions, 2.5 moles of H₂ per mol of CH₄ could be obtained in this process.

During operation the oxygen carrier particles maintained their physical and chemical properties. These results suggest that these oxygen carriers could have a high durability, being suitable oxygen carriers for a CLR system.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It is widely accepted today that carbon dioxide coming from fossil fuel combustion is the most important greenhouse gas contributing to global warming. One of the options to overcome anthropogenic greenhouse effect is the development of CO₂ capture and storage technologies from flue gases of power plants. However, CO₂ capture technology applied to transport sector is more complex, being the use of H₂ as fuel one possible option to reduce the CO₂ emissions.

Steam reforming of CH₄ is the most widely used technology for H₂ production, although, this method produces also large amounts of CO₂ as by-product. CO₂ capture technology integrated with H₂ production is available today being high cost the main barrier to its use. In the CACHET project the integration of CO₂ capture technologies with H₂ production systems for power generation and fuel applications are being studied [1]. The overall goal of the CACHET project is to develop innovative technologies which will substantially reduce the cost of CO₂ capture whilst simultaneously producing H₂ from natural gas fuel. Some of the technologies investigated are based in chemical-looping combustion (CLC) process.

CLC is a novel combustion technology with inherent separation of the greenhouse gas CO₂ that involves the use of an oxygen carrier, which transfers oxygen from air to the fuel avoiding the direct contact between them. CLC system is made of two interconnected reactors, designated as air and fuel reactors. In the fuel reactor, the fuel gas (C_nH_{2m}) is oxidized to CO₂ and H₂O by a metal oxide (MeO) that is reduced to a metal (Me) or a reduced form of MeO. The metal or reduced oxide is further transferred into the air reactor where it is oxidized with air, and the material regenerated is ready to start a new cycle. The flue gas leaving the air reactor contains N₂ and unreacted O₂. The exit gas from the fuel reactor contains only CO₂ and H₂O. After water condensation, almost pure CO₂ can be obtained with little energy lost for component separation.

Chemical-looping reforming (CLR) also uses the metal oxide to transfer oxygen to the fuel, being the main difference that the desired product is syngas (H₂ + CO). In the CLR process the air to fuel ratio is kept low to prevent the complete oxidation of the fuel to CO₂ and H₂O. The major advantage of this process is that the heat needed for converting CH₄ to H₂ is supplied without costly oxygen production, without mixing of air with carbon containing fuel gases or without using part of the H₂ produced in the process. An important aspect to be considered in an auto-thermal CLR system is the heat balance. The oxidation reaction of the metal oxide is very exothermic, however, the reduction reactions are endothermic. So, the heat for the endothermic reduction reactions is given

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733 977; fax: +34 976 733 318.
E-mail address: ldediego@icb.csic.es (L.F. de Diego).

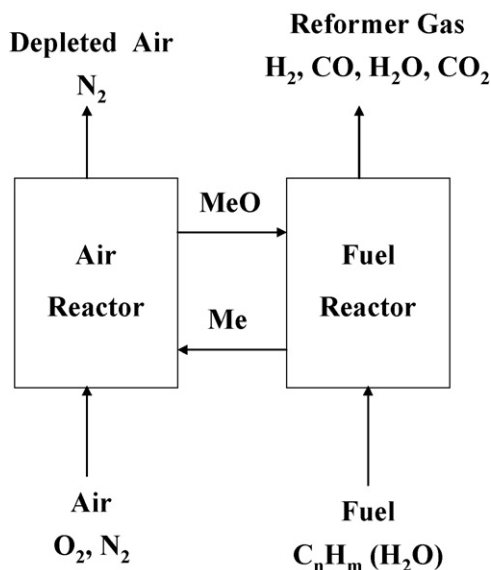


Fig. 1. Chemical-looping reforming.

by the circulating solids coming from the air reactor at higher temperature. The heat generated in the air reactor must be enough high to fulfil the heat balance in the system.

CLR, as described in Fig. 1, was proposed by Mattisson and Lynfält [2]. These authors [3] examined the thermodynamics and the heat balance of the fuel and air reactors using CuO/SiO_2 and NiO/SiO_2 as oxygen carriers and found that, in order to maintain a high temperature and CH_4 conversion, the fraction of oxygen supplied by the steam should not exceed approximately 0.3 of the total oxygen added to the fuel reactor. In addition, they found that the selectivity towards H_2 production was higher with the NiO/SiO_2 oxygen carrier than with the CuO/SiO_2 oxygen carrier.

An oxygen carrier for CLR should have the following properties: enough reactivity through cycles to reduce solids inventory; high resistance to attrition to minimize losses of elutriated solid; complete fuel conversion to CO and H_2 ; negligible carbon deposition what would release CO_2 in the air reactor and good properties for fluidization (no presence of agglomeration). In addition, other characteristics such as easy preparation to reduce costs are interesting. Iron, nickel, copper and manganese are promising active metals to be used in a CLR process, but Ni appears the most interesting due to its strong catalytic properties. Metallic Ni is used in most commercial steam reforming catalyst.

There are some works studying different oxygen carriers for CLR. Zafar et al. [4,5] tested in a laboratory fluidized bed reactor and in a thermogravimetric analyzer (TGA) different oxygen carriers consisting of oxides of Fe, Mn, Ni and Cu supported on SiO_2 and MgAl_2O_4 . They observed that working at 950°C , the oxygen carriers based on Ni, Fe, and Mn and supported on SiO_2 underwent considerable reactivity deactivation with the redox cycles. On the contrary all of the MgAl_2O_4 -supported oxygen carriers showed high reactivities during reduction and oxidation, and the Ni-based carriers showed the highest selectivity toward H_2 .

Several oxygen carriers for CLR have been also tested by Ryden et al. [6] in a fixed bed reactor. They found that $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskites provided very high selectivity towards CO/H_2 . $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ with or without added $\text{NiO}/\text{MgAl}_2\text{O}_3$ was found to have properties that could be useful for CLR, and $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mg}-\text{ZrO}_2$ with or without added $\text{NiO}/\text{MgAl}_2\text{O}_3$ was found to be suitable only for CLC. These authors [7] also worked in a continuous laboratory reactor consisting of two interconnected fluidized beds with an oxygen carrier made of NiO and MgAl_2O_4 . Complete

conversion of natural gas and high selectivity towards H_2 and CO was achieved. Formation of solid carbon was reduced or eliminated by adding steam to natural gas. These authors confirmed that the concept chemical-looping reforming is feasible and should be further investigated.

Johansson et al. [8] compared two different oxygen carriers, $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ and $\text{NiO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, using both continuous and pulse experiments in a batch laboratory fluidized bed. They found that $\text{NiO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ offers higher methane conversion, higher selectivity to reforming and lesser tendency for carbon formation.

In a previous work, our group [9] studied in a TGA and in a batch fluidized bed reactor several Ni-based oxygen carriers prepared by impregnation on alumina. The tests carried out showed that Ni-based oxygen carriers prepared by incipient wetness impregnation on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ are suitable for auto-thermal CLR of methane during long periods of time without carbon formation.

In this work, two selected Ni-based oxygen carriers, of the previously tested in the batch fluidized bed, have been used in a 900 W_{th} CLR continuous pilot plant to set the suitability of those materials for CLR. The effect of operating conditions, such as oxygen carrier-to-fuel ratio, fuel reactor temperature and the $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ molar ratio, on the process efficiency has been analyzed.

2. Experimental

2.1. Materials

The behaviour of two oxygen carriers based on nickel was analyzed in this work. In both of them, Al_2O_3 was selected as support to increase the mechanical strength of the material. $\text{NiO}21\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was prepared by incipient wetness impregnation over Commercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH) and $\text{NiO}18\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was prepared by incipient wetness impregnation over $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (obtained by calcination of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 1150°C during 2 h). The details of the preparation of both oxygen carriers have been described elsewhere [9,10]. The oxygen carriers are designated with the metal oxide followed by its weight content and the inert used as support.

2.2. Oxygen carrier characterization

The oxygen carriers were physically and chemically characterized by several techniques. The bulk density of the oxygen carrier particles was calculated weighting a known volume of solid and assuming that the void was 0.45 corresponding to loosely packed bed. The force needed to fracture a particle was determined using a Shimpo FGN-5X crushing strength apparatus. The mechanical strength was taken as the average value of at least 20 measurements. The porosity was measured by Hg intrusion in a Quantachrome PoreMaster 33. The identification of crystalline chemical species was carried out by powder X-ray diffraction (XRD) patterns acquired in an X-ray diffractometer Bruker AXS D8ADVANCE using Ni-filtered $\text{Cu K}\alpha$ radiation equipped with a graphite monochromator. The oxygen carriers were also analyzed in a scanning electron microscope (SEM) ISI DS-130 coupled to an ultra thin window PGT Prism detector for energy-dispersive X-ray (EDX) analysis.

2.3. Reactivity tests in TGA

Reactivity tests of the oxygen carriers were carried out in a TGA, CI Electronics type, described elsewhere [11,12]. For the experiments, the oxygen carrier was loaded in a platinum basket and heated to the set operating temperature in air atmosphere. After weight stabilization, the experiment was started by exposing the oxygen carrier to alternating reducing and oxidizing conditions.

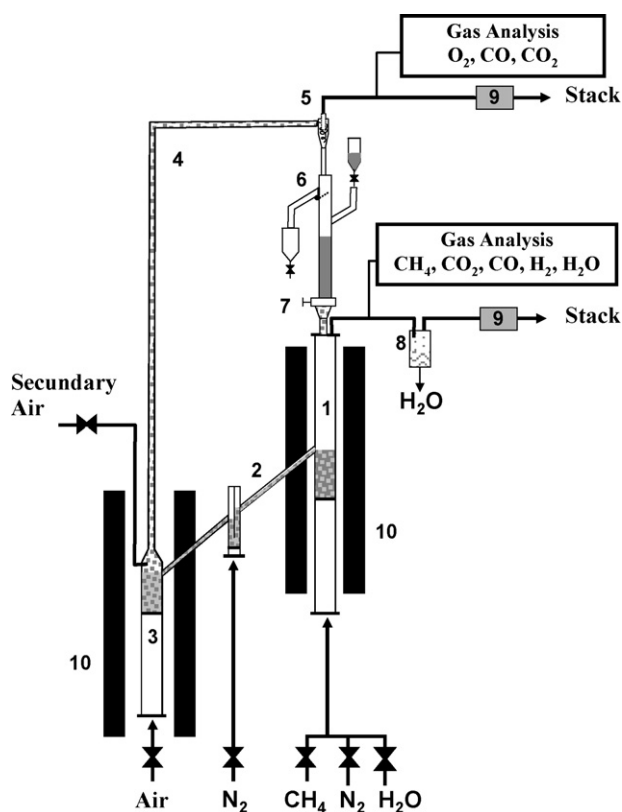


Fig. 2. Schematic diagram of the chemical-looping reforming facility.

The reducing gas was saturated in water by bubbling it through a water containing saturator at the selected temperature to reach the desired water concentration. The gas selected for the reducing experiments was composed by 15 vol.% CH_4 , and 20 vol.% H_2O (N_2 balance) and the gas used for oxidation was 100 vol.% air. To avoid mixing of combustible gas and air, nitrogen was introduced for 2 min after each reducing and oxidizing period. The experiments were usually carried out at 950°C .

2.4. 900 W_{th} experimental facility

Fig. 2 shows the schematic diagram of the 900 W_{th} continuous atmospheric CLR pilot plant used for the tests. The pilot plant was basically composed of two interconnected fluidized-bed reactors, a riser for solids transport from the air reactor (AR) to the fuel reactor (FR), a solid valve to control the flow rate of solids fed to the fuel reactor, a loop seal and a cyclone. This design allowed the variation and control of the solid circulation flow rate between both reactors.

The FR (1) consisted of a bubbling fluidized bed (0.052 m i.d.) with a bed height of 0.1 m. In this reactor the NiO of the oxygen carrier is reduced by the fuel to Ni. Reduced oxygen carrier particles overflowed into the AR (3) through a U-shaped fluidized bed loop seal (2), to avoid gas mixing between fuel and air. The oxidation of the carrier took place at the AR, which consisted of a bubbling fluidized bed (0.05 m i.d.) with a bed height of 0.1 m, followed by a riser (4) of 0.02 m i.d. and 1 m height. The regeneration of the oxygen carrier happened in the dense bed part of the AR allowing residence times high enough for the complete oxidation of the reduced carrier. Secondary air could be introduced at the top of the bubbling bed to help particle entrainment. N_2 and unreacted O_2 left the AR passing through a high-efficiency cyclone (5) and a filter (9) before the stack. The oxidized solid particles recovered by the cyclone were sent to a solids reservoir setting the oxygen car-

rier ready to start a new cycle. In addition, these particles avoid the leakage of gas between the FR and the riser. The regenerated oxygen carrier particles returned to the FR by gravity from the solids reservoir through a solids valve (7) which controlled the flow rates of solids entering the FR. A diverting solids valve (6) located below the cyclone allowed the measurement of the solids flow rates at any time. Fine particles produced by fragmentation/attrition in the plant were recovered in the filters that were placed downstream of the FR and AR.

The prototype had several tools of measurement and system control. Thermocouples and pressure drop transducers located at different points of the plant showed the current operating conditions in the plant at any time. Specific mass flow controllers gave accurate flow rates of feeding gases and H_2O . The gas outlet streams of the FR and AR were drawn to respective on-line gas analyzers to get continuous data of the gas composition. CH_4 , CO , CO_2 , and H_2O were measured at the fuel reactor outlet by two infrared gas analyzers, via Fourier transform infrared (FTIR, Temet CX4000) and nondispersive infrared (NDIR, Maihak S710/OXOR-P) analyses. H_2 was measured using a thermal conductivity analyzer (Maihak S710/THERMOR). At the outlet of air reactor, CO and CO_2 were measured by an NDIR analyzer (Siemens/Ultramat 22P), and O_2 by a paramagnetic analyzer (Siemens/Oxymat 5E). All data were collected by means of a data logger connected to a computer.

After construction of the prototype, initial tests of solids circulation were carried out with air to learn about the control of the plant. In addition, gas leakage between the reactors was examined. It was fed a known flow of CO_2 tracer together with the fluidization gas in the fuel reactor, air reactor and loop seal and its concentration was measured at the outlet of the fuel and air reactors. This allowed us to know the gas distribution between the two branches in the loop seal at different operating conditions. The flow of N_2 introduced in the loop seal produces a dilution in the gas streams obtained at the outlet of the fuel and air reactors, and it was considered to correct the gas concentrations measured in the analyzers and for mass balance calculations. No mixing of gases of the fuel and air reactors and a similar gas distribution between the two branches of the loop seal was observed in the majority of the operating conditions.

3. Results and discussion

Reforming tests under different operation conditions were conducted in the facility with the two oxygen carriers using CH_4 as fuel. The total solids inventory in the system was about 1.5 kg of solid material for both oxygen carriers. The selected range of operating conditions (with the exception of the solid circulation rate) was the same for the two oxygen carriers. To study the effect of the reduction temperature on the CH_4 conversion, the temperature in the FR was varied over a range of $800\text{--}900^\circ\text{C}$. The temperature in the AR was always kept constant at about $950 \pm 15^\circ\text{C}$. The gas fed to the FR was composed of 50 vol.% of CH_4 and 50 vol.% of $\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$. The $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ molar ratio was varied in the feeding gas from 0 to 0.5, so the composition of the feeding gas was 50 vol.% CH_4 , 0–25 vol.% H_2O , and balanced N_2 . The inlet flow of methane was 87.2 NI h^{-1} , it means that the inlet gas velocity in the fuel reactor was 10 cm s^{-1} at 900°C . The inlet air flow in the AR was 720 NI h^{-1} as primary air and 150 NI h^{-1} as secondary air. The effect of oxygen carrier to fuel ratio on the methane conversion and gas product distribution was analyzed by controlling the solid circulation flow rates by means of the solids valve, and took values from 1 to 11 kg h^{-1} .

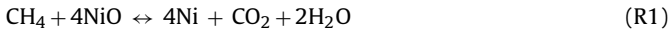
The steady-state for the different operating conditions was maintained at least for an hour in each test. A total of more than 50 h of operation with each oxygen carrier, from which more than 40 h corresponded to the reaction period, were carried out.

3.1. Evaluation of the data

The gases product concentrations of the fuel and air reactors were measured by on line analyzers. These gases concentrations were recalculated taking into account the N_2 dilution coming from the loop seal, and were used to make carbon, hydrogen and oxygen mass balances over the whole reactor system, to verify that it was working properly.

The main reactions happening with different contribution in the fuel reactor during the oxygen carrier reduction period are:

Oxidation



Partial oxidation



Steam reforming catalyzed by Ni



Methane decomposition catalyzed by Ni



Carbon gasification



Water gas shift



And in the air reactor during the oxygen carrier oxidation:



Taking into account these reactions, the conversions of the oxygen carriers during the reduction and oxidation periods were calculated from the gas outlet concentrations by the equations:

Reduction

$$X_{red} = \frac{Q_{out}}{n_0 P_{tot}} (2P_{CO_2,out} + P_{CO,out} + P_{H_2O,out}) \quad (1)$$

$$Q_{out} = Q_{in} \left(\frac{P_{N_2,in}}{P_{N_2,out}} \right) = Q_{in} \left(\frac{P_{N_2,in}}{1 - P_{CH_4,out} - P_{CO_2,out} - P_{CO,out} - P_{H_2,out} - P_{H_2O,out}} \right) \quad (2)$$

Oxidation

$$X_{oxi} = \frac{2Q_{out}}{n_0 P_{tot}} \left(\frac{Q_{in}}{Q_{out}} P_{O_2,in} - P_{O_2,out} - \frac{1}{2} P_{CO,out} - P_{CO_2,out} \right) \quad (3)$$

$$Q_{out} = \frac{Q_{in}(1 - P_{O_2,in})}{1 - P_{CO_2,out} - P_{CO,out} - P_{O_2,out}} \quad (4)$$

where X is the conversion of the oxygen carrier, Q_{in} is the molar flow of the gas coming into the reactor, Q_{out} is the molar flow of the gas leaving the reactor, P_{tot} is the total pressure, $P_{i,in}$ is the

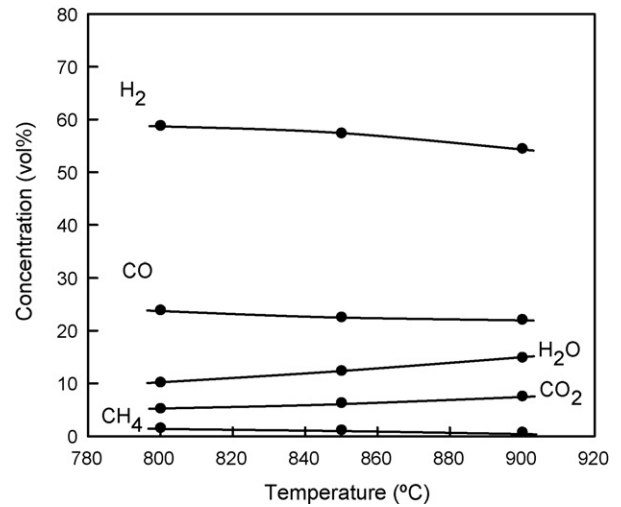


Fig. 3. Effect of fuel reactor temperature on the gas product concentrations working with the oxygen carrier NiO18- α -Al₂O₃. H₂O/CH₄ = 0.3; NiO/CH₄ = 1.3.

partial pressure of gas i coming into the reactor, $P_{i,out}$ is the partial pressure of gas i exiting the reactor, n_0 are the moles of oxygen which can be removed from fully oxidized oxygen carrier. The last terms in Eq. (3) take into account the formation of CO and CO₂ during the oxidation period due to the oxidation of C (reactions (R11) and (R12)) coming from the decomposition of CH₄ (reaction (R6)) in the fuel reactor.

For better comparison, the results showed in this work are presented in N₂ free basis and/or dry N₂ free basis.

3.2. Effect of fuel reactor temperature

The effect of fuel reactor temperature was tested in the range of 800–900 °C. Under all operating conditions, the inlet molar flow of methane was maintained constant. Figs. 3 and 4 show the effect of fuel reactor temperature on the gas product concentrations for both oxygen carriers. It can be observed that the CH₄ conversion was very high (>98%) in all range of temperature tested. It can be also seen that for the same oxygen carrier-to-fuel ratio, an increase in the fuel reactor temperature produced a small increase in the CH₄ conversion, a slight increase in the CO₂ and H₂O concentrations and

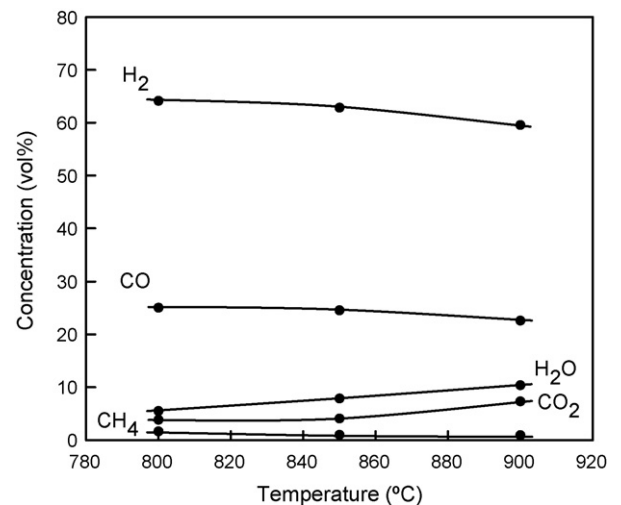


Fig. 4. Effect of fuel reactor temperature on the gas product concentrations working with the oxygen carrier NiO21- γ -Al₂O₃. H₂O/CH₄ = 0.3; NiO/CH₄ = 1.8.

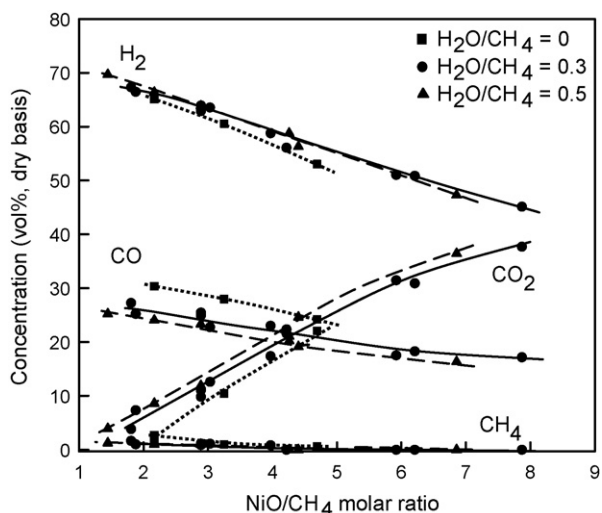


Fig. 5. Effect of oxygen carrier-to-fuel ratio on the gas product concentrations with different H₂O/CH₄ molar ratios for the NiO21- γ -Al₂O₃ oxygen carrier. $T = 900^\circ\text{C}$.

a slight decrease in the H₂ and CO concentrations for both oxygen carriers. The increase in the CH₄ conversion with increasing the FR temperature could be due to the increase of (R1), (R4), and (R5) reaction rates, and the increase in the CO₂ and H₂O concentrations and decrease in the H₂ and CO concentrations due to the increase of (R1)–(R3) reaction rates. It must be taken into account that an increase in the FR temperature increased the reduction degree (that is the conversion) of the oxygen carrier and as a consequence more oxygen was available for oxidation of CH₄, H₂, and CO.

3.3. Effect of H₂O/CH₄ molar ratio

The H₂O/CH₄ molar ratio was varied from 0 to 0.5 (0–25% H₂O) in the fuel gas fed to FR. Figs. 5 and 6 show the effect of H₂O/CH₄ molar ratio on the gas product concentration at the exit of the FR with different oxygen carrier-to-fuel ratios. An increase in H₂O/CH₄ molar ratio produced a slight increase of H₂ and CO₂ concentrations and a slight decrease of CO concentration, because H₂O enhances the methane reforming reaction (reaction (R5)) and specially the water gas shift reaction (reaction (R9)). Very similar results were found with both carriers.

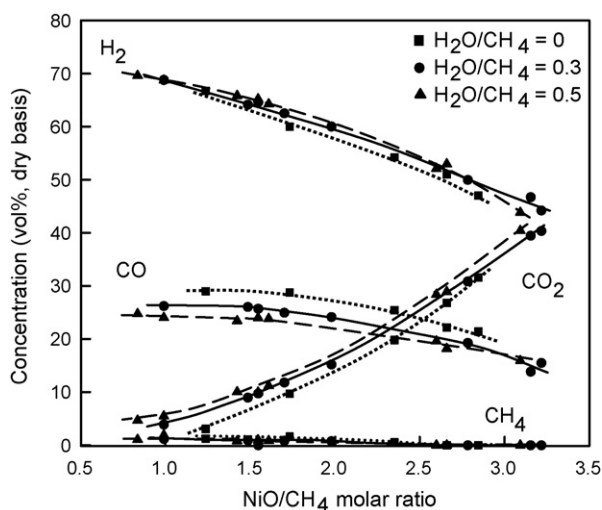


Fig. 6. Effect of oxygen carrier-to-fuel ratio on the gas product concentrations with different H₂O/CH₄ molar ratios for the NiO18- α -Al₂O₃ oxygen carrier. $T = 900^\circ\text{C}$.

In these tests, working without feeding H₂O (H₂O/CH₄ = 0) and with low solid circulation rates (i.e. low NiO/CH₄ molar ratios), CO and/or CO₂ were detected at the outlet of the AR due to the reactions (R11) and (R12). This indicated carbon formation due to reaction (R6). Thermodynamic analyses show that in order to reach carbon free operation working with Ni-based oxygen carriers the O/C molar ratio must be higher than 1, being $O/C = (O_{\text{H}_2\text{O}}/C) + (O_{\text{NiO}}/C)$, where $O_{\text{H}_2\text{O}}$ is the oxygen coming from the H₂O and O_{NiO} is the oxygen coming from the oxygen carrier. The O_{NiO}/C molar ratio depends on different factors, the most important being the oxygen carrier reactivity and the NiO content in the carrier. So, for a given temperature, solid circulation rate, and oxygen carrier ($O_{\text{NiO}}/C = \text{constant}$), an increase in the $O_{\text{H}_2\text{O}}/C$ molar ratio increases the O/C molar ratio and decrease the carbon formation.

3.4. Effect of oxygen carrier-to-fuel ratio

A basic operating parameter for CLR process is the oxygen carrier-to-fuel molar ratio which, for a given fuel flow rate fed to the FR, depends on the solid circulation flow rate between both reactors. In the pilot plant the solid circulation flow rates were controlled by means of the solids valve, and took values from 1 to 11 kg h⁻¹.

Figs. 5 and 6 show the effect of oxygen carrier-to-fuel ratio (expressed as ratio between the moles of NiO loaded in the sample and the CH₄ moles fed into the FR) on the gas product concentration measured at the outlet of the FR for both oxygen carriers working with different H₂O/CH₄ molar ratios at a temperature of 900 °C. It can be observed that the achieved methane conversion was very high and how an increase in the oxygen carrier-to-fuel ratio produced an increase in the CO₂ and H₂O concentrations and a decrease in the H₂, CO and CH₄ concentrations. This was obviously due to the different contribution of the different reactions ((R1)–(R9)) to the overall global process, but specially increasing the oxygen carrier circulation flow rate increased the contribution of the oxidation reactions (reactions (R1)–(R3)).

Analyzing the measured gas product distributions, it was observed that similar gas product compositions were obtained with both oxygen carriers although working with different values of the NiO/CH₄ molar ratio. The NiO18- α -Al₂O₃ oxygen carrier needed lower oxygen carrier-to-fuel ratios than the NiO21- γ -Al₂O₃ oxygen carrier to obtain almost the same gas product composition. This effect was due to the difference in the reduction reactivity of both oxygen carriers, as can be inferred from Fig. 7. This figure

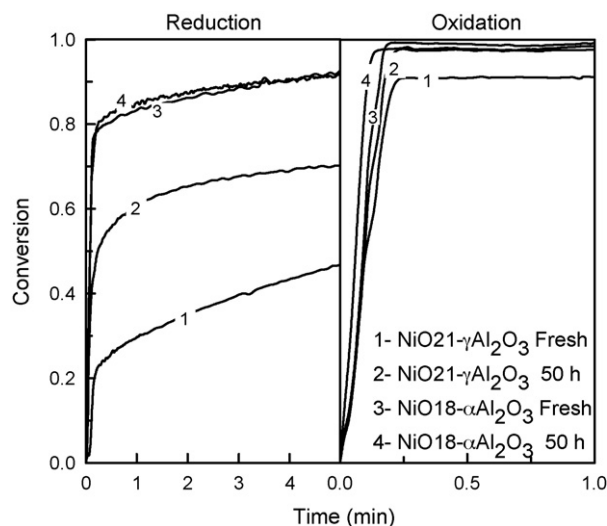


Fig. 7. Reactivity in TGA of the oxygen carriers. $T_{\text{redu}} = 900^\circ\text{C}$, $T_{\text{oxid}} = 950^\circ\text{C}$.

Table 1
Physical properties and solid composition of the oxygen carriers.

Oxygen carrier	Density (g cm ⁻³)	Crushing strength (N)	BET (m ² g ⁻¹)	Porosity (%)	XRD
NiO21- γ -Al ₂ O ₃ fresh	1.7	2.6	83.4	50.7	γ -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄
NiO21- γ -Al ₂ O ₃ after 50-h operation	1.9	2.4	29	48.4	γ -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄ , NiO
NiO18- α -Al ₂ O ₃ fresh	2.4	4.1	7	42.5	α -Al ₂ O ₃ , NiO, NiAl ₂ O ₄
NiO18- α -Al ₂ O ₃ after 50-h operation	2.5	4.0	5.4	40.8	α -Al ₂ O ₃ , NiO, NiAl ₂ O ₄

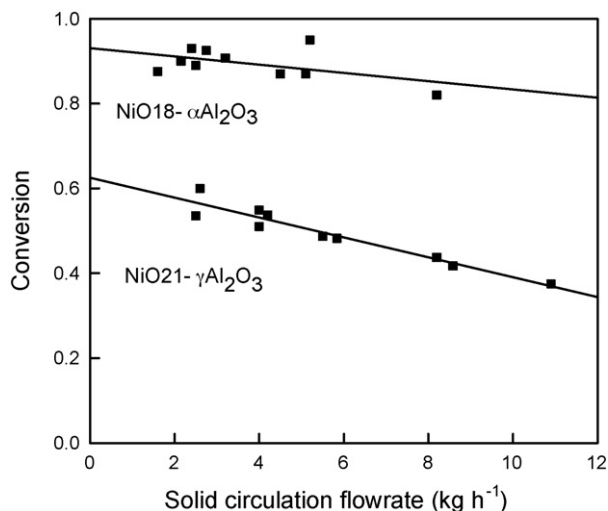


Fig. 8. Conversions reached by the oxygen carriers in the pilot plant. $T=900^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0.3$.

shows the reactivity measured in the TGA for both oxygen carriers using as reacting gases 15 vol.% CH₄ and 20 vol.% H₂O (N₂ balance) for the reduction and pure air for the oxidation. As it can be seen, both oxygen carriers exhibited very high reactivity during oxidation, however, the NiO18- α -Al₂O₃ oxygen carrier showed higher reactivity than the NiO21- γ -Al₂O₃ oxygen carrier during the reduction reaction. It seems that the low reduction reactivity of the carrier of NiO on γ -Al₂O₃ was due to the solid state reaction between the NiO and the γ -Al₂O₃ to form NiAl₂O₄, as it is shown in the XRD patterns (see Table 1). It must be taken into account that the reaction rate of CH₄ with NiAl₂O₄ is lower than with free NiO [9]. On

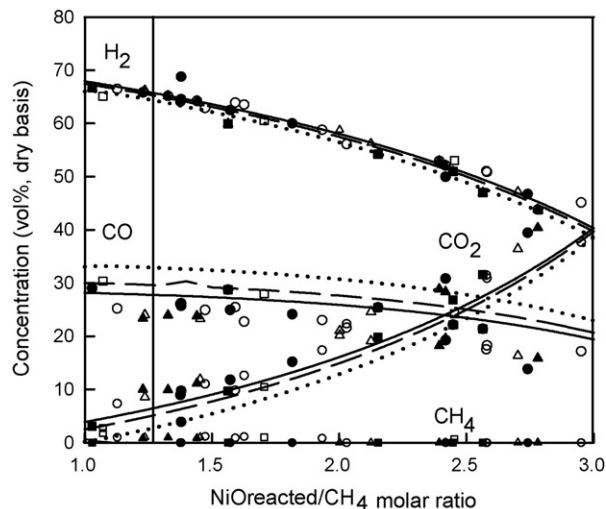


Fig. 9. Effect of $\text{NiO}_{\text{reacted}}/\text{CH}_4$ molar ratio on the gas product composition for both oxygen carriers. Filled dots: NiO18- α -Al₂O₃; empty dots: NiO21- γ -Al₂O₃; lines: thermodynamic equilibrium data; (□, ■,): $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0$; (○, ●, ---): $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0.3$; (△, ▲, - -): $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0.5$.

the contrary, the high reactivity of the carrier of NiO on α -Al₂O₃ was because the interaction between the NiO and the support was reduced using the α -Al₂O₃. As can be seen in Table 1, free NiO was observed in this oxygen carrier. The presence of an important fraction of active NiO was also visually confirmed because the oxygen carriers prepared with α -Al₂O₃ were green coloured against blue samples containing high fractions of NiAl₂O₄, as it was the case of the carriers prepared with γ -Al₂O₃.

Fig. 8 shows the conversions reached by the two oxygen carriers, calculated with Eqs. (1)–(4), working at 900 °C and $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0.3$. It was found that for similar operating conditions the conversions reached by the oxygen carrier with higher reactivity, NiO18- α -Al₂O₃, were higher than the conversions reached by the oxygen carrier with lower reactivity, NiO21- γ -Al₂O₃. In addition, it can be seen that, mainly working with the NiO21- γ -Al₂O₃ oxygen carrier, increasing the oxygen carrier-to-fuel ratio decreased the oxygen carrier conversion because, for the same oxygen carrier inventory in the reactor, an increase in the oxygen carrier-to-fuel ratio, that is in the oxygen carrier circulation rate, produced a decrease in the mean residence time of the oxygen carrier in the FR.

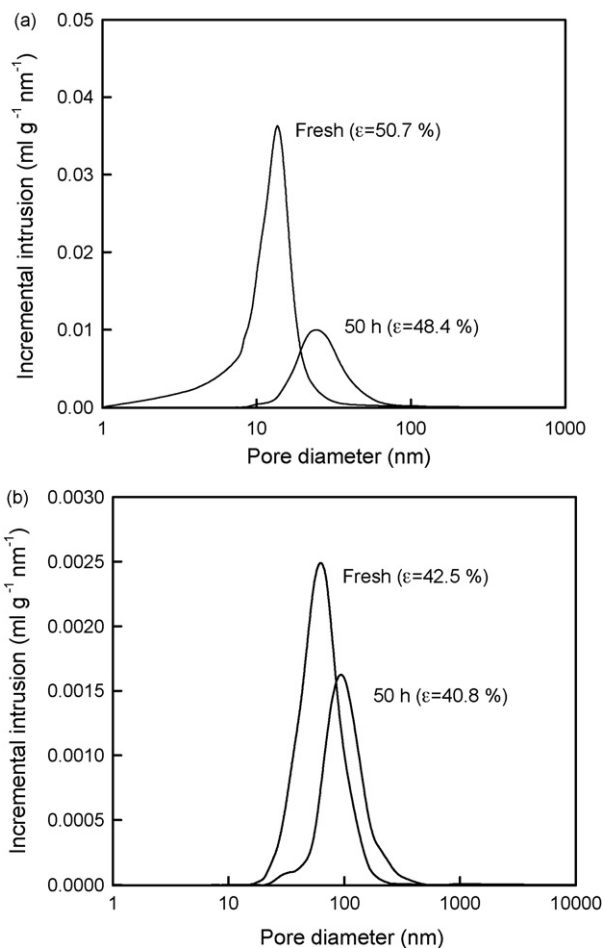


Fig. 10. Evolution of the pore size distribution of the oxygen carriers during CLR operation. (a) NiO21- γ -Al₂O₃ and (b) NiO18- α -Al₂O₃.

Taking into account the conversions reached by the oxygen carriers, Fig. 9 shows the gas product composition measured at the outlet of the FR, working at 900 °C with different H₂O/CH₄ molar ratios, as a function of the reacted NiO to CH₄ molar ratio for both oxygen carriers. It can be observed very similar gas composition at the outlet of the fuel reactor working with both oxygen carriers when the reacted NiO to CH₄ molar ratio was the same, and, in addition, it was found that these gas product compositions were close to thermodynamic equilibrium. Finally, it can be also seen in this figure that the best gas composition in order to maximize the H₂ production was obtained at low reacted NiO to CH₄ molar ratios ($\text{NiO}_{\text{reacted}}/\text{CH}_4 \approx 1$).

As mentioned above, an important aspect to be considered in a CLR system is the heat balance. The oxidation reaction of the metal oxide is very exothermic, however, the reduction reactions are endothermic. So, the heat necessary for the endothermic reduction

reactions is given by the hot solids coming from the air reactor. The heat generated in the air reactor must be high enough to fulfil the heat balance in the whole system. A $\text{NiO}_{\text{reacted}}/\text{CH}_4$ molar ratio of ≈ 1.25 was calculated to the fulfilment of the heat balance. In these operating conditions a dry gas product composition of ≈ 65 vol.% H₂, ≈ 25 vol.% CO, ≈ 9 vol.% CO₂, and ≈ 1 –1.5 vol.% CH₄ can be obtained in the auto-thermal CLR process working with both carriers. This composition corresponds to 1.8 moles of H₂, 0.7–0.75 moles of CO and 0.25–0.3 moles of CO₂ per mol of CH₄ fed to the reactor. It means that, after water gas shift reactor, 2.5 moles of H₂ per mol of CH₄ can be obtained in this process.

3.5. Behaviour of the oxygen-carrier particles

A total of more than 50 h of operation with each oxygen carrier, from which more than 40 h corresponded to the reaction

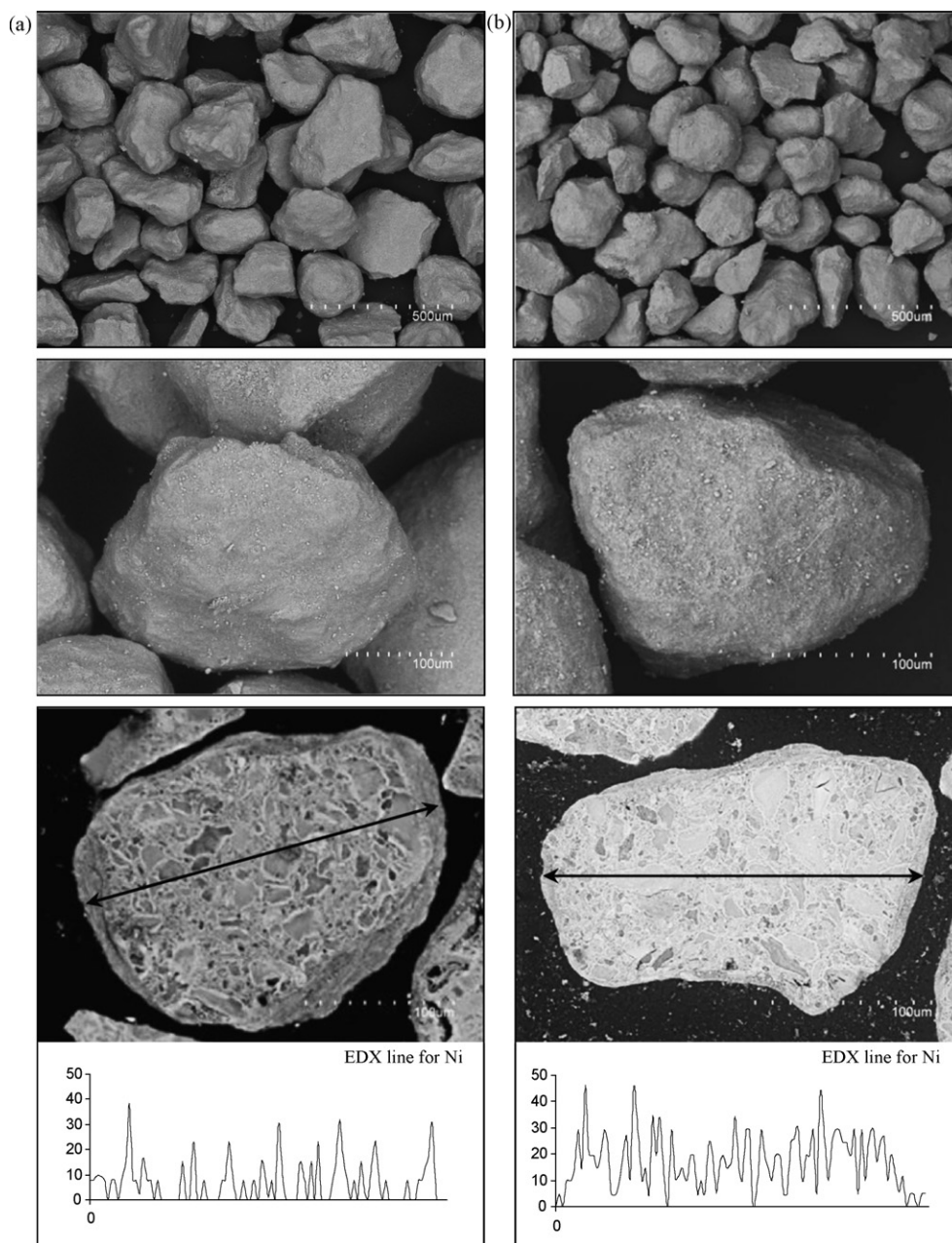


Fig. 11. SEM images of the NiO₂₁- γ -Al₂O₃ oxygen carrier, (a) fresh particles, (b) particles used for 50 h in the CLR prototype, and EDX analysis for Ni distribution in the cross-section of the particle.

period, were carried out. The oxygen carrier particles never showed agglomeration or defluidization problems and the loss of fine solids due to attrition was negligible.

Fig. 7 shows the reactivities measured in the TGA for the fresh and used oxygen carriers. The reduction and oxidation reactivities of the NiO18- α -Al₂O₃ oxygen carrier were not affected by the operation, however, the reduction reactivity of the NiO21- γ -Al₂O₃ oxygen carrier was higher in the used particles. Table 1 shows the main properties of the oxygen carriers both fresh and after \approx 50 h of operation. The density of the used particles did not change for the NiO18- α -Al₂O₃ oxygen carrier and a small increase was found for the NiO21- γ -Al₂O₃. A slightly decreased of the mechanical strength of the particles for both oxygen carriers was observed. The carrier porosity slightly decreased for both oxygen carriers with the respective mean pore size shifting towards pores of higher size, as shown in Fig. 10. The BET specific surface area decreased for both carriers, and this effect was very noticeable in the carrier prepared on γ -Al₂O₃. These features suggest that some accumulative thermal sintering was occurring in the oxygen carrier particles along the time during operation in the prototype but, fortunately, they did not deactivate the carrier reactivity, as shown in Fig. 7. The powder XRD patterns of the used carrier NiO18- α -Al₂O₃ revealed no new crystalline phases, however, the XRD patterns of the used NiO21- γ -Al₂O₃ revealed the presence of a new crystalline phase, NiO, and they also revealed that after 50 h of operation γ -Al₂O₃ did not evolved to α -Al₂O₃.

The oxygen carrier particles were also analyzed by SEM-EDX. Fig. 11 shows images of particles of the NiO21- γ -Al₂O₃ oxygen carrier, fresh and after operation. As shown in Fig. 11a and b, the oxygen carrier particles exhibited an irregular shape and the general appearance of the used particles was similar to the fresh particles. No changes in the surface texture and the solid structure of the used particles were detected, compared to fresh particles.

The nickel distribution inside the particles was analyzed by EDX in some particles embedded in resin epoxy, cut, and polished. In both oxygen carriers, the Ni was uniformly distributed through the particles and there was not evidence of redistribution or migration of Ni sites during the redox cycles. These results suggest that these oxygen carriers could have a high durability, being suitable oxygen carriers for a CLR system.

4. Conclusions

Two Ni-based oxygen carriers, NiO21- γ -Al₂O₃ and NiO18- α -Al₂O₃, prepared by incipient wetness impregnation, have been tested in a 900 W_{th} CLR pilot plant to analyze their behaviour with regarding to the reforming of CH₄. During operation the effect of different operating variables, like fuel reactor temperature, H₂O/CH₄ molar ratio and solid circulation rate, on CH₄ conversion and gas product distribution was analyzed.

It was observed that in all operating conditions, with both oxygen carriers, the CH₄ conversion was very high (>98%). An increase in the reduction reaction temperature produced a slight increase in the CH₄ conversion and CO₂ and H₂O concentrations and a slight decrease in the H₂ and CO concentrations. An increase in H₂O/CH₄

molar ratio produced a small increase in the CO₂ and H₂ concentrations and a small decrease in the CO concentration. The most important operating variable affecting the gas product distribution was the oxygen carrier circulation rate, that is, the NiO/CH₄ molar ratio. An increase in the NiO/CH₄ molar ratio produced an increase in the CO₂ and H₂O concentrations and a decrease in the H₂, CO and CH₄ concentrations.

Similar gas product compositions were obtained with both oxygen carriers although working with different oxygen carrier circulation rate. The NiO18- α -Al₂O₃ oxygen carrier, due to its higher reactivity, needed lower solid circulation rate than the NiO21- γ -Al₂O₃ oxygen carrier to obtain almost the same gas product composition.

The best gas product composition was obtained for NiO_{reacted}/CH₄ molar ratios near 1. However, a NiO_{reacted}/CH₄ molar ratio of \approx 1.25 was calculated to the fulfilment of the heat balance. In these operating conditions a dry gas product composition of \approx 65 vol.% H₂, \approx 25 vol.% CO, \approx 9 vol.% CO₂, and \approx 1–1.5 vol.% CH₄ can be obtained in the auto-thermal CLR process working with both carriers. In this way, after water gas shift reactor, 2.5 moles of H₂ per mol of CH₄ can be obtained in this process.

Important changes in the reactivity, surface texture and the solid structure of the oxygen carrier particles were not detected after 50 h of operation. In addition, the oxygen carriers did not show agglomeration or defluidization problems and the loss of fine solids due to attrition was negligible. These results suggest that these oxygen carriers could have a high durability, being suitable oxygen carriers for a CLR system.

Acknowledgments

This work was partially supported by the European Commission, under the 6th Framework Programme (CACHET Project, Contract no. 019972), and from the CCP2 (CO₂ Capture Project), a partnership of BP, Chevron, Conoco-Phillips, Eni Technology, Norsk Hydro, Shell, Suncor, and Petrobras. M. Ortiz thanks Diputación General de Aragón for the F.P.I. fellowship.

References

- [1] Carbon Dioxide Capture and Hydrogen Production from Gaseous Fuels (CACHET project). FP6-019972.
- [2] T. Mattisson, A. Lyngfelt, Proceedings of the 2nd Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, Sweden, 2001.
- [3] T. Mattisson, Q. Zafar, A. Lyngfelt, B. Gevert, 15th World Hydrogen Energy Conference, Yokohama, Japan, 2004.
- [4] Q. Zafar, T. Mattisson, B. Gevert, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 3485–3498.
- [5] Q. Zafar, T. Mattisson, B. Gevert, Energy Fuels 20 (2006) 34–44.
- [6] M. Ryden, A. Lyngfelt, T. Mattisson, D. Chen, A. Holmen, E. Bjørgum, Int. J. Greenhouse Gas Control 2 (2008) 21–36.
- [7] M. Ryden, A. Lyngfelt, T. Mattisson, Fuel 85 (2006) 1631–1641.
- [8] M. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt, A. Abad, Fuel 87 (2008) 988–1001.
- [9] L.F. de Diego, M. Ortiz, J. Adánez, F. García-Labiano, A. Abad, P. Gayán, Chem. Eng. J. 144 (2008) 289–298.
- [10] P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, Alberto Abad, C. Dueso, Fuel 87 (2008) 2641–2650.
- [11] J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, J.M. Palacios, Energy Fuels 18 (2004) 371–377.
- [12] L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, P. Gayán, A. Abad, B.M. Corbella, J.M. Palacios, Fuel 83 (2004) 1749–1757.

Artículo III

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Hydrogen production by auto-thermal chemical-looping reforming in a pressurized fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers

María Ortiz, Luis F. de Diego*, Alberto Abad, Francisco García-Labiano, Pilar Gayán, Juan Adánez

Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (C.S.I.C.), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 September 2009

Received in revised form

23 October 2009

Accepted 25 October 2009

Available online 17 November 2009

Keywords:

Hydrogen

Chemical-looping

Oxygen carrier

Nickel oxide

Pressurized fluidized bed

ABSTRACT

This work presents the experimental results obtained during auto-thermal chemical-looping reforming (CLRa) in a semicontinuous pressurized fluidized bed reactor working with two Ni-based oxygen carriers and using methane as fuel. During operation the effect of the total pressure, reduction reaction temperature, and oxygen carrier-to-fuel molar ratio on CH₄ conversion, gas outlet concentrations, and carbon formation was analyzed. In the range of pressures analyzed (up to 10 bars), it was found that an increase in the total operating pressure did not produce a negative effect on the gas product distribution obtained in the process. At all operating pressures the CH₄ conversion was very high (>98%) and no carbon formation was detected. The most important variable affecting the gas product distribution was the solid circulation rate, that is, the oxygen carrier-to-fuel molar ratio (NiO/CH₄).

The oxygen carriers were physically and chemically characterized by several techniques before and after using in the pressurized fluidized bed reactor. Important changes in the surface texture and the solid structure of the oxygen carrier particles were not detected. These results suggest that these oxygen carriers could have a high durability, being suitable for use in a pressurized CLRa system.

© 2009 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The stabilization of atmospheric greenhouse gas concentrations cannot be reached without the CO₂ capture and storage (CCS). There are different CCS technologies available for the emissions produced in power plants. Some of these technologies are based on H₂ production with CO₂ capture (pre-combustion process). On the other hand, CO₂ capture technology applied to transport sector is more complex, being the use of H₂ as fuel one possible option to reduce the CO₂ emissions.

Hydrogen can be produced from renewable energy sources through water electrolysis, from solid fossil fuels via

gasification, or from gaseous fossil fuels via reforming, mainly from natural gas. In this last option, CO₂ is produced as by-product and must be captured and stored to avoid its emission, but today the reforming processes also have advantages as the technology has been practiced for decades and the H₂ cost is less than H₂ produced from renewable energy sources or from solid fossil fuels via gasification.

CO₂ capture technology integrated with H₂ production is available today with its high cost being the main barrier to its use. In the CACHET project the integration of CO₂ capture technologies with H₂ production systems for power generation and fuel applications are being studied [2]. The overall

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733977; fax: +34 976 733318.

E-mail address: ldediego@icb.csic.es (L.F. de Diego).

0360-3199/\$ – see front matter © 2009 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.ijhydene.2009.10.068

goal of the CACHET project is to develop innovative technologies which will substantially reduce the cost of CO₂ capture whilst simultaneously producing H₂ from natural gas. Some of the technologies investigated are based on Chemical-Looping Combustion (CLC) process [15,3].

CLC is a novel combustion technology with inherent separation of the greenhouse gas CO₂ that involves the use of an oxygen carrier, which transfers oxygen from air to the fuel avoiding the direct contact between them. CLC system is made of two interconnected reactors, designated as air and fuel reactors. In the fuel reactor, the fuel gas (C_nH_m) is oxidized to CO₂ and H₂O by a metal oxide (MeO) that is reduced to a metal (Me) or a reduced form of MeO. The metal or reduced oxide is further transferred into the air reactor where it is oxidized with air, and the material regenerated is ready to start a new cycle. The flue gas leaving the air reactor contains N₂ and unreacted O₂. The exit gas from the fuel reactor contains only CO₂ and H₂O. After water condensation, almost pure CO₂ can be obtained with little energy lost for component separation.

Chemical-Looping auto-thermal Reforming (CLRa) [12] also uses a metal oxide to transfer oxygen to the fuel (Fig. 1), the main difference being that the desired product is syngas (H₂ + CO). In the CLRa process the air to fuel ratio is kept low to prevent the complete oxidation of the fuel to CO₂ and H₂O. The major advantage of this process is that the heat needed for converting CH₄ to H₂ is supplied without costly oxygen production, without mixing of air with carbon containing fuel gases or without using part of the H₂ produced in the process. An important aspect to be considered in a CLRa system is the heat balance. The oxidation reaction of the metal oxide is very exothermic, however, the reduction reactions are endothermic. So, the heat for the endothermic reduction reactions is given by the circulating solids coming from the air reactor at higher temperature. The heat generated in the air reactor must be high enough to fulfill the heat balance in the system.

A key issue for the CLRa technology development is the selection of an oxygen carrier with suitable properties: enough reactivity through cycles to reduce solids inventory; high resistance to attrition to minimize losses of elutriated solid; complete fuel conversion to CO and H₂; negligible carbon deposition what would release CO₂ in the air reactor and good

properties for fluidization (no presence of agglomeration). In addition, other characteristics such as simple preparation method would be desirable to reduce costs. Fe-, Ni-, Cu-, Ce- and Mn-based oxygen carriers supported on different inert materials, such as Al₂O₃, SiO₂, Mg-ZrO₂ and prepared by different methods, have been studied to be used in a CLRa system [5,7,11,19], but Ni-based oxygen carriers appears the most interesting due to its strong catalytic properties. In fact, metallic Ni is used in most commercial steam reforming catalyst's Rydén et al. [17] also tested in a fixed bed reactor La_xSr_{1-x}FeO_{3-δ} perovskites as oxygen carriers for CLRa. They found that perovskites provided very high selectivity towards CO/H₂ and should be well suited for CLRa but the long-term chemical and mechanical properties of the perovskite particles are largely unknown.

Atmospheric continuous auto-thermal chemical-looping reforming working with Ni-based oxygen carriers has been demonstrated by Rydén et al. [14,16] and by de Diego et al. [6] in small laboratory units, and by Bolhàr-Nordenkamp [1] in a 120 kWth pilot plant. Rydén and Lyngfelt [13] carried out a thermodynamic analysis to investigate the characteristics of some processes that utilize chemical-looping technology for production of H₂. These authors found that the atmospheric processes have large H₂ production but the electricity needed to compress the product is considerable, and concluded that a pressurized CLRa system is less straightforward but would have potential to achieve much higher overall efficiency. Sirwardane et al. [18] and García-Labiano et al. [9] studied, in a packed reactor and in a thermogravimetric analyzer (TGA), the effect of the pressure on the behaviour of several oxygen carriers for CLC. In both works it was showed that the pressure had a positive effect on the reaction rates, although the reactivity increase was not as high as expected.

There are no studies in the literature about the effect of the operating pressure in a CLRa system. So, it is needed to study this effect working with continuous units.

In this work the effect of total pressure on CH₄ conversion, gas outlet concentrations, and carbon formation was studied in a semicontinuous pressurized fluidized bed reactor working with two Ni-based oxygen carriers. The effect of different operating variables, like reduction reaction temperature and oxygen carrier-to-fuel ratio (NiO/CH₄), was also analyzed at pressures up to 10 bars.

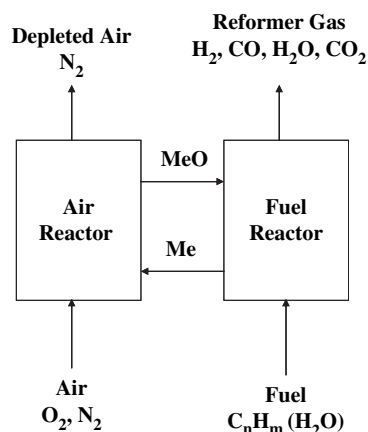


Fig. 1 – Chemical-looping reforming.

2. Experimental section

2.1. Materials

The behaviour of two oxygen carriers based on nickel was analyzed in this work. In both of them, Al₂O₃ was selected as support to increase the mechanical strength of the material. NiO₂₁-γAl₂O₃ was prepared by incipient wetness impregnation over commercial γAl₂O₃ (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH) and NiO₁₈-αAl₂O₃ was prepared by incipient wetness impregnation over αAl₂O₃ (obtained by calcination of γAl₂O₃ at 1150 °C during 2 h). The details of the preparation of both oxygen carriers have been described elsewhere [10]. The oxygen carriers are designated with the metal oxide followed by its weight content and the inert used as support.

2.2. Oxygen carrier characterization

The oxygen carriers were physically and chemically characterized by several techniques. The bulk density of the oxygen carrier particles was calculated weighting a known volume of solid and assuming that the void was 0.45 corresponding to loosely packed bed. The force needed to fracture a particle was determined using a Shimpo FGN-5X crushing strength apparatus. The mechanical strength was taken as the average value of at least 20 measurements. The porosity was measured by Hg intrusion in a Quantachrome PoreMaster 33. The identification of crystalline chemical species was carried out by powder X-ray diffraction (XRD) patterns acquired in an X-ray diffractometer Bruker AXS D8ADVANCE using Ni-filtered Cu $K\alpha$ radiation equipped with a graphite monochromator. The oxygen carriers were also analyzed in a scanning electron microscope (SEM) ISI DS-130 coupled to an ultra thin window PGT Prism detector for energy-dispersive X-ray (EDX) analysis.

2.3. Thermodynamic calculations

Thermodynamic calculations about the effect of total pressure in a CLRa system were carried out using HSC Chemistry 6.1 [8] software. The program obtains the equilibrium gas composition by using the method of minimization of the Gibbs free energy of the system. The effect of pressure was analyzed in the range of 1–25 bars for a reaction temperature of 900 °C, a H_2O/CH_4 molar ratio of 0.3 and an oxygen carrier-to-fuel ratio (NiO/CH_4) of 1.25, which is the optimum value for the fulfillment of the heat balance in a CLRa process [6].

Fig. 2 shows the results of the thermodynamic calculation. It can be observed that the thermodynamic equilibrium for the reforming reactions is less favourable to the production of syngas ($CO + H_2$) at elevated pressure. An increase in the operating pressure produced a decrease in the CH_4 conversion, an increase in the CO_2 and H_2O concentrations and a decrease in the H_2 and CO concentrations. In this way, to achieve at high pressure the same CH_4 conversion as at atmospheric pressure an increase in the fuel reactor temperature is needed, as it can be observed in the Fig. 2.

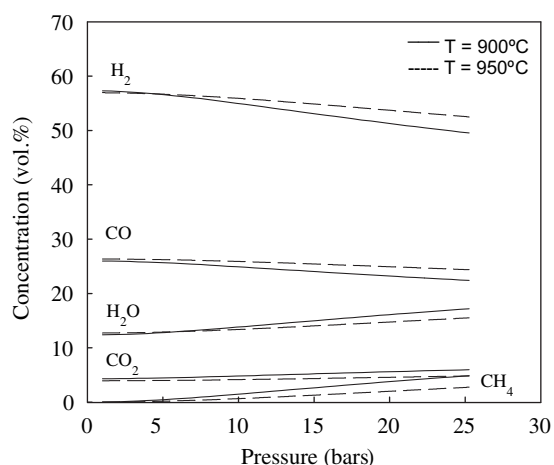


Fig. 2 – Thermodynamic equilibrium gas composition for different operating pressures and temperatures.

2.4. Reactivity tests in thermogravimetric analyzer

Reactivity tests of the oxygen carriers were carried out in an atmospheric thermogravimetric analyzer (TGA), CI Electronics type, described elsewhere [4]. For the experiments, the oxygen carrier was loaded in a platinum basket and heated to the operating temperature (900 °C) in air atmosphere. After weight stabilization, the experiment was started by exposing the oxygen carrier to alternating reducing and oxidizing conditions. The reducing gas was saturated in water by bubbling it through a water containing saturator at the selected temperature to reach the desired water concentration. The gas selected for the reducing experiments was composed by 15 vol% CH_4 , and 20 vol% H_2O (N_2 balance) and the gas used for oxidation was 100 vol% air. To avoid mixing of combustible gas and air, nitrogen was introduced for 2 min after each reducing and oxidizing period.

2.5. Experimental facility

A semicontinuous fluidized bed reactor was built to analyze the effect of the total pressure on the H_2 yield, selectivity, carbon formation, gas outlet concentrations and oxygen carrier integrity, in a CLRa process. Fig. 3 shows the schematic diagram of the experimental setup, which was basically composed of a system for gas feeding, a continuous system for solids feeding, a pressurized reactor and a gas analysis system. The gas feeding system (1) had different mass flow controllers for different gases and water. The fluidized bed, with a bed height of 0.15 m, was placed inside a Kanthal reactor of 0.038 m D.I. and 0.58 m height (2), with a preheating zone just under the distributor. The reactor was inside an electrically heated furnace (3). A pressure valve (9) located at the gas exit line controlled the reactor pressure. There was a hot filter (8) downstream from the fluidized bed reactor to recover the solids elutriated from the bed. Both gas feeding line and gas exit line were heated to avoid water condensation.

The oxygen carrier was fed to the reactor from a heated lock hopper (4), located in the upper part of the system, using a screw feeder (5). The flow rate of solids entering the reactor was controlled by regulating the velocity (6) of the screw feeder. The reacted oxygen carrier overflowed into a collecting hopper (7) keeping constant the solid inventory in the system. Different gas analyzers continuously measured the gas composition at each time. The CO , CO_2 , H_2O , and CH_4 gas concentrations were measured in FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) and NDIR (non dispersive infrared sensor) analyzers, the O_2 concentration was measured in a paramagnetic analyzer, and the H_2 concentration was measured by thermal conductivity.

After construction of the prototype, initial tests of solids feeding were carried out to learn about the control of the system. In those first tests, the mass balances showed very high water content at the gas outlet stream because the oxygen carriers adsorbed water during handling (Fig. 4). To avoid this problem, it was necessary to dry the oxygen carriers before feeding to the reactor. For that, it was set up a furnace (3) around the solid feed hopper, and the solid was dried flowing N_2 through it. This allowed to keep the oxygen carrier hot and free of water. As can be seen in the test showed in

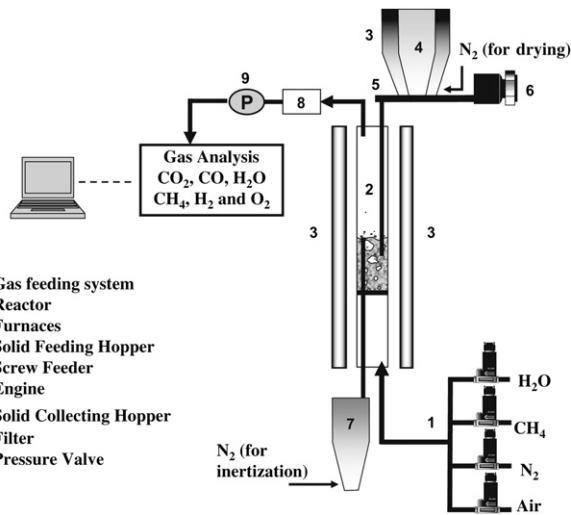


Fig. 3 – Schematic diagram of the semicontinuous pressurized fluidized bed facility for CLRa.

Fig. 4, after drying the solid, no H₂O concentration was measured along the test. Only a small H₂O concentration coming from the solid that was in the screwfeeder, which was not well dried, was measured at the beginning of the test.

2.6. Experimental procedure

The experimental facility used in this work was a semi-continuous system. So, the experiments were divided in two tests, the reduction test and the oxidation test. Fig. 5 shows a typical reduction test in the semicontinuous fluidized bed for the NiO₂₁-γAl₂O₃ oxygen carrier at an operating pressure of 5 bars. During the reduction test, the oxidized oxygen carrier was loaded in the solid feed hopper and, after drying, the whole system was locked and pressurized in nitrogen atmosphere until the desired pressure. Then, the steam was fed to the reactor and after flow stabilization, the oxygen carrier and CH₄ were fed to start the reduction test. The steady-state was reached after 20–40 min depending of the

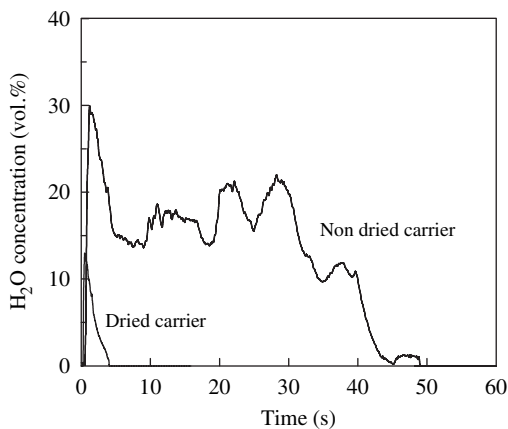


Fig. 4 – H₂O concentration in the gas outlet stream before and after installation of the furnace around the solid feed hopper. Fluidizing gas: N₂. T = 900 °C.

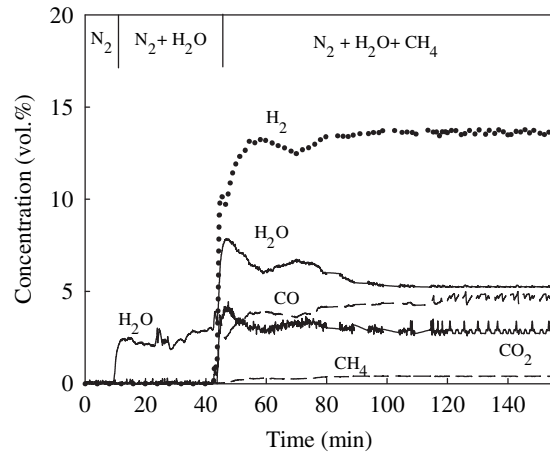


Fig. 5 – Typical reduction test in the semicontinuous fluidized bed facility.

operating conditions, and it was maintained for at least 60 min. The reduced oxygen carrier overflowed into the solid collecting hopper. When the reduction test was finished, the system was depressurized and the oxygen carrier was recovered. The oxidation of the oxygen carrier was carried out at atmospheric pressure in a similar way.

3. Results and discussion

Reforming tests under different operation conditions were conducted in the facility with the two oxygen carriers using CH₄ as fuel. The selected range of operating conditions (with the exception of the solid feeding rate) was the same for the two oxygen carriers. The effect of the total pressure was studied in the range of 1–10 bars. To analyze the effect of the total pressure for a constant gas velocity and NiO/CH₄ molar ratio, two kinds of experiments can be carried out. The first option is to perform experiments with a constant concentration of CH₄ at the different total pressures. This involves an increase in the CH₄ flow rate with increasing the pressure. For a constant NiO/CH₄ molar ratio an increase in the CH₄ flow rate produces an increase in the oxygen carrier feed flow rate and as a consequence a decrease in the mean residence time of the oxygen carrier in the fluidized bed reactor. The second option is to perform experiments with a constant CH₄ partial pressure at the different total pressures. In this case, the CH₄ concentration decreases with increasing the pressure but the CH₄ flow rate is kept constant at the different total pressures. So, the solid feed flow rate and the mean residence time of the oxygen carrier in the fluidized bed reactor are kept constants for the same NiO/CH₄ molar ratio at different total pressures.

Table 1 – CH₄ concentrations at different total pressures for a constant CH₄ partial pressure.

Total Pressure(bars)	1	3	5	8	10
CH ₄ (vol%)	50	16.7	10	6.25	5

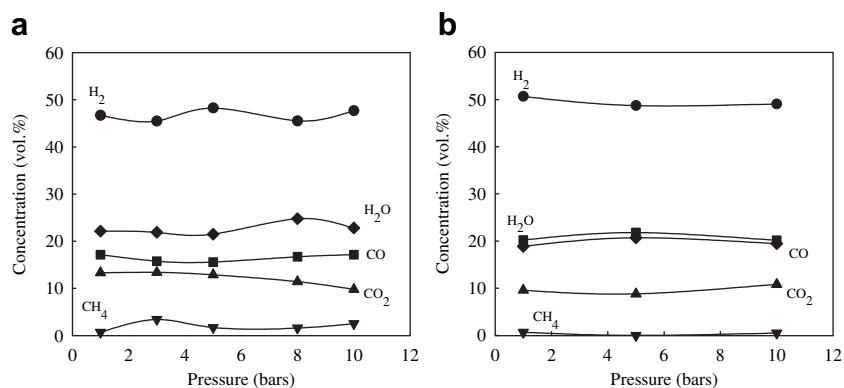


Fig. 6 – Effect of total pressure on the gas product composition working with both oxygen carriers. $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) NiO21- γ Al₂O₃, NiO/CH₄ = 3.2, (b) NiO18- α Al₂O₃, NiO/CH₄ = 2.2.

In this work, the second option was used to carry out the experimental tests. The reduction tests were carried out with a CH₄ partial pressure of 0.5 bars (38.2 Nl/h), an inlet superficial gas velocity into the reactor of 0.08 m/s, and a H₂O/CH₄ molar ratio of 0.3. Table 1 shows the CH₄ concentrations used at the different total pressures.

To study the effect of the reduction reaction temperature at different operating pressures, the temperature in the reactor was varied over a range of 800–900 °C. The effect of oxygen carrier-to-fuel ratio (NiO/CH₄) on the CH₄ conversion and gas product distribution was analyzed by controlling the solid feeding flow rate by means of the velocity of the screw feeder, and took values from 0.8 to 2.6 kg/h. The mean residence time of solids varied from 3 to 9 min for NiO21- γ Al₂O₃ and from 4 to 13 min for NiO18- α Al₂O₃ as a function of the NiO/CH₄ molar ratio used.

The oxidation of the oxygen carrier was carried out at atmospheric pressure and a temperature of 950 °C with an inlet superficial gas velocity into the reactor of 0.08 m/s and a gas composition of 15 vol% O₂ in N₂.

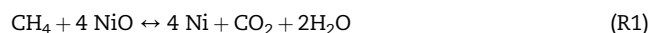
The steady-state for the different operating conditions was maintained for at least 1 h in each test. A total of more than

50 h of operation with each oxygen carrier, taking into account only the reduction tests, were carried out.

3.1. Evaluation of the data

The gas product concentrations were measured by on line analyzers. The main reactions happening with different contribution in the reactor during the oxygen carrier reduction test are:

Oxidation



Partial oxidation



Steam reforming catalyzed by Ni



Methane decomposition catalyzed by Ni



Carbon gasification



Water gas shift



And during the oxidation test:

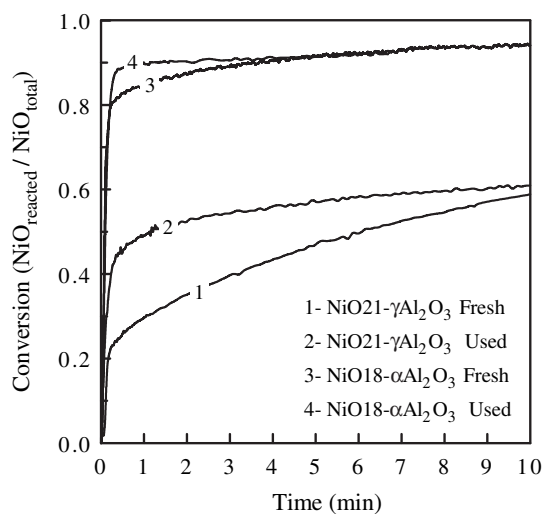
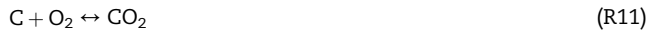


Fig. 7 – Reactivity in TGA of both oxygen carriers. $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Table 2 – Physical properties and solid composition of the oxygen carriers.

Oxygen carrier	Density (g/cm ³)	Crushing strength (N)	BET (m ² /g)	Porosity (%)	XRD
NiO21- γ -Al ₂ O ₃ fresh	1.7	2.6	83.4	50.7	γ -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄
NiO21- γ -Al ₂ O ₃ used	1.8	2.4	29.5	50.6	γ -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄
NiO18- α -Al ₂ O ₃ fresh	2.4	4.1	7.0	42.5	α -Al ₂ O ₃ , NiO, NiAl ₂ O ₄
NiO18- α -Al ₂ O ₃ used	2.5	4.0	7.7	42.1	α -Al ₂ O ₃ , NiO, NiAl ₂ O ₄



Taking into account these reactions, the conversions of the oxygen carriers during the reduction and oxidation periods were calculated from the gas outlet concentrations by the equations:
Reduction

$$X_{\text{red}} = \frac{Q_{\text{out}}}{n_0 P_{\text{tot}}} (2P_{\text{CO}_2, \text{out}} + P_{\text{CO}, \text{out}} + P_{\text{H}_2\text{O}, \text{out}}) \quad (1)$$

$$Q_{\text{out}} = Q_{\text{in}} \left(\frac{P_{\text{N}_2, \text{in}}}{P_{\text{N}_2, \text{out}}} \right) = Q_{\text{in}} \left(\frac{P_{\text{N}_2, \text{in}}}{(1 - P_{\text{CH}_4, \text{out}} - P_{\text{CO}_2, \text{out}} - P_{\text{CO}, \text{out}} - P_{\text{H}_2, \text{out}} - P_{\text{H}_2\text{O}, \text{out}})} \right) \quad (2)$$

Oxidation

$$X_{\text{oxi}} = \frac{2Q_{\text{out}}}{n_0 P_{\text{tot}}} \left(\frac{Q_{\text{in}}}{Q_{\text{out}}} P_{\text{O}_2, \text{in}} - P_{\text{O}_2, \text{out}} - 1/2P_{\text{CO}, \text{out}} - P_{\text{CO}_2, \text{out}} \right) \quad (3)$$

$$Q_{\text{out}} = \frac{Q_{\text{in}} (1 - P_{\text{O}_2, \text{in}})}{(1 - P_{\text{CO}_2, \text{out}} - P_{\text{CO}, \text{out}} - P_{\text{O}_2, \text{out}})} \quad (4)$$

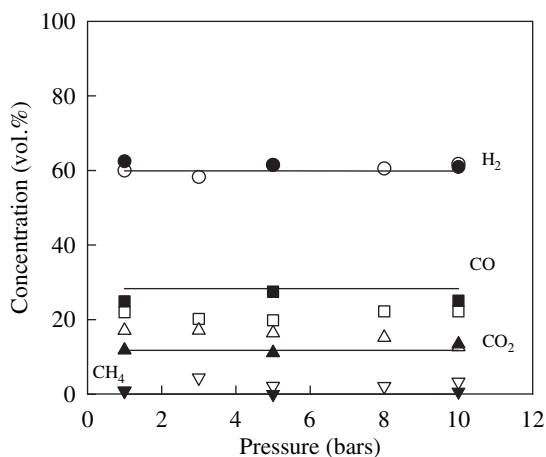


Fig. 8 – Effect of total pressure on the gas product composition for both oxygen carriers. T = 900 °C, NiO_{reacted}/CH₄ = 1.8. Filled dots: NiO18- α -Al₂O₃. Empty dots: NiO21- γ -Al₂O₃. Lines: thermodynamic equilibrium data.

where X is the conversion of the oxygen carrier, Q_{in} is the molar flow of the gas coming into the reactor, Q_{out} is the molar flow of the gas leaving the reactor, P_{tot} is the total pressure, P_{i,in} is the partial pressure of gas i coming into the reactor, P_{i,out} is the partial pressure of gas i exiting the reactor, n₀ are the moles of oxygen which can be removed from fully oxidized oxygen carrier. The last terms in equation (3) take into account the formation of CO and CO₂ during the oxidation test due to the oxidation of C (reactions (R11) and (R12)) coming from the decomposition of CH₄ (reaction (R6)).

For better comparison, the results showed in this work are presented in N₂ free basis and/or dry N₂ free basis.

3.2. Effect of total pressure

The effect of the total pressure was studied in the range of 1–10 bars. Under all operating conditions, the inlet molar flow of methane was maintained constant. Fig. 6 shows the effect of the total pressure on the gas product concentrations for both oxygen carriers working at 900 °C and a NiO/CH₄ molar ratio of 3.2 for the NiO21- γ -Al₂O₃ oxygen carrier and 2.2 for the NiO18- α -Al₂O₃ oxygen carrier. As it can be observed in the figure, the CH₄ conversion was very high in all the range of pressures tested and an increase in the operating pressure did not produce any important change in the gas product distribution of the CLRa process for both oxygen carriers.

The oxygen carrier conversions reached during the reduction reaction were calculated with the Eqs. (1) and (2). It was found that the conversions reached by each oxygen carrier were very similar at all operating pressures, about 55% for the NiO21- γ -Al₂O₃ oxygen carrier and about 80% for the NiO18- α -Al₂O₃ oxygen carrier. The conversions reached by the NiO18- α -Al₂O₃ oxygen carrier were higher than the conversions reached by the NiO21- γ -Al₂O₃ oxygen carrier because of its higher reactivity, in good agreement with the reactivity observed in the TGA. Fig. 7 shows the reduction reactivity measured in the TGA for both oxygen carriers using as reacting gases 15 vol.% CH₄ and 20 vol.% H₂O (N₂ balance). As it can be seen, the NiO18- α -Al₂O₃ oxygen carrier showed higher reactivity than the NiO21- γ -Al₂O₃ oxygen carrier during the reduction reaction. The low reduction reactivity of the oxygen carrier of NiO on γ -Al₂O₃ was due to the solid state reaction between the NiO and the γ -Al₂O₃ to form NiAl₂O₄, as it is shown in the XRD patterns (see Table 2). It must be taken into account that the reaction rate of CH₄ with NiAl₂O₄ is lower than with free NiO [5]. On the contrary, the high reactivity of the carrier of NiO on α -Al₂O₃ was because the interaction between the NiO and the support was reduced using the α -Al₂O₃. As can be seen in Table 2, free NiO was observed in this oxygen carrier.

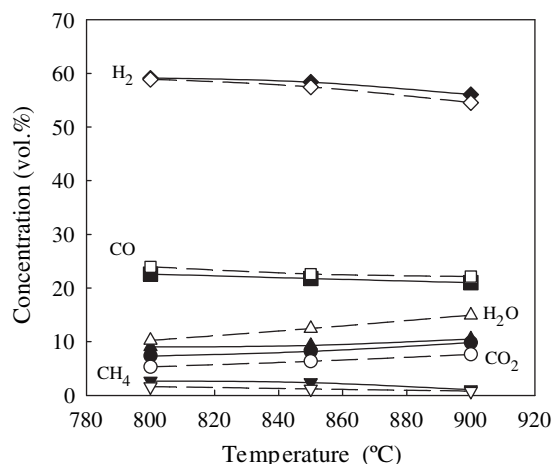


Fig. 9 – Effect of reduction reaction temperature on the gas product composition working with the oxygen carrier NiO18- α Al₂O₃. NiO/CH₄ = 1.4. Empty dots: P = 1 bar. Filled dots: P = 10 bars.

Taking into account the conversions reached by both oxygen carriers for the operating conditions used in Fig. 6 (a temperature of 900 °C and a NiO/CH₄ molar ratio of 3.2 for the NiO21- γ Al₂O₃ oxygen carrier and 2.2 for the NiO18- α Al₂O₃ oxygen carrier), the NiO_{reacted}/CH₄ molar ratio was 1.8 for both oxygen carriers. Fig. 8 shows the gas product compositions at different operating pressures given by the thermodynamic equilibrium for a NiO_{reacted}/CH₄ molar ratio of 1.8, and the experimental gas compositions obtained working with both oxygen carriers. It can be observed very similar gas compositions working at the same NiO_{reacted}/CH₄ molar ratio with both oxygen carriers at all operating pressures. In addition, it was found that these gas product compositions were close to thermodynamic equilibrium.

An important obstacle in a pressurized CLRa process could possibly be the carbon formation because the reactions

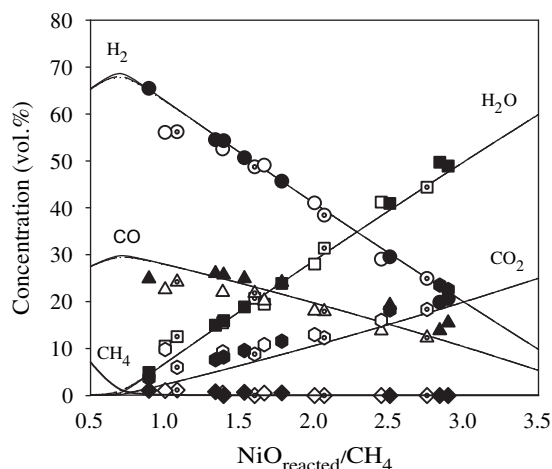


Fig. 10 – Effect of oxygen carrier-to-fuel ratio on the gas product compositions at different operating pressures for the NiO18- α Al₂O₃ oxygen carrier. T = 900 °C. Filled dots: P = 1 bar. Semi-filled dots: P = 5 bars. Empty dots: P = 10 bars. Lines: thermodynamic equilibrium data.

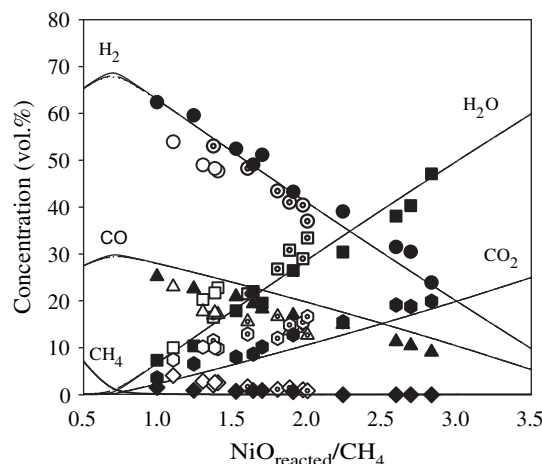


Fig. 11 – Effect of oxygen carrier-to-fuel ratio on the gas product concentrations at different operating pressures for the NiO21- γ Al₂O₃ oxygen carrier. T = 900 °C. Filled dots: P = 1 bar. Semi-filled dots: P = 5 bars. Empty dots: P = 10 bars. Lines: thermodynamic equilibrium data.

(R11)–(R12) are favoured at elevated pressures. However, no carbon formation was detected at all operating pressures tested.

3.3. Effect of reduction reaction temperature

From a thermodynamic point of view, the reduction reaction temperature at elevated pressure must be higher than at atmospheric pressure to achieve the same CH₄ conversion. So, it is important to analyze the effect of the reduction reaction temperature on the gas product compositions at elevated pressures. The effect of reduction reaction temperature was tested in the range of 800–900 °C. At all reduction reaction temperatures, the inlet molar flow of methane was maintained constant. Fig. 9 shows the effect of reduction reaction temperature on the gas product compositions at operating pressures of 1 and 10 bars for the oxygen carrier NiO18- α Al₂O₃. It can be observed the same effect of the reduction reaction temperature on the gas product composition at both operating pressures. The CH₄ conversion was very high (>98%) in the range of temperature tested, and for the same oxygen carrier-to-fuel ratio, an increase in the reduction reaction temperature produced a small increase in the CH₄ conversion, a slight increase in the CO₂ and H₂O concentrations and a slight decrease in the H₂ and CO concentrations. The increase in the CH₄ conversion with an increase in the reduction reaction temperature could be due to the increase of (R1), (R4), and (R5) reaction rates, and the increase in the CO₂ and H₂O concentrations and decrease in the H₂ and CO concentrations due to the increase of (R1)–(R3) reaction rates. It must be taken into account that an increase in the reduction reaction temperature increased the oxygen carrier conversion and as a consequence more oxygen was available for oxidation.

3.4. Effect of oxygen carrier-to-fuel ratio

As it was previously commented, in the CLRa process the metal oxide is used to transfer oxygen to the fuel. In addition, because

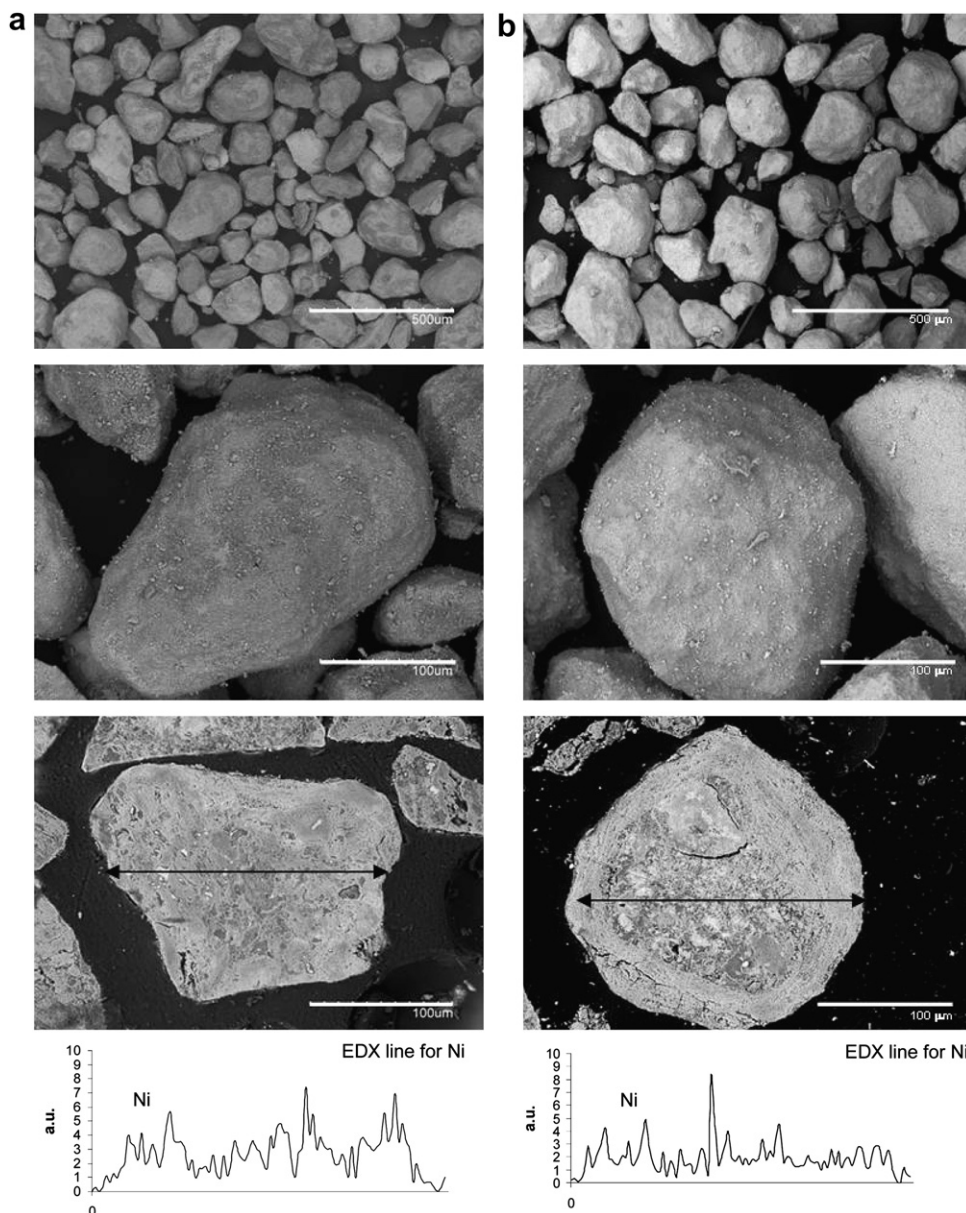


Fig. 12 – SEM images of the $\text{NiO}_{18-\alpha}\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier, (a) fresh particles, (b) used particles, and EDX analysis for Ni distribution in the cross section of the particle.

the oxidation reaction of the metal oxide is very exothermic and the reduction reactions are endothermic, the heat for the endothermic reduction reactions is given by the circulating solids coming from the air reactor at higher temperature. The heat generated in the air reactor must be high enough to fulfill the heat balance in the system. So, a basic operating variable for the CLRa process is the oxygen carrier-to-fuel molar ratio which, for a given fuel flow rate fed to the reactor, depends on the solid feeding flow rate. In this experimental setup the solid feeding flow rates were controlled by means of the velocity of the screw feeder, and took values from 0.8 to 2.6 kg/h.

Figs. 10 and 11 show the effect of oxygen carrier-to-fuel ratio on the gas product composition for both oxygen carriers working at different pressures and at a temperature of 900 °C. It can be observed that at all operating pressures the gas product distributions obtained working with both oxygen carriers were

similar. As expected, it was found that an increase in the oxygen carrier-to-fuel ratio produced an increase in the CO_2 and H_2O concentrations and a decrease in the H_2 , CO and CH_4 concentrations at all operating pressures. This was obviously due to the different contribution of the different reactions ((R1)–(R9)) to the overall global process, but specially increasing the oxygen carrier circulation flow rate increased the contribution of the oxidation reactions (reactions (R1)–(R3)). Finally, it can be seen in these figures that the gas product compositions were close to thermodynamic equilibrium.

3.5. Behaviour of the oxygen carrier particles

The oxygen carriers were physically and chemically characterized before and after operation in the pressurized fluidized bed reactor. Table 2 shows the main properties of the oxygen

carriers. As can be seen, no important changes in the density, porosity, and mechanical strength were observed in the oxygen carrier particles after being used under pressurized conditions. The BET surface area of the NiO_{21-γ}Al₂O₃ oxygen carrier decreased, suggesting that some accumulative thermal sintering was occurring in the oxygen carrier particles along the time during operation in the prototype. However, this thermal sintering did not deactivate the oxygen carrier reactivity. Fig. 7 shows the reactivities measured in the TGA for the fresh and used oxygen carriers. The reduction reactivity of the NiO_{18-α}Al₂O₃ oxygen carrier were hardly affected by the operation, however, the reduction reactivity of NiO_{21-γ}Al₂O₃ oxygen carrier was higher in the used particles. The powder XRD patterns of the used oxygen carriers revealed no new crystalline phases for both oxygen carriers. In addition, the oxygen carrier particles never showed agglomeration or defluidization problems.

The surface texture and the solid structure of the oxygen carriers were analyzed by SEM–EDX. Fig. 12 shows the pictures of the oxygen carrier particles, both fresh and used under pressurized conditions. No major differences can be observed between them. The nickel distribution inside the particles was analyzed by EDX in some particles embedded in resin epoxy, cut, and polished. In both oxygen carriers, the Ni was uniformly distributed through the particles and there was not evidence of redistribution or migration of Ni sites during the redox cycles.

The behaviour of the oxygen carriers at high pressure was very similar to that the observed by these oxygen carriers working for more than 50 h operation at atmospheric pressure in a 900 Wth continuous circulating fluidized bed reactor using CH₄ as fuel [6]. So, it can be concluded that the pressure did not produce any negative effect in the behaviour of the oxygen carrier particles. These results suggest that these oxygen carriers could have a high durability, being suitable oxygen carriers for a pressurized CLRa system.

4. Conclusions

Two Ni-based oxygen carriers, NiO_{21-γ}Al₂O₃ and NiO_{18-α}Al₂O₃, prepared by incipient wetness impregnation, have been tested in a semicontinuous pressurized fluidized bed reactor to analyze the effect of the total pressure on the CLRa process. During operation the effect of different operating variables, like reduction reaction temperature and oxygen carrier-to-fuel molar ratio, on CH₄ conversion and gas product distribution was analyzed at pressures up to 10 bars.

It was observed that in all operating pressures tested the CH₄ conversion was very high (>98%) for both oxygen carriers. An increase in the operating pressure did not produce any important change in the gas product distribution of the CLRa process and no carbon formation was detected.

At all operating pressures, an increase in the reduction reaction temperature produced a slight increase in the CH₄ conversion and CO₂ and H₂O concentrations and a slight decrease in the H₂ and CO concentrations.

An increase in the oxygen carrier-to-fuel ratio produced an increase in the CO₂ and H₂O concentrations and a decrease in the H₂, CO and CH₄ concentrations, very similar at all

operating pressures. The measured gas concentrations were near to that given by the thermodynamic equilibrium.

Important changes in the surface texture and the solid structure of the oxygen carrier particles were not detected after operation in the semicontinuous pressurized fluidized bed reactor. In addition, the oxygen carriers did not show agglomeration or defluidization problems. These results suggest that these oxygen carriers could have a high durability, being suitable as oxygen carriers for a pressurized CLRa system.

Acknowledgments

This work was partially supported by the European Commission, under the 6th Framework Programme (CACHET Project, Contract no. 019972), from the CCP2 (CO₂ Capture Project), a partnership of BP, Chevron, Conoco-Phillips, Eni Technology, Norsk Hydro, Shell, Suncor, and Petrobras and from the Spanish Ministry of Science and Innovation (CTQ2007-64400). M. Ortiz thanks Diputación General de Aragón for the F.P.I. fellowship.

REFERENCES

- [1] Bolhàr-Nordenkampf J, Pröll T, Kolbitsch P, Hofbauer H. Performance of a NiO-based oxygen carrier for chemical looping combustion and reforming in a 120 kW unit. *Energy Procedia* 2009;1:19–25.
- [2] Carbon Dioxide Capture and Hydrogen Production from Gaseous Fuels (CACHET project). FP6-019972.
- [3] Chiesa P, Lozza G, Malandrino A, Romano M, Piccolo V. Three-reactors chemical looping process for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33: 2233–2245.
- [4] de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Gayán P, Abad A, Corbella BM, et al. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* 2004;83:1749–57.
- [5] de Diego LF, Ortiz M, Adánez J, García-Labiano F, Abad A, Gayán P. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Chem Eng J* 2008;144:289–98.
- [6] de Diego LF, Ortiz M, Adánez J, García-Labiano F, Abad A, Gayán P. Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *J Power Sources* 2009;192:27–34.
- [7] He F, Wei Y, Li H, Wang H. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming using a Ce-based oxygen carriers modified with Fe, Cu, and Mn oxides. *Energy Fuels* 2009;23:2095–102.
- [8] HSC Chemistry 6.1 Chemical reaction and equilibrium software with thermochemical database and simulation module. Pori, Finland: Outotec Research Oy; 2008.
- [9] García-Labiano F, Adánez J, de Diego LF, Gayán P, Abad A. Effect of pressure on the behaviour of copper-, iron-, and nickel-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy Fuels* 2006;20:26–33.
- [10] Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Abad A, Dueso C. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* 2008;87:2641–50.
- [11] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A, Abad A. Using continuous and pulse experiments to compare two promising nickel-based oxygen carriers for use in chemical-looping technologies. *Fuel* 2008;87:988–1001.

- [12] Mattisson, T., Lyngfelt, A., 2001. Proceedings of the 2nd nordic minisymposium on carbon dioxide capture and storage, Göteborg, Sweden.
- [13] Rydén, M., Lyngfelt, A., 2004. Hydrogen and power production with integrated carbon dioxide capture by chemical-looping reforming. Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, Canada.
- [14] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor. *Fuel* 2006;85:631–1641.
- [15] Rydén M, Lyngfelt A. Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:1271–83.
- [16] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Energy Fuels* 2008;22:2585–97.
- [17] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T, Chen D, Holmen A, Bjørgum E. Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming; $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites and mixed-metal oxides of NiO, Fe_2O_3 and Mn_2O_4 . *Int J Greenhouse Gas Control* 2008;2:21–36.
- [18] Siriwardane R, Poston J, Chaudhari K, Simonyi T, Robinson C. Chemical-looping combustion of simulated synthesis gas using nickel oxide oxygen carrier supported on bentonite. *Energy Fuels* 2007;21:1582–91.
- [19] Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. Integrated hydrogen and power production with CO_2 capture using chemical-looping reforming-redox reactivity of particles of CuO, Mn_2O_3 , NiO, and Fe_2O_3 using SiO_2 as a support. *Ind Eng Chem Res* 2005;44: 3485–98.

Artículo IV

Manuscript Number:

Title: Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen carriers for Chemical-looping Combustion and Chemical-looping Reforming

Article Type: Original Article

Section/Category: Chemical Reaction Engineering

Keywords: Chemical-looping combustion; Chemical-looping reforming; oxygen-carrier; nickel oxide; reaction kinetics.

Corresponding Author: Prof.. J. Adánez, Ph. D.

Corresponding Author's Institution: I. Carboquímica (CSIC)

First Author: J. Adánez, Ph. D.

Order of Authors: J. Adánez, Ph. D.; Francisco Garcia-Labiano, Ph D; Luis de Diego, Ph D; Pilar Gayan, Ph D; Alberto Abad, Ph D; Cristina Dueso, Ph D; Maria Ortiz

Abstract: The kinetics of reduction with CH₄, H₂ and CO and oxidation with O₂ of two NiO-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion (CLC) and chemical-looping reforming (CLR) prepared by impregnation, NiO₁₈- γ -Al and NiO₂₁- γ -Al, has been determined in this work. In both solids, nickel was present as NiO and NiAl₂O₄ in the oxidized state and the NiO/NiAl₂O₄ ratio in the particles was a function of the solid conversion reached in the previous reduction process. Both nickel compounds were active for oxygen transfer although with very different reactivities. Therefore, kinetic parameters for NiO and NiAl₂O₄ reduction were determined for each oxygen carrier and each reacting gas. The reaction rate of NiO was the same in NiO₁₈- γ -Al and NiO₂₁- γ -Al particles. A model which assumed a linear relationship between time and conversion was used to describe NiO reduction. Nevertheless, differences in reactivity were observed during NiAl₂O₄ reduction depending on the type of support, γ -Al₂O₃ or δ -Al₂O₃, probably due to a different crystalline structure of the alumina. The changing grain size model for spherical grain geometry was used to obtain the kinetic parameters of the NiAl₂O₄ reduction working with both NiO-based oxygen-carriers. Chemical reaction control was assumed for NiO₁₈- γ -Al whereas diffusion through the product layer was also considered when NiO₂₁- γ -Al was used as oxygen-carrier. The oxidation reaction was very fast with both materials although small differences were observed again between NiO₁₈- γ -Al and NiO₂₁- γ -Al oxygen carriers probably owing to the presence of a higher amount of NiAl₂O₄ in the solid supported on δ -Al₂O₃. The combined model for consecutive reduction of NiO and NiAl₂O₄ in the oxygen-carrier particles with the kinetic parameters obtained in this work predicted adequately the experimental results with both materials. These kinetic data could be used for the design of CLC and CLR systems.

Opposed Reviewers: Benny Fillman Ph D
benny.fillman@vattenfall.com
Expertise in CLC

Ali Hoteit Ph D
ali.hoteit@ifp.fr

Expertise in CLC

Thomas O'Brien Ph D
tobrie@netl.doe.gov
Expertise in CLC

July 12, 2011

Dear Editor,

Please find attached a copy of the manuscript "Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming" by Cristina Dueso, María Ortiz, Alberto Abad, Francisco García-Labiano, Luis F. de Diego, Pilar Gayán, Juan Adánez, that we submit to be published in *Chemical Engineering Journal*.

Yours sincerely,

Dr. Juan Adánez Elorza

*List of Suggested Reviewers

List of possible reviewers:

- Dr. Benny Fillman benny.fillman@vattenfall.com

- Dr. Ali Hoteit ali.hoteit@ifp.fr

- Dr. Thomas O'Brien tobrie@netl.doe.gov

Highlights

We determine the kinetics of reduction (CH_4 , H_2 , CO) and oxidation of two oxygen carriers. The oxygen carriers were prepared by impregnation on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. This study includes kinetic data both for NiO and NiAl_2O_4 . These data are very useful for design CLC and CLR processes.

1 **REDUCTION AND OXIDATION KINETICS OF NICKEL-**
2 **BASED OXYGEN-CARRIERS FOR CHEMICAL-**
3 **LOOPING COMBUSTION AND CHEMICAL-LOOPING**
4 **REFORMING**

6 Cristina Dueso, María Ortiz, Alberto Abad, Francisco García-Labiano, Luis F. de
7 Diego, Pilar Gayán, Juan Adánez* .

8 Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)

9 Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

10 Phone number: +34 976 733 977

11 Fax number: +34 976 733 318

12 *Corresponding Author. Tel.: +34-976-733977; fax: +34-976-733318; *E-mail address*:

13 jadanez@icb.csic.es (J. Adánez)

15 **Abstract**

16 The kinetics of reduction with CH₄, H₂ and CO and oxidation with O₂ of two NiO-based
17 oxygen-carriers for chemical-looping combustion (CLC) and chemical-looping
18 reforming (CLR) prepared by impregnation, NiO₁₈-αAl and NiO₂₁-γAl, has been
19 determined in this work. In both solids, nickel was present as NiO and NiAl₂O₄ in the
20 oxidized state and the NiO/NiAl₂O₄ ratio in the particles was a function of the solid
21 conversion reached in the previous reduction process. Both nickel compounds were
22 active for oxygen transfer although with very different reactivities. Therefore, kinetic

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

23 parameters for NiO and NiAl₂O₄ reduction were determined for each oxygen carrier and
24 each reacting gas. The reaction rate of NiO was the same in NiO18- α Al and NiO21- γ Al
25 particles. A model which assumed a linear relationship between time and conversion
26 was used to describe NiO reduction. Nevertheless, differences in reactivity were
27 observed during NiAl₂O₄ reduction depending on the type of support, α -Al₂O₃ or γ -
28 Al₂O₃, probably due to a different crystalline structure of the alumina. The changing
29 grain size model for spherical grain geometry was used to obtain the kinetic parameters
30 of the NiAl₂O₄ reduction working with both NiO-based oxygen-carriers. Chemical
31 reaction control was assumed for NiO18- α Al whereas diffusion through the product
32 layer was also considered when NiO21- γ Al was used as oxygen-carrier. The oxidation
33 reaction was very fast with both materials although small differences were observed
34 again between NiO18- α Al and NiO21- γ Al oxygen carriers probably owing to the
35 presence of a higher amount of NiAl₂O₄ in the solid supported on γ -Al₂O₃. The
36 combined model for consecutive reduction of NiO and NiAl₂O₄ in the oxygen-carrier
37 particles with the kinetic parameters obtained in this work predicted adequately the
38 experimental results with both materials. These kinetic data could be used for the design
39 of CLC and CLR systems.

41 **Keywords**

42 Chemical-looping combustion; Chemical-looping reforming; oxygen-carrier; nickel
43 oxide; reaction kinetics.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

45 1. Introduction

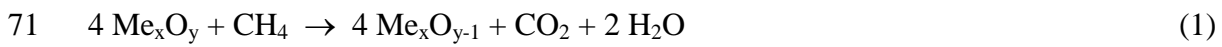
46 Greenhouse gases as CO₂, originated mainly in fossil fuel combustion, have increased
47 their concentration in the atmosphere during last decades and it is widely accepted that
48 they are the main cause of global climate change. As preventing action, a reduction in
49 emissions of these gases to the atmosphere is needed. Carbon dioxide capture and
50 sequestration (CCS) has been proposed as a strategy to reduce CO₂ emissions from
51 power plants still using fossil fuels [1, 2]. However, current technologies to separate
52 CO₂ from the rest of the flue gases before sequestration have several drawbacks as the
53 high cost and energy consumption to collect CO₂ and so a decrease in the global
54 efficiency of the energy generation process. CO₂ capture technology applied to transport
55 sector is more complex, being the use of H₂ as fuel one possible option to reduce CO₂
56 emissions. In this line, hydrogen must be produced by a free-CO₂ emission method.

57 Chemical-Looping Combustion (CLC) has been identified as a process for energy
58 production still using fossil fuels with low energy penalty and inherent CO₂ separation
59 [3]. CLC combines fuel combustion and CO₂ capture in a single stage and produces a
60 pure CO₂ stream ready for compression and sequestration without any separation step or
61 additional energy needs. A solid oxygen-carrier in the form of metallic oxide particles
62 transports the oxygen from the combustion air to the fuel, thus avoiding the dilution of
63 fluent gases with the N₂ of the air. Additionally, the use of moderate temperatures in the
64 CLC system and different reactors for the fuel and the air also avoids the formation of
65 NO_x [4].

66 A CLC system usually consists of two interconnected fluidized-bed reactors [5],
67 designated as air-reactor and fuel-reactor, with the oxygen-carrier circulating between
68 them. In the fuel-reactor, the fuel gas, such as natural gas, refinery gas or syngas from

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

69 coal gasification, is oxidized by the oxygen-carrier to CO₂ and H₂O following the
70 general reactions



74 where Me_xO_y designates a metal oxide and Me_xO_{y-1} its reduced compound. The exit gas
75 stream from the fuel-reactor contains only CO₂ and H₂O, and almost pure CO₂ is
76 obtained after H₂O condensation.

77 The metal or reduced oxide is further transferred to the air-reactor where it is oxidized
78 with air.



80 The flue gas leaving the air-reactor contains N₂ and unreacted O₂. The regenerated
81 material is ready now to start a new cycle.

82 The total amount of heat evolved from both reactions is the same as from normal
83 combustion, where the oxygen is in direct contact with the fuel. Oxidation reaction is
84 strongly exothermic, whereas reduction reaction could be either exothermic or
85 endothermic depending on the active metal of the oxygen-carrier and the fuel used.

86 The chemical-looping process can also be adapted for H₂ production from fossil fuels
87 with CO₂ capture. Autothermal Chemical-looping Reforming (CLRa) is based on the
88 same basic principles as CLC, being the main difference that the desired product in this
89 case is not heat but H₂ [6]. In the CLR process, the air to fuel ratio is kept low to prevent
90 the complete oxidation of the fuel to CO₂ and H₂O. The fuel and some steam are fed to
91 the system and react with the oxygen-carrier to form a mixture of CO₂, CO, H₂ and

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

92 H₂O. Then, these gases are sent to a shift reactor where CO and H₂O react through the
93 water gas shift equilibrium (WGS), increasing the concentrations of CO₂ and H₂ in the
94 gaseous stream. The main advantage of this process is that heat needed for converting
95 CH₄ to H₂ is obtained without costly oxygen production and without mixing the air with
96 carbon-containing fuel gases.

97 The key issue for large-scale application of CLC and CLR is the selection of an oxygen-
98 carrier with suitable properties, such as high reactivity under alternating reducing and
99 oxidizing conditions to reduce the solids inventory in the system; high mechanical and
100 chemical stability for thousands of cycles in a fluidized-bed system to minimize losses
101 of elutriated solid; low tendency to carbon deposition and good properties for
102 fluidization (avoidance of agglomeration). Depending on the type of process, the
103 oxygen-carrier should be selective to the full conversion to CO₂ and H₂O in CLC or to
104 H₂ and CO in CLR. Other important requirements are high availability and low cost of
105 the metal, as well as low environmental impact. Several transition state metals, such as
106 Ni, Cu, Mn, Fe and Co have been proposed as the most suitable materials for CLC [7-
107 9]. However, NiO seems the most interesting for the CLR process due to its strong
108 catalytic properties for the reforming reaction. The metallic oxide is usually supported
109 on an inert material, which increases the mechanical strength and provides a higher
110 surface area for the reaction. Oxygen-carriers prepared over Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ and
111 stabilized ZrO₂ as binders can be found in the literature.

112 NiO-based oxygen-carriers have shown very high reactivity with methane, main
113 component of natural gas and refinery gas [10-15] and allow working at high
114 temperatures (1200-1400 K) due to the high melting point of nickel oxide (2228 K) and
115 metallic nickel (1728 K). Nevertheless, thermodynamic restrictions avoid full
116 conversion of the fuel into CO₂ and H₂O and this results in small CO and H₂

117 concentrations in the outlet gas stream from the fuel-reactor. The use of Al_2O_3 as
118 support for NiO-based oxygen-carriers has been widely studied in the literature [10-15]
119 due to its good fluidization properties and thermal stability. However, the major
120 disadvantage of this material for NiO-based oxygen-carriers is NiAl_2O_4 formation [16].
121 At high calcination temperatures (> 1073 K), part of the NiO can react with the alumina
122 to form nickel aluminate [12, 17], which has lower reactivity than free NiO.

123 The knowledge of the kinetics of the reduction and oxidation reactions is essential for
124 the design of both CLC and CLR systems. The solids inventory necessary in the air- and
125 the fuel-reactor is related to the reactivity of the oxygen-carrier in the reactions involved
126 in CLC (Reactions 1-4) and CLR processes. Several works where the kinetics of the
127 reduction reaction with CH_4 , CO and H_2 and the oxidation with O_2 have been
128 determined for CuO-, NiO-, Fe_2O_3 - and Mn_3O_4 -based oxygen-carriers [7, 18-29] can be
129 found in the literature. The kinetic parameters have been obtained using different
130 models such as shrinking core, changing grain size and nucleation models. For
131 modelling purposes, it is fundamental to know the kinetics under different operating
132 conditions of temperature and gas concentrations. Nevertheless, only a partial analysis
133 without considering either the effect of the gas concentration or temperature was carried
134 out in most of these studies. In this case, limited information can be extracted from the
135 reactivity data for design purposes, although they can be used to compare different
136 oxygen-carriers. Only a limited number of works were focused on the kinetics of
137 oxygen-carriers at conditions more representative of a CLC system, considering the
138 variation of gas concentration and reactor temperature [18-29]. Moreover, few works
139 deals with the kinetics for the main gases involved in conversion of fuel, as CH_4 , H_2 and
140 CO . In most cases, even if CH_4 is used as fuel, H_2 and CO can appear as intermediate

141 products, which will react with the oxygen-carrier through reactions (2) and (3) [28,30]
142 [28, 30].

143 The objective of this work is to determine the kinetics of the reduction reaction with
144 CH₄, H₂ and CO and oxidation with O₂ of two NiO-based oxygen-carriers prepared by
145 impregnation, NiO18- α Al and NiO21- γ Al, analyzing the effect of temperature and gas
146 concentration on the reaction rate for all Ni compounds present in the solids, NiO and
147 NiAl₂O₄.

148 In previous works carried out at ICB-CSIC, NiO18- α Al oxygen-carrier had been
149 successfully used in a continuous CLC plant with different fuels [31, 32], even in the
150 presence of sulphur [33] and light hydrocarbons [34]. Both NiO18- α Al and NiO21- γ Al
151 particles were also tested in CLR experiments in a continuous unit [35] and at
152 pressurized conditions in a batch reactor [36]. These materials have shown suitable
153 properties to be considered as oxygen-carriers for CLC or CLR processes.

154

155 **2. Experimental**

156 **2.1. Materials**

157 The reduction and oxidation kinetics of two different NiO-based oxygen-carriers were
158 determined in this work. The first material was prepared using the incipient wet
159 impregnation method [11]. Commercial γ -Al₂O₃ particles (Puralox Nwa-155, Sasol
160 Germany GmbH) of 100-300 μ m, with a density of 1.3 g/cm³ and a porosity of 55.4%,
161 were used as support for the oxygen-carrier called NiO21- γ Al. A volume of a Ni(NO₃)₂
162 saturated solution (293 K, 4.2 M) corresponding to the pore volume of the support was
163 added slowly to the γ -alumina with thorough stirring at room temperature. Two
164 successive impregnation steps were applied to obtain the desired active phase loading

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

165 (21 wt.%), followed by calcination at 823 K in air atmosphere for 30 minutes to
166 decompose the impregnated metal nitrates into insoluble metal oxide. Finally, the
167 carrier was sintered for 1 h at 1223 K.

168 The second nickel-based oxygen-carrier, NiO18- α Al, was prepared by hot incipient wet
169 impregnation [37], a modification of the method explained above. In this case, the
170 support was heated at 353 K in a planetary mixer and the nickel nitrate solution at 333-
171 353 K (6 M). The use of higher temperatures for the Ni(NO₃)₂ solution increased the
172 solubility of this compound. As a consequence, the amount of NiO which could be
173 introduced into the support in each stage was higher compared with the method at room
174 temperature. The support was α -Al₂O₃ prepared by calcination of the commercial γ -
175 Al₂O₃ particles at 1423 K for 2 h. The final density was 2 g/cm³ and the porosity was
176 47.3%. Two successive steps of impregnation were needed to achieve a NiO content of
177 18 wt%. The solids have been designated with the metal oxide followed by its weight
178 content and the inert used as support.

179 The samples of both oxygen-carriers used to carry out the experiments in the TGA had
180 been previously tested in a continuous CLC pilot plant. Chemical-looping reforming
181 experiments using CH₄ as fuel were performed with the NiO21- γ Al particles for 50
182 hours (40 h of reaction time) [35], while combustion tests were carried out with NiO18-
183 α Al for 100 hours (70 h of reaction time) [31]. Table 1 shows the main properties of the
184 fresh and used materials. No major changes in the porosity, density or mechanical
185 strength were observed in both kinds of particles after they were used in the continuous
186 CLC system. The BET specific surface area decreased significantly in the carrier
187 prepared on γ -Al₂O₃ due to a cumulative thermal sintering during the operation in the
188 prototype. There was no evidence of redistribution or migration of Ni sites during the
189 redox cycles and signs of agglomeration were not observed. The powder XRD patterns

190 of the used NiO18- α Al oxygen-carrier revealed no new crystalline phases. However,
191 the XRD patterns of used NiO21- γ Al showed the presence of NiO. The reactivity of the
192 particles was kept after their use in the CLC continuous unit, although the NiO-NiAl₂O₄
193 ratio varied. After 50 h of operation, γ -Al₂O₃ did not evolve to α -Al₂O₃.

194

195 **2.2. Thermogravimetric analyzer (TGA)**

196 Reactivity tests with both NiO21- γ Al and NiO18- α Al oxygen-carriers to determine the
197 kinetics of the reduction reaction with CH₄, H₂ and CO and the oxidation reaction with
198 O₂ were performed in a thermogravimetric analyzer (TGA), CI Electronics type, at
199 atmospheric pressure. The oxygen-carrier was placed in a platinum basket and heated
200 until the operating temperature in air atmosphere. To avoid the contact between
201 particles and to eliminate the interparticle mass transfer resistance, the solid samples
202 were loaded between layers of quartz wool. After weight stabilization, the particles were
203 exposed to alternating reducing and oxidizing conditions. Five reduction-oxidation
204 cycles were performed in the TGA in all cases.

205 For the reduction reaction, the effect of the reacting gas concentration (5-20 vol. % for
206 CH₄ and 5-50 vol. % for H₂ and CO) and temperature (1073-1223 K) on the reactivity
207 was analyzed. Additional tests up to 1373 K were carried out with CH₄. 20 vol. % of
208 water was added to CH₄ to avoid carbon deposition. CO₂ (20 vol. %) was fed together
209 with CO to avoid carbon formation through Boudouard reaction. The sample was
210 always oxidized at 1223 K in air. The same process was followed to establish the
211 oxidation kinetics. In this case, the O₂ concentration to study the rate of the oxidation
212 reaction was in the range from 5 to 21 vol. %. Five reduction-oxidation cycles were
213 performed with a reduction temperature of 1223 K in all cases using CH₄ as fuel.

214 The degree of conversion for reduction and oxidation was calculated as

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

$$215 \quad X_{\text{red}} = 1 - \frac{m - m_{\text{red}}}{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}} \quad (5)$$

$$216 \quad X_{\text{ox}} = \frac{m - m_{\text{red}}}{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}} \quad (6)$$

217 where m is the actual mass of the sample and m_{ox} and m_{red} are the masses of the sample
218 fully oxidized and reduced, respectively.

219 There are several resistances which can have an effect on the reaction rate of the
220 oxygen-carrier with the fuel gas or with the air. The reaction could be controlled by
221 external mass transfer, gas diffusion into the porous particle, diffusion in the solid
222 product layer, and chemical reaction. During kinetic determination, intra-particle and
223 inter-particle diffusion should be avoided. To select the most suitable operating
224 conditions, preliminary tests were performed in the TGA with the highly reactive
225 NiO18- α Al oxygen-carrier and CH₄ as fuel (15 vol. % CH₄ + 20 vol. % H₂O in N₂).
226 The effect of the gas flow fed (8-35 L_N/h) on the reactivity was analyzed. To study the
227 influence of the particle diameter, two different fractions, i.e. 100-200 μm and 200-300
228 μm , were used.

229 Figure 1a shows the conversion-time curves obtained during the reduction with different
230 NiO18- α Al particle sizes (100-200 and 200-300 μm) in the fifth redox cycle. Both
231 curves are almost overlapped so it can be concluded that gas diffusion inside the
232 particles did not control the global reaction rate. The reduction reactivity with different
233 fuel flows is depicted in Figure 1b. The reaction rate was lower with gas flows of 8 and
234 15 L_N/h while reactivities were very similar with inlet flows between 20 and 35 L_N/h.
235 As a consequence, it is considered that the reaction rate was not controlled by
236 interparticle diffusion or diffusion through the gas film around the particle when CH₄

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

237 flow was higher than 20 L_N/h. Additional tests using different sample weights showed
238 (30-70 mg) that this parameter did not affect the reaction rates either.

239 Taking into account all the shown results, a gas flow of 25 L_N/h and a sample weight of
240 ~50 mg were selected for the tests in the TGA in order to avoid a diffusional control of
241 the reaction rate.

242

243 **3. Results**

244 **3.1. Reduction reaction**

245 Figure 2 shows the reactivity data obtained during the first reduction step in the TGA
246 with both NiO-based oxygen-carriers, NiO18- α Al and NiO21- γ Al, at 1223 K using 15
247 vol. % of CH₄, H₂ or CO as fuels. As can be seen, the reduction of the NiO18- α Al
248 particles proceeded in two stages. There was a first period where the reduction rate was
249 fast, attributed to the reaction of NiO with the fuel, and then a stage of low reactivity
250 which corresponded to the reduction of the nickel aluminate [17]. The use of α -Al₂O₃ as
251 support allowed reducing the interaction support-active phase [11] and thus minimizing
252 the formation of nickel aluminate. Part of the impregnated nickel remained in this case
253 as free NiO, increasing the reactivity of the NiO18- α Al oxygen-carrier. Nevertheless,
254 when NiO21- γ Al material was used, the initial fast stage did not exist in the first redox
255 cycle due to the higher tendency of γ -Al₂O₃ to form NiAl₂O₄. The reactivity followed
256 the sequence H₂ > CH₄ > CO with both materials.

257 Reactivity of both NiO-based oxygen-carriers during the reduction step in the fifth TGA
258 redox cycle is also depicted in Figure 2. The relative amount of NiO in the NiO18- α Al
259 particles after consecutive redox cycles is related to the reducing conversion reached
260 during the previous reduction-oxidation cycles. The conversion during the preceding

261 cycles was complete and this favoured the formation of free NiO and therefore a higher
 262 reactivity [17]. However, when the reduction degree decreased, a lower fraction of NiO
 263 was formed and the reactivity was lower. Dueso et al. [17] demonstrated that, regardless
 264 solid conversion variation, $\approx 80\%$ of the Ni reduced in the fuel-reactor was oxidized to
 265 free NiO while the remaining Ni was oxidized into NiAl_2O_4 . In this cycle, formation of
 266 free NiO also took place in $\text{NiO}_{21-\gamma}\text{Al}$ but in lower amounts than using $\text{NiO}_{18-\alpha}\text{Al}$
 267 particles. It must be highlighted the different time scale used in Figure 2 for $\text{NiO}_{18-\alpha}\text{Al}$
 268 and $\text{NiO}_{21-\gamma}\text{Al}$ reduction in the 5th cycle. Only 10-20 s were necessary to reach a
 269 conversion of 80% with $\text{NiO}_{18-\alpha}\text{Al}$ oxygen-carrier using CH_4 and H_2 as fuels while
 270 $\text{NiO}_{21-\gamma}\text{Al}$ particles needed more than 100-200 seconds to reach the same value with
 271 those reacting gases. Despite the different reactivity of NiO and NiAl_2O_4 , both
 272 compounds were active to transfer oxygen from the air to the fuel gas, which was
 273 confirmed during CH_4 combustion in a continuous CLC unit [31]. These results implied
 274 that it was necessary to determine two different reduction kinetics for each oxygen-
 275 carrier and each fuel (CH_4 , H_2 and CO), one corresponding to free NiO reduction and
 276 the other to NiAl_2O_4 reaction with the fuel. NiO reduction was considered
 277 independently of NiAl_2O_4 and each reaction period conversion was transformed to the
 278 range 0-1 using the following equations:

$$279 \quad X_{\text{NiO}} = \frac{X_{\text{red}}}{f_{\text{NiO}}} \quad (7)$$

$$280 \quad X_{\text{NiAl}_2\text{O}_4} = \frac{X_{\text{red}} - f_{\text{NiO}}}{1 - f_{\text{NiO}}} \quad (8)$$

281 where X_{red} is the actual solid conversion during the reduction stage and f_{NiO} is the
 282 fraction of nickel in the particle in the form of free NiO. This value corresponds to the

283 solid conversion where the slope of the reactivity curve changes and NiAl_2O_4 reduction
284 begins.

285 Figure 3 shows an example of the solid conversion as a function of time for both NiO-
286 based oxygen-carriers during NiO reduction with 15 vol.% of H_2 at 1223 K. As can be
287 seen, NiO reduction rate was independent of the solid used since both curves were
288 overlapped. Nevertheless, nickel aluminate reacted in a different way depending on the
289 oxygen-carrier. $\text{NiO}_{21-\gamma}\text{Al}$ was more reactive than $\text{NiO}_{18-\alpha}\text{Al}$ during the first moments
290 of the reaction, although this tendency was reversed as time passed. These small
291 variations could be due to the formation of NiAl_2O_4 from two types of alumina (α -
292 Al_2O_3 in $\text{NiO}_{18-\alpha}\text{Al}$ and γ - Al_2O_3 in $\text{NiO}_{21-\gamma}\text{Al}$) with different crystalline structures. In
293 consequence, different kinetics were defined for the reduction of this compound in
294 $\text{NiO}_{18-\alpha}\text{Al}$ and $\text{NiO}_{21-\gamma}\text{Al}$ particles. As the NiO content was lower in $\text{NiO}_{21-\gamma}\text{Al}$ than
295 in $\text{NiO}_{18-\alpha}\text{Al}$, the reduction kinetics for the nickel oxide was calculated from the
296 reactivity curves of the oxygen-carrier prepared on α - Al_2O_3 to obtain more accurate
297 parameters. NiAl_2O_4 kinetics was determined from the first redox cycle, where most of
298 the impregnated nickel was in the form of spinel.

299

300 **3.1.1. Kinetic parameters for the reduction of $\text{NiO}_{18-\alpha}\text{Al}$ oxygen-carrier**

301 **3.1.1.1. Effect of NiO content on the reactivity**

302 In a previous work, Dueso et al. [17] determined that the reactivity of the $\text{NiO}_{18-\alpha}\text{Al}$
303 oxygen-carrier was related with the free NiO fraction in the particles which depended
304 on the solid conversion reached during the reduction period. The conversion-time data
305 obtained for particles with different NiO/ NiAl_2O_4 ratio are shown in Figure 4. An
306 increase in solid conversion meant more free NiO and, consequently, a higher reactivity.

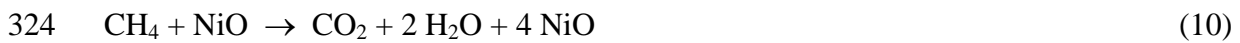
307 To analyze the influence of the NiO fraction on the reactivity, the obtained conversion
 308 data during NiO reduction in all redox cycles from Figure 4 were changed into 0-1
 309 range using Equation 7. The time for full conversion of NiO, τ_{NiO} , was obtained from
 310 the X_{NiO} vs. time graphs. It is clear that the time for the complete reduction of free NiO
 311 increased as the NiO fraction increased. The following expression has been assumed to
 312 describe the relationship between τ_{NiO} and different free NiO fractions in the samples of
 313 NiO18- α Al oxygen-carrier:

$$314 \quad \tau_{\text{NiO}} = \tau_{0,\text{NiO}} \cdot f_{\text{NiO}}^y \quad (9)$$

315 where $\tau_{0,\text{NiO}}$ is the time needed for full conversion of the solid if all nickel were in the
 316 form of free NiO and f_{NiO} is the NiO fraction in the oxygen-carrier. Taking logarithms
 317 of Equation 9, coefficient y can be obtained as the slope of the curve $\ln f_{\text{NiO}}$ vs. \ln
 318 τ_{NiO} , portrayed in Figure 5. In this case, the found value for coefficient y was 1/3.

320 3.1.1.2. Determination of kinetic parameters for NiO reduction

321 As it was explained above, kinetic parameters for NiO reduction in the NiO18- α Al
 322 oxygen-carrier were calculated from the fast reduction period of the fifth TGA cycle
 323 considering the following reactions with the fuels



327 As an example, Figure 6a shows the NiO conversion as a function of time with different
 328 CO concentrations at 1223 K. The effect of temperature on the reaction rate was also

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
329 studied. The conversion reached in the fifth redox cycle working at 1073-1223K with 15
330 vol.% CH₄ as fuel is depicted in Figure 6b.

331 Initially the reaction rate was very fast in all experiments with CO as fuel. Less than 20
332 seconds were needed to achieve a solid conversion higher than 90%, except for a
333 concentration of 5 vol. %. There was a direct relationship between the fuel
334 concentration and the reaction rate. Nevertheless, the effect of the temperature on the
335 reaction rate was low. This seemed to indicate that the reaction rate could be controlled
336 by diffusional processes but previous experiments in the TGA with different particle
337 sizes and gas flows (Figure 1) allowed dismissing the control of the diffusion of the
338 gases in the gas film around the particles or inside the pores. Results with the rest of
339 gaseous fuels were qualitatively similar.

340 Shrinking core model (SCM) for spherical grains [21-23, 29] or nucleation models [14,
341 25] has been widely used in literature to calculate kinetic parameters of NiO-based
342 oxygen-carriers. These models could be applied for the kinetic parameter calculation
343 from a physical point of view related to what is happening during the reaction.
344 However, theoretical calculations were not able to predict the experimental data
345 successfully. Experimental conversion showed a linear dependence with the reacting
346 time and the conversion-time curves were almost straight lines. Readman et al. [19] also
347 observed this linearity of the conversion as a function of time during the reduction of a
348 nickel-based oxygen-carrier with CH₄ and H₂ as fuels. They proposed that this shape of
349 the curves may indicate that the oxygen coverage on the surface of the grains was
350 constant during the reduction period. The oxygen diffused from the bulk NiO onto the
351 surface where the reaction took place, but this process did not limit the reaction rate
352 under the applied conditions. Goldstein et al. [38] also suggested a similar mechanism
353 for the oxidation of CO with a CuO-based oxygen-carrier. The reaction proceeded

354 through different steps including the CO adsorption on the surface, the release of
 355 oxygen from the bulk to the surface and the formation and removal of CO₂. In this work
 356 an empirical linear model was developed for kinetic determination, in the same way as
 357 Zafar et al. [23], described by Equation 13.

$$358 \quad X_{\text{NiO}} = \frac{t}{\tau_{\text{NiO}}} \quad (13)$$

359 and

$$360 \quad \frac{dX_{\text{NiO}}}{dt} = \frac{1}{\tau_{\text{NiO}}} \quad (14)$$

361 where τ_{NiO} is the time for complete conversion of the NiO present in the particle. The
 362 τ_{NiO} values can be obtained as the slope of the curve X_{NiO} vs. time.

363 In the previous section, the relationship between the reduction rate of NiO and the NiO
 364 fraction in the oxygen-carrier has been demonstrated. The samples had been fully
 365 reduced during the previous cycles, so the final fraction of nickel oxide was ≈ 0.8 [17] in
 366 all cases. Thus, the calculated time for complete NiO reduction, τ_{NiO}^* , was obtained
 367 using particles with a Ni fraction $f_{\text{NiO}} = 0.8$. This parameter depends on the apparent
 368 kinetic constant, k_{NiO}^* , and the concentration of the reacting gas, C_g , as:

$$369 \quad \tau_{\text{NiO}}^* = \frac{1}{k_{\text{NiO}}^* \cdot C_g^n} \quad (15)$$

370 In addition, considering Equation 9, the following expression can be deduced to
 371 calculate the reaction time, τ_{NiO} , for particles with any NiO fraction, f_{NiO} :

$$372 \quad \tau_{0,\text{NiO}} = \frac{\tau_{\text{NiO}}^*}{0.8^{1/3}} = \frac{\tau_{\text{NiO}}}{f_{\text{NiO}}^{1/3}} \quad (16)$$

373 As a generalization, an apparent kinetic constant, k_{NiO} , can be defined for the condition

374 where $f_{NiO} = 1$. Therefore, combining Equations 15 and 16, the following equation is

375 deduced

$$376 \quad k_{NiO} = k_{NiO}^* \cdot 0.8^{1/3} \quad (17)$$

377 and therefore

$$378 \quad \tau_{NiO} = \frac{1}{k_{NiO} \cdot f_{NiO}^{1/3} \cdot C_g^n} \quad (18)$$

379 which connects the time for complete NiO reduction, τ_{NiO} , with any NiO fraction, f_{NiO} ,

380 by using the apparent kinetic constant k_{NiO} . Taking into account Equations 13 and 18,

381 NiO conversion can be expressed as:

$$382 \quad X_{NiO} = k_{NiO} \cdot f_{NiO}^{-1/3} \cdot C_g^n \cdot t \quad (19)$$

383 Equation 18 can be rewritten as:

$$384 \quad \ln\left(\frac{1}{\tau_{NiO}}\right) = \ln(k_{NiO} \cdot f_{NiO}^{-1/3}) + n \cdot \ln(C_g) \quad (20)$$

385 The slope of $\ln\left(\frac{1}{\tau_{NiO}}\right)$ as a function of $\ln(C_g)$ for NiO reduction with CH₄, H₂ and CO

386 as fuels gives the reaction orders, n , which are shown in Table 2. The kinetic constant

387 for every studied concentration can be obtained from the value of the ordinate at the

388 origin.

389 Several experiments were performed at different temperatures from 1073 K to 1223 K

390 with a constant fuel concentration of 15 vol.% to study the effect of temperature. An

391 Arrhenius dependence with the temperature was assumed for the kinetic constant.

$$392 \quad k_{NiO} = k_{0,NiO} \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad (21)$$

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

393 The activation energy, E_a , and the preexponential factor, $k_{0,NiO}$, can be obtained from the
394 experimental data taking logarithms of Equation 21. The Arrhenius plot for NiO
395 reduction with CH_4 , H_2 and CO as fuels is shown in Figure 7. Table 2 shows the values
396 of the preexponential factor and activation energy determined for the different reactions
397 with CH_4 , H_2 and CO.

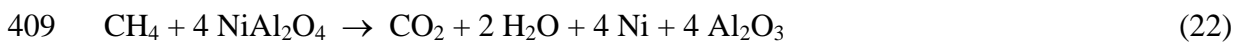
398 Low activation energies obtained with all the fuels indicated a low dependence of the
399 reaction rate on temperature in the case of NiO reduction. The reaction orders, n , were
400 low independently of the fuel gas used. Values for the kinetic parameters of NiO-based
401 oxygen carrier reduction in the same order has been also reported in literature [7].

402 Solid lines in Figure 6 represent the results of the model calculations using the kinetic
403 parameters finally obtained. Theoretical curves fit reasonably well with experimental
404 data during NiO reduction.

405

406 **3.1.1.3. Determination of kinetic parameters for $NiAl_2O_4$ reduction**

407 $NiAl_2O_4$ present in the oxygen-carrier particles also reacts with the different gaseous
408 fuels according to the following reactions:



412 Kinetic parameters of $NiAl_2O_4$ reduction using CH_4 , H_2 and CO as fuels for NiO18- α Al
413 oxygen-carrier were obtained from the second part of the conversion-time curves during
414 the first TGA cycle, from the point where the slope of the curve changed. $NiAl_2O_4$
415 conversions were transformed to a range 0-1 using Equation 8.

416 As an example, Figure 8a shows the conversion curves obtained in the TGA with
 417 different H₂ concentrations from 5 to 50 vol. % at 1223 K using the NiO18- α Al
 418 oxygen-carrier. Compared with the reactivity of NiO from Figure 6, it can be seen that
 419 NiAl₂O₄ reacted more slowly than NiO, with $\tau_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}$ higher than 300 seconds using a
 420 concentration of 50 vol. % against 6 seconds when the same concentration of H₂ reacted
 421 with free NiO. The same effect was observed when CH₄ and CO were used as reacting
 422 gases.

423 Experiments carried out at different temperatures from 1073 K to 1223 K allowed
 424 analyzing the differences in reactivity for the NiO18- α Al oxygen-carrier with the three
 425 fuels. In Figure 8b, a plot of the conversion-time curves at different temperatures using
 426 15 vol. % CH₄ in N₂ during the reduction period is shown. A higher dependence of the
 427 reaction rate on temperature than the one with free NiO was observed when NiAl₂O₄
 428 reacted. This fact was especially important when H₂ and CO were used as fuels.

429 Contrary to the reduction of NiO, changing grain size model was able to predict the
 430 conversion-time curves during NiAl₂O₄ reduction. In this model, particles are assumed
 431 to be formed by small spherical grains, each one following a SCM during the reaction.
 432 The equations which describe this model under chemical reaction rate control are

$$433 \quad \frac{t}{\tau_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}} = 1 - (1 - X_{\text{NiAl}_2\text{O}_4})^{1/3} \quad (25)$$

$$434 \quad \tau_{\text{NiAl}_2\text{O}_4} = \frac{\rho_{\text{m,NiAl}_2\text{O}_4} \cdot r_{\text{g,NiAl}_2\text{O}_4}}{b \cdot k_{\text{NiAl}_2\text{O}_4} \cdot C_{\text{g}}^n} \quad (26)$$

435 where $\tau_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}$ is the time for complete reduction of the NiAl₂O₄ grains, $\rho_{\text{m,NiAl}_2\text{O}_4}$ is the
 436 molar density of NiAl₂O₄, $r_{\text{g,NiAl}_2\text{O}_4}$ is the grain radius for the nickel spinel and b is the
 437 stoichiometric factor in the reduction reaction of the NiAl₂O₄ expressed as moles of

438 NiAl₂O₄ per mole of fuel gas. The grain radius of the metallic nickel was obtained by
 439 H₂ chemisorption technique and the found value was 0.14 μm. The main radius of the
 440 nickel aluminate grains could be obtained considering the ratio of the molar volume of
 441 both species.

$$442 \quad r_{g,\text{NiAl}_2\text{O}_4} = r_{g,\text{Ni}} \cdot \left[\frac{V_{m,\text{NiAl}_2\text{O}_4}}{V_{m,\text{Ni}}} \right]^{1/3} \quad (27)$$

443 The grain radius calculated for NiAl₂O₄ was 2.5 x 10⁻⁷ m. The molar density used to
 444 determine the kinetic parameters of NiAl₂O₄ reduction in NiO18-αAl particles was
 445 27167 mol/m³.

446 A relationship between the NiO content and the reactivity of the oxygen-carrier was
 447 observed again and NiAl₂O₄ grain radius depended on the initial content of free NiO.
 448 More free NiO meant less NiAl₂O₄ present in the oxygen-carrier particles and vice
 449 versa. To calculate the grain radius the following equation was used.

$$450 \quad r_{g,\text{NiAl}_2\text{O}_4} = r_{g,\text{NiAl}_2\text{O}_4,0} \cdot (1 - f_{\text{NiO}})^{1/3} \quad (28)$$

451 $r_{g,\text{NiAl}_2\text{O}_4,0}$ (2.5 x 10⁻⁷ m) represents the grain radius if all particle was composed of
 452 NiAl₂O₄ and the solid conversion, X_{red}, was 0. The solid conversion considered in this
 453 calculation corresponded to the beginning of the NiAl₂O₄ reduction.

454 $\tau_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}$ values were obtained as the slope of the curve 1-(1-X_{NiAl₂O₄})^{1/3} vs. time
 455 (Equation 25) by means of an adjustment by the least-squares method. The reaction
 456 orders for the reaction of CH₄, H₂ and CO with the NiO18-αAl oxygen-carrier were

457 determined from the slope of the $\ln \left(\frac{\rho_{m,\text{NiAl}_2\text{O}_4} \cdot r_{g,\text{NiAl}_2\text{O}_4}}{b \cdot \tau_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}} \right)$ vs. $\ln C_g$ curve using the

458 calculated $\tau_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}$.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

459 Figure 7 shows the Arrhenius plot to analyze the dependence of the kinetic constant on
460 the temperature for the three fuel gases. Table 2 summarizes the kinetic parameters for
461 the reduction of NiAl₂O₄ in the NiO18- α Al oxygen-carrier. Continuous lines in Figure 8
462 represent model calculations and theoretical data fit experimental data obtained in the
463 TGA acceptably.

464

465 **3.1.2. Kinetic parameters for the reduction of NiO21- γ Al oxygen-carrier**

466 In the NiO21- γ Al oxygen-carrier, most of the impregnated nickel was in the form of
467 NiAl₂O₄ and a minor fraction as free NiO. As it was shown in Figure 3, the kinetics of
468 the reduction of NiO for NiO18- α Al and NiO21- γ Al oxygen-carriers was the same and
469 the kinetic parameters were determined above (Table 2). Slight differences in the
470 NiAl₂O₄ reaction rate were observed between both NiO-based oxygen-carriers, probably
471 due to the formation of this compound from alumina with different crystalline structure,
472 α - and γ -Al₂O₃. Below is shown the process to obtain the kinetics of the NiAl₂O₄ in the
473 NiO21- γ Al oxygen-carrier with CH₄, H₂ and CO.

474 The reaction rate of nickel aluminate using NiO21- γ Al was also determined from the
475 first cycle in TGA using different gas concentrations (5-20 vol. % for CH₄ and 5-50 vol.
476 % for H₂ and CO) and different temperatures (1073-1223 K). In the first cycle, the
477 content of this nickel compound was higher than in subsequent redox cycles as it was
478 commented above. In a similar way to NiO18- α Al, Figure 9 shows two examples of the
479 effect of concentration and temperature on the reaction rate with H₂ and CH₄ as fuels,
480 respectively. NiAl₂O₄ reaction rate was slow, with $\tau_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}$ as high as 300 s when 50
481 vol.% of H₂ was used, being H₂ the more reactive gas. The effect of temperature was

482 also noticeable as it was observed previously in NiAl₂O₄ reduction for NiO18-αAl
 483 particles.

484 In this case, changing grain size model with chemical reaction control or diffusion in the
 485 product layer as controlling stage did not fit the experimental data and a mixed control
 486 of chemical reaction and diffusion was assumed. When the reaction rate is controlled by
 487 the diffusion in the product layer with changing grain size, the equation of the model is
 488 the following

$$489 \frac{t_{\text{dif}}}{\tau_{\text{dif}}} = 3 \cdot \left[1 - (1 - X_{\text{red}})^{2/3} + \frac{1 - [Z + (1 - Z) \cdot (1 - X_{\text{red}})^{2/3}]}{Z - 1} \right] \quad (29)$$

$$490 \tau_{\text{dif}} = \frac{\rho_{\text{m,NiAl}_2\text{O}_4} \cdot r_{\text{g,NiAl}_2\text{O}_4}^2}{6 \cdot b \cdot D_s \cdot C_g} \quad (30)$$

491 where Z is the expansion ratio between the solid product and solid reactive, calculated
 492 as

$$493 Z = \frac{V_{\text{m,prod}}}{V_{\text{m,react}}} \quad (31)$$

494 The grain radius was $r_{\text{g,NiAl}_2\text{O}_4} = 0.25 \mu\text{m}$, whereas $\rho_{\text{m,NiAl}_2\text{O}_4}$ had a value of 27167
 495 mol/m³. The diffusion coefficient, D_s, follows an Arrhenius type dependence with
 496 temperature.

497 When both resistances to the reaction happen at the same time, the reacting time to
 498 reach a given conversion X_{red} is the sum of the time considering chemical reaction rate
 499 control, t_{ch}, and the time with control of the diffusion in the product layer, t_{dif} [39].

$$500 t = t_{\text{ch}} + t_{\text{dif}} \quad (32)$$

501 The reaction rate was controlled by the chemical reaction in the first moments of the
 502 reduction reaction but the diffusion on the product layer was the controlling step when

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

503 the solid was converted in some amount. To improve the prediction of the experimental
504 curves, the product layer diffusion coefficient was considered to be a function of the
505 conversion. Thus, the diffusional coefficient, D_s , was dependent on temperature and
506 solid conversion as

$$507 \quad D_s = D_{s,0} \cdot e^{-E_{D_s}/R \cdot T} \cdot e^{-k_x \cdot X_{red}} \quad (33)$$

508 being k_x a solid diffusion decay constant. This kind of dependence of diffusion through
509 the product layer on the solid conversion has been used to describe other gas-solid
510 reactions [40, 41].

511 The graph of $1/T$ vs $\ln k_{NiAl_2O_4}$ or $\ln D_s$ (Figure 10) allowed determining the
512 preexponential factor for the kinetic constant and the diffusion coefficient. Kinetic
513 parameters for the reduction of $NiAl_2O_4$ with the $NiO_{21-\gamma}Al$ oxygen-carrier can be seen
514 in Table 2. In the case of CH_4 , low values for the diffusion coefficient were obtained
515 and the reaction was controlled mainly by the diffusion through the product layer. For
516 H_2 , the value found for the activation energy of the chemical reaction with respect to the
517 diffusion process was higher. The preexponential factor and activation energy with
518 chemical reaction control were in the same order than for $NiO_{18-\alpha}Al$ particles using the
519 three gaseous fuels.

520

521 **3.1.3. Prediction of complete reduction curves**

522 Both NiO and $NiAl_2O_4$ reduction kinetics were determined in an independent way for
523 both $NiO_{18-\alpha}Al$ and $NiO_{21-\gamma}Al$ oxygen-carriers from the reactivity data obtained in
524 the TGA with good fit between experimental and theoretical data. Nevertheless, in a
525 real CLC system, both NiO and $NiAl_2O_4$ are reduced by the fuel gases at the same time.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

526 NiO18- α Al has been used successfully as oxygen-carrier for combustion of gaseous
527 fuels in a CLC system. When it was tested in a 500 W_{th} continuous pilot plant, free NiO
528 was present in the oxygen-carrier in a significant percentage about 20-25 % from total
529 nickel amount [31], the rest being NiAl₂O₄. The presence of both NiO and NiAl₂O₄
530 must be taken into account to fit the complete conversion-time curve during the
531 reduction period. To achieve this, it is necessary to consider kinetic parameters of both
532 NiO and NiAl₂O₄ reactions with the fuel and to know the relative amount of both
533 compounds in the solid.

534 When NiO21- γ Al was used in a CLR continuous pilot plant in similar conditions to a
535 real CLR system [35], most of the nickel in the oxygen-carrier was in the form of
536 NiAl₂O₄ as it was determined from the reactivity curves corresponding to first TGA
537 redox cycle. This means that only NiAl₂O₄ kinetic parameters should be needed to
538 design a CLR system. Only when the oxygen-carrier conversion was complete, after
539 several redox cycles in the TGA [35], about 60 wt% of NiO was present in the oxygen-
540 carrier. However, solid conversion in the CLR experiments was only 50%, so free NiO
541 relative amount was much lower.

542 As an example, Figure 11 shows the reactivity curves for NiO18- α Al and NiO21- γ Al at
543 1223 K using 15 vol. % of H₂ as fuel. The relative amounts of NiO and NiAl₂O₄ were
544 determined from the point in the curves where the slope changed, which showed the
545 beginning of NiAl₂O₄ reaction with CH₄. 20% of the nickel in the particle was in the
546 form of NiO in the first cycle using NiO18- α Al oxygen carrier, whereas the
547 NiO/NiAl₂O₄ ratio in NiO21- γ Al particles during the fifth cycle was 40/60. The first
548 reaction period of both curves was fit with NiO kinetic data assuming the empirical
549 linear model. The slow reduction section corresponded to the NiAl₂O₄ reduction
550 theoretical data. Kinetic parameters from Table 2 were used to calculate the theoretical

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

551 curves in this section. The equations of the different models gave the values of the
552 conversions of NiO and NiAl₂O₄. The solid conversion, X_{red} , was obtained using
553 Equations 7 and 8. As can be seen, there is a good correspondence between the
554 theoretical and experimental data during the reaction of both Ni compounds for NiO18-
555 α Al and NiO21- γ Al oxygen-carriers.

556

557 **3.2. Oxidation reaction**

558 Although other designs are possible, the CLC system is usually composed of two
559 reactors, the air- and the fuel-reactor with the solid particles circulating between them.
560 The reduced particles of the oxygen-carrier are transferred from the fuel-reactor to the
561 air-reactor where they are regenerated by taking up the oxygen from the air. Thus, the
562 kinetics for oxidation reaction should be evaluated in order to design the air-reactor of a
563 CLC system.

564 In this work, the oxidation reactivity of two nickel-based oxygen-carriers prepared by
565 impregnation was studied. Firstly, consecutive cycles using CH₄, H₂ or CO as reducing
566 agents during the reduction step were performed in a TGA at 1223 K. The oxidation rate
567 was the same independently of the redox cycle number or the gas fed for the reduction,
568 so any fuel could be used to obtain the kinetic parameters of the oxidation reaction. For
569 kinetics determination, several experiments were carried out in the TGA with NiO21-
570 γ Al at 1223 K and at 1173 K with NiO18- α Al using 15 vol. % CH₄ during the reduction
571 period and different concentrations of O₂ in N₂ from 5 vol. % to 21 vol. %.

572 Figure 12 shows the reactivity curves corresponding to the fifth oxidation period with
573 different oxygen concentrations at 1223 K using NiO18- α Al and NiO21- γ Al. To
574 analyze the effect of temperature on the oxidation reaction, different tests at

1 575 temperatures from 1073 K to 1223 K for NiO21- γ Al and in the range 973-1223 K for
2 576 NiO18- α Al were carried out with a constant oxygen concentration of 21 vol. %.
3
4 577 Temperature during the reduction was kept at 1223 K to reduce always the solid to the
5
6 578 same conditions. Figure 12 also shows the conversion rate vs time during these
7
8 579 experiments.

11 580 The oxidation reaction was very fast for both materials in all the conditions and the
12
13 581 samples were always oxidized to their initial condition. There was a clear dependence of
14
15 582 the reaction rate with the reacting gas concentration and a lower effect of temperature. It
16
17 583 must be pointed out that the time scale of the graphs with different concentrations of
18
19 584 oxygen is different for each oxygen-carrier. Total reaction times of 10 s for NiO18- α Al
20
21 585 and about 40 s for NiO21- γ Al were necessary to reach full conversion with air at the
22
23 586 lowest temperatures. The oxygen-carrier supported on γ -Al₂O₃ reacted more slowly.
24
25 587 This could be related to the presence of higher amounts of NiAl₂O₄ in its composition
26
27 588 than in NiO18- α Al. Dueso et al. [17] suggested that the reaction of metallic nickel with
28
29 589 O₂ to form NiAl₂O₄ seems to be a too complex reaction to take place in only one step.
30
31 590 The fraction of NiAl₂O₄ in the oxygen-carrier depended on the solid conversion during
32
33 591 the reduction, i.e. the amount of metallic Ni formed and subsequently that needed to be
34
35 592 oxidized. Therefore, Ni was not unequivocally joined to a molecule of Al₂O₃ to form
36
37 593 NiAl₂O₄. From this, it was proposed that the formation of NiAl₂O₄ took place through
38
39 594 two steps.



42 597 Firstly, metallic Ni was oxidized to NiO and then, part of this NiO reacted with the
43
44 598 alumina to form NiAl₂O₄ while the rest remained as free NiO in the oxygen-carrier.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

599 Nevertheless, the absence of a change of slope in the curves indicated that both
600 reactions, the oxidation to NiO and NiAl₂O₄ formation, occurred at the same time. The
601 faster formation of NiAl₂O₄ when α -Al₂O₃ acted as support could affect to the oxidation
602 rate in same way.

603 Conversion-time curves during the oxidation were almost straight lines, as can be seen
604 in Figure 12. These experimental data could not be fit with any established model, so an
605 empirical model, similar to the one previously used to predict NiO reduction rate, was
606 developed. The reaction order, n, was obtained from the slope of the curves $\ln(1/\tau_{\text{Ni}})$ vs
607 $\ln C_{\text{O}_2}$. An Arrhenius dependence on temperature (Equation 21) was assumed for the
608 kinetic constant. Figures 7 and 10 show the Arrhenius plots corresponding to the
609 experimental results. The obtained kinetic parameters are summarized in Table 2 and
610 they were very similar for both oxygen-carriers. The activation energies were low and
611 equal for both materials. Very similar values can be found in the literature [7].

612

613 **4. Conclusions**

614 A detailed study of the reactivity of the reduction and oxidation reactions of two NiO-
615 based oxygen-carriers prepared by impregnation, NiO21- γ Al and NiO18- α Al, was
616 performed using CH₄, H₂ and CO as fuels and O₂ as oxidant. The reactivity experiments
617 were carried out in a thermogravimetric analyzer with different fuel concentrations (5-
618 20 vol. % for CH₄ and 5-50 vol. % for H₂ and CO) at several temperatures (1073-1223
619 K).

620 Impregnated nickel in the oxidized particles was in the form of free NiO or NiAl₂O₄,
621 compounds with significantly different reactivities. The NiO/NiAl₂O₄ ratio depended on
622 the solid conversion reached in the previous reduction step and so the average reactivity

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

623 of the particles. The reduction of both NiO-based oxygen-carriers proceeded in two
624 stages, a first period of high reactivity attributed to the reaction of free NiO with the fuel
625 gas and then a low reactivity period that corresponded to NiAl₂O₄ reduction. Therefore,
626 the kinetic parameters for NiO and NiAl₂O₄ reduction were determined for every fuel
627 gas and both oxygen-carriers. NiO fraction was higher using α -Al₂O₃ as support than
628 with γ -Al₂O₃ but the reaction of this compound with the fuel can be modelled using the
629 same kinetic parameters for both NiO18- α Al and NiO21- γ Al. Nevertheless, small
630 differences were observed when NiAl₂O₄ was reduced between both materials probably
631 due to the different crystalline structure of the supports, α - and γ -Al₂O₃. This could lead
632 to a different structure of both NiAl₂O₄ phases and to the necessity to determine
633 different kinetics for both oxygen-carriers.

634 An empirical model was used to describe NiO reduction assuming a linear relationship
635 between time and conversion. Changing grain size model for spherical grain geometry
636 with chemical reaction control was used to determine the kinetics of NiAl₂O₄ reduction
637 with NiO18- α Al particles. To predict the behaviour of the NiAl₂O₄ reduction with
638 NiO21- γ Al oxygen-carrier, this model was also used but, in this case, it was necessary
639 to consider a mixed resistance between chemical reaction and diffusion in the product
640 layer.

641 Kinetic parameters for the oxidation reaction with both oxygen-carriers were obtained
642 using an empirical linear model. Despite the fact that the reaction rate was very fast for
643 both materials, the presence of a higher amount of NiAl₂O₄ in NiO21- γ Al particles
644 made the rate slower. Oxidation towards NiO and NiAl₂O₄ occurred simultaneously
645 although nickel aluminate formation took place through a two-step reaction: firstly Ni
646 was oxidized to NiO and, after that, this compound reacted with the alumina to form

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

647 NiAl₂O₄. Oxidation rate was unrelated to the fuel (CH₄, H₂ or CO) used during the
648 reduction period.

649 A combined model assuming the simultaneous reduction of NiO and NiAl₂O₄ in the
650 particles and using the kinetics parameters obtained in this work allowed predicting the
651 experimental conversion-time curves with NiO18- α Al and NiO21- γ Al. These kinetic
652 data are essential for the subsequent design of CLC and CLR systems.

653

654 **Acknowledgments**

655 This research was conducted with financial support from the Spanish Ministry of
656 Science and Technology (Project No. CTQ2007-64400). C. Dueso thanks MICIN for a
657 F.P.I. fellowship and M. Ortiz thanks Diputación General de Aragón for a F.P.I.
658 fellowship.

659

660 **Nomenclature**

661 **b** stoichiometric factor in the reduction reaction of metal oxide (moles of MeO
662 per mole of fuel gas)

663 **C_g** gas concentration (mol m⁻³)

664 **D_s** diffusion coefficient (m² s⁻¹)

665 **D_{s,0}** preexponential factor of D_s (m² s⁻¹)

666 **E_a** activation energy (J mol⁻¹)

667 **E_{D_s}** activation energy of D_s (J mol⁻¹)

668 **f_{NiO}** mass fraction of NiO in the fully oxidized oxygen-carrier

1			
2			
3	669	k_i	chemical reaction rate constant of i nickel compound ($\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3n-2} \text{s}^{-1}$)
4			
5			
6	670	k_{NiO}^*	apparent kinetic constant for NiO reduction obtained in TGA experiments
7			
8			
9	671	$k_{0,i}$	preexponential factor of the chemical reaction rate constant ($\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3n-2} \text{s}^{-1}$)
10			
11			
12	672	k_x	solid diffusion decay constant
13			
14			
15	673	m	actual mass of the oxygen-carrier (kg)
16			
17			
18	674	m_{ox}	mass of the fully oxidized oxygen-carrier (kg)
19			
20			
21	675	m_{red}	mass of the fully reduced oxygen-carrier (kg)
22			
23			
24	676	n	reaction order
25			
26			
27	677	r_g	grain radius (m)
28			
29			
30	678	$r_{g,0}$	grain radius when $X_{\text{red}} = 0$ (m)
31			
32			
33	679	t	time (s)
34			
35			
36	680	T	temperature (K)
37			
38			
39	681	$X_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}$	nickel aluminate conversion
40			
41			
42	682	X_{NiO}	nickel oxide conversion
43			
44			
45	683	X_{ox}	solid conversion in oxidation reaction
46			
47			
48	684	X_{red}	solid conversion in reduction reaction
49			
50			
51	685	$V_{m,i}$	molar volume of the solid i ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
52			
53			
54	686	Z	expansion ratio
55			
56			
57	687		
58			
59			
60	688	<i>Greek letters</i>	
61			
62			
63	689	$\rho_{m,\text{NiAl}_2\text{O}_4}$	molar density of NiAl_2O_4 in the solid (mol m^{-3} solid)
64			
65			

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

690 $\tau_{0,\text{NiO}}$ time needed for full conversion of the solid if all nickel were in the form of free
691 NiO (s)
692 τ_i time needed for full conversion of i nickel compound (s)
693 τ_{NiO}^* time for complete reduction of NiO calculated from TGA experiments (s)
694 τ_{ch} time for complete conversion when reaction rate is controlled by chemical
695 reaction (s)
696 τ_{dif} time for complete conversion when reaction rate is controlled by diffusion in
697 the product layer (s)

698
699 **References**

700 [1] IPCC, Special report on carbon dioxide capture and storage, Prepared by Working
701 Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, B. Metz, O. Davidson, H.
702 C. de Coninck, M. Loos, L.A. Meyer (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge,
703 United Kingdom and New York, NY, USA, 2005.
704 [2] IPCC, Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Working Group I
705 Contribution to the Fourth Assessment Report of The International Panel on Climate
706 Change, S. Solomon, D. Qin, M. Manning, M. Marquis, K. Averyt, M.M.B. Tignor,
707 H.L. Miller (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New
708 York, NY, USA, 2007.
709 [3] H.R. Kerr, Capture and separation technology gaps and priority research needs, in:
710 D.C. Thomas, S. Benson (Eds.), Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic
711 Formations-Results from the CO₂ Capture Project, Chapter 38, Elsevier Ltd., Oxford,
712 2005, pp. 655-660.

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
- 713 [4] M. Ishida, H. Jin, A novel chemical-looping combustor without NO_x formation, *Ind.*
714 *Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2469-2472.
- 715 [5] A. Lyngfelt, B. Leckner, T. Mattisson, A fluidized-bed combustion process with
716 inherent CO₂ separation: application of chemical-looping combustion, *Chem. Eng. Sci.*
717 56 (2001) 3101-3113.
- 718 [6] M. Rydén, A. Lyngfelt, Using steam reforming to produce hydrogen with carbon
719 dioxide capture by chemical-looping combustion, *Int. J. Hydrogen Energ.* 31 (2006)
720 1271-1283.
- 721 [7] J. Adánez, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, L.F. de Diego, Chemical-looping
722 technologies: a review, *Prog. Energ. Combust.* (2011) Submitted for publication.
- 723 [8] A. Lyngfelt, M. Johansson, T. Mattisson, Chemical looping combustion-Status of
724 development, in: 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds (CFB-9),
725 May 13-16, 2008, Hamburg, Germany.
- 726 [9] M.M. Hossain, H.I. de Lasa, Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂
727 separations: a review, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 4433-4451.
- 728 [10] J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, J.M. Palacios,
729 Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Energ. Fuel.* 18 (2004)
730 371-377.
- 731 [11] P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, A. Abad, C. Dueso, Effect
732 of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-
733 looping combustion, *Fuel* 87 (2008) 2641-2650.
- 734 [12] T. Mattisson, M. Johansson, A. Lyngfelt, The use of NiO as an oxygen carrier in
735 chemical-looping combustion, *Fuel* 85 (2006) 736-747.

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
- 736 [13] M. Ishida, M. Yamamoto, T. Ohba, Experimental results of chemical-looping
737 combustion with NiO/NiAl₂O₄ particle circulation at 1200 °C, *Energ. Convers. Manage.*
738 43 (2002) 1469-1478.
- 739 [14] K.E. Sedor, M.M. Hossain, H.I. de Lasa, Reactivity and stability of Ni/Al₂O₃
740 oxygen carrier for chemical-looping combustion (CLC), *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008)
741 2994-3007.
- 742 [15] E. Jerndal, T. Mattisson, A. Lyngfelt, Investigation of different NiO/NiAl₂O₄
743 particles as oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Energ. Fuel.* 23 (2009)
744 665-676.
- 745 [16] R. Villa, C. Cristiani, G. Groppi, L. Lietti, P. Forzatti, U. Cornaro, S. Rossini, Ni
746 based mixed oxide materials for CH₄ oxidation under redox cycle conditions, *J. Mol.*
747 *Catal. A-Chem.* 204-205 (2003) 637-646.
- 748 [17] C. Dueso, A. Abad, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez, A.
749 Lyngfelt, Reactivity of a NiO/Al₂O₃ oxygen carrier prepared by impregnation for
750 chemical-looping combustion, *Fuel* 89 (2010) 3399-3409.
- 751 [18] F. García-Labiano, L.F. de Diego, J. Adánez, A. Abad, P. Gayán, Reduction and
752 oxidation kinetics of a copper-based oxygen carrier prepared by impregnation for
753 chemical-looping combustion, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 8168-8177.
- 754 [19] J.E. Readman, A. Olafsen, J.B. Smith, R. Blom, Chemical looping combustion
755 using NiO/NiAl₂O₄: mechanisms and kinetics of reduction-oxidation (Red-Ox)
756 reactions from in situ powder X-ray diffraction and thermogravimetry experiments,
757 *Energ. Fuel.* 20 (2006) 1382-1387.

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
- 758 [20] F. García-Labiano, J. Adánez, L.F. de Diego, P. Gayán, A. Abad, Effect of pressure
759 on the behavior of copper-, iron-, and nickel-based oxygen carriers for chemical-looping
760 combustion, *Energ. Fuel.* 20 (2006) 26-33.
- 761 [21] A. Abad, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez, Reduction and
762 oxidation kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based oxygen carriers using syngas ($H_2 + CO$) for
763 chemical-looping combustion, *Energ. Fuel.* 21 (2007) 1843-1853.
- 764 [22] A. Abad, J. Adánez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Celaya,
765 Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen
766 carriers in chemical-looping combustion, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 533-549.
- 767 [23] Q. Zafar, A. Abad, T. Mattisson, B. Gevert, Reaction kinetics of freeze-granulated
768 NiO/MgAl₂O₄ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion, *Energ. Fuel.*
769 21 (2007) 610-618.
- 770 [24] Q. Zafar, A. Abad, T. Mattisson, B. Gevert, M. Strand, Reduction and oxidation
771 kinetics of Mn₃O₄/Mg-ZrO₂ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion,
772 *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 6556-6567.
- 773 [25] K.E. Sedor, M.M. Hossain, H.I. de Lasa, Reduction kinetics of a fluidizable nickel-
774 alumina oxygen carrier for chemical-looping combustion, *Can. J. Chem. Eng.* 86 (2008)
775 323-334.
- 776 [26] S.Y. Chuang, J.S. Dennis, A.N. Hayhurst, S.A. Scott, Kinetics of the chemical
777 looping oxidation of CO by a co-precipitated mixture of CuO and Al₂O₃, *Proc.*
778 *Combust. Inst.* 32 (2009) 2633-2640.
- 779 [27] C.D. Bohn, J.P. Cleeton, C.M. Müller, S.A. Scott, J.S. Dennis, Measuring the
780 kinetics of the reduction of iron oxide with carbon monoxide in a fluidized bed, in:

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

781 Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Xian
782 (China), 2009, pp. 555-561.

783 [28] A. Abad, J. Adánez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, Modelling of the
784 chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen-carrier, *Combust.*
785 *Flame* 157 (2010) 602-615.

786 [29] B. Moghtaderi, H. Song, E. Doroodchi, T. Wall, Reactivity analysis of mixed metal
787 oxides, in: *Les Rencontres Scientifiques de l'IFP - 1st International Conference on*
788 *Chemical Looping*, Lyon (France), 2010.

789 [30] A. Abad, J. Adánez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, P. Kolbitsch, T.
790 Pröll, CLC modelling: the fuel-reactor at fast fluidization-conversion of CH₄ using a
791 NiO-based oxygen-carrier in a 120 kW_{th} unit, in: *Les Rencontres Scientifiques de l'IFP -*
792 *1st International Conference on Chemical Looping*, Lyon (France), 2010.

793 [31] J. Adánez, C. Dueso, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad,
794 Methane combustion in a 500 W_{th} chemical-looping combustion system using an
795 impregnated Ni-based oxygen carrier, *Energ. Fuel.* 23 (2009) 130-142.

796 [32] C. Dueso, F. García-Labiano, J. Adánez, L.F. de Diego, P. Gayán, A. Abad, Syngas
797 combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based
798 oxygen carrier, *Fuel* 88 (2009) 2357-2364.

799 [33] F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez, A. Abad, C. Dueso, Effect
800 of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers.
801 1. Fate of sulfur, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2499-2508.

802 [34] J. Adánez, C. Dueso, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, Effect
803 of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers.
804 2. Fate of light hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2509-2518.

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
- 805 [35] L.F. de Diego, M. Ortiz, F. García-Labiano, J. Adánez, A. Abad, P. Gayán,
806 Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed
807 reactor using Ni-based oxygen carriers, *J. Power Sources* 192 (2009) 27-34.
- 808 [36] M. Ortiz, L.F. de Diego, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, J. Adánez,
809 Hydrogen production by auto-thermal chemical-looping reforming in a pressurized
810 fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers, *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010)
811 151-160.
- 812 [37] P. Gayán, C. Dueso, A. Abad, J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano,
813 NiO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation
814 and deposition-precipitation methods, *Fuel* 88 (2009) 1016-1023.
- 815 [38] E.A. Goldstein, R.E. Mitchell, Chemical kinetics of copper oxide reduction with
816 carbon monoxide, *Proc. Comb. Inst.* 33 (2011) 2803-2810.
- 817 [39] J. Szekely, C.I. Lin, H.Y. Sohn, *Gas-solid reactions*, Academic Press, Inc, New
818 York, 1976.
- 819 [40] G. Marbán, M. García-Calzada, A.B. Fuertes, Kinetics of oxidation of CaS
820 particles in the regime of high SO₂ release, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 495-506.
- 821 [41] S.V. Khrisnan, S.V. Sotirchos, A variable diffusivity shrinking-core model and its
822 application to the direct sulfation of limestone, *Can. J. Chem. Eng.* 71 (1993) 734-745.
823

824 **Captions for the figures**

1
2
3 825 **Figure 1.** Effect of (a) particle size (25 L_N/h) and (b) inlet gas flow (100-300 μm) on the
4
5 826 reaction rate during the reduction period with NiO18-αAl oxygen-carrier. 15 vol. %
6
7
8 827 CH₄ - 20 vol. % H₂O. T = 1223 K.

9
10
11 828 **Figure 2.** Conversion vs. time curves during the reduction period of the 1st and the 5th
12
13 829 redox cycles in TGA with NiO18-αAl and NiO21-γAl oxygen-carriers using different
14
15
16 830 gaseous fuels. Fuel concentration = 15 vol. %. T = 1223 K.

17
18
19 831 **Figure 3.** (a) Conversion vs. time curves for reduction of NiO18-αAl and NiO21-γAl
20
21 832 oxygen-carriers during the 5th redox cycle. (b) NiO conversion during the 5th redox
22
23 833 cycle in TGA. 15 vol. % H₂. T = 1223 K.

24
25
26 834 **Figure 4.** TGA reactivity data for the reduction during the reference tests after
27
28 835 experiments with the following solid conversions: 28% (---), 32% (-.-), 35% (.....),
29
30 836 52% (-.-), 68% (-.-.-) and full conversion (—). 5 vol. % H₂. T = 1223 K.

31
32
33
34
35 837 **Figure 5.** ln τ_{NiO} as a function of ln f_{NiO}.

36
37
38 838 **Figure 6.** Effect of (a) gas concentration (CO, T = 1223 K) and (b) temperature (15 vol.
39
40 839 % CH₄) on the NiO reduction reaction with the NiO18-αAl oxygen-carrier. Continuous
41
42
43 840 lines are results predicted by the model using the kinetic parameters obtained in this
44
45 841 work.

46
47
48 842 **Figure 7.** Arrhenius plot of reduction and oxidation reactions with NiO18-αAl oxygen-
49
50 843 carrier.

51
52
53
54 844 **Figure 8.** Effect of (a) H₂ concentration (T = 1223 K) and (b) temperature (CH₄, 15 vol.
55
56 845 %) on the NiAl₂O₄ reduction reaction with the NiO18-αAl oxygen-carrier. Continuous

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

846 lines are results predicted by the model using the kinetic parameters obtained in this
847 work.

848 **Figure 9.** Effect of (a) gas concentration (CH_4 , $T = 1223 \text{ K}$) and (b) temperature (15
849 vol.% H_2) on the NiAl_2O_4 reduction reaction with the oxygen-carrier $\text{NiO}_{21-\gamma}\text{Al}$.
850 Continuous lines are results predicted by the model using the kinetic parameters
851 obtained in this work.

852 **Figure 10.** Arrhenius plot for the chemical reaction rate constant (filled symbols) and
853 the diffusion coefficient (empty symbols) of the NiAl_2O_4 reduction and oxidation
854 reactions with $\text{NiO}_{21-\gamma}\text{Al}$ oxygen-carrier.

855 **Figure 11.** Reactivity curves from TGA at 1223 K using 15 vol.% of H_2 as fuel.
856 Continuous lines correspond to results predicted by the model using the kinetic
857 parameters from NiO and NiAl_2O_4 reduction.

858 **Figure 12.** Effect of (a) O_2 concentration ($T = 1223 \text{ K}$) and (b) temperature (Air) on the
859 oxidation reaction with $\text{NiO}_{18-\alpha}\text{Al}$ and $\text{NiO}_{21-\gamma}\text{Al}$ oxygen-carriers. Continuous lines
860 are results predicted by the model using the kinetic parameters obtained in this work.
861 Red.: 15 vol.% CH_4 .

862

863

864

865 **Table 1.** Properties of the NiO-based oxygen-carriers fresh and used.

866

Properties	NiO21- γ Al		NiO18- α Al	
	Fresh	Used	Fresh	Used
Apparent density (g/cm ³)	1.7	1.9	2.5	2.5
BET surface area (m ² /g)	83	29	7	7
Porosity (%)	51	48	43	42
Mechanical strength (N)	2.6	2.4	4.1	3.7
XRD phases	γ -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄	γ -Al ₂ O ₃ , NiO,NiAl ₂ O ₄	α -Al ₂ O ₃ , NiO,NiAl ₂ O ₄	α -Al ₂ O ₃ , NiO,NiAl ₂ O ₄

867

1
2
3
4
5
6
7 868
8
9
10 869
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36 870
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

Table 2. Kinetic parameters for the reduction and oxidation reaction of NiO18- α Al and NiO21- γ Al oxygen-carriers.

Oxygen-carrier	Reactive solid Reacting gas	<i>NiO</i> reduction			<i>NiAl₂O₄</i> reduction			<i>Ni</i> oxidation
		CH ₄	H ₂	CO	CH ₄	H ₂	CO	O ₂
NiO18- α Al	<i>Chemical reaction rate</i>							
	n	0.2	0.4	0.6	1.7	0.6	0.7	0.7
	k ₀ (mol ¹⁻ⁿ /m ²⁻³ⁿ · s)	2.0 x 10 ⁻¹	1.5 x 10 ⁻¹	5.9 x 10 ⁻²	2.8 x 10 ¹⁰	8.3 x 10 ⁴	2.5 x 10 ⁻³	8.4 x 10 ⁻¹
	E _a (kJ/mol)	5	5	5	400	235	82	22
NiO21- γ Al	<i>Chemical reaction rate</i>							
	n	0.2	0.4	0.6	1	0.6	1	1
	k ₀ (mol ¹⁻ⁿ /m ²⁻³ⁿ · s)	2.0 x 10 ⁻¹	1.5 x 10 ⁻¹	5.9 x 10 ⁻²	1.5 x 10 ¹⁰	1.5 x 10 ⁵	1.5 x 10 ⁻³	4.6 x 10 ⁻¹
	E _a (kJ/mol)	5	5	5	375	237	89	23
	<i>Product layer diffusion rate</i>							
	n _{dif}				1	1		
	D _{s0} (m ² /s)				3.5 x 10 ⁻⁵	4.2 x 10 ⁻²		
	E _{Ds} (kJ/mol)				200	28		
k _x				2	8			

871

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

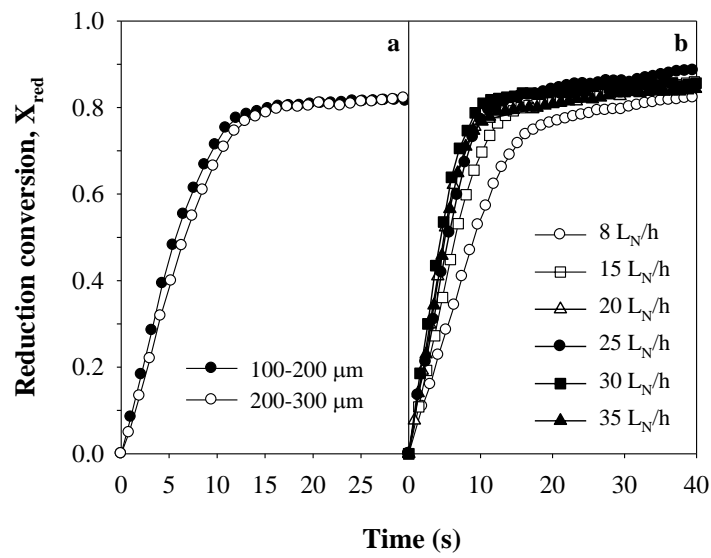
872

873

874

875

876



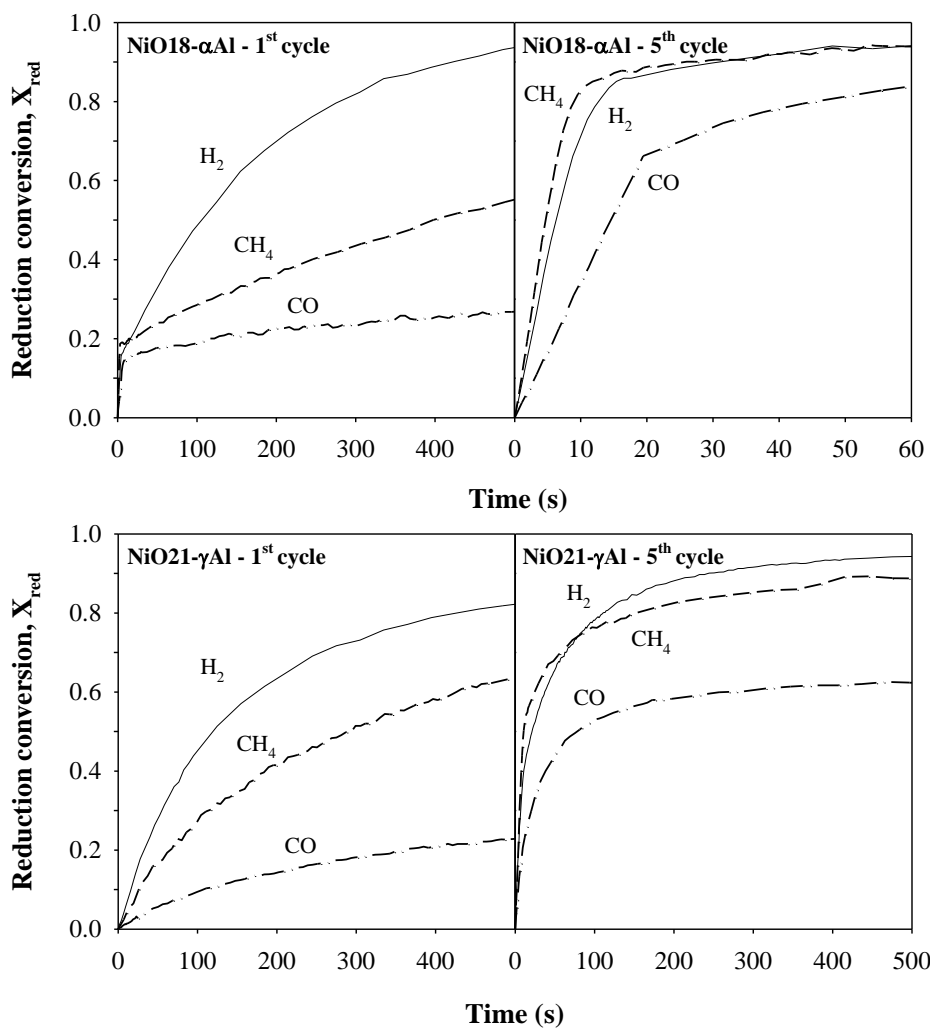
877

878 **Figure 1.** Effect of (a) particle size (25 L_N/h) and (b) inlet gas flow (100-300 μm) on the
879 reaction rate during the reduction period with NiO18- α Al oxygen-carrier. 15 vol. %
880 CH_4 - 20 vol. % H_2O . $T = 1223$ K.

881

882

883



884

885 **Figure 2.** Conversion vs. time curves during the reduction period of the 1st and the 5th
886 redox cycles in TGA with NiO18- α Al and NiO21- γ Al oxygen-carriers using different
887 gaseous fuels. Fuel concentration = 15 vol. %. T = 1223 K.

888

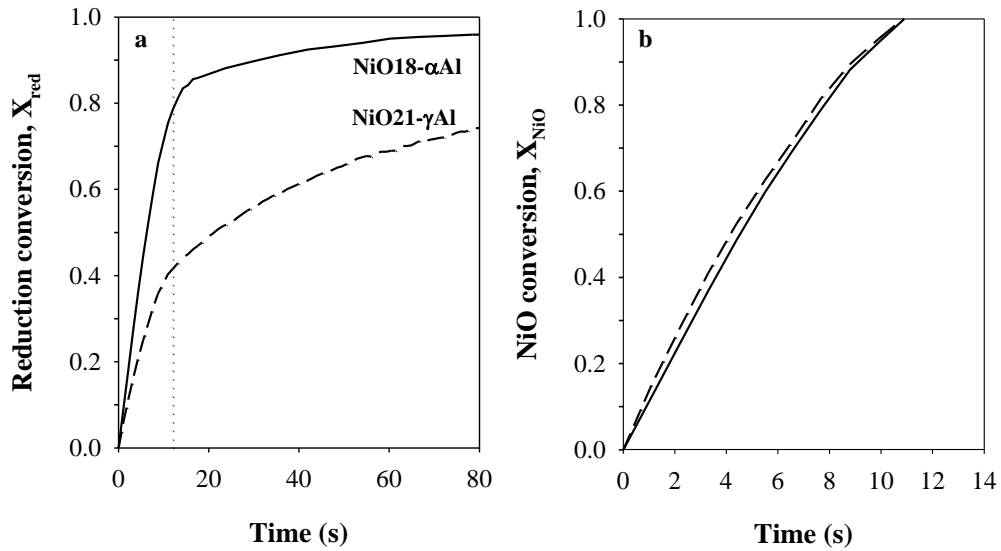
889

890

891

892

893



894

895 **Figure 3.** (a) Conversion vs. time curves for reduction of NiO18- α Al and NiO21- γ Al oxygen-carriers

896 during the 5th redox cycle. (b) NiO conversion during the 5th redox cycle in TGA. 15 vol. % H₂. T = 1223

897 K.

898

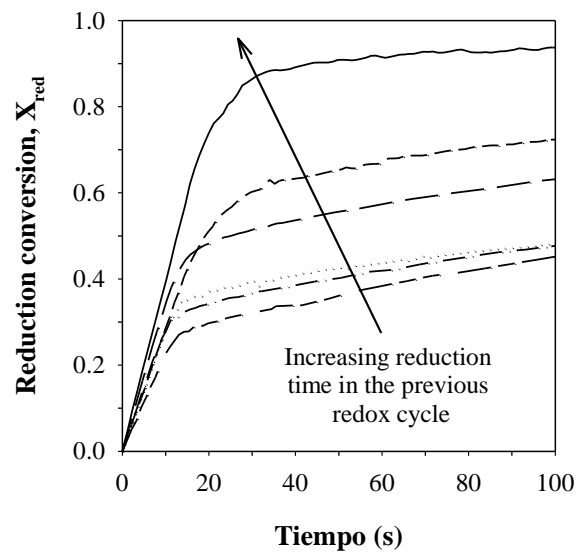
899

900

901

902

903



904

905 **Figure 4.** TGA reactivity data for the reduction during the reference tests after
906 experiments with the following solid conversions: 28% (- . - . -), 32% (- . . - -), 35% (.....),
907 52% (- - - - -), 68% (- - - -) and full conversion (_____).5 vol. % H₂. T = 1223 K.

908

909
1
2
3 910
4
5
6 911
7
8
9 912
10
11
12 913
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33 914
34
35
36 915
37
38
39 916
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

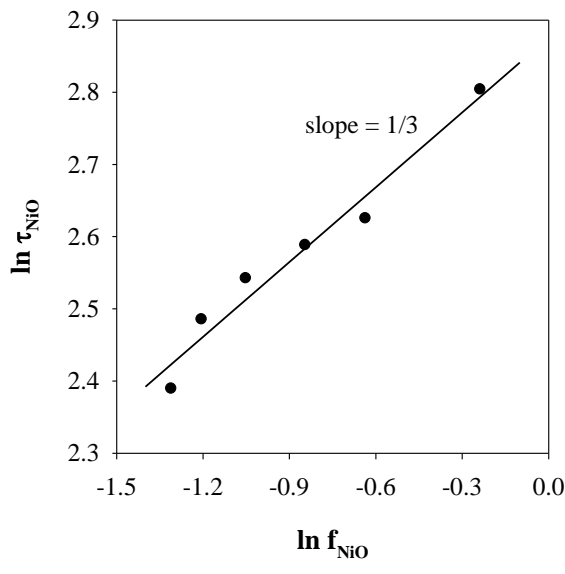


Figure 5. $\ln \tau_{NiO}$ as a function of $\ln f_{NiO}$.

917

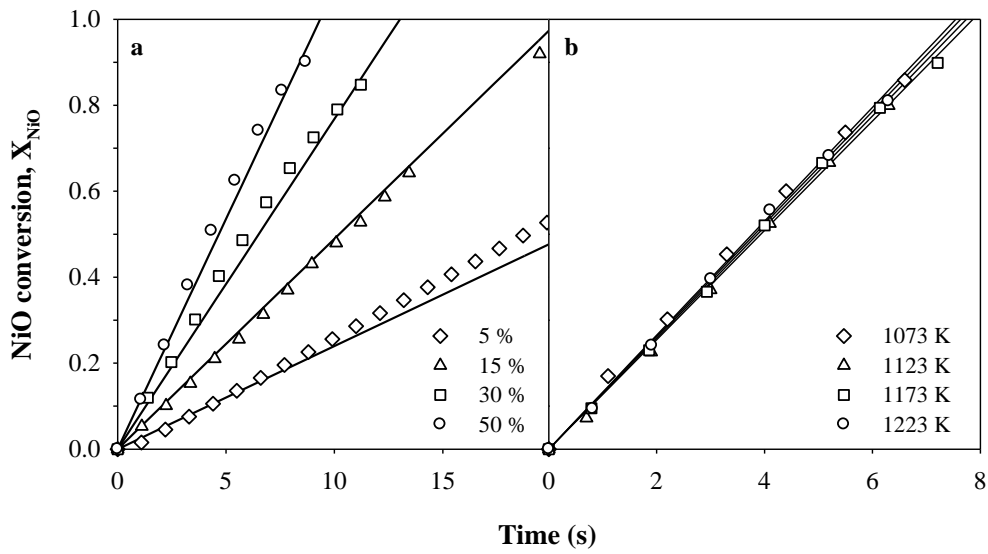
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

918

919

920

921



922

923 **Figure 6.** Effect of (a) gas concentration (CO, T = 1223 K) and (b) temperature (15 vol.
924 % CH₄) on the NiO reduction reaction with the NiO18- α Al oxygen-carrier. Continuous
925 lines are results predicted by the model using the kinetic parameters obtained in this
926 work.

927

928

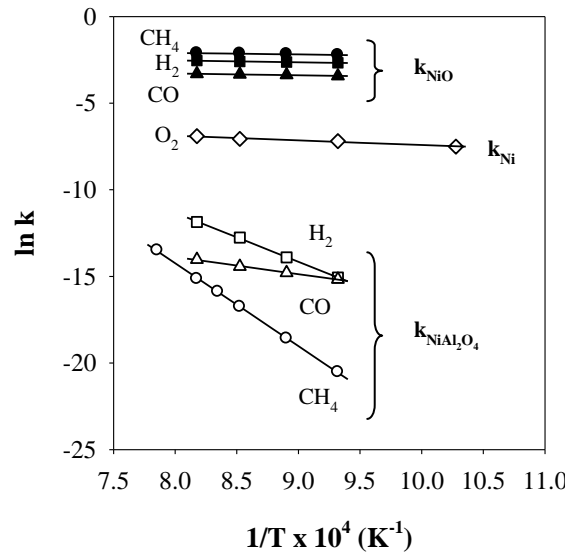
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

929

930

931

932



933

934 **Figure 7.** Arrhenius plot of reduction and oxidation reactions with NiO18- α Al oxygen-
935 carrier.

936

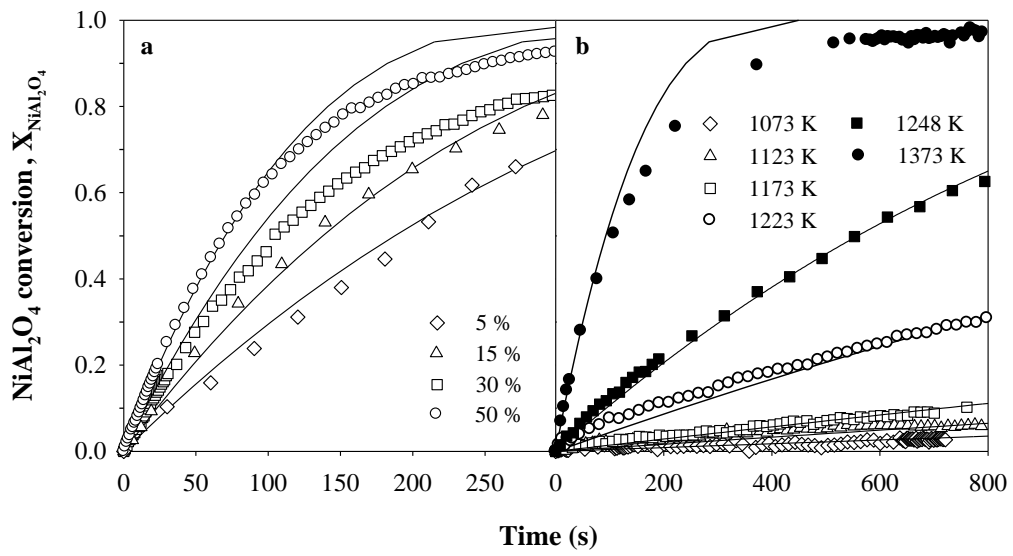
937

938

939

940

941



942

943 **Figure 8.** Effect of (a) H₂ concentration (T = 1223 K) and (b) temperature (CH₄, 15 vol.
944 %) on the NiAl₂O₄ reduction reaction with the NiO18- α Al oxygen-carrier. Continuous
945 lines are results predicted by the model using the kinetic parameters obtained in this
946 work.

947

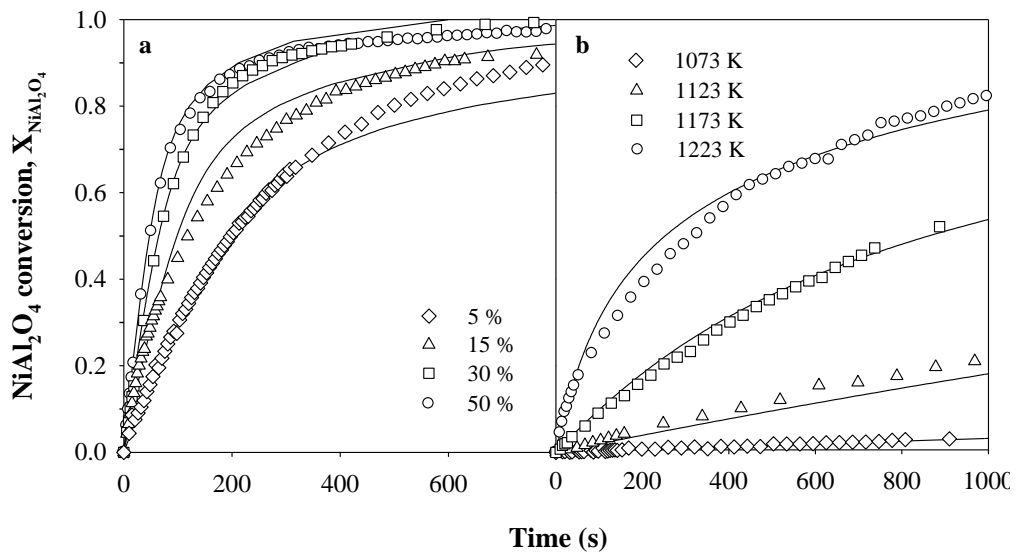
948

949

950

951

952



953

954 **Figure 9.** Effect of (a) gas concentration (CH₄, T = 1223 K) and (b) temperature (15
955 vol.% H₂) on the NiAl₂O₄ reduction reaction with the oxygen-carrier NiO₂₁- γ Al.
956 Continuous lines are results predicted by the model using the kinetic parameters
957 obtained in this work.

958

959

1

2

960

4

5

961

7

8

962

9

10

963

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

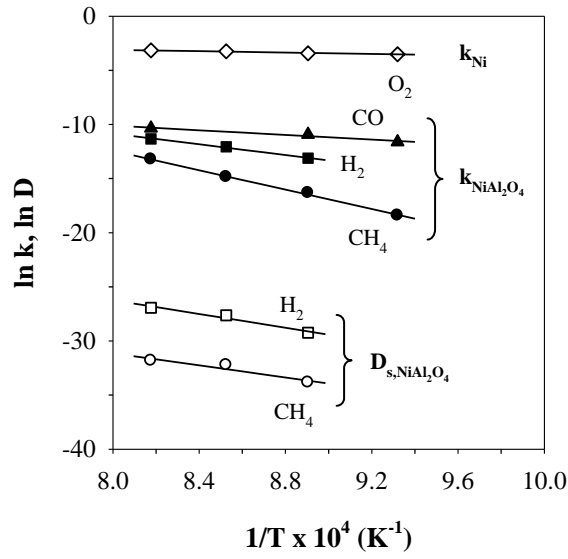
26

27

28

29

30



964

965 **Figure 10.** Arrhenius plot for the chemical reaction rate constant (filled symbols) and
 966 the diffusion coefficient (empty symbols) of the $NiAl_2O_4$ reduction and oxidation
 967 reactions with $NiO_{21-\gamma}Al$ oxygen-carrier.

968

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

969

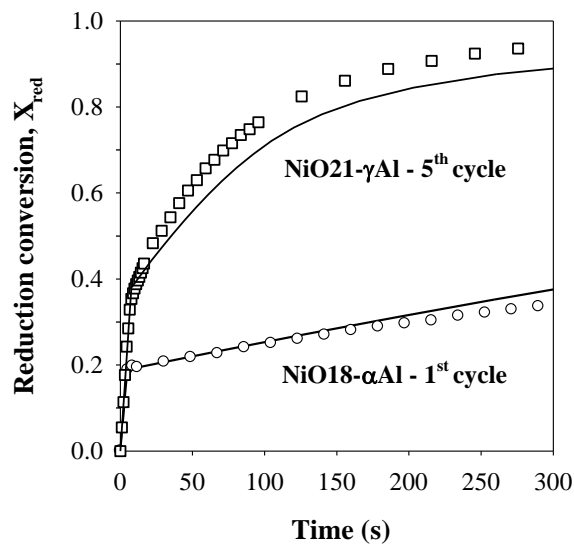
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

970

971

972

973



974

975 **Figure 11.** Reactivity curves from TGA at 1223 K using 15 vol.% of H₂ as fuel.

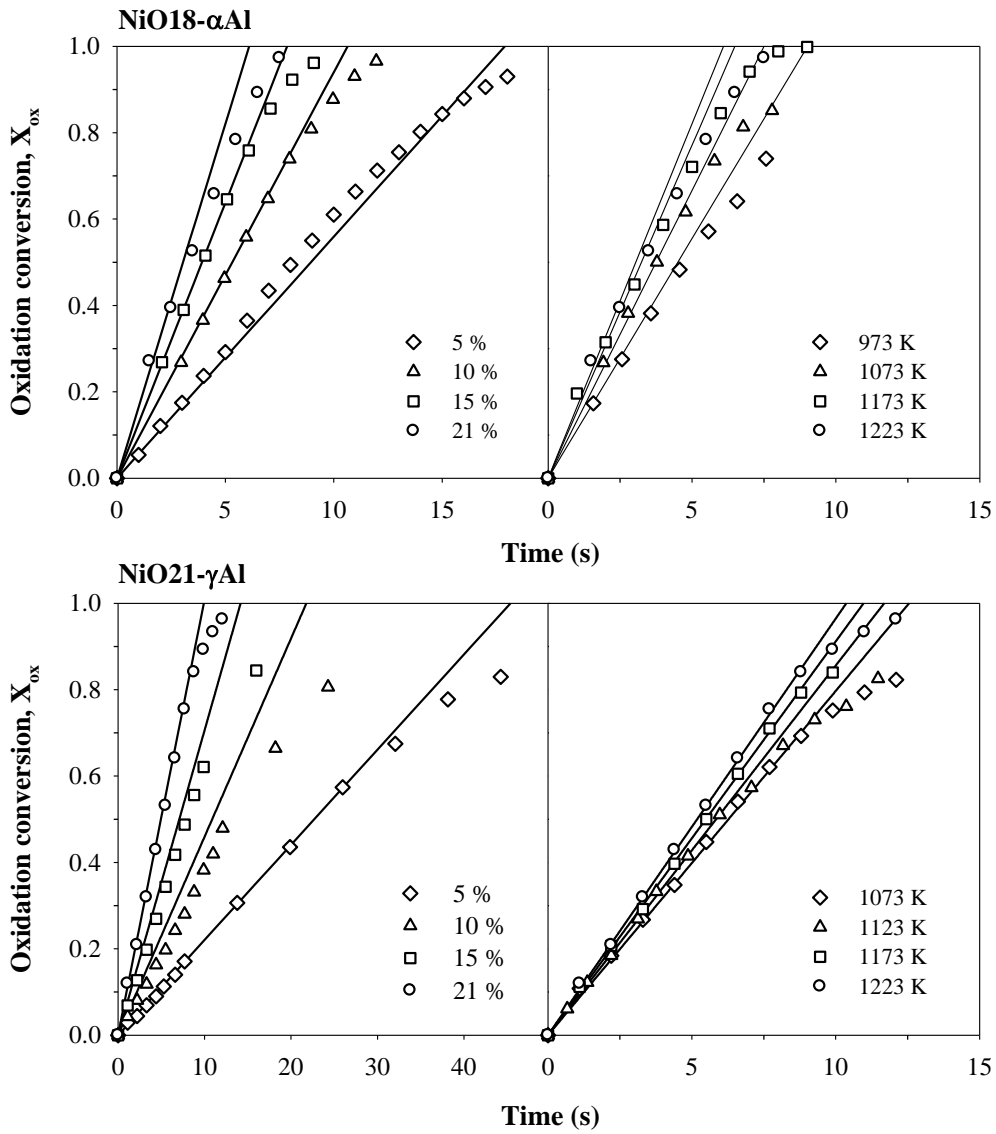
976 Continuous lines correspond to results predicted by the model using the kinetic

977 parameters from NiO and NiAl₂O₄ reduction.

978

979

980



981

982 **Figure 12.** Effect of (a) O₂ concentration (T = 1223 K) and (b) temperature (Air) on the
983 oxidation reaction with NiO18- α Al and NiO21- γ Al oxygen-carriers. Continuous lines
984 are results predicted by the model using the kinetic parameters obtained in this work.
985 Red.: 15 vol.% CH₄.

Artículo V

Catalytic activity of two Ni-based oxygen-carriers for chemical-looping processes using methane as fuel

Journal:	<i>Energy & Fuels</i>
Manuscript ID:	Draft
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Ortiz, María; Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Energy and Environment de Diego, Luis; Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Energy and Environment Abad, Alberto; Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Energy and Environment Garcia-Labiano, Francisco; Instituto de Carboquímica (CSIC), Dept. of Energy & Environment Gayan, Pilar; Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Energy and Environment Adanez, Juan; Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Energy & Environment

SCHOLARONE™
Manuscripts

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40

Catalytic activity of two Ni-based oxygen-carriers for chemical-looping processes using methane as fuel

17 **María Ortiz, Luis F. de Diego*, Alberto Abad, Francisco García-Labiano, Pilar**
18
19 **Gayán, Juan Adánez**

22 Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)

24 Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

26 Phone number: +34 976 733 977

28 Fax number: +34 976 733 318

30
31 *Corresponding Author. Tel.: +34-976-733977; fax: +34-976-733318; E-mail address:
32
33 ldediego@icb.csic.es (L.F. de Diego)

41 **Abstract**

42
43
44 The steam methane reforming and water-gas shift (WGS) reactions are reactions
45 catalyzed by Ni-based oxygen-carriers involved in chemical-looping combustion (CLC)
46 and chemical-looping reforming (CLR) processes. In this work, the catalytic activity of
47 two oxygen-carriers prepared by impregnation, NiO₁₈- α -Al₂O₃ and NiO₂₁- γ -Al₂O₃, has
48
49 been studied in a fixed-bed reactor under different operation conditions. The kinetics of
50
51 the catalytic reforming and WGS reactions as well as the effect of the oxidation degree
52
53 of the oxygen-carrier on its catalytic activity were determined. The catalytic activity for
54
55 the steam methane reforming and WGS reactions obtained for both oxygen-carriers was
56
57
58
59
60

1
2
3 similar but lower than the catalytic activity of others Ni conventional catalyst. It was
4
5 found that the catalytic activity of the oxygen-carriers depended on the oxidation degree
6
7 of the oxygen-carrier and that the reforming reactions are of great relevance to achieve a
8
9 complete CH₄ conversion either in a CLR or CLC system.
10
11

12
13
14
15 **Keywords:** Chemical-looping combustion; Chemical-looping reforming; oxygen-
16
17 carrier; nickel oxide; steam methane reforming.
18
19

20 21 22 **1. Introduction**

23
24 Greenhouse gas emissions, especially CO₂ formed by combustion of fossil fuels, highly
25
26 contribute to the global warming problem. Carbon dioxide capture and sequestration
27
28 (CCS) has been identified as a potential option to reduce CO₂ emissions from power
29
30 plants still using fossil fuels¹. On the other hand, CO₂ capture technology applied to
31
32 transport sector is more complex, being the use of H₂ as fuel one possible option to
33
34 reduce the CO₂ emissions. But H₂ is an energy carrier that must be produced from a
35
36 primary energy source. If H₂ is used as a free-CO₂ energy carrier, it must be produced
37
38 without net release of CO₂, for example, from renewable energy sources or from fossil
39
40 fuels with CCS implementation.
41
42
43
44
45
46
47

48 Using available technologies, the most important economic and energetic cost for CCS
49
50 is related to the CO₂ capture process. Capture of CO₂ means to separate CO₂ from the
51
52 processes where the fossil fuels are being used to obtain a CO₂-rich stream ready to be
53
54 stored. In this sense, chemical-looping combustion (CLC) has been suggested as one of
55
56 the most promising technologies for reducing the costs of CO₂ capture using fossil
57
58 fuels^{2,3}.
59
60

1
2
3
4
5
6 CLC is a novel combustion technology with inherent separation of the greenhouse gas
7
8 CO₂ that involves the use of an oxygen-carrier, which transfers oxygen from air to the
9
10 fuel avoiding the direct space between them. Figure 1a shows a schematic diagram of
11
12 the CLC process. A CLC system is made of two interconnected reactors, designated as
13
14 air and fuel-reactors. In the fuel-reactor, the fuel gas (C_nH_{2m}) is oxidized to CO₂ and
15
16 H₂O by a metal oxide (MeO) that is reduced to a metal (Me) or a reduced form of MeO.
17
18 The spent oxygen-carrier is further transferred into the air-reactor where it is oxidized
19
20 with air, and the material regenerated is ready to start a new cycle. The flue gas leaving
21
22 the air-reactor contains N₂ and unreacted O₂. The exit gas from the fuel-reactor contains
23
24 only CO₂ and H₂O. After water condensation, almost pure CO₂ can be obtained with
25
26 little energy lost for component separation. The total amount of heat evolved from
27
28 reactions in the two reactors is the same as for normal combustion, where the oxygen is
29
30 in direct space with fuel.
31
32
33
34
35
36
37
38

39 Auto-thermal Chemical-Looping Reforming (CLRa, or simply CLR) utilizes the same
40
41 basic principles as CLC, the main difference being that the desired product in CLR is
42
43 not heat but H₂ and CO. Figure 1.b shows a scheme of the process. In the CLR process
44
45 the air to fuel ratio is kept low to prevent the complete oxidation of the fuel to CO₂ and
46
47 H₂O. When a water-gas shift (WGS) reactor is used downstream of the fuel reactor, the
48
49 H₂ yield in this process can reach 2.7 mol H₂ per mol of CH₄⁴, but with the advantage
50
51 that the CO₂ capture is accomplished and no additional energy from an external source
52
53 is needed. CLR, as described in Figure 1.b, was initially proposed by Mattisson and
54
55 Lyngfelt in 2001⁵.
56
57
58
59
60

1
2
3 The selection of a suitable oxygen-carrier is a key issue for the large-scale application of
4
5 Chemical-Looping technologies. The oxygen-carrier must have sufficient oxygen
6
7 transport capacity, high reactivity under alternating reducing and oxidizing conditions,
8
9 low tendency to carbon deposition, avoidance of agglomeration and high mechanical
10
11 and chemical stability for successive cycles in a fluidized-bed system, and high CH₄
12
13 conversion to CO₂ and H₂O in the case of CLC and to CO and H₂ for CLR. Other
14
15 requirements are high availability and low cost of the metal, as well as low
16
17 environmental impact. Several transition state metals, such as Ni, Cu, Mn and Fe have
18
19 been proposed as the most suitable materials for oxygen-carriers in CLC and CLR⁶⁻⁸.
20
21 Ni-based oxygen-carriers have been the most extensively materials analyzed in the
22
23 literature. Ni-based oxygen-carriers have shown very high reactivity and good
24
25 performance working at high temperatures (900-1100 °C). In the CLC process almost
26
27 full CH₄ conversion to CO₂ and H₂O was obtained, although thermodynamic restrictions
28
29 result in a small presence of CO and H₂ in the gas outlet of the fuel-reactor⁹⁻¹². For CLR,
30
31 the Ni-based oxygen-carriers show the highest selectivity towards H₂ production and, in
32
33 addition, they were the most promising due to its strong catalytic properties¹³⁻¹⁵. In fact,
34
35 metallic Ni is used as catalyst in most commercial steam reforming processes.
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45

46 For the design, simulation and optimization of CLC or CLR systems it is necessary to
47
48 know the kinetics of all the reactions taking place in the air- and fuel-reactors. The main
49
50 reactions involved in CLC and CLR processes using Ni-based oxygen-carriers are the
51
52 following:
53

54
55
56
57 Air-reactor



Fuel-reactor



Together with the gas-solid reactions between the fuel gas and the oxygen-carrier (R2-R5), side reactions can be relevant in the fuel-reactor. The WGS reaction is usually considered when CO_2 , H_2O , CO and H_2 are present in the reacting gas (reaction R6).

WGS shift reaction is relatively fast at temperatures involved in CLC and CLR systems using Ni-based oxygen-carriers, and usually it is considered to be at thermodynamic equilibrium at the operating conditions. This reaction changes the gas concentration profiles in the reactor, and, therefore the reaction rate of the oxygen-carrier.

In some cases, the reforming reactions of methane (R7-R8) have been found to be relevant. Johansson et al.¹⁶, Dueso et al.¹⁷ and Jerndal et al.¹⁸ carried out pulse and continuous experiments in a batch fluidized bed reactor with Ni-based oxygen-carriers using CH_4 as fuel. They observed that during the early seconds of the oxygen-carrier reduction the product gas showed unconverted CH_4 which disappeared as the reduction reaction progressed. This was due to there was no Ni sites to catalyze the CH_4 reforming reactions at the beginning of the reaction. Kolbitsch et al.¹¹ observed during CH_4 combustion tests in a 140 kW_{th} CLC pilot plant with two Ni-based oxygen-carriers

1
2
3 that the catalytic activity of the oxygen-carrier was not constant during the experiment
4
5 else it depended on the reduction degree of the oxygen-carrier particles. As the oxygen-
6
7 carrier was reduced, i.e., more metallic Ni was formed, the CH₄ conversion was higher
8
9 as well as the CO and H₂ concentrations, which means that the CH₄ was converted by
10
11 reforming reactions catalyzed by the metallic Ni. However, the effect of the oxygen-
12
13 carrier conversion on the catalytic activity of the oxygen-carrier has never been studied
14
15 under CLC or CLR conditions.
16
17
18
19
20

21
22 The objective of this work was to determine the catalytic activity of two Ni-based
23
24 oxygen-carriers (NiO18- α -Al₂O₃ and NiO21- γ -Al₂O₃) for the CH₄ reforming and WGS
25
26 reactions. The kinetics parameters of the catalytic CH₄ reforming and WGS reactions as
27
28 well as the effect of the oxidation degree of the oxygen-carrier on its catalytic activity
29
30 were determined. These oxygen-carriers have been chosen because the NiO18- α -Al₂O₃
31
32 oxygen-carrier had been successfully used in a continuous CLC plant with different
33
34 fuels^{10,19} even in the presence of sulphur²⁰ and light hydrocarbons²¹. And both NiO18-
35
36 α -Al₂O₃ and NiO21- γ -Al₂O₃ particles were also tested in CLR experiments in a
37
38 continuous CLR plant²² and at pressurized conditions in a fluidized bed reactor²³ with
39
40 good results in both cases.
41
42
43
44
45
46
47
48

49 **2. Experimental section**

50 **2.1. Materials**

51
52 The catalytic activity for the methane steam reforming reaction of two Ni-based
53
54 oxygen-carriers has been analyzed in this study. NiO21- γ -Al₂O₃ and NiO18- α -Al₂O₃ were
55
56 prepared by impregnation at the ICB-CSIC. NiO21- γ -Al₂O₃ was prepared by incipient
57
58 wetness impregnation over commercial γ -Al₂O₃ (Puralox NWa-155, Sasol Germany
59
60

1
2
3 GmbH) and NiO18- α -Al₂O₃ was prepared by hot incipient wetness impregnation over α -
4 Al₂O₃ (obtained by calcination of γ -Al₂O₃ at 1150 °C during 2 hours). The details of the
5 preparation of both oxygen-carriers have been described elsewhere^{24,25}. The main
6 characteristics of the two oxygen-carriers are listed in Table 1.
7
8
9
10
11

12
13
14
15 The samples of the two oxygen-carriers used in this study were taken from batches of
16 particles previously used in a continuous CLC pilot plant during 50 hours of operation
17 under CLR conditions²². So, Ni²⁺ in the sample of the NiO18- α -Al₂O₃ oxygen-carrier
18 used in this work was shared in NiO (80%) and NiAl₂O₄ (20%), whereas the Ni²⁺ in the
19 sample of the NiO21- γ -Al₂O₃ oxygen-carrier was almost completely forming NiAl₂O₄.
20
21
22
23
24
25
26
27
28

29 **2.2. Experimental setup**

30
31 The experiments were carried out in a fixed-bed reactor. The experimental setup
32 (Figure 2) was composed by a gas feeding system (1), a fixed-bed reactor (2) of 27 mm
33 i.d. and 745 mm length, and a gas analysis device. The gas feeding system had different
34 specific mass flow controllers to obtain accurate flow rates of feeding gases. The reactor
35 was heated by an external furnace (3). The sample was loaded over a layer of quartz
36 wool, and the temperature was measured by a thermocouple that was located just above
37 the sample. The section after the bed was filled with inert material. The gas was fed in
38 at the top of the reactor to avoid the entrainment of the particles and left the reactor by
39 the bottom. After water condensation (4), the gas outlet stream was drawn to online gas
40 analyzers to obtain continuous data of the CO, CH₄, CO₂ and H₂ concentrations. A
41 nondispersive infrared (NDIR) analyser (Maihak S710/UNOR) was used for CO, CO₂,
42 and CH₄ concentration determination and a thermal conductivity detector analyzer
43 (Maihak S710/ THERMOR) was used for H₂ concentration determination. All data
44 were collected by means of a data logger connected to a computer.
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

2.3. Experimental procedure

Two kind of experiments were carried out. Experiments starting with the oxygen-carrier completely reduced, to evaluate its catalytic activity for the steam methane reforming and the WGS reactions, and experiments starting with the oxygen-carrier completely oxidized to analyze the effect of the oxygen-carrier conversion on its catalytic activity.

The experiments with the oxygen-carrier completely reduced were done following the procedure described by Xu and Froment²⁶. To carry out these experiments, a homogeneous mixture of 0.2 g (100-300 μm) of oxygen-carrier particles and 6 g of sand particles (300-500 μm) was introduced into the reactor. The sand was used as inert and diluting material. Once loaded in the reactor, the oxygen-carrier was heated to 900°C and reduced by hydrogen for 1 hour. Table 2 shows the experimental conditions used for the study of the steam methane and the reverse WGS reactions with both oxygen-carriers.

The steam methane reforming reaction was studied under different operating conditions to determine the kinetics parameters: reaction temperature, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ molar ratio, and space time (W / F_{CH_4} (g h/mol CH_4)). The reforming temperature was varied from 700°C to 900°C. The space time was in the range 0.2-0.4 g h/mol CH_4 . To analyze the effect of the $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ molar ratio and to avoid the oxidation of the oxygen-carrier with H_2O , it was added hydrogen to the gas fed to the reactor during the experiments, and the $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4/\text{H}_2$ molar ratios used were 3:1:1, 5:1:1 and 7:1:1. Figure 3 shows the gas outlet concentration measured as a function of time during a typical methane steam reforming experiment in the fixed-bed reactor using the $\text{NiO}21-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen-carrier.

1
2
3 Similar results were obtained with the other oxygen-carrier and other operation
4
5 conditions.
6
7

8
9
10 In the same way as the steam methane reforming reaction, the reverse WGS reaction
11
12 was studied under different operation conditions. In these tests the space time (W / F_{CO_2}
13
14 (g h / mol CO_2)) was varied between 0.15 and 0.4, the temperature between were 500
15
16 and 700°C, and the H_2/CO_2 molar ratios used were 0.5, 0.75 and 1. Figure 4 shows the
17
18 gas outlet concentration measured as a function of time during a typical reverse WGSt
19
20 experiment in the fixed-bed for the NiO18- α Al₂O₃ oxygen-carrier. Similar results were
21
22 obtained with the other oxygen-carrier and other operation conditions.
23
24
25
26
27

28
29
30 Experiments were also carried out with the oxygen-carrier completely oxidized to
31
32 analyze the effect of the oxygen-carrier conversion on its catalytic activity for the steam
33
34 methane reforming. In these experiments, in a similar way to the experiments carried
35
36 out with the oxygen-carrier completely reduced, a homogeneous mixture of oxygen-
37
38 carrier and sand particles was introduced into the reactor, however the load of oxygen-
39
40 carrier used was higher to better observe the changes in gas concentrations and to be
41
42 able to determine the evolution of the oxygen-carrier conversion with time. 10 g of
43
44 oxygen-carrier and 30 g of sand for the NiO21- γ Al₂O₃ oxygen-carrier and 1 g of
45
46 oxygen-carrier and 8 g of sand for the NiO18- α Al₂O₃ oxygen-carrier were used. With
47
48 both oxygen-carriers, experiments were carried out working with a $H_2O/CH_4/H_2$ molar
49
50 ratio of 3:1:1 and at a reaction temperature of 900°C.
51
52

53
54
55 The conversions of CH_4 during the steam methane reforming experiments and the
56
57 conversion of CO_2 during the reverse water gas shift experiments were calculated from
58
59 the gas outlet concentrations measured by the equations:
60

$$X_{CH_4} = \frac{Q_{in} P_{CH_4,in} - Q_{out} P_{CH_4,out}}{Q_{in} P_{CH_4,in}} \quad (1)$$

$$X_{CO_2} = \frac{Q_{in} P_{CO_2,in} - Q_{out} P_{CO_2,out}}{Q_{in} P_{CO_2,in}} \quad (2)$$

3. Experimental results

3.1. Experimental results with the oxygen-carrier completely reduced

Figure 5 shows the CH₄ conversion obtained as a function of space time working with the NiO21- γ Al₂O₃ oxygen-carrier at different H₂O/CH₄/H₂ molar ratios, and different reaction temperatures. As can be observed, the CH₄ conversion increased when the space time and the temperature increased and when the H₂O/CH₄/H₂ molar ratio decreased. Similar results were found with the NiO18- α Al₂O₃ oxygen-carrier.

Figure 6 shows the CO₂ conversion vs. space time curves for the NiO18- α Al₂O₃ oxygen-carrier working at different H₂/CO₂ molar ratios and different temperatures. It was found that an increase either in the H₂/CO₂ molar ratio or in the reaction temperature produced an increase in the CO₂ conversion. Similar results were obtained with the oxygen-carrier NiO21- γ Al₂O₃.

The relationships between CH₄ and CO₂ conversion and space time were obtained from the conversion vs. space time curves using third degree polynomial regressions (continuous lines in Figure 5 and 6):

$$X_{CH_4} = a_o + a_1 \left(\frac{W}{F_{CH_4}} \right) + a_2 \left(\frac{W}{F_{CH_4}} \right)^2 + a_3 \left(\frac{W}{F_{CH_4}} \right)^3 \quad (3)$$

$$X_{CO_2} = b_o + b_1 \left(\frac{W}{F_{CO_2}} \right) + b_2 \left(\frac{W}{F_{CO_2}} \right)^2 + b_3 \left(\frac{W}{F_{CO_2}} \right)^3 \quad (4)$$

By derivation of these equations with respect to space time the CH₄ disappearance and CO₂ formation rates can be expressed as:

$$(-r_{CH_4}) = \frac{dX_{CH_4}}{d(W / F_{CH_4})} = a_1 + 2a_2 \left(\frac{W}{F_{CH_4}} \right) + 3a_3 \left(\frac{W}{F_{CH_4}} \right)^2 \quad (5)$$

$$r_{CO_2} = \frac{dX_{CO_2}}{d(W / F_{CO_2})} = b_1 + 2b_2 \left(\frac{W}{F_{CO_2}} \right) + 3b_3 \left(\frac{W}{F_{CO_2}} \right)^2 \quad (6)$$

Taking into account that the CH₄ and CO₂ conversions are zero for a W/F = 0, it was obtained the initial rates of disappearance of CH₄ and formation of CO₂ for each operation condition studied:

$$(-r_{CH_4}) = a_1 \quad \text{for } W / F_{CH_4} = 0 \quad (7)$$

$$r_{CO_2} = b_1 \quad \text{for } W / F_{CO_2} = 0 \quad (8)$$

During the methane steam reforming process several reactions can occur simultaneously through which the CH₄ can disappear or the CO₂ can be formed. Table 3 shows the possible reactions that can occur during the methane steam reforming process.

However, according to the literature^{26,27} only the first three reactions occur significantly while the rates of the other reactions (4-11) are negligible. Therefore, the CH₄ disappearance and CO₂ formation rate can be expressed as follows:

$$(-r_{CH_4}) = r_1 + r_3 \quad (9)$$

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \quad (10)$$

According to the kinetic model developed by Xu and Froment²⁶ for the steam methane reforming the rate expressions for each reaction (r₁-r₃) are:

$$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right) / (DEN)^2 \quad (11)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right) / (DEN)^2 \quad (12)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3} \right) / (DEN)^2 \quad (13)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2}$$

where P_i is the partial pressure of gas i, k_j and K_j are the kinetic constant and the equilibrium constant of reaction j, respectively, and K_i is the adsorption constant of gas i. These constants follow an Arrhenius type dependence with temperature:

$$k_j = k_{o,j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (14)$$

$$K_i = K_{o,i} \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \quad (15)$$

The experimental initial CH₄ disappearance and CO₂ formation rates obtained for each oxygen-carrier and each operation condition (a₁, b₁), and the equations (11-13) were

1
2
3 substituted in equations (9) and (10) to obtain two new equations for each operation
4
5 condition. To obtain the kinetic parameters for the steam methane reforming and WGS
6
7 reactions these equations were solved by means of a multivariable regression using the
8
9 program XLSTAT²⁸. Figure 7 shows the temperature dependence of the kinetic and
10
11 adsorption constants. The parameter estimations obtained for each oxygen-carrier are
12
13 showed in Table 4.
14
15
16
17

18
19
20 Figure 8 shows a comparison between the reaction rate values predicted and those
21
22 determined experimentally for each oxygen-carrier. It can be observed that the values
23
24 predicted and the values measured experimentally are in good agreement.
25
26
27

28
29 The adsorption constants K_{CO} , K_{H_2} and K_{CH_4} are omitted in Table 4 because it was
30
31 observed, during the regression, that their influence was negligible compared to the
32
33 adsorption constant K_{H_2O} . The activation energies of the reforming reactions (r_1 and r_3)
34
35 obtained for both oxygen-carriers were quite similar to the activation energies found by
36
37 other authors working with commercial catalysts^{26,29,30}. Figure 9 shows a comparison
38
39 between the initial CH_4 disappearance rate obtained with the oxygen-carriers studied in
40
41 this work and the obtained by other authors working with conventional Ni catalyst. It
42
43 can be observed that the catalytic activity of the oxygen-carriers studied in this work was
44
45 smaller than the conventional catalyst activity. However, it must be taken into account
46
47 that the oxygen-carriers are materials with low specific area and metallic dispersion
48
49 whereas conventional catalyst are materials with high metallic dispersion due to they are
50
51 prepared and tested at lower temperatures than the temperatures used in this work.
52
53
54
55
56
57
58
59
60

3.1. Experimental results with the oxygen-carrier completely oxidized.

In the CLC or CLR systems the oxygen-carrier is not completely reduced but it is reduced as it reacts with the fuel gas. So, it is needed to analyze the effect of the oxygen-carrier conversion on its catalytic activity. For that, it were carried out experiments in the fixed-bed reactor, as described above, with the oxygen-carrier completely oxidized.

Figure 10 shows the gas composition (solid lines) and the oxygen-carrier conversion obtained experimentally for both oxygen-carriers. It can be observed that, for the same operation conditions, the conversion reached by the NiO18- α -Al₂O₃ oxygen-carrier was higher than the reached by the NiO21- γ -Al₂O₃ oxygen-carrier. It can be also observed that at the beginning of the reaction the CH₄ conversion was mainly to CO₂ and H₂O due to the oxygen excess in the system when the oxygen-carrier is completely oxidized. However, it was found that the CH₄ conversion was not complete in the first period of the reaction because there is not enough Ni metallic formed to catalyze the reforming reactions. This fact means that the CH₄ reforming reactions are needed to achieve complete CH₄ conversion, even when there is oxygen excess in the system as in CLC operation conditions.

To analyze these results, it was developed a mathematical model to describe the reaction of CH₄ and the gases formed with the oxygen-carriers in the fixed-bed reactor. In the model it was assumed a homogeneous and isothermal bed, and plug flow conditions for the gas phase with no axial and radial dispersions

The mass balance in the reactor should be included in the reactor model according to the mechanism proposed. The reaction mechanism proposed for the Ni-based oxygen-carriers was based on the works of several authors³¹⁻³³ and included the reactions that can take place in the fuel-reactor (see Table 5). The kinetics parameters of the reduction of the oxygen-carriers with CH₄, H₂ and CO used in the model were determined in a previous work³⁴. According to this model, at the beginning of the reaction, the oxygen-carrier is completely oxidized favoring the total oxidation of CH₄ to form CO₂ and H₂O. As the reaction proceeds, the oxygen-carrier is partially reduced and the metallic Ni formed catalyzes the reforming reactions of CH₄ to form CO, CO₂ and H₂. The CO and H₂ formed can react with the oxygen-carrier to form CO₂ and H₂O respectively. The CO also reacts with H₂O through WGS reaction. Carbon formation through CH₄ decomposition was not taken into account in the model because H₂O was fed together with the CH₄ to the reactor.

The mass balance for each gas present in the reactor on a differential cross-section of the bed yields:

$$\frac{\partial C_{CH_4}}{\partial t} = -\frac{u_g}{\varepsilon_{fb}} \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon_{fb}}{\varepsilon_{fb}} f_{w,s} \bar{\rho}_{sol} (1/4 (-r_{OC1}) + r_1 + r_3) \quad (16)$$

$$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} = -\frac{u_g}{\varepsilon_{fb}} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon_{fb}}{\varepsilon_{fb}} f_{w,s} \bar{\rho}_{sol} (3 r_1 + 4 r_3 + r_2 - (-r_{OC2})) \quad (17)$$

$$\frac{\partial C_{CO}}{\partial t} = -\frac{u_g}{\varepsilon_{fb}} \frac{\partial C_{CO}}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon_{fb}}{\varepsilon_{fb}} f_{w,s} \bar{\rho}_{sol} (r_1 - r_2 - (-r_{OC3})) \quad (18)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = -\frac{u_g}{\varepsilon_{fb}} \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon_{fb}}{\varepsilon_{fb}} f_{w,s} \bar{\rho}_{sol} ((-r_{OC1}) + r_3 + r_2 + (-r_{OC3})) \quad (19)$$

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} = -\frac{u_g}{\varepsilon_{fb}} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon_{fb}}{\varepsilon_{fb}} f_{w,s} \bar{\rho}_{sol} (1/2 (-r_{OC1}) - r_1 - r_2 - 2 r_3 + (-r_{OC2})) \quad (20)$$

The z-coordinate indicates the axial position in the bed, with $z = 0$ at the gas inlet point, i.e. the upper limit of the bed. This equation was solved with the following initial and boundary conditions, respectively:

$$C_i|_{z=0} = C_{i,in} \text{ and } C_i|_{z>0} = 0 \text{ at } t = 0 \quad (21)$$

$$C_i|_{z=0} = C_{i,in} \text{ at } t > 0 \quad (22)$$

Two different nickel compounds, NiO and NiAl₂O₄, were present in both oxygen-carriers, as it was showed in Table 1, and it was found that both phases are active for oxygen transfer although with very different reactivities. Dueso et al.³⁵ determined in a previous work the kinetic parameters for the reduction of both nickel compounds in the NiO21- γ Al₂O₃ and NiO18- α Al₂O₃ oxygen-carriers with CH₄, CO and H₂ as fuels in a TGA. These kinetic parameters are shown in Tables 6 and 7 and have been used in this work to determine the reaction rates r_{OC1} , r_{OC2} , r_{OC3} . The NiO reduction in both oxygen carriers was described using an empirical linear model described by equation 23:

$$X_{NiO} = \frac{t}{\tau_{NiO}} \quad (23)$$

and

$$\frac{dX_{NiO}}{dt} = \frac{1}{\tau_{NiO}} \quad (24)$$

The reduction of the NiAl₂O₄ present in the oxygen carriers was described with the changing grain size model. In this model, the particles are assumed to be formed by small spherical grains, each one following a shrinking core model during the reaction.

For the NiO18- α Al₂O₃ it was assumed that the reaction rate was controlled by the chemical reaction and for the NiO21- γ Al₂O₃ it was assumed that the reaction rate was controlled by the chemical reaction and the diffusion through the product layer. The equations which describe this model under chemical reaction rate control are:

$$\frac{t}{\tau_{ch}} = 1 - (1 - X_{NiAl_2O_4})^{1/3} \quad (25)$$

$$\tau_{ch} = \frac{\rho_{m,NiAl_2O_4} \cdot r_{g,NiAl_2O_4}}{b \cdot k \cdot C^n} \quad (26)$$

When the reaction rate was controlled by the chemical reaction and the diffusion through the product layer:

$$\tau = \tau_{ch} + \tau_{dif} \quad (27)$$

being

$$\frac{t}{\tau_{dif}} = 3 \left[1 - (1 - X_{NiAl_2O_4})^{2/3} + \frac{1 - [Z + (1 - Z) \cdot (1 - X_{NiAl_2O_4})^{2/3}]}{Z - 1} \right] \quad (28)$$

$$\tau_{dif} = \frac{\rho_{m,NiAl_2O_4} \cdot r_{g,NiAl_2O_4}^2}{6 \cdot b \cdot D_s \cdot C} \quad (29)$$

From these results the reaction rates r_{OC1} , r_{OC2} , r_{OC3} were calculated using the following expression:

$$(-r_{OC,i}) = R_0 \frac{dX}{dt} \frac{1}{M_o} \quad (30)$$

The differential mass balances in the reactor were solved to obtain the evolution with time of the longitudinal profiles of gas concentration and solid conversion through the

1
2
3 bed. The model was solved using the finite differences method, considering differential
4
5 elements of height Δz , and starting from the gas inlet point. The model solution gave the
6
7 evolution with time of the CH_4 conversion and gases concentration at each differential
8
9 element. Figure 10 shows the comparison between the gas composition obtained
10
11 experimentally and the gas composition predicted by the model at the outlet of the
12
13 reactor for both oxygen-carriers. It can be observed that the gas composition given by
14
15 the model do not agree with the experimental data in the first period of the reaction. In
16
17 this period, the model predicted a higher CH_4 conversion than the observed
18
19 experimentally. This was due to in the simulations carried out with the model, it was
20
21 considered that the reforming reactions took place since the beginning of the reaction,
22
23 which seems to be that it was not realistic because there was not, or there was not
24
25 enough, metallic Ni formed to catalyze the reactions.
26
27
28
29
30
31
32
33

34 For a better prediction of the experimental results it was included a factor of the
35
36 catalytic activity (α_{cat}) of the oxygen-carrier for the reforming reactions rates (r_1 and r_3)
37
38 which increased with the reduction degree of the oxygen-carrier. This factor is 1 when
39
40 the oxygen-carrier is completely reduced and it is calculated as a function of the
41
42 oxygen-carrier conversion when the oxygen-carrier is partially oxidized using the
43
44 following expression:
45
46
47
48
49
50

$$\alpha_{\text{cat}} = a + bX_{\text{OC}} + cX_{\text{OC}}^2 \quad (31)$$

51
52
53
54
55

56 Taking into account this factor, the reaction rates for reforming reactions, r_1 and r_3 , were
57
58 calculated as a function of the oxygen-carrier conversion as follows:
59
60

$$r_1(X_{OC}) = \alpha_{cat}(X_{OC}) \cdot r_1(X_{OC}=1) \quad (32)$$

$$r_3(X_{OC}) = \alpha_{cat}(X_{OC}) \cdot r_3(X_{OC}=1) \quad (33)$$

To determine the relationship between the catalytic activity of the oxygen-carrier and its conversion, this is, to determine the values of the parameters a, b, and c in equation 31 the Nelder and Mead³⁵ method was used by curve fitting to the experimental CH₄ conversion versus time data. Table 8 shows the parameters of the factor of catalytic activity obtained for each oxygen-carrier. The α_{cat} values of the NiO21- γ Al₂O₃ oxygen-carrier were lower than the obtained for the NiO18- α Al₂O₃ oxygen-carrier for the main part of the conversion range. However, Figure 11 shows the CH₄ disappearance rate as a function of the oxygen-carrier conversion for both oxygen-carriers, and it can be observed that the CH₄ disappearance rate for the NiO21- γ Al₂O₃ is higher than the CH₄ disappearance rate for the NiO18- α Al₂O₃ oxygen-carrier.

Figure 12 shows a comparison between the gas composition obtained experimentally and the gas composition predicted by the model at the outlet of the fixed-bed reactor taking into account the factor of the catalytic activity. It can be observed that the gas composition predicted by the model and the gas composition obtained experimentally are in good agreement during all the reaction period. So, based on these results, it can be concluded that the catalytic activity of the oxygen-carriers depends on its reduction/oxidation degree and that the reforming reactions are of great relevance to achieve a complete CH₄ conversion either in a CLR or CLC system.

4. Conclusions

The catalytic activity for the steam methane reforming and WGS reactions of two Ni-based oxygen-carriers, NiO18- α -Al₂O₃ and NiO21- γ -Al₂O₃, used for CLC and CLR has been determined in a fixed-bed reactor. It has been found that the catalytic activity for the steam methane reforming and WGS reactions of both oxygen-carriers was similar but lower than the catalytic activity of others conventional Ni-bases catalyst.

The catalytic activity of the oxygen-carriers depended on its oxidation/reduction degree, increasing the catalytic activity with increasing the oxygen-carrier conversion.

It was observed that the methane reforming reactions are of great relevance to achieve a high CH₄ conversion in a CLC or CLR system, so, the knowledge of the kinetics of these reactions is essential for the subsequent design of CLC and CLR systems.

Acknowledgments

This work was partially supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) (CTQ2007-64400) and the European Commission, under the 6th Framework Programme (CACHET Project, Contract no. 019972), and from the CCP2 (CO₂ Capture Project), a partnership of BP, Chevron, Conoco-Phillips, Eni Technology, Norsk Hydro, Shell, Suncor, and Petrobras. M. Ortiz thanks Diputación General de Aragón for the F.P.I. fellowship.

Nomenclature

b stoichiometric factor in the reduction reaction of metal oxide (moles of MeO per mole of fuel gas)

1		
2		
3	C	gas concentration (mol m ⁻³)
4		
5	D _s	diffusion coefficient through the product layer (m ² s ⁻¹)
6		
7	D _{s,0}	preexponential factor of D _s (m ² s ⁻¹)
8		
9	E _j	activation energy of reaction j (J mol ⁻¹)
10		
11	E _a	activation energy (J mol ⁻¹)
12		
13	E _{Ds}	activation energy of D _s (J mol ⁻¹)
14		
15	F _i	molar flow of gas i fed to the fixed-bed reactor (mol s ⁻¹)
16		
17	f _{w,s}	weigh fraction of solid in the bed
18		
19	k	chemical reaction rate constant (mol ¹⁻ⁿ m ³ⁿ⁻² s ⁻¹)
20		
21	K _i	adsorption constant of the gas i
22		
23	k _j	kinetics constant of the reaction j (mol kg ⁻¹ s ⁻¹)
24		
25	K _j	equilibrium constant of reaction j
26		
27	k _o	preexponential factor of the chemical reaction rate constant (mol ¹⁻ⁿ m ³ⁿ⁻² s ⁻¹)
28		
29	K _{o,i}	preexponential factor of the adsorption constant
30		
31	k _{o,j}	preexponential factor of the kinetics constant of the reaction j (mol kg ⁻¹ s ⁻¹)
32		
33	M _O	molecular weight of oxygen (kg mol ⁻¹)
34		
35	n	reaction order
36		
37	P _{i,in}	partial pressure of gas i coming to the reactor (Pa)
38		
39	P _{i,out}	partial pressure of gas i leaving the reactor (Pa)
40		
41	Q _{in}	molar flow of the gas coming into the reactor (mol m ⁻³ s ⁻¹)
42		
43	Q _{out}	molar flow of the gas leaving the reactor (mol m ⁻³ s ⁻¹)
44		
45	r	reaction rate (mol kg ⁻¹ s ⁻¹)
46		
47	r _{g,NiAl₂O₄}	grain radius of the NiAl ₂ O ₄ (m)
48		
49	R _o	oxygen transport capacity of the oxygen carrier (kg O kg OC ⁻¹)
50		
51	t	time (s)
52		
53		
54		
55		
56		
57		
58		
59		
60		

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28

T	temperature (K)
u_g	gas velocity (m s^{-1})
W	mass of oxygen-carrier (kg)
X_i	conversion of gas i
$X_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}$	nickel aluminate conversion
X_{NiO}	nickel oxide conversion
X_{OC}	oxygen-carrier conversion
z	axial coordinate in the bed (m)
Z	expansion ratio
ΔH_j	activation energy of K_j (J mol^{-1})

29
30
31

Greek letters

32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

α	factor of catalytic activity
ε_{fb}	fixed-bed porosity
$\rho_{\text{m},\text{NiAl}_2\text{O}_4}$	molar density of NiAl_2O_4 in the solid (mol m^{-3} solid)
$\bar{\rho}_{sol}$	mean solid density in the bed (kg m^{-3})
τ	time for complete conversion (s)
τ_{ch}	time for complete conversion when reaction rate is controlled by chemical reaction (s)
τ_{dif}	time for complete conversion when reaction rate is controlled by diffusion in the product layer (s)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

References

- [1] IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change Eds. Metz B, Davidson O, de Coninck HC, Loos M, and Meyer LA. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2005.
- [2] Ishida, M.; Jin, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2469-2472.
- [3] Lyngfelt, A.; Leckner, B.; Mattisson, T. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 3101-3113.
- [4] Ortiz, M.; Abad, A.; de Diego, L.F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Adánez, J. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2011**, 36, 9663-9672.
- [5] Mattison, T.; Lyngfelt, A. Proceedings of the 2nd Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, Sweden, **2001**.
- [6] Lyngfelt, A.; Johansson, M.; Mattisson, T. 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds (CFB-9), Hamburg, Germany, **2008**.
- [7] Adánez, J.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L.F. *Prog. Energ. Combust.* **2011**. Submitted for publication.
- [8] Hossain, M.M.; de Lasa, H.I. *Chem. Eng. Sci.* **2008**, 63, 4433-4451.
- [9] Linderholm, C.; Abad, A.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. *Int. J. Greenhouse Gas Control.* **2008**, 2, 520-530.
- [10] Adánez, J.; Dueso, C.; de Diego, L.F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Abad, A. *Energy Fuels.* **2009**, 23, 130-142.
- [11] Kolbitsch, P.; Bolhàr-Nordenkampf, J.; Pröll, T.; Hofbauer, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 5542-5547.
- [12] Ryu, H.J.; Jo, S.H.; Park, Y.; Bae, D.H.; Kim, S. Proc 1st Int Conf on Chemical Looping, Lyon, France, **2010**.

- 1
2
3 [13] Zafar, Q.; Mattisson, T.; Gevert, B. *Energy Fuels*. **2006**, 20, 34-44.
4
5
6 [14] Rydén, M.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T.; Chen, D.; Holmen, A.; Bjørgum, E. *Int. J.*
7
8 *Greenhouse Gas Control*. **2008**, 2, 21-36.
9
10 [15] Zafar, Q.; Mattisson, T.; Gevert, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 3485-3498.
11
12 [16] Johansson, M.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A.; Abad, A. *Fuel*. **2008**, 87, 988-1001.
13
14 [17] Dueso, C.; Abad, A.; García-Labiano, F.; de Diego, L.F.; Gayán, P.; Adánez, J.;
15
16 Lyngfelt, A. *Fuel*. **2010**, 89, 3399-3409.
17
18 [18] Jerndal, E.; Mattisson, T.; Thijs, I.; Snijkers, F.; Lyngfelt, A. *Int. J. Greenhouse*
19
20 *Gas Control*. **2010**, 4, 23-35.
21
22 [19] Dueso, C.; García-Labiano, F.; Adánez, J.; de Diego, L.F.; Gayán, P.; Abad, A.
23
24 *Fuel*. **2009**, 89, 3399-3409.
25
26 [20] García-Labiano, F.; de Diego, L.F.; Gayán, P.; Adánez, J.; Abad, A.; Dueso, C.
27
28 *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 2499-2508.
29
30 [21] Adánez, J.; Dueso, C.; de Diego, L.F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Abad, A.
31
32 *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 2509-2518.
33
34 [22] de Diego, L.F.; Ortiz, M.; García-Labiano, F.; Adánez, J.; Abad, A.; Gayán, P. *J.*
35
36 *Power Sources*. **2009**, 192, 27-34.
37
38 [23] Ortiz, M.; de Diego, L.F.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Adánez, J. *Int.*
39
40 *J. Hydrogen Energy*. **2010**, 35, 151-160.
41
42 [24] Gayán, P.; de Diego, L.F.; García-Labiano, F.; Adánez, J.; Abad, A.; Dueso, C.
43
44 *Fuel*. **2008**, 87, 2641-2650.
45
46 [25] Gayán, P.; Dueso, C.; Abad, A.; Adánez, J.; de Diego, L.F.; García-Labiano, F.
47
48 *Fuel*. **2009**, 88, 1016-1023.
49
50 [26] Xu, J.; Froment, G.F. *AIChE J.* **1989**, 35, 88-96.
51
52 [27] Soliman, M.A.; Adris, M.A.; Al-Ubaid, A.S.; El-Nashai, S.S.E.H. *J. Chem. Tech.*
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 *Biotechnol.* **1992**, 55, 131-138.
4

5 [28] XLSTAT. Paris, France: Addinsoft; **2009**.
6

7 [29] Hou, K.; Hughes, R. *Chem. Eng. J.* **2001**, 82, 311-328.
8

9 [30] Hoang, D.L.; Chan, S.H.; Ding, O.L. *Chem. Eng. J.* **2005**, 112, 1-11.
10

11 [31] Dewaele, O.; Froment, G.F. *J. Catal.* **1999**, 184, 499–513.
12

13 [32] Iliuta, I.; Tahoces, R.; Patience, G.S.; Riffart, S.; Luck, F. *AIChE J.* **2010**, 56,
14 1063–1079.
15

16 [33] Abad, A.; Adánez, J.; García-Labiano, F.; de Diego, L.F.; Gayán, P.; Kolbitsch, P.;
17 Pröll, T. Proc 1st Int Conf on Chemical Looping, Lyon, France, **2010**.
18

19 [34] Dueso, C.; Ortiz, M.; Abad, A.; García-Labiano, F.; de Diego, L.F.; Gayán, P.;
20 Adánez, J. Sent to *Chem. Eng. J.*
21

22 [35] Nelder, J. A.; Mead, R. *Comput. J.* **1964**, 7, 308-313.
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Table 1. Properties of the fresh and used NiO-based oxygen-carriers.

Properties	NiO21- γ Al ₂ O ₃		NiO18- α Al ₂ O ₃	
	Fresh	Used*	Fresh	Used*
Apparent density (g cm ⁻³)	1.7	1.9	2.5	2.5
BET surface area (m ² g ⁻¹)	83.4	29.0	7.0	6.8
Porosity (%)	50.7	48.4	42.5	42
Mechanical strength (N)	2.6	2.4	4.1	3.7
XRD phases	γ -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄	γ -Al ₂ O ₃ , NiO**,NiAl ₂ O ₄	α -Al ₂ O ₃ , NiO,NiAl ₂ O ₄	α -Al ₂ O ₃ , NiO,NiAl ₂ O ₄

* particles used in this work

** minor phase

Table 2. Experimental conditions

CH₄ concentration (%)	H₂O/CH₄/H₂	Temperature (°C)
8	3:1:1	700, 800, 900
8	5:1:1	700, 800, 900
8	7:1:1	700, 800, 900
CO₂ concentration (%)	H₂/CO₂	Temperature (°C)
10	0.5	500, 600, 700
10	0.75	500, 600, 700
10	1	500, 600, 700

Table 3. Possible reactions in a methane steam reforming process

Nº	Reaction	ΔH_{298} (kJ mol ⁻¹)
1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$	206.1
2	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41.15
3	$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	165.0
4	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	247.3
5	$\text{CH}_4 + 3 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 4 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	330.0
6	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2$	74.82
7	$2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{CO}_2$	-173.3
8	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131.3
9	$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-90.13
10	$\text{CH}_4 + 2 \text{CO} \rightleftharpoons 3 \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-187.6
11	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-15.3

Table 4. Kinetics parameters obtained for each oxygen-carrier

Oxygen-carrier	$k_{o,1}$ (mol kg ⁻¹ s ⁻¹)	E_1 (kJ mol ⁻¹)	$k_{o,2}$ (mol kg ⁻¹ s ⁻¹)	E_2 (kJ mol ⁻¹)	$k_{o,3}$ (mol kg ⁻¹ s ⁻¹)	E_3 (kJ mol ⁻¹)	K_{0,H_2O}	ΔH_{H_2O} (kJ mol ⁻¹)
NiO21- γ Al ₂ O ₃	$2 \cdot 10^{15}$	274.9	$3.25 \cdot 10^5$	86.3	$7.21 \cdot 10^8$	144.5	1.58 10 ⁴	62.1
NiO18- α Al ₂ O ₃	$1.4 \cdot 10^{16}$	272.1	$2.04 \cdot 10^2$	50.3	$3.1 \cdot 10^{12}$	206.8	1.2 10 ⁶	90.3

Table 5. Main reactions happening in the fuel-reactor of a CLC or CLR process using CH₄ as fuel

Reaction	Reaction rate
$\text{CH}_4 + 4 \text{NiO} \leftrightarrow 4 \text{Ni} + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$(-r_{\text{OC1}})$
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	r_1
$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	r_3
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	r_2
$\text{H}_2 + \text{NiO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$	$(-r_{\text{OC2}})$
$\text{CO} + \text{NiO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{Ni}$	$(-r_{\text{OC3}})$

Table 6. Kinetics parameters for the reduction reaction of the NiO present in the oxygen-carriers

	CH₄	H₂	CO
n	0.2	0.42	0.65
k ₀ (mol ¹⁻ⁿ · m ³ⁿ⁻² · s ⁻¹)	1.9 x 10 ⁻¹	1.4 x 10 ⁻¹	5.5 x 10 ⁻²
E _a (kJ · mol ⁻¹)	5	5	4

Table 7. Kinetic parameters for the reduction reaction of NiAl₂O₄ present in the oxygen-carriers.

	CH ₄	H ₂	CO
NiO18-αAl₂O₃			
<i>Chemical reaction</i>			
n	1.7	0.6	0.7
k ₀ (mol ¹⁻ⁿ · m ³ⁿ⁻² · s ⁻¹)	2.8 x 10 ¹⁰	8.3 x 10 ⁴	2.5 x 10 ⁻³
E _a (KJ · mol ⁻¹)	400	235	82
NiO21-γAl₂O₄			
<i>Chemical reaction</i>			
n	1	0.6	1
k ₀ (mol ¹⁻ⁿ m ³ⁿ⁻² s ⁻¹)	1.5 x 10 ¹⁰	1.5 x 10 ⁵	1.5 x 10 ⁻³
E _a (kJ mol ⁻¹)	375	235	89
<i>Diffusion on the product layer</i>			
D _{s0} (m ² s ⁻¹)	3.5 x 10 ⁻⁵	4.2 x 10 ⁻²	
E _{Ds} (kJ mol ⁻¹)	200	280	

Table 8. Parameters of the factor of catalytic activity

	NiO18- α Al ₂ O ₃	NiO21- γ Al ₂ O ₃
a	0	0
b	1	0.19
c	0	0.81

Captions for figures

Figure 1. Schematic diagram of (a) chemical-looping combustion and (b) chemical-looping reforming process.

Figure 2. Experimental setup

Figure 3. Gas product distribution obtained during a typical steam methane reforming experiment. NiO21- γ Al₂O₃. T=700°C. $W / F_{CH_4} = 0.4$ g h/mol CH₄, H₂O/CH₄/H₂ = 5:1:1.

Figure 4. Gas product distribution obtained during a typical reverse water gas shift experiment. NiO18- α Al₂O₃, T=500°C, $W / F_{CO_2} = 0.2$ g h/mol CO₂, H₂/CO₂= 1.

Figure 5. CH₄ conversion vs. space time curves obtained with the NiO21- γ Al₂O₃ oxygen-carrier working at a) different H₂O/CH₄/H₂ molar ratios, T=900°C, and b) different temperatures, H₂O/CH₄/H₂= 3:1:1.

Figure 6. CO₂ conversion vs. space time curves obtained with the NiO18- α Al₂O₃ oxygen-carrier working at a) different H₂/CO₂ molar ratios, T= 700°C, and b) different temperatures, H₂/CO₂ =1.

Figure 7. Temperature dependence of kinetic and adsorption constants.

Figure 8. Comparison between the reaction rates determined experimentally and the reaction rates predicted. a) NiO21- γ Al₂O₃ and b) NiO18- α Al₂O₃

Figure 9. Initial CH₄disappearance rate obtained with the oxygen-carriers studied in this work and the obtained by other authors working with conventional Ni catalyst. (1) Xu y Froment, (2) Hoang y col. (3) Hou y Hughes, (4) NiO21- γ Al₂O₃ y (5) NiO18- α Al₂O₃

1
2
3 **Figure 10.** Gas product composition at the exit of the fixed-bed reactor. Continuous
4 lines: experimental results. Dotted lines: values predicted by the model. a) NiO18-
5 α Al₂O₃ and b) NiO21- γ Al₂O₃. T = 900°C.
6
7
8
9

10 **Figure 11.** CH₄ disappearance rate as a function of the oxygen-carrier conversion. T =
11 900°C.
12
13
14

15 **Figure 12.** Gas product composition at the exit of the fixed-bed reactor. Continuous
16 lines: experimental results. Dotted lines: values predicted by the model taking into
17 account the factor of catalytic activity. a) NiO18- α Al₂O₃ and b) NiO21- γ Al₂O₃. T =
18 900°C.
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

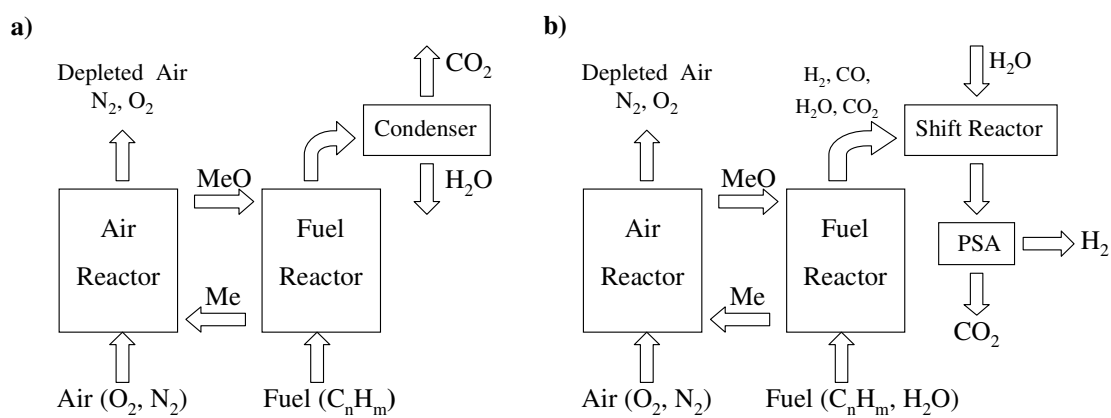


Figure 1. Schematic diagram of (a) chemical-looping combustion and (b) chemical-looping reforming process.

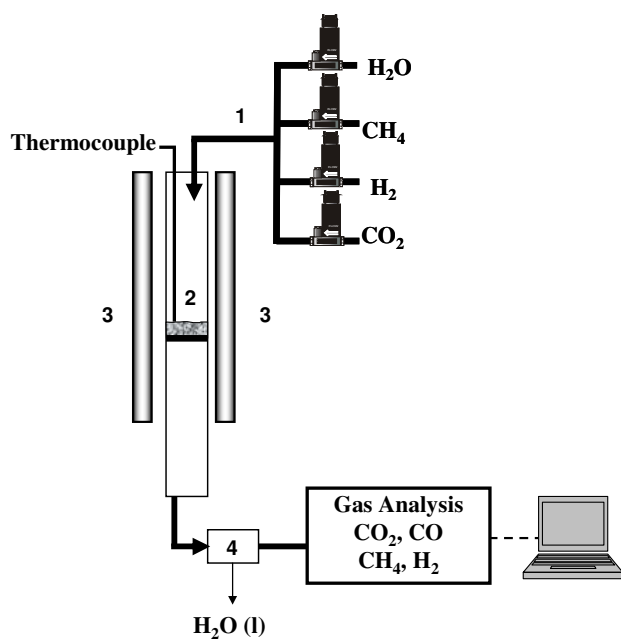


Figure 2. Experimental setup

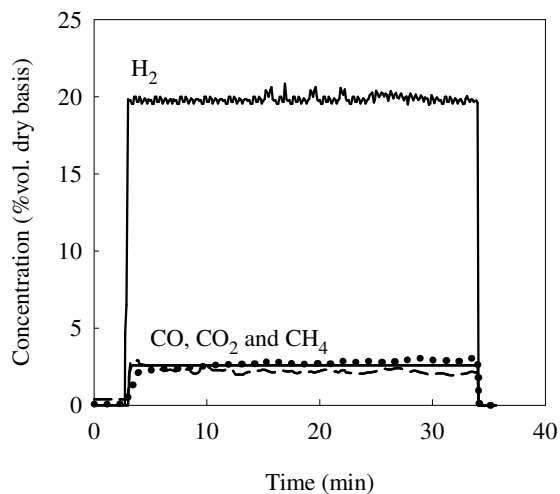


Figure 3. Gas product distribution obtained during a typical steam methane reforming experiment.

NiO₂₁- γ Al₂O₃. T=700°C. $W / F_{CH_4} = 0.4$ g h/mol CH₄, H₂O/CH₄/H₂ = 5:1:1.

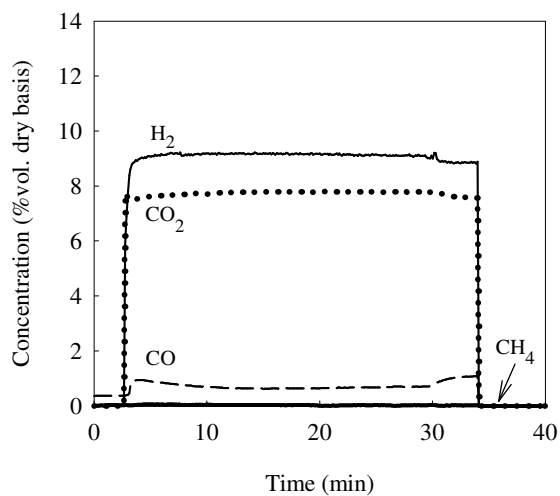


Figure 4. Gas product distribution obtained during a typical reverse water gas shift experiment.

NiO18- α Al₂O₃, T=500°C, $W / F_{CO_2} = 0.2$ g h/mol CO₂, H₂/CO₂= 1

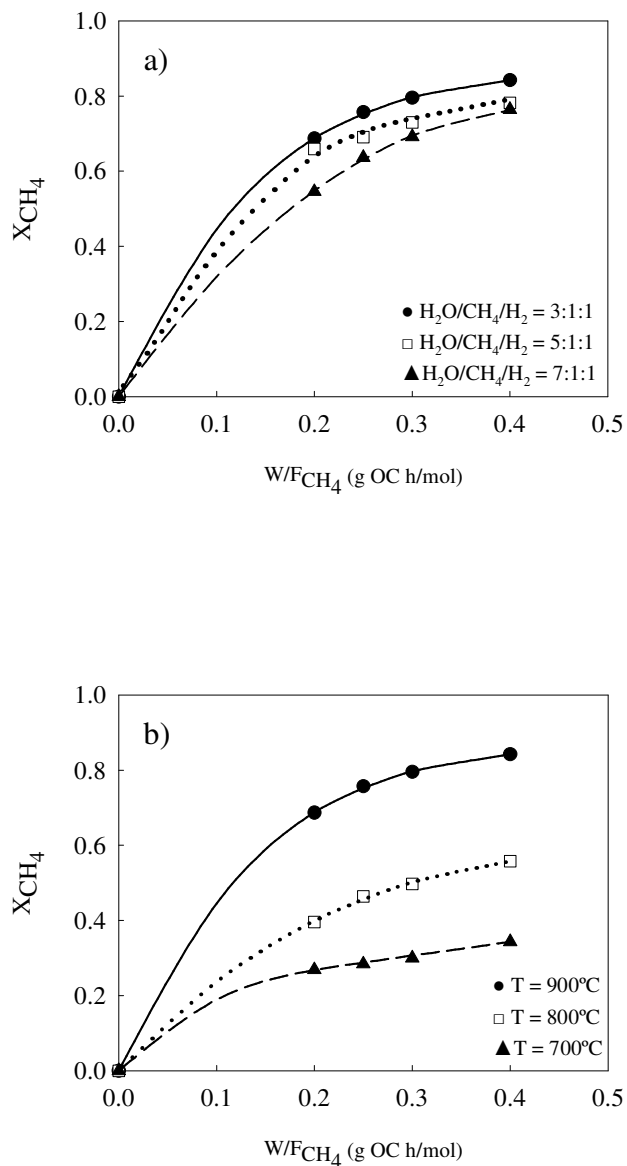


Figure 5. CH₄ conversion vs. space time curves obtained with the NiO₂1- γ Al₂O₃ oxygen-carrier working at a) different H₂O/CH₄/H₂ molar ratios, T=900°C, and b) different temperatures, H₂O/CH₄/H₂= 3:1:1.

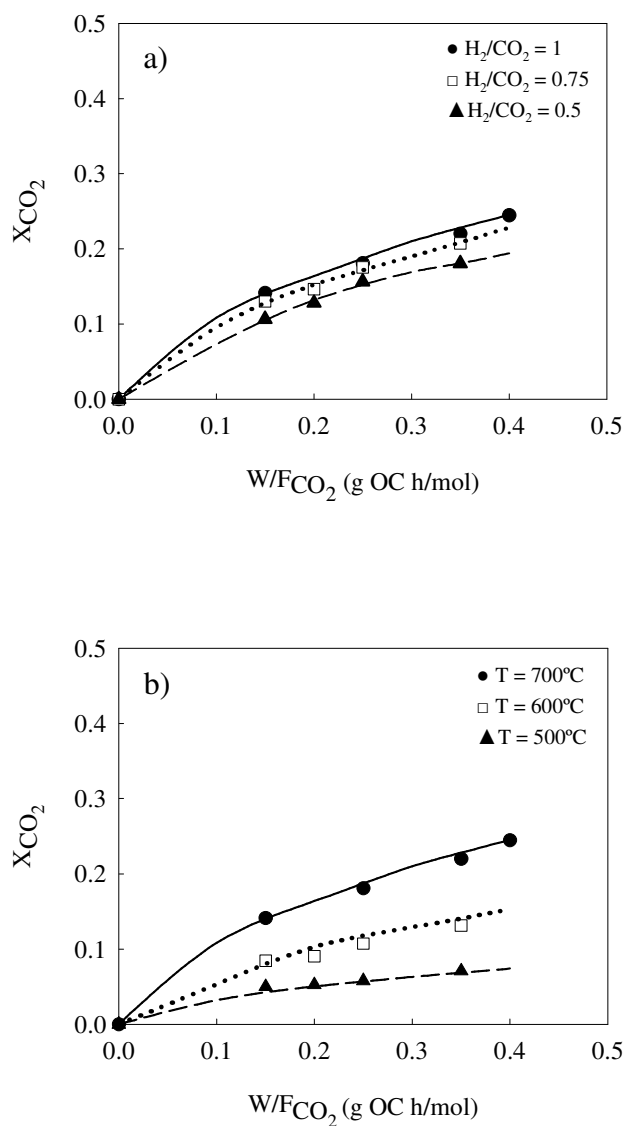


Figure 6. CO₂ conversion vs. space time curves obtained with the NiO18- α -Al₂O₃ oxygen-carrier working at a) different H₂/CO₂ molar ratios, T = 700°C, and b) different temperatures, H₂/CO₂ = 1.

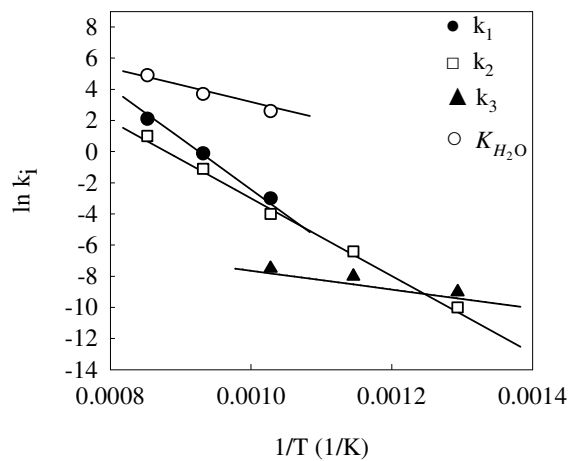
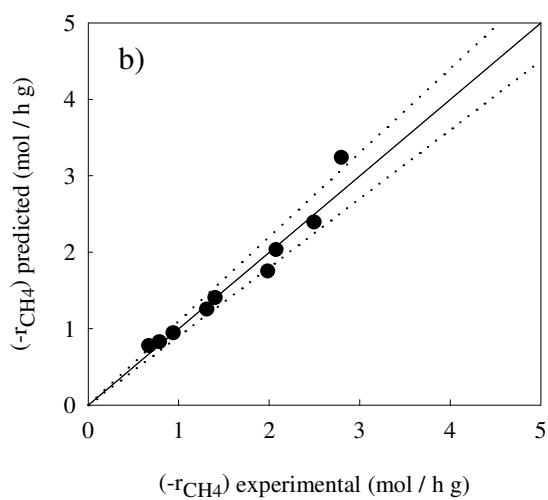
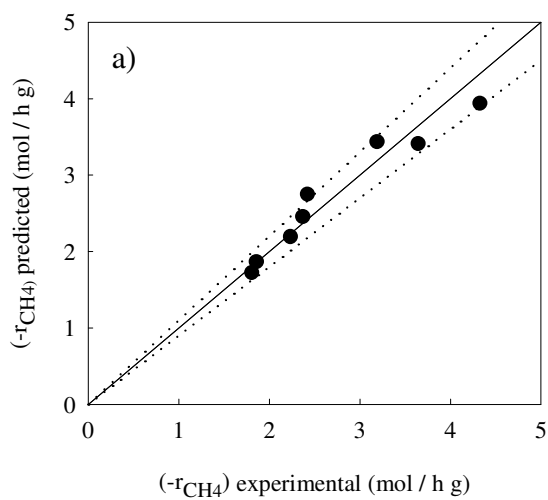


Figure 7. Temperature dependence of kinetic and adsorption constants.



49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Figure 8. Comparison between the reaction rates determined experimentally and the reaction rates predicted. a) NiO21- γ -Al₂O₃ and b) NiO18- α -Al₂O₃

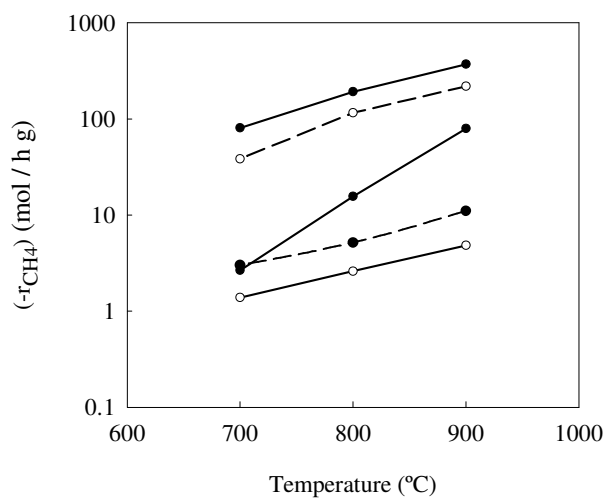


Figure 9. Initial CH₄ disappearance rate obtained with the oxygen-carriers studied in this work and the obtained by other authors working with conventional Ni catalyst. (1) Xu y Froment, (2) Hoang y col. (3) Hou y Hughes, (4) NiO21- γ -Al₂O₃ y (5) NiO18- α -Al₂O₃

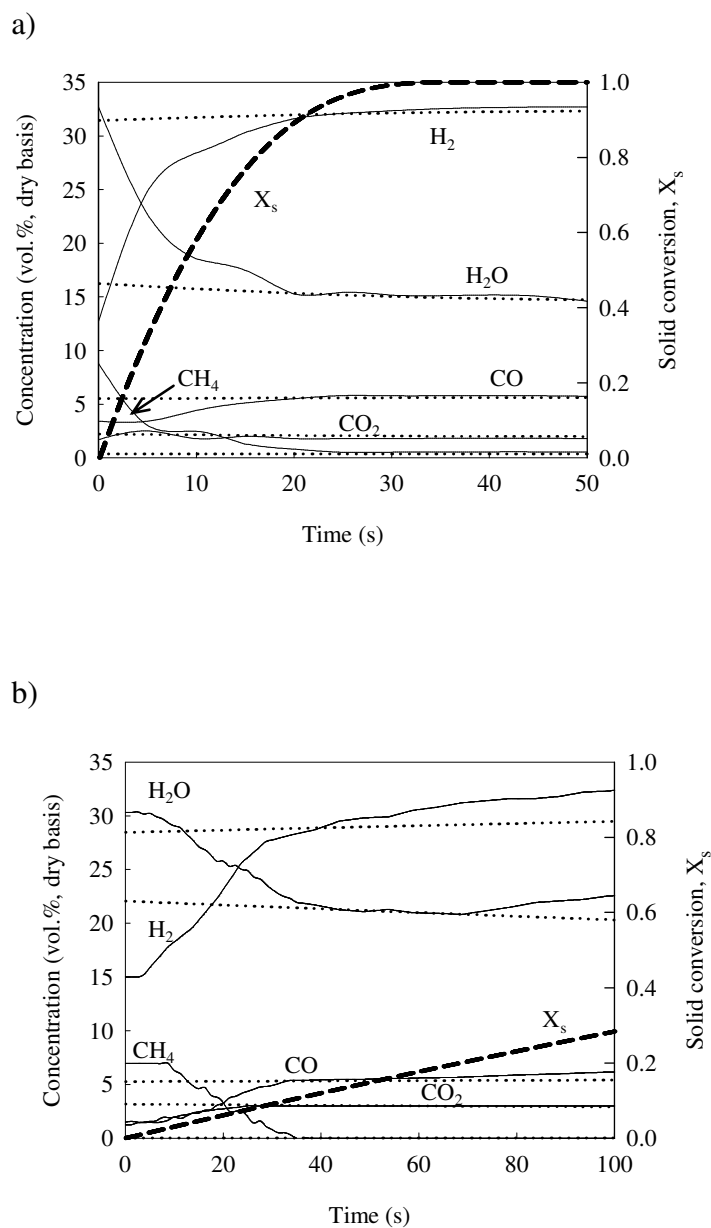


Figure 10. Gas product composition at the exit of the fixed-bed reactor. Continuous lines: experimental results. Dotted lines: values predicted by the model. a) NiO18- α -Al₂O₃ and b) NiO21- γ -Al₂O₃. T = 900°C.

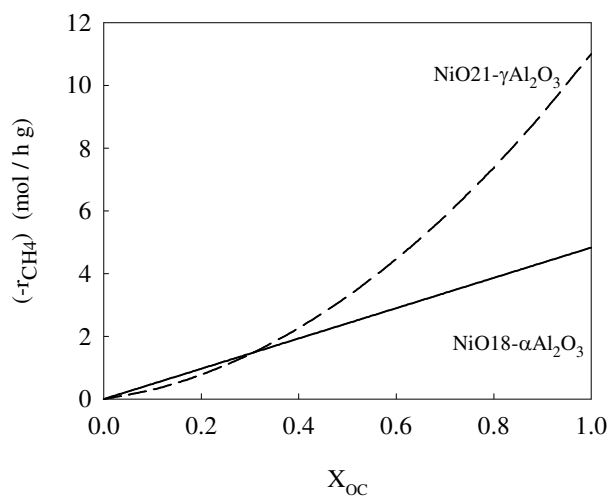


Figure 11. CH₄ disappearance rate as a function of the oxygen-carrier conversion. T = 900°C.

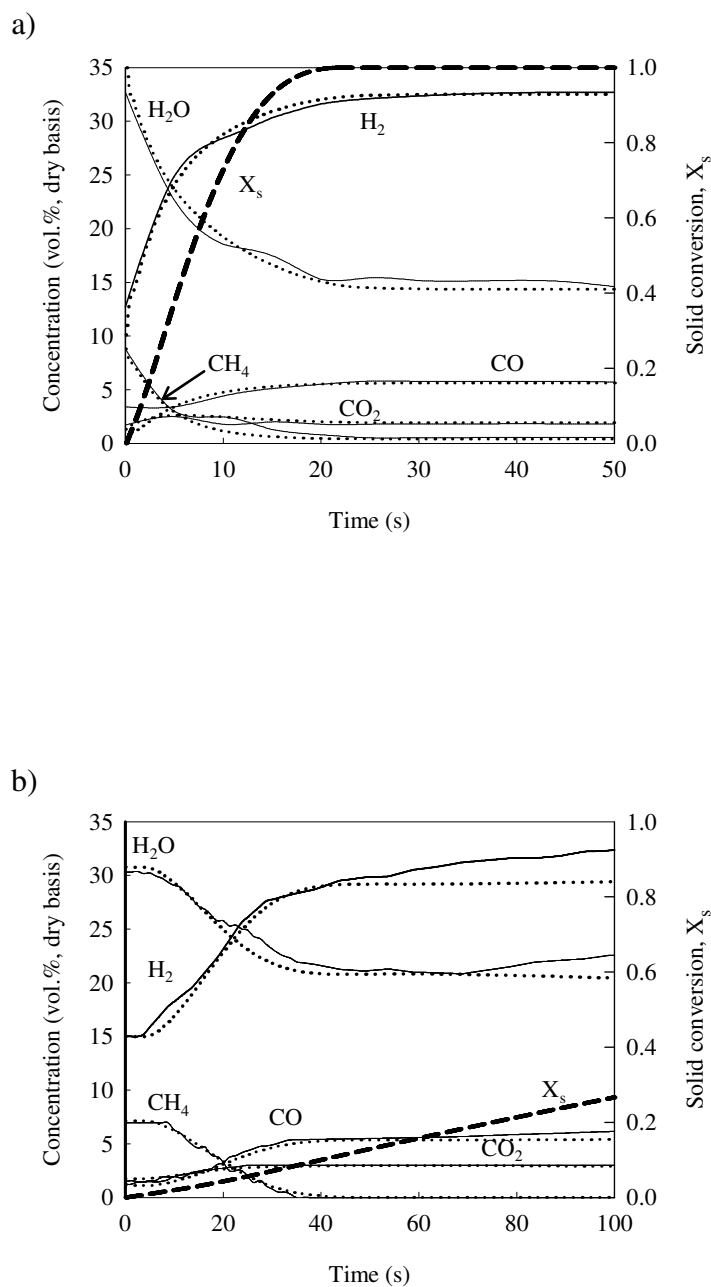


Figure 12. Gas product composition at the exit of the fixed-bed reactor. Continuous lines: experimental results. Dotted lines: values predicted by the model taking into account the factor of catalytic activity. a) NiO18- α -Al₂O₃ and b) NiO21- γ -Al₂O₃. T = 900°C.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Artículo VI

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Optimization of hydrogen production by Chemical-Looping auto-thermal Reforming working with Ni-based oxygen-carriers

María Ortiz, Alberto Abad*, Luis F. de Diego, Francisco García-Labiano, Pilar Gayán, Juan Adánez

Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 March 2011

Received in revised form

4 May 2011

Accepted 5 May 2011

Available online 12 June 2011

Keywords:

Hydrogen production

Chemical-Looping

Oxygen-carrier

Nickel oxide

Heat balance

ABSTRACT

Chemical-Looping auto-thermal Reforming (CLRa) is a new process for hydrogen production from natural gas that uses the same principles as Chemical-Looping Combustion (CLC). The main difference with CLC is that the desired product is syngas ($H_2 + CO$) instead of $CO_2 + H_2O$. For that, in the CLRa process the air-to-fuel ratio is kept low to prevent the complete oxidation of the fuel. The major advantage of this technology is that the heat needed for converting CH_4 to syngas is supplied without costly oxygen production and without mixing of air with carbon containing fuel gases.

An important aspect to be considered in the design of a CLRa system is the heat balance. In this work, mass and heat balances were done to determine the auto-thermal operating conditions that maximize H_2 production in a CLRa system working with Ni-based oxygen-carriers. It was assumed that the product gas was in thermodynamic equilibrium at the exit of the air- and fuel-reactors and the equilibrium gas compositions were obtained by using the method of minimization of the Gibbs free energy of the system. It was found that to reach auto-thermal conditions the oxygen-to-methane molar ratio should be higher than 1.20, which means that the maximum H_2 yield is about 2.75 mol H_2 /mol CH_4 . The best option to control the oxygen-to-methane molar ratio is to control the air flow fed to the air-reactor because a lower air excess is needed to reach auto-thermal conditions.

Copyright © 2011, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Carbon dioxide is an important greenhouse gas that strongly affects global warming. The global atmospheric concentration of carbon dioxide has increased from a preindustrial value of about 280 to 390 ppm in 2010 [1] being the combustion of fossil fuels in the transport sector one of the main contributors to it. In 2008, transport was responsible for 22% of world energy-related greenhouse gas emissions with about three quarters

coming from road vehicles [2]. There are different strategies to mitigate the emissions produced in transport such as improvement of the engine's efficiency, electric or hybrid vehicles or the use of alternatives fuels like biofuels and hydrogen.

Hydrogen is presented as a good alternative to be used as fuel in transport due to it does not produce emissions aside from water when is burned; however, hydrogen is an energy carrier that must be produced from a primary source of

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733977; fax: +34 976 733318.

E-mail address: abad@icb.csic.es (A. Abad).

energy. Nowadays, hydrogen is mainly produced from natural gas via steam methane reforming (SMR) [3]. In this technology the endothermic methane reforming reaction takes place in reformer tubes packed with a Ni catalyst. In order to supply the heat needed for the endothermic reaction, the reformers tubes are located inside a furnace where natural gas or an off-gas is burned and in consequence large amounts of CO₂ emissions are produced. With SMR it is possible to reach energy efficiencies of about 13.1–14.6 GJ/1000 Nm³, corresponding to a H₂ yield of 2.4–2.7 mol H₂ per mol CH₄ [4]. Auto-thermal reforming (ATR) is a possible alternative to conventional SMR [3]. In this process the exothermic partial oxidation of methane is used as heat source for the reforming reaction CH₄, H₂O and O₂ (or air) are fed together to an adiabatic reactor where both partial oxidation and reforming of methane happen. The main drawback of this process is the use of an air separation unit to produce the oxygen needed for the partial oxidation, which involves high energy consumption and costs, or if air is used instead of O₂ a CO₂ capture step is needed. Different processes of CH₄ reforming with CO₂ capture have shown values for H₂ production ranging from 2.1 to 2.6 mol H₂ per mol CH₄ [5].

New studies have been focused in hydrogen produced from renewable energy sources, for example, from electrolysis of water using wind energy or from biomass via gasification. The drawback of using renewable energy is its high costs, so, it seems that the production of hydrogen from fossil fuels, mainly from natural gas, will continue being the dominant technology for the next decades, despite the appreciable amount of CO₂ released during those processes. Therefore, the development of new concepts for H₂ production from fossil fuels, with reduced capital costs and CO₂ emissions, is highly desirable.

1.1. Chemical-Looping auto-thermal Reforming

Chemical-Looping auto-thermal Reforming (CLRa) is proposed as a new process for hydrogen production from natural gas without the need of an external heat supply, avoiding in this way the CO₂ emissions involved in the heat production. CLRa uses the same principles as Chemical-Looping Combustion (CLC), a novel combustion technology with inherent separation of the greenhouse gas CO₂ that involves the use of an oxygen-carrier, which transfers oxygen from air to the fuel avoiding the direct contact between them [6].

A CLC system is made of two interconnected fluidized bed reactors, designated as air- and fuel-reactors. In the fuel-reactor, the fuel gas (C_nH_{2m}) is oxidized to CO₂ and H₂O by an oxygen-carrier, usually a metal oxide (MeO) that is reduced to a metal (Me) or a reduced form of MeO. The metal or reduced oxide is further transferred into the air-reactor where it is oxidized with air, and the material regenerated is ready to start a new cycle. The flue gas leaving the air-reactor contains N₂ and unreacted O₂. The exit gas from the fuel-reactor contains only CO₂ and H₂O. After water condensation, almost pure CO₂ can be obtained with little energy lost for component separation.

CLRa as described in Fig. 1 was proposed by Mattisson and Lyngfelt [7]. This new process also uses the metal oxide to transfer oxygen to the fuel, being the main difference with CLC that the desired product is syngas (H₂ + CO). In the CLRa process the oxygen-to-fuel ratio is kept low to prevent

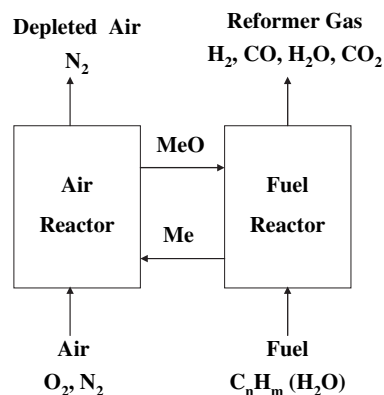


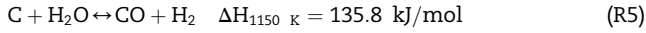
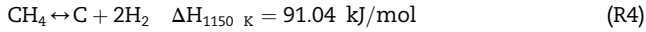
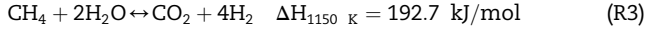
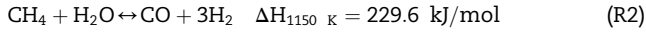
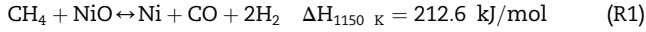
Fig. 1 – Chemical-Looping auto-thermal Reforming Scheme.

the complete oxidation of the fuel to CO₂ and H₂O. The major advantage of this process is that the heat needed for converting CH₄ to H₂ and CO is supplied without costly oxygen production and without mixing of air with carbon containing fuel gases.

A key issue for the Chemical-Looping Reforming (CLR) technology development is the selection of an oxygen-carrier with suitable properties: enough reactivity through cycles to reduce solids inventory; high resistance to attrition to minimize losses of elutriated solid; high selectivity for fuel conversion to CO and H₂; negligible carbon deposition what would release CO₂ in the air-reactor; and good properties for fluidization (no presence of agglomeration). In addition, the cost of the oxygen-carrier, environmental characteristics, and health aspects are also important. Different metal oxides supported on different inert materials have been proposed as oxygen-carriers for CLRa. Zafar et al. [8,9] prepared and tested different oxygen-carriers based on oxides of Fe, Mn, Ni and Cu and supported on SiO₂ and MgAl₂O₄. The Ni-based oxygen-carriers showed the highest selectivity toward H₂ and CO, while oxygen-carriers based on Fe, Cu and Mn suffered from poor selectivity and produced mostly CO₂, H₂O and unconverted CH₄.

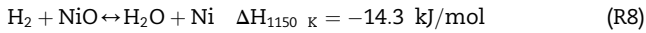
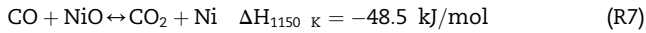
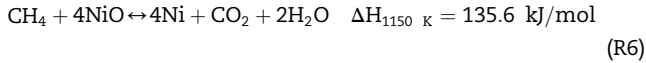
As Ni-based oxygen-carriers seem to be the most suitable for CLRa due to its strong catalytic properties, they have been widely studied. Particles prepared by different methods (freeze granulation, impregnation, and spray drying) and using different supports (Al₂O₃, MgAl₂O₄, Mg–ZrO₂), and NiO contents have been tested [10–12]. In fact, CLR has been demonstrated working with Ni-based oxygen-carriers by Rydén et al. [13–15] and by de Diego et al. [16] in small laboratory units, and by Pröll et al. [17] in a 140 kW fuel power in a dual circulating fluidized bed installation. These authors found that the methane conversion was high, the product gas was close to thermodynamic equilibrium, and no carbon formation observed. In addition, Pröll et al. achieved to work in auto-thermal operating conditions in the 140-kW pilot plant and found that the minimum air-to-fuel ratio to work under CLRa conditions was between 0.46 and 0.52 depending on the operating temperature.

If Ni-based oxygen-carriers are used in a CLRa system, the main reactions happening with different contribution in the fuel-reactor are:

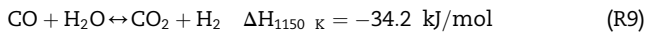


Reactions (R2)–(R4) are catalyzed by metallic Ni appearing through reaction (R1). The O/C molar ratio considered in this work is always higher than 1. In these conditions thermodynamic analyses showed that carbon formation by methane decomposition reaction does not occur. So, carbon never appeared in the calculations made for mass and heat balances in this work. This agrees to the fact that carbon formation has not been detected in experimental works.

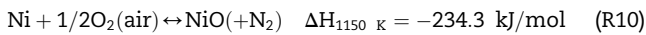
If an excess of oxygen is transferred to the fuel-reactor, CO₂ and H₂O can appear in some extension as products of combustion:



and the water gas shift equilibrium modifies the composition of gases as:



In the air-reactor the oxygen-carrier is regenerated by oxidation with air:



In CLRa, hydrogen must be produced without the need of an external heat supply. Thus, an important aspect to be considered in the design of a CLRa system is the heat balance. The oxidation reaction (R10) of the metal oxide is very exothermic, whereas the reduction reactions (R1) and (R6), and the steam reforming reaction (R2) are very endothermic. So, the heat for the endothermic reactions happening in the fuel-reactor must be given by the circulating solids coming from the air-reactor at higher temperature. The heat generated in the air-reactor must be enough high to fulfill the heat balance in the system without requirement for energy from an external source to the CLRa process.

The aim of this work was to determine the auto-thermal operating conditions that maximize H₂ production in a CLRa system working with Ni-based oxygen-carriers. For that, mass and heat balances in a CLRa system, varying the main operating parameters, like oxygen-to-fuel molar ratio, oxygen-carrier circulation flow-rate and H₂O/CH₄ molar ratio, have been done. Once the auto-thermal operating conditions for the CLRa system were determined, a heat balance to the global process, integrating the CLRa system with pre-heaters and a water gas shift reactor, was done.

2. Procedure

To determine the auto-thermal operating conditions that maximize H₂ production in a CLR system, mass and heat balances were carried out. The study has been made considering the use of Ni-based oxygen-carriers. As the heat balance depends on the NiO content in the oxygen-carrier and its conversion variation, ΔX_s, the most adequate NiO content and ΔX_s of the Ni-based oxygen-carrier to optimize the H₂ production were also determined.

The mass balance in the fuel-reactor of the CLR system, based on the O_{NiO}/CH₄ molar ratio, can be expressed as

$$\frac{F_s x_{\text{NiO,ox}}}{M_{\text{NiO}}} \Delta X_s = F_{\text{CH}_4} \frac{O_{\text{NiO}}}{\text{CH}_4} \quad (1)$$

where F_s is the oxygen-carrier circulation flow-rate, x_{NiO,ox} is the fraction of NiO present in the oxygen-carrier when it is completely oxidized, M_{NiO} is the molecular weight of NiO, and F_{CH₄} is the molar flow of CH₄ fed to the fuel-reactor. The O_{NiO}/CH₄ molar ratio is the amount of oxygen transferred by chemical reaction with NiO to the fuel gas per mol of CH₄ fed. The variation of the oxygen-carrier conversion between the fuel- and air-reactors, ΔX_s, was defined as:

$$\Delta X_s = X_{\text{AR}} - X_{\text{FR}} \quad (2)$$

$$X_{\text{AR}} = \frac{x_{\text{NiO,AR}} - x_{\text{NiO,red}}}{x_{\text{NiO,ox}} - x_{\text{NiO,red}}} \quad \text{and} \quad X_{\text{FR}} = \frac{x_{\text{NiO,FR}} - x_{\text{NiO,red}}}{x_{\text{NiO,ox}} - x_{\text{NiO,red}}} \quad (3)$$

being X_{AR} and X_{FR} the conversions of the oxygen-carrier at the exit of the air- and fuel-reactors respectively, and x_{NiO,i} the fraction of NiO in the oxygen-carrier.

The mass balance in the air-reactor, based on ΔX_{O₂}, can be written as:

$$\frac{F_s x_{\text{NiO,ox}}}{M_{\text{NiO}}} \Delta X_s = F_{\text{O}_2,\text{in}} \Delta X_{\text{O}_2} \quad (4)$$

$$\Delta X_{\text{O}_2} = \frac{F_{\text{O}_2,\text{in}} - F_{\text{O}_2,\text{out}}}{F_{\text{O}_2,\text{in}}} \quad (5)$$

where F_{O₂,in} is the molar flow of oxygen fed to the air-reactor, F_{O₂,out} is the molar flow of oxygen leaving the air-reactor and ΔX_{O₂} is the conversion of the oxygen in the air-reactor which is consumed by the oxygen carrier.

The molar flow-rate of each gas (CH₄, CO, CO₂, H₂, H₂O, O₂, and N₂) at the exit of the air- and fuel-reactors was obtained by reactions (R1)–(R10) assuming that the product gas was in thermodynamic equilibrium [13–17]. Thus, the gas composition depended on the oxygen transferred from the air to fuel, i.e. O_{NiO}/CH₄ and the flow of steam, i.e. H₂O/CH₄. The equilibrium gas compositions were obtained with the HSC Chemistry 6.1 software [18], which uses the method of minimization of the Gibbs free energy in the system. The molar flow-rate of NiO and Ni in the air- and fuel-reactors were obtained as a function of ΔX_{O₂} and ΔX_s by Eq. (4). Complete oxidation of the oxygen-carrier in the air-reactor was assumed. Therefore ΔX_s = 1 - X_{FR}, F_{NiO,inFR} = F_sx_{NiO,ox} and F_{Ni,inFR} = 0, F_{Ni,outFR} = X_{FR}F_sx_{NiO,ox} and F_{NiO,outFR} = (1 - X_{FR})F_sx_{NiO,ox}.

Mass balance to the global process integrating the CLR system with the water gas shift reactor and varying the

oxygen-to-fuel (O_{NiO}/CH_4) and the H_2O/CH_4 molar ratios was done. The water gas shift reactor was placed down-stream to the CLR system in order to increase the output of hydrogen via water gas shift equilibrium, see reaction (R9).

The heat balance in the CLRa system was done considering that the oxygen-to-fuel molar ratio can be controlled by two ways: (Case 1) limiting the oxygen introduced to the air-reactor by the air flow ($F_{O_2,in}$), i.e. varying the global air-to-fuel ratio, or (Case 2) restricting the oxygen supplied to the fuel-reactor by the oxygen-carrier circulation flow-rate (F_S). In the first case, all the oxygen introduced to the air-reactor is transferred to the fuel-reactor (i.e. $\Delta X_{O_2} = 1$) and the oxygen-carrier circulation flow-rate can be selected to maintain $\Delta X_S \leq 1$, quite the opposite the second case where $\Delta X_{O_2} \leq 1$ but $\Delta X_S = 1$. Thus, in the second case the global air-to-fuel ratio can be higher than the oxygen-to-fuel ratio supplied to the fuel-reactor but the oxygen-carrier circulation flow-rate is fixed for a given O_{NiO}/CH_4 molar ratio. In both cases, the following assumptions were made:

- Gas fuel fed to the fuel reactor was CH_4 (1 mol/s).
- Temperature in the fuel-reactor was kept constant at 1150 K.
- Gases are fed to both reactors at 750 K. It was assumed that these gases are heated with the sensible-heat of the gas outlet streams of both reactors.
- There were not heat losses in the reactors.

With these assumptions the heat balance over fuel- and air-reactors was done taking into account the enthalpy of the particles, fuel and air coming to the reactors and the enthalpy of the particles and gases leaving the reactors, which can be expressed as:

$$H_{\text{reac}} = H_{\text{prod}} - \Delta H \quad (6)$$

$$H_{\text{reac}} = \sum r_i h_i \quad (7)$$

$$H_{\text{prod}} = \sum p_i h_i \quad (8)$$

where the enthalpy of component i was calculated from

$$h_i = h_{oi} + \int_{298}^T C_{pi}(T) dT \quad (9)$$

All thermochemical data were adopted from Barin [19]. All the gases (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , O_2 , N_2) and solids (Ni, NiO and the inert material used as support for the

oxygen-carrier- Al_2O_3) present in the reactors were considered as reactants and products for the heat balance. In equation (6), when ΔH is equal to 0 the system is auto-thermic. On the contrary, a $\Delta H > 0$ means that the heat generated in the air-reactor is not enough to fulfill the heat balance and an external heat supply would be needed, and a $\Delta H < 0$ means that there is excess of energy in the system.

Once the auto-thermal operating conditions for the CLRa system were determined, a global heat balance integrating the CLRa system with pre-heaters and water gas shift reactor (see Fig. 2) was done. In this global heat balance, the sensible-heat of the gas outlet streams at high temperature is used to pre-heat the gas inlet streams to the reactors and to evaporate and heat the water fed to the water gas shift reactor. Depending on the operation conditions, an excess of heat can be recovered from the global CLR process, here referred as “surplus energy”, which could be used for energy production or steam/energy demands in a side process.

3. Results and discussion

3.1. Mass balance to the CLR global process

A mass balance to the global process, integrating the CLRa system with the water gas shift reactor, was done varying the oxygen-to-fuel and the H_2O/CH_4 molar ratios in the fuel-reactor. H_2O can be fed to the fuel-reactor, to the water gas shift reactor or to both places, but it was found that, for the same H_2O/CH_4 molar ratio, it did not affect the H_2 production though it did affect the heat balance as it will be seen forward. The oxygen present in the gases can come from H_2O added (see reactions (R2), (R3) and (R9)) or from the oxygen contained in NiO (see reactions (R1) and (R6)–(R8)). Never mind the oxygen source (H_2O or NiO), the stoichiometric oxygen-to-methane molar ratio must be $O/CH_4 = 1$ to form CO and H_2 or $O/CH_4 = 2$ in order to reach full conversion of CH_4 to CO_2 and H_2 . Here the O/CH_4 molar ratio was defined as $O/CH_4 = (O_{H_2O}/CH_4) + (O_{NiO}/CH_4)$, O_{H_2O} being oxygen coming from the H_2O and O_{NiO} oxygen coming from the NiO of the oxygen-carrier.

Fig. 3 shows the H_2 produced after the water gas shift reactor as a function of the O_{NiO}/CH_4 molar ratio, considering a total H_2O/CH_4 molar ratio of 2. With this value the oxygen supply for the stoichiometric conversion of CH_4 to CO_2 and H_2 is guaranteed in all cases (see reaction (R3)). It

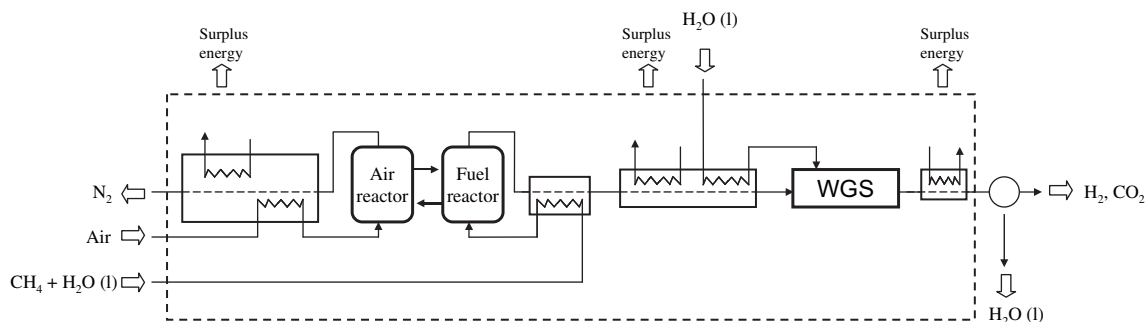


Fig. 2 – Diagram of an integrated CLRa system.

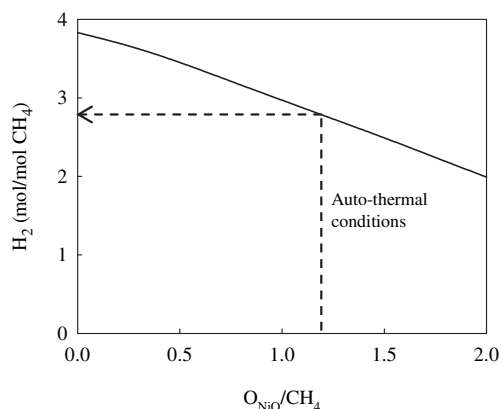
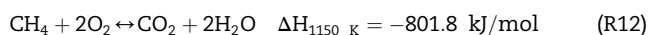


Fig. 3 – Effect of the O_{NiO}/CH_4 molar ratio on the production of H_2 . Equilibrium composition at 523 K and H_2O/CH_4 molar ratio of 2.

can be observed that a maximum in the hydrogen production is obtained when the O_{NiO}/CH_4 molar ratio is zero. In this case, the formation of hydrogen comes from reactions (R2) and (R9), corresponding to the case of steam methane reforming without oxygen supply by the oxygen-carrier. The theoretical maximum hydrogen yield should be 4 mol H_2 /mol CH_4 . This value is not reached because some CO remains unconverted at equilibrium conditions after the water gas shift reactor. As the oxygen supplied by the oxygen-carrier increases, i.e. O_{NiO}/CH_4 increases, the H_2 production decreases because the hydrogen yield in partial oxidation (R1) was lower than those in steam methane reforming (R2). When the O_{NiO}/CH_4 molar ratio reaches the unity, all the oxygen needed to convert methane to CO and H_2 is supplied by the oxygen-carrier, and the effective role of H_2O is shifting the gas composition by reaction (R9). It must be remembered that thermodynamic equilibrium is always assumed, and the equilibrium compositions do not depend on the reaction mechanism followed but only on the initial operating conditions used.

From this analysis, it can be concluded that it will be desirable to use low O_{NiO}/CH_4 molar ratios in order to maximize the hydrogen yield. However, the process must be auto-thermal. Therefore, the energy required for endothermic reactions and to heat the gases to the temperature of the CLR system should be supplied by partial oxidation of the fuel, which is exothermic. This oxidation of the fuel is a combination of the reactions (R1), (R6) and (R10) and the result are the following global reactions:



In any system for methane reforming working at auto-thermal conditions, e.g. ATR or CLRa, the weak heat supplied by the partial oxidation of CH_4 (R11) is not enough to heat the reacting gases to the reaction temperature and an additional energy must be supplied by burning some fraction of the CH_4 by the reaction (R12). For example, for a reaction temperature of 1150 K when the gas inlet streams are pre-heated to 750 K,

it is needed to have an oxygen-to-fuel molar ratio of 1.18 to reach auto-thermal operating conditions ($O_{NiO}/CH_4 = 1.18$ for a CLRa system). At these conditions the H_2 produced is near to 2.8 mol/mol CH_4 (see Fig. 3).

3.2. Heat balance to the CLRa system

As mentioned before, the heat balance of the CLRa system was done considering that the O_{NiO}/CH_4 molar ratio can be controlled by two ways: Case 1) limiting the oxygen supplied by the air flow fed to the air-reactor, or Case 2) restricting the oxygen supplied to the fuel-reactor by the oxygen-carrier circulation flow-rate. In the case 1, all oxygen in air is transferred to the fuel-reactor (i.e. $\Delta X_{O_2} = 1$) and the global air-to-fuel ratio is equal to the O_{NiO}/CH_4 molar ratio in the fuel-reactor. Therefore, an additional advantage is that an almost pure N_2 gas stream at the exit of the air-reactor is obtained [17].

A general assessment about the heat balance in a CLR system is carried out for the Case 1. In a CLR system the heat needed for the endothermic reactions happening in the fuel-reactor is supplied by the circulating solids coming from the air-reactor at higher temperature. For the same oxygen-to-fuel molar ratio, the oxygen-carrier circulation flow-rate depends on the NiO content and its conversion variation between the two reactors, ΔX_s . Therefore, the temperature difference between the fuel- and air-reactors will depend on the same variables. Fig. 4 shows the effect of the NiO content and its ΔX_s on the air-reactor temperature working in auto-thermal operation conditions for a fixed temperature in fuel-reactor of 1150 K. To reach auto-thermal conditions, an O_{NiO}/CH_4 molar ratio is needed for every temperature difference between the air- and fuel-reactors, i.e. for each air-reactor temperature curve in Fig. 4. As it can be observed, the temperature in the air-reactor increases when the NiO content in the oxygen-carrier increases for a constant ΔX_s or when the ΔX_s increases for a constant NiO content. The same temperature difference between the two reactors can be achieved working with an oxygen-carrier with high NiO content and low ΔX_s or working with an oxygen-carrier with low NiO content and high ΔX_s . In order to reduce the

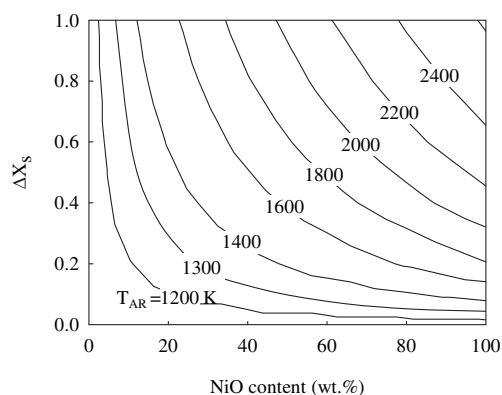


Fig. 4 – Effect of the NiO content in the oxygen-carrier and its ΔX_s on the temperature in the air-reactor working at auto-thermal operating conditions. $T_{FR} = 1150\text{ K}$ (Simulated for Case 1).

production costs of the oxygen-carrier, this second option is more desirable.

Fig. 5 shows the effect of the temperature difference between the air-reactor and fuel-reactor on the H_2 production. Auto-thermal operating conditions are reached by fitting the air-to-fuel ratio in every case, i.e. the O_{NiO}/CH_4 molar ratio as it will be discussed below. An increase in the temperature in the air-reactor (i.e. an increase in the temperature difference between both reactors) produces a decrease in the H_2 produced because more energy is required to rise the gas temperature in the air-reactor, which is supplied by increasing the methane oxidation. As a consequence, a higher O_{NiO}/CH_4 molar ratio is needed to reach auto-thermal operating conditions and more CO_2 and H_2O are produced at expenses of CO and H_2 . So, in order to maximize the H_2 production the temperature difference between the air- and fuel-reactors must be as low as possible. A low temperature difference involves working at high oxygen-carrier circulation flow-rates, therefore, the temperature difference will be limited by the oxygen-carrier circulation flow-rate which will depend on the characteristics of the oxygen-carrier (reactivity, particle size, etc), the operation conditions and the configuration of the riser of the CLRa installation.

de Diego et al. [16] worked in a continuous fluidized bed CLR bench scale prototype with two Ni-based oxygen-carriers prepared by impregnation with a similar NiO content but supported on different inert material. Similar gas product compositions were obtained with both oxygen-carriers although working with different oxygen-carrier circulation flow-rates and therefore the ΔX_s reached by each oxygen-carrier was also different. The Ni-based oxygen-carrier with a 21 wt.% of NiO content supported on $\gamma-Al_2O_3$ reached a ΔX_s of about 0.5 and the oxygen-carrier with 18 wt.% of NiO content supported on $\alpha-Al_2O_3$ reached ΔX_s higher than 0.8. To evaluate the feasibility of these oxygen-carriers for the CLR process, Fig. 6 shows the effect of the oxygen-carrier circulation flow-rate on the temperature difference between the air- and fuel-reactors and the oxygen-carrier conversion for auto-thermal operating

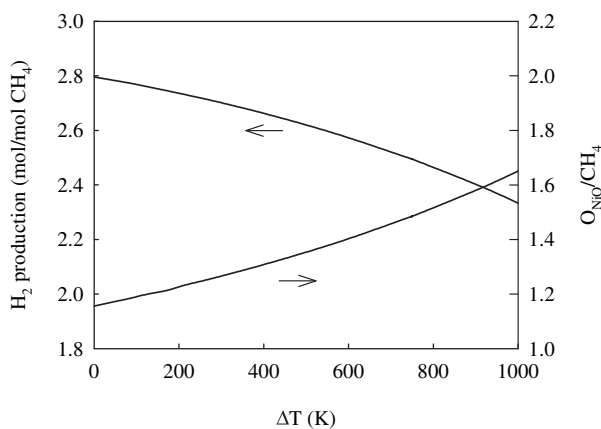


Fig. 5 – Effect of the temperature difference between the air- and fuel-reactors on the H_2 production and the O_{NiO}/CH_4 molar ratio working at auto-thermal operating conditions. (Simulated for Case 1).

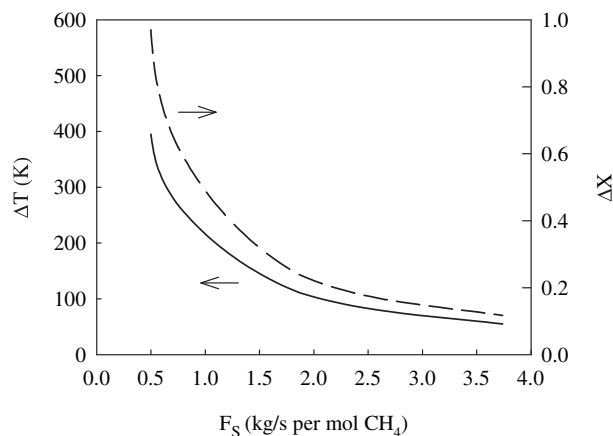


Fig. 6 – Effect of the oxygen-carrier circulation flow-rate on the temperature difference between the air- and fuel-reactors and the oxygen-carrier conversion for auto-thermal operating conditions. $H_2O/CH_4 = 0$ in fuel-reactor. $T_{FR} = 1150$ K, NiO content = 20 wt.%. (Simulated for Case 1).

conditions working at a fuel-reactor temperature of 1150 K and using an oxygen-carrier with a NiO content of 20 wt.%, i.e. similar to the 18 wt.% and 21 wt.% of the cited materials. It can be observed that a desired temperature difference between both reactors can be achieved working with Ni-based oxygen-carriers with a NiO content of 20%, as for the lower reactive oxygen-carrier ($\Delta X_s = 0.5$), as for the most reactive oxygen-carrier ($\Delta X_s = 0.8$). So, the following heat balances were done considering a Ni-based oxygen-carrier with a 20 wt.% of NiO content.

To optimize the H_2 production, an analysis to determine the auto-thermal conditions as a function of the O_{NiO}/CH_4 molar ratio was done. Fig. 7 shows the overall heat balance of the CLRa system defined by ΔH as a function of the O_{NiO}/CH_4 molar ratio working with different oxygen-carrier circulation flow-rates. In this figure, a $\Delta H > 0$ means that the heat generated in the air-reactor is not enough to fulfill the heat

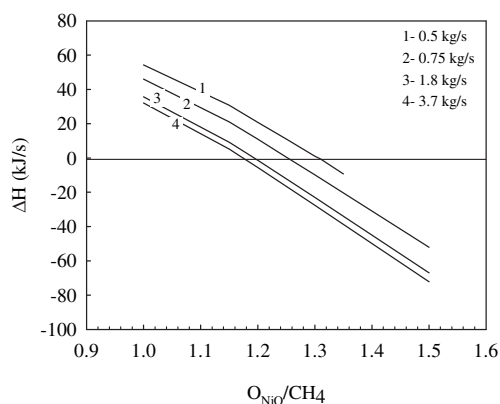


Fig. 7 – Effect of the O_{NiO}/CH_4 molar ratio on the overall CLRa heat balance for several oxygen-carrier circulation flow-rates. $T_{FR} = 1150$ K, NiO content = 20 wt.%, $H_2O/CH_4 = 0$ in FR. (Simulated for Case 1).

balance and it is needed an external heat supply; $\Delta H = 0$ means that heat generated is enough to fulfill the heat balance and the system is auto-thermic; and when $\Delta H < 0$ there is excess of energy in the system which should be removed to keep constant the fuel-reactor temperature. As can be seen, in all cases the CLRa system is endothermic, i.e. $\Delta H > 0$, at the stoichiometric O_{NiO}/CH_4 ratio of unity. As the oxygen transferred is increased, the energy requirements decrease until the auto-thermal condition is reached ($\Delta H = 0$). Further increases in the O_{NiO}/CH_4 molar ratio involve an excess of energy in the CLRa system ($\Delta H < 0$). Here, the oxygen-carrier circulation flow-rate must be enough high to be able to transfer the oxygen defined by the O_{NiO}/CH_4 ratio. Thus, for the lowest circulation flow-rate simulated (0.5 kg/s per mol of CH_4) the maximum theoretical O_{NiO}/CH_4 molar ratio is about 1.35 when the variation of oxygen-carrier conversion is 1 ($\Delta X_s = 1$). An increase in the air-to-fuel ratio involves the exit of unreacted oxygen from the air-reactor, i.e. it cannot be maintained the condition $\Delta X_{O_2} = 1$ and it is not further increased the O_{NiO}/CH_4 molar ratio.

The effect of the oxygen-carrier circulation flow-rate on the heat balance is clearly showed in Fig. 7. An increase in the oxygen-carrier circulation flow-rate produced a decrease in the O_{NiO}/CH_4 molar ratio needed to reach auto-thermal operating conditions because the temperature difference between the reactors decreases as the oxygen-carrier circulation flow-rate increases, see Fig. 6. So, to maximize the H_2 production in auto-thermal operating conditions it would be necessary to work at a low temperature difference between the two reactors and a high oxygen-carrier circulation flow-rate which means low ΔX_s or low NiO content. For example, if a temperature difference between the two reactors of about 150 K is desired, an oxygen-carrier circulation flow-rate about 1.4 kg/s per mol CH_4 is needed. In these conditions, the variation of the oxygen-carrier (20 wt.% NiO) conversion is 0.32 and the O_{NiO}/CH_4 molar ratio is 1.21. The corresponding H_2 yield is about 2.75, see Fig. 3.

The results obtained for mass and heat balances in Case 1 were compared to those calculated for Case 2. In the case 2, the oxygen transferred in a CLRa system is considered to be limited by the oxygen-carrier circulation flow-rate. To simulate this case, it was assumed that the variation of the oxygen-carrier conversion between the air- and fuel-reactors (ΔX_s) is 1, that is, the oxygen-carrier is completely reduced in the fuel-reactor and completely oxidized in the air-reactor. Thus, the oxygen transferred to the fuel-reactor depends only on the oxygen-carrier circulation flow-rate. Fig. 8 shows the overall heat balance of the CLRa system as a function of the O_{NiO}/CH_4 molar ratio working with different air excess in the air-reactor. The air excess was defined as

$$\text{Air excess} = \left(\frac{\text{oxygen in air}}{\text{stoichiometric oxygen}} - 1 \right) \times 100 \quad (10)$$

being the stoichiometric oxygen referred to the conversion of CH_4 to CO and H_2 , (see reaction (R1)). The maximum oxygen-to-methane molar ratio transferred by the oxygen-carrier to the fuel-reactor depends on the excess of air. When the excess of air is 0%, the stoichiometric oxygen to convert CH_4 to CO and H_2 is supplied by air. In this case, the

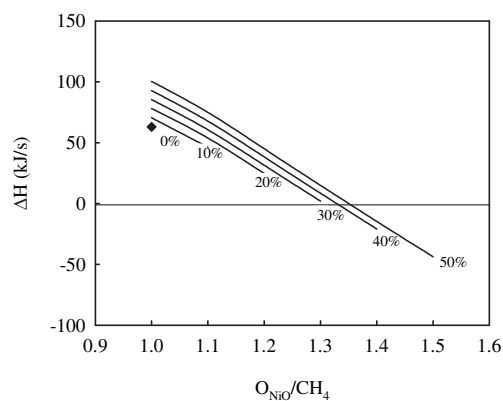


Fig. 8 – Effect of the O_{NiO}/CH_4 molar ratio on the overall CLRa heat balance for several excess of air fed to the CLRa system. $T_{FR} = 1150$ K, NiO content = 20 wt.%, $H_2O/CH_4 = 0$ in fuel-reactor. (Simulated for Case 2).

oxygen-to-methane molar ratio transferred by the oxygen-carrier cannot be higher than the unity, whereas when the air excess is 50%, the maximum oxygen-to-methane ratio that can be reached is 1.5.

As can be seen in Fig. 8, the energy requirement for the CLRa system decreases as the oxygen transferred to the fuel-reactor increases, i.e. as the O_{NiO}/CH_4 ratio increases. In addition, the energy requirement increases with the excess of air because a higher flow of air must be heated up to the air-reactor temperature. It can be observed that the auto-thermal operating conditions working with excess of air lower than 30% cannot be reached. At an air excess higher than 30%, an increase of the air excess produced a slight increase in the O_{NiO}/CH_4 molar ratio needed to reach auto-thermal conditions. It was found that to reach auto-thermal operating conditions in a CLRa system working with an oxygen-carrier with 20 wt.% of NiO, the O_{NiO}/CH_4 molar ratio must be higher than 1.3 which corresponds with an oxygen-carrier circulation flow-rate of 0.5 kg/s per mol CH_4 .

Fig. 9 shows the temperature difference between the air-reactor and the fuel-reactor as a function of O_{NiO}/CH_4 molar ratio working at auto-thermal operating conditions for the Case 1 and Case 2. For the Case 1, when the oxygen-carrier circulation flow-rate increases, the O_{NiO}/CH_4 molar ratio to reach auto-thermal operating conditions decreases, the temperature difference between both reactors decreases until values near of zero and the H_2 production increases. However, for the Case 2, the temperature difference between the two reactors decreases working with higher air excesses, which produces an increase in the O_{NiO}/CH_4 molar ratio needed to work in auto-thermal conditions and as a consequence, the H_2 production decreases. For the case 1, working at a O_{NiO}/CH_4 molar ratio of 1.21 in auto-thermal conditions, 2.75 mol H_2 /mol CH_4 are produced, being the temperature difference between the two reactors 150 K, while for the Case 2, working at the minimum O_{NiO}/CH_4 molar ratio to reach auto-thermal conditions ($O_{NiO}/CH_4 = 1.3$) the temperature difference between both reactors is 400 K and the H_2 production is 2.62 mol/mol CH_4 . To decrease the temperature difference

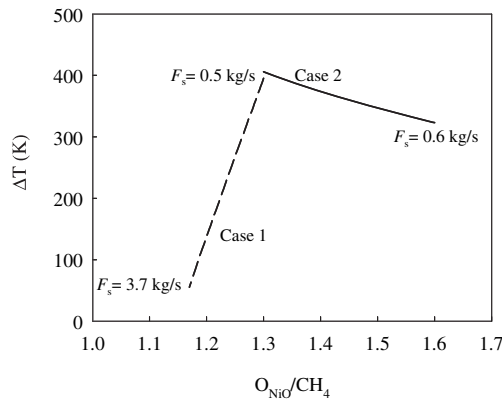


Fig. 9 – Temperature difference between the air- and fuel-reactors for auto-thermal operating conditions for Case 1 and Case 2. $T_{FR} = 1150$ K, NiO content = 20 wt.%, $H_2O/CH_4 = 0$ in fuel-reactor.

between both reactors, for the Case 2, without increasing the O_{NiO}/CH_4 molar ratio, the use of an oxygen-carrier with a lower NiO content is needed. As it can be observed in the Fig. 4, an oxygen-carrier with an 8 wt.% of NiO (assuming a $\Delta X_s = 1$) would be enough to have a temperature difference of 150 K. Obviously, a higher NiO content would be needed if the ΔX_s is lower than 1.

In conclusion, the control of the O_{NiO}/CH_4 molar ratio by the air flow fed to the air-reactor (Case 1) is preferred to the control by the oxygen-carrier circulation flow-rate (Case 2) because a lower excess of air is needed in the first case and the H_2 production is higher.

The effect of the H_2O/CH_4 molar ratio fed to the fuel-reactor on the heat balance of the CLRa system was also analyzed working at a constant oxygen-carrier circulation flow-rate (Fig. 10(a)) and working with a constant air excess (Fig. 10(b)). In both cases an increase in the H_2O/CH_4 molar ratio fed to the fuel-reactor produces a slight increase in the O_{NiO}/CH_4 molar ratio needed to reach auto-thermal operating conditions and in consequence the H_2 production decreases. H_2O is not needed to convert the methane in the fuel-reactor because the O_{NiO}/CH_4 molar ratio is always higher than 1. Although carbon formation is not thermodynamically favored at these conditions, some feed of H_2O to the fuel-reactor could be needed to avoid carbon formation in a real system [16]. So, the H_2O/CH_4 molar ratio fed to the fuel-reactor should be the minimum necessary to avoid carbon formation.

3.3. Application of heat balances to experimental data

Pröll et al. [17] worked in a 140 kW_{th} dual circulating fluidized bed installation in auto-thermal operating conditions controlling the O_{NiO}/CH_4 molar ratio by limiting the oxygen supplied by the air flow fed to the air-reactor. A 50:50 mixture of two Ni-based oxygen-carriers supported on $MgAl_2O_4$ and $NiAl_2O_4$ and natural gas as fuel were used. The experimental work was carried out at temperatures between 1023 and 1173 K in the fuel-reactor and air/fuel ratios from 0.45 to up to 1.1. The air/fuel ratio was defined as:

$$\text{Air/fuel ratio} = (O_2 \text{ fed to the AR}) / (2CH_4 \text{ fed to the FR}) \quad (11)$$

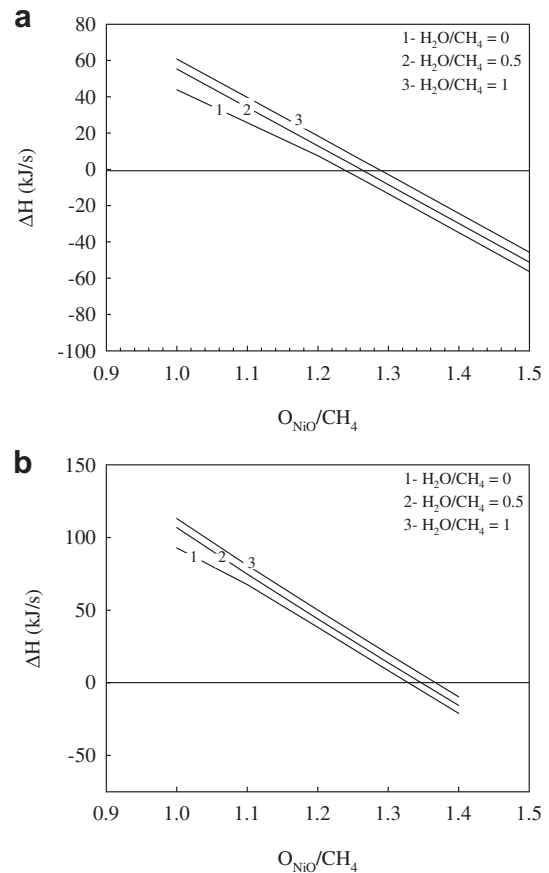


Fig. 10 – Effect of the H_2O/CH_4 molar ratio fed to the fuel-reactor on the overall heat balance of the CLRa system limited by (a) Case 1 ($F_s = 0.9$ kg/s per mol CH_4) and (b) Case 2 (air excess = 40%). NiO content = 20 wt.%. Total $H_2O/CH_4 = 2$.

With this definition, an air/fuel ratio of 1 means that the oxygen fed in the air-reactor is the stoichiometric oxygen needed to fully convert the fuel gas to CO_2 and H_2O .

It was found that the natural gas conversion was very high with the residual amount of methane unconverted decreasing with increasing fuel-reactor temperature. The fuel-reactor exhaust gas was in thermodynamic equilibrium, and no carbon species were detected in the air-reactor exhaust gas. This is remarkable because no steam was added to the natural gas feed except for the part of the lower loop seal fluidization that might have been directed back into the fuel-reactor. The minimum air-to-fuel ratios to work under auto-thermal operating conditions were between 0.46 and 0.52 ($O_{NiO}/CH_4 = 1.84$ – 2.08). In these conditions the hydrogen production is in the range of 1.90 and 2.15 mol H_2 /mol CH_4 .

The O_{NiO}/CH_4 molar ratios needed to work under auto-thermal operating conditions were higher than the found in this work. This can be due to neither air nor fuel was pre-heated before entering the reactors and due to the heat losses in the pilot plant. So, the heat balance was done assuming that the gases fed to both reactors were not pre-heated and it was found that for a fuel-reactor temperature of 1173 K the O_{NiO}/CH_4 molar ratio to work in auto-thermal conditions increased

from 1.22 to 1.56, which is smaller than the air-to-fuel ratios found by Pröll et al. Therefore, the increase from 1.56 to 2.08 in the air-to-fuel ratio to work in auto-thermal conditions must be due to heat losses in the pilot plant. Solving the heat balance for the experimental values obtained in the 140 kW_{th} power plant, it was estimated that the heat losses in this installation were in the range of 15–20%. Obviously, in a bigger industrial plant the heat losses would be lower, so, the O_{NiO}/CH₄ molar ratio to work in auto-thermal operating conditions in an industrial plant would be between the values found in this work and the values found by Pröll et al.

3.4. Integration H₂ and energy production by CLRa process

Once the auto-thermal operating conditions for the CLRa system were determined, a heat balance to the global process, integrating the CLRa system with pre-heaters and the water gas shift reactor (see Fig. 2) was done. In this global heat balance, the sensible-heat of the gas outlet streams at high temperature is used to pre-heat the gas inlet streams and to evaporate and heat the water fed to the water gas shift reactor. It was assumed that the temperature in the fuel-reactor was kept at 1150 K, the water gas shift reactor worked at 523 K and the gas outlet streams were cooled to 373 K and it was not taken into account the energy coming from water condensation.

It was found that, assuming that there are not heat losses in the system, the heat balance of the global process is fulfilled for all the auto-thermal operating conditions determined. An excess of heat can be recovered from the system, which could be used for pre-heat the gases fed to the reactors to a higher temperature than 750 K or it could be used for energy production or steam/energy demands in a side process. The heat extracted from the gas outlet streams would be enough to pre-heat the gas inlet streams up to 973 K. Fig. 11 shows the effect of the gas inlet streams temperature on the H₂ production and the energy excess in the system (surplus energy). An increase in temperature of the gas inlet streams produces an increase in H₂ production because a lower O_{NiO}/CH₄ molar ratio to work in auto-thermal operating conditions is needed, but it also produces a decrease in the excess of energy that can be recovered from the system.

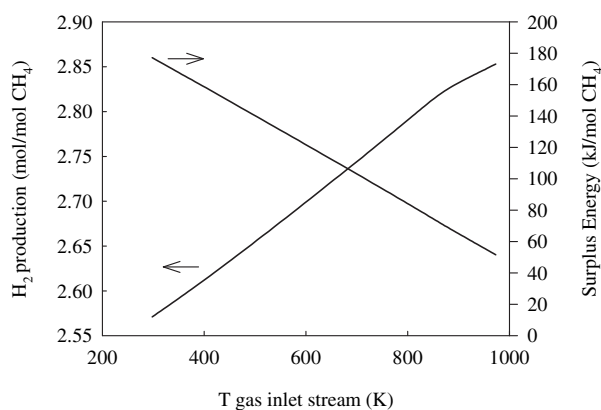


Fig. 11 – Effect of the temperature of gas inlet streams on the H₂ production and the “Surplus Energy”. T_{FR} = 1150 K, NiO content = 20 wt.%, H₂O/CH₄ = 0 in FR.

4. Conclusions

To determine the auto-thermal operating conditions that maximize H₂ production in a CLRa system mass and heat balances varying the main operating parameters affecting to the process, like oxygen-to-fuel ratio, oxygen-carrier circulation rate and H₂O/CH₄ molar ratio, were done. The study was made considering the use of Ni-based oxygen-carriers. It was observed that when oxygen supplied to the fuel-reactor of a CLR system was at stoichiometric conditions to convert CH₄ to CO and H₂, the process was energy demanding. An excess of oxygen was needed to reach auto-thermal conditions, which reduces the H₂ yield in relation to stoichiometric conditions. The excess of oxygen in a CLRa system depended on the oxygen-carrier circulation flow-rate, the excess of air, and the H₂O/CH₄ molar ratio fed to the fuel-reactor. The control of the oxygen excess by the air flow fed to the air-reactor was preferred to the control of the oxygen transferred to the fuel-reactor by the oxygen-carrier circulation flow-rate because a lower excess of air was needed in the first case.

Controlling the oxygen excess by the air flow fed to the air-reactor, an increase in the oxygen-carrier circulation flow-rate decreases the temperature difference between the fuel- and air-reactors to reach auto-thermal operating conditions, decreasing the O_{NiO}/CH₄ molar ratio needed, and so, increasing the H₂ production. An appropriate temperature difference between both reactors can be achieved working with a Ni-based oxygen carrier with a NiO content of 20 wt.% or even lower if the reactivity of the carrier is high. It was also found that an increase in the H₂O/CH₄ molar ratio fed to the fuel-reactor produces a slight increase in the O_{NiO}/CH₄ molar ratio needed to reach auto-thermal conditions, and as a consequence the H₂ production decreases.

Working at optimum operation conditions, integrating the CLRa system with pre-heaters and a water gas shift reactor, and assuming that there were not heat losses in the system, auto-thermal conditions could be reached with an O_{NiO}/CH₄ molar ratio of about 1.18. In these conditions, 2.75 mol H₂/mol CH₄ could be produced after the water gas shift reactor and an excess of heat is recovered from the system, which could be used for energy production or steam/energy demands in a side process. This H₂ production is similar to the maximum H₂ yield that could be obtained in an ATR process (2.8 mol H₂/mol CH₄) working at similar operating conditions, but the CLRa technology has advantages, from the point of view of mitigation of CO₂ emissions, because it does not need a CO₂ capture step or an air separation unit.

Acknowledgments

This work was partially supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation (MIGINN) (CTQ2007-64400) and the European Commission, under the 6th Framework Programme (CACHET Project, Contract no. 019972), and from the CCP2 (CO₂ Capture Project), a partnership of BP, Chevron, Conoco-Phillips, Eni Technology, Norsk Hydro, Shell, Suncor, and Petrobras.

M. Ortiz thanks Diputación General de Aragón for the F.P.I. fellowship.

Nomenclature

C_{pi}	heat capacity of the compound i , $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
F_{CH_4}	molar flow of CH_4 fed to the fuel-reactor, mol s^{-1}
$F_{\text{Ni,inFR}}$	molar flow of Ni coming to the fuel-reactor
$F_{\text{NiO,inFR}}$	molar flow of NiO coming to the fuel-reactor
$F_{\text{Ni,outFR}}$	molar flow of Ni leaving the fuel-reactor
$F_{\text{NiO,outFR}}$	molar flow of NiO leaving the fuel-reactor
$F_{\text{O}_2,\text{in}}$	molar flow of oxygen fed to the air-reactor, mol s^{-1}
$F_{\text{O}_2,\text{out}}$	molar flow of oxygen leaving the air-reactor, mol s^{-1}
F_s	oxygen-carrier circulation flow-rate, $\text{kg s}^{-1} \text{mol CH}_4^{-1}$
h_i	enthalpy of component i , kJ mol^{-1}
h_{oi}	enthalpy of component i at 298 K, kJ mol^{-1}
H_{prod}	enthalpy of the reactants (solids and gases), kJ s^{-1}
H_{reac}	enthalpy of the products (solids and gases), kJ s^{-1}
M_{NiO}	molecular weight of NiO, kg mol^{-1}
$O_{\text{H}_2\text{O}}$	oxygen coming from the H_2O , mol
O_{NiO}	oxygen coming from the NiO of the oxygen-carrier, mol
p_i	molar flow-rate of reactant i , mol s^{-1}
r_i	molar flow-rate of product i , mol s^{-1}
T	temperature, K
$x_{\text{NiO,AR}}$	fraction of NiO present in the oxygen-carrier at the exit of the air-reactor
$x_{\text{NiO,FR}}$	fraction of NiO present in the oxygen-carrier at the exit of the fuel-reactor
$x_{\text{NiO,ox}}$	fraction of NiO present in the oxygen-carrier completely oxidized
$x_{\text{NiO,red}}$	fraction of NiO present in the oxygen-carrier completely reduced
ΔH	variation of enthalpy
ΔX_{O_2}	oxygen consumed by the oxygen carrier in the air-reactor
ΔX_s	variation of the oxygen-carrier conversion

REFERENCES

- [1] Tans P. Trends in carbon dioxide. NOAA/ESRL. <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>.
- [2] CO₂ emissions from fuel combustion. Highlights. Paris, France: International Energy Agency; 2010.
- [3] Rostrup-Nielsen JR. New aspects of syngas production and use. *Catal Today* 2000;63:159–64.
- [4] Damen K, van Troost M, Faaij A, Turkenburg W. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: review and selection of promising conversion and capture technologies. *Prog Energy Combust* 2006;32:215–46.
- [5] Rostrup-Nielsen T. Manufacture of hydrogen. *Catal Today* 2005;106:293–6.
- [6] Ishida M, Zheng D, Akehata T. *Energy* 1987;12:147–54.
- [7] Mattison T, Lyngfelt A. Proceedings of the 2nd Nordic minisymposium on carbon dioxide capture and storage, Göteborg, Sweden, 2001.
- [8] Zafar Q, Mattison T, Gevert B. Integrated hydrogen and power production with CO₂ capture using chemical-looping reforming-redox reactivity of particles of CuO, Mn₂O₃, NiO, and Fe₂O₃ using SiO₂ as a support. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:3485–98.
- [9] Zafar Q, Mattison T, Gevert B. Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on SiO₂ and MgAl₂O₄. *Energy Fuels* 2006;20:34–44.
- [10] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A, Abad A. Using continuous and pulse experiments to compare two promising nickel-based oxygen-carriers for use in chemical-looping technologies. *Fuel* 2008;87:988–1001.
- [11] de Diego LF, Ortiz M, Adánez J, García-Labiano F, Abad A, Gayán P. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen-carriers. *Chem Eng J* 2008;144:289–98.
- [12] Ortiz M, de Diego LF, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, Adánez J. Hydrogen production by auto-thermal chemical-looping reforming in a pressurized fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:151–60.
- [13] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor. *Fuel* 2006;85:631–1641.
- [14] Rydén M, Johansson M, Lyngfelt A, Mattisson T. NiO supported on Mg-ZrO₂ as oxygen-carrier for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming. *Energy Environ Sci* 2009;2:970–81.
- [15] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen-carriers. *Energy Fuels* 2008;22:2585–97.
- [16] de Diego LF, Ortiz M, Adánez J, García-Labiano F, Abad A, Gayán P. Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen-carriers. *J Power Sources* 2009;192:27–34.
- [17] Pröll T, Bolhär-Nordenkamp J, Kolbitsch P, Hofbauer H. Syngas and a separate nitrogen/argon stream via chemical looping reforming – a 140 kW pilot plant study. *Fuel* 2010;89:1249–56.
- [18] HSC Chemistry 6.1. Chemical reaction and equilibrium software with thermochemical database and simulation module. Pori, Finland: Outotec Research Oy; 2008.
- [19] Barin I. Thermochemical data of pure substances. Weinheim: Wiley-VCH; 2004.