



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Desarrollo de un transportador de oxígeno con propiedades magnéticas para la combustión de combustibles sólidos con captura de CO₂

Development of an oxygen carrier with magnetic properties for combustion of solid fuels with CO₂ capture

Autor

Héctor Bautista Gimeno

Directores y Ponente

Alberto Abad Secades

Pilar Gayán Sanz

Joaquín Coronas Ceresuela

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2018/2019

Índice

1.	Introducción.....	1
1.1	Gases de efecto invernadero y Cambio Climático.....	1
1.2	Emisiones de CO ₂	4
1.3	Captura, transporte y almacenamiento de CO ₂	6
1.4	Tecnología de <i>Chemical Looping</i>	8
1.5	Objetivo del trabajo.....	10
2.	Métodos instrumentales y experimentación	11
2.1	Preparación del transportador de oxígeno.....	11
2.2	Técnicas de caracterización	12
2.2.1	Resistencia mecánica	12
2.2.2	Magnetismo.....	12
2.2.3	Diámetro de partícula	12
2.2.4	Difracción de rayos X.....	12
2.2.5	Termogravimetría.....	13
2.3	Planta experimental	14
2.3.1	Análisis de gases y balances de materia.....	14
2.3.2	Velocidad de atrición	15
3.	Resultados y discusión.....	16
3.1	Experimentos con el transportador de oxígeno en termobalanza.....	16
3.1.1	Experimentos de termogravimetría.....	16
3.1.2	Caracterización del magnetismo	18
3.1.3	Caracterización de la dureza	20
3.1.4	Discusión de los resultados de los experimentos de termogravimetría.....	21
3.2	Interpretación de los ensayos de XRD.....	22
3.3	Discusión y elección de los transportadores.....	24
3.3.1	Análisis del ensayo de termogravimetría de 240 ciclos.....	25
3.4	Ensayos en el reactor experimental de lecho fluidizado	27
3.4.1	Procedimiento experimental.....	27
3.4.2	Tendencia a la aglomeración.....	28
3.4.3	Dureza y atrición.....	28

3.4.4	Magnetismo.....	29
3.4.5	Análisis de la transferencia de oxígeno de los transportadores.....	30
3.4.6	Evaluación general del comportamiento de los materiales en el lecho fluidizado ..	32
4.	Conclusión final.....	33
4.1	Resumen	33
4.2	Futuras líneas de investigación	34
	Bibliografía	35
5.	Anexo.....	37
A.	Experimentos de termogravimetría	37
B.	Resultados de la difracción de rayos X	41
C.	Reactor experimental	50

1. Introducción

1.1 Gases de efecto invernadero y Cambio Climático

El clima terrestre está determinado por la energía que proviene del Sol, así como por la reflexión, absorción y emisión de energía de la atmósfera y la superficie terrestre. La composición de la atmósfera ha cambiado en los últimos años, aumentando la concentración de aerosoles y gases de efecto invernadero. Estos últimos incrementan la capacidad de absorber parte de la radiación emitida por la superficie terrestre (1).

Según el IPCC (1), entre los gases de efecto invernadero, el CO_2 , el metano (CH_4) y el óxido nitroso (N_2O) son de larga vida, químicamente estables, y pueden persistir en la atmósfera durante décadas o incluso siglos, teniendo un efecto climático persistente. El monóxido de carbono (CO) y el dióxido de azufre (SO_2) son gases de corta vida, ya que son eliminados de la atmósfera mediante procesos naturales de oxidación.

Gracias al estudio de los testigos de hielo, representado en la Figura 1, se puede conocer la concentración de algunos de los gases de efecto invernadero en la atmósfera desde hace 650.000 años. En consecuencia, se puede apreciar el forzamiento radioactivo que produjeron dichos gases, y correlacionarlo con épocas glaciares e interglaciares en el pasado, como se muestra en las Figura 1 y Figura 2.

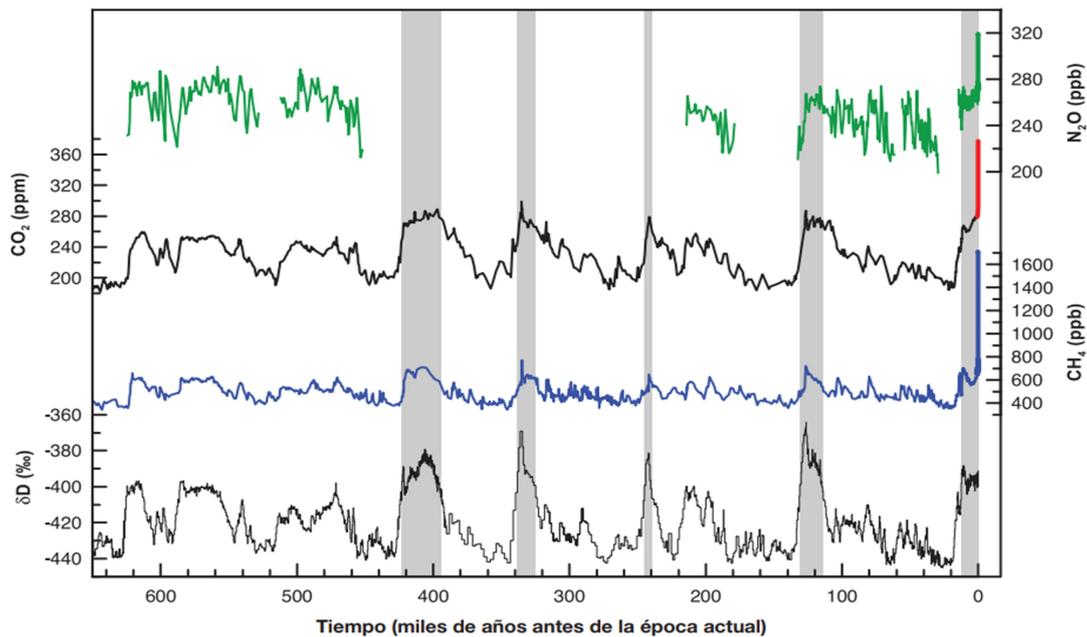


Figura 1. Variación de deuterio (δD) en tanto por mil en el hielo ártico, representativo de la temperatura local. Las concentraciones de CO_2 , N_2O y CH_4 corresponden al aire atrapado en los testigos de hielo, y a mediciones modernas. Las bandas sombreadas corresponden a períodos interglaciares cálidos (1).

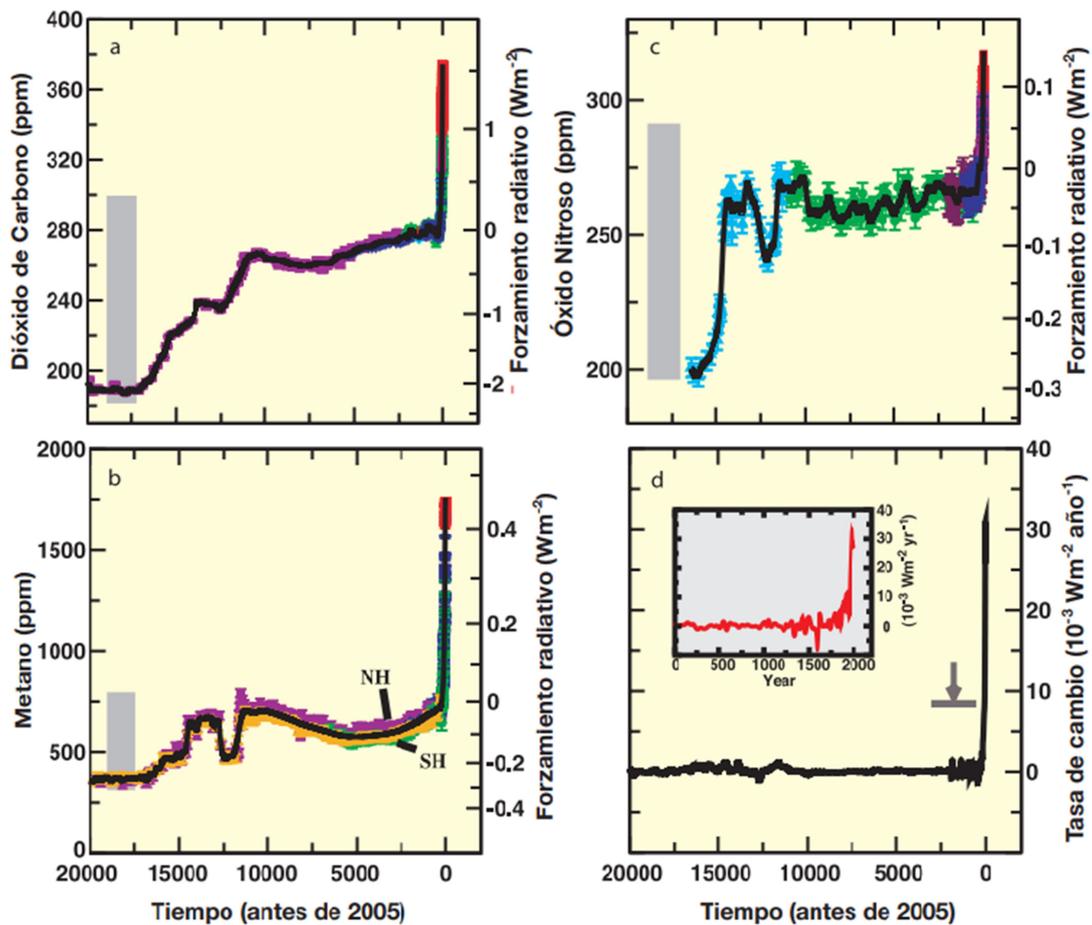


Figura 2. Concentración y forzamiento radiactivo del CO_2 , N_2O y CH_4 , así como el efecto combinado de todos para los últimos 20.000 años. Las bandas grises muestran la variabilidad natural de dichos gases en los últimos 650.000 años. El forzamiento radioactivo en este caso está calculado como un promedio mundial y anual para la superficie terrestre (1).

Como se puede apreciar en la Figura 2, durante los 8.000 años previos a la era industrial, la concentración de CO_2 aumentó 20 ppm, produciéndose de forma natural variaciones de hasta 10 ppm durante varios siglos. De este modo, los valores típicos de concentración atmosférica de CO_2 previos a la era industrial eran de 280 ppm. Desde el año 1750 hasta el 2005 la concentración ha aumentado aproximadamente en 100 ppm, llegándose a los 380 ppm. El incremento posterior se ha acelerado, y en mayo de 2019 se alcanzó un máximo de 415 ppm de CO_2 en la atmósfera (2).

El aumento de concentración de CO_2 a partir de la era industrial ha producido un forzamiento radioactivo de $1,66 \pm 0,17 \text{ W m}^{-2}$, siendo por tanto la contribución más importante de todos los gases de efecto invernadero. Todo ello se encuentra relacionado con el aumento medio de la temperatura terrestre observado desde el inicio de la revolución industrial, como se muestra en la Figura 3.

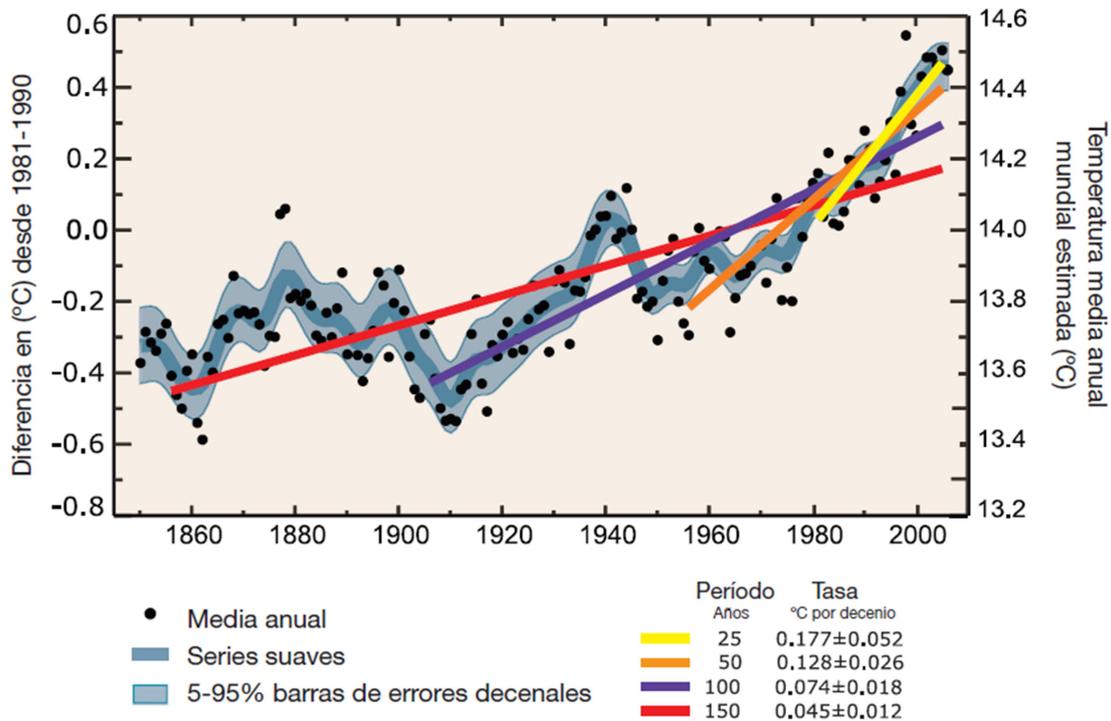


Figura 3. Temperatura mundial desde el año 1860 al 2005. El eje derecho muestra la media de la temperatura terrestre, y el eje izquierdo la variación de temperatura respecto al período que va de 1981 a 1990. En amarillo (25 años), naranja (50 años), morado (100 años) y rojo (150 años) se muestra la tendencia lineal de la temperatura. La banda azul claro muestra las variaciones de temperatura por decenio con un margen de error del 90 % (1).

Habiéndose identificado a los gases de efecto invernadero como agentes responsables del cambio climático, se han venido realizando iniciativas internacionales con el propósito de mitigar esta problemática medioambiental, siendo la más importante la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC). En 1997, dentro de este marco, la mayoría de los países industrializados firmaron de manera vinculante un acuerdo para tomar medidas de carácter medio ambiental, conocido como el Protocolo de Kioto. A partir de entonces, han tenido lugar otras cumbres, como en Nairobi 2006 y en México 2010 (3). En la actualidad, se ha logrado un gran consenso internacional en la Conferencia de París sobre el Clima (COP21) (4). En el denominado Acuerdo de París, los miembros firmantes se comprometen a tomar las medidas necesarias para limitar el aumento de la temperatura media terrestre en 2 °C, y se realizarán esfuerzos si fuera posible para limitar dicho incremento a 1,5 °C.

1.2 Emisiones de CO₂

El origen del CO₂ antropogénico en la atmósfera es debido principalmente a la emisión de CO₂ generado en el uso de combustibles fósiles. Como se observa en la *Figura 4*, aproximadamente el 25 % de las emisiones antropogénicas de CO₂ están asociadas a la producción de energía eléctrica y térmica. De manera mundial crece el uso de carbón y gas natural como fuente de energía primaria, siendo ambos actualmente los mayores contribuidores a la producción eléctrica mundial; ver la *Figura 5*. El uso de carbón y gas natural se ha más que duplicado, en concreto en países con economías emergentes de África y Asia (5). En consecuencia, resulta de interés la reducción de emisiones de CO₂ en el uso de los combustibles fósiles, teniendo en cuenta su gran importancia en la economía y la industria mundial (5; 6).

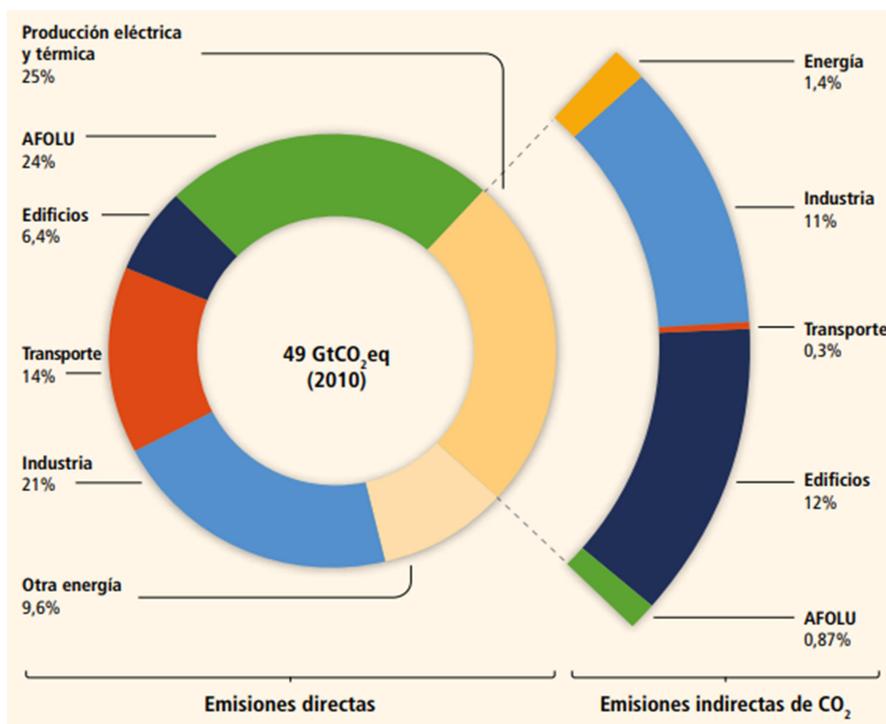


Figura 4. Emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero anuales. El círculo interior muestra la proporción de emisiones directas. De las emisiones generadas por la producción eléctrica y térmica, el círculo exterior indica qué proporción ha requerido de forma indirecta cada sector (6).

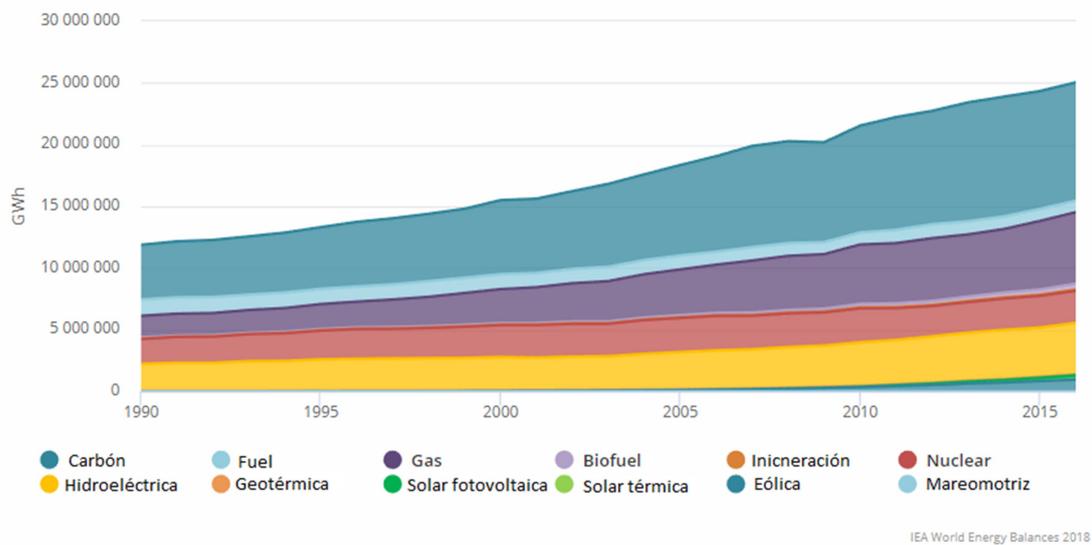


Figura 5. Producción mundial de electricidad en GWh, según el origen hasta el año 2016 (5).

Para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera se plantean varias medidas. Según el IPCC, las medidas más relevantes son el uso de energía renovable y nuclear, el aumento de la eficiencia energética en el uso y generación, y la captura y almacenamiento de CO₂ (CAC); ver la Figura 6. De hecho, la captura y almacenamiento de CO₂ puede realizarse también a partir del uso de biocombustibles con el objetivo de alcanzar lo que se denominan emisiones negativas, es decir, eliminar CO₂ de la atmósfera que ya ha sido liberado con anterioridad.

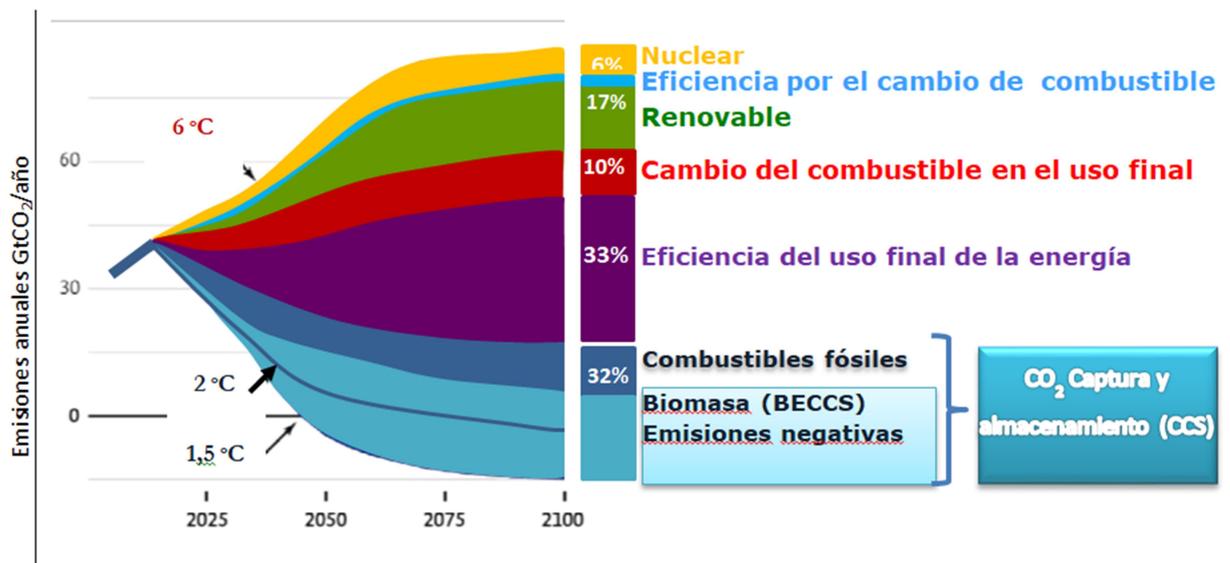


Figura 6. Contribución relativa de diferentes opciones para lograr el objetivo marcado por el Acuerdo de París (7; 8).

Según algunos modelos elaborados por el IPCC (8), para lograr que la temperatura del planeta en el año 2100 no aumente por encima de 1,5 °C será necesario que en torno al 20 % de la producción de energía primaria se realice con emisiones negativas de CO₂ (BECCS: bio-energy with Carbon Dioxide Capture and Storage).

1.3 Captura, transporte y almacenamiento de CO₂

Normalmente en la combustión se utiliza aire para aportar oxígeno al combustible, el cual además contiene de forma mayoritaria nitrógeno. La corriente resultante es una mezcla de N₂ y CO₂, pero con un alto contenido en N₂, haciendo inviable su almacenamiento. Almacenar CO₂ mezclado con otros gases implica mayores costes económicos, así como dificultades técnicas, por lo que resulta más conveniente disponer de una corriente con alta pureza de CO₂ para almacenarlo.

En la Figura 7 se muestra un esquema de la estrategia propuesta para evitar las emisiones de CO₂ a la atmósfera, que consta de tres etapas: captura del CO₂ generado en grandes plantas industriales y energéticas, transporte mediante gaseoductos y/o buques, y por último confinamiento terrestre o marino.

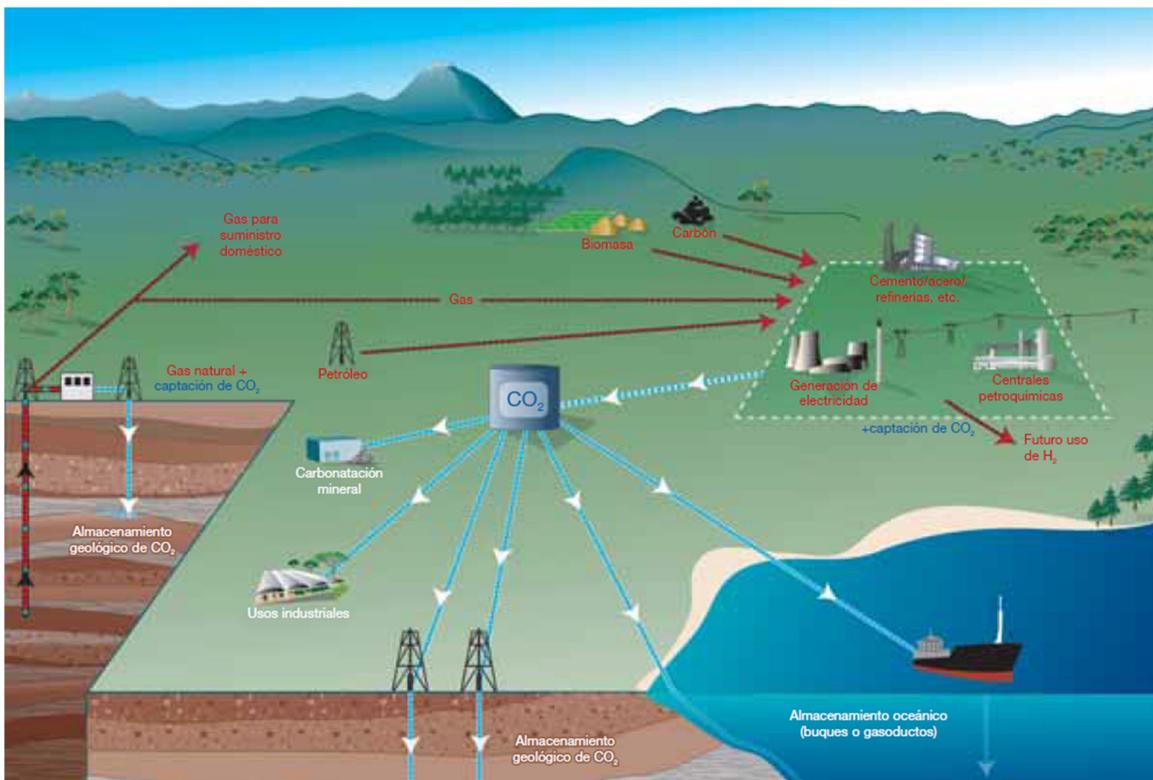


Figura 7. Vista general del sistema de captura de CO₂: generación, transporte y confinamiento (7).

En el proceso de captura se obtiene una corriente concentrada en CO_2 . Esta etapa suele constar de procesos de separación de gases, los cuales son costosos tanto desde un punto de vista económico como energético. Existen distintos métodos convencionales para realizar la captura de CO_2 , clasificados en métodos post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión; ver Figura 8.

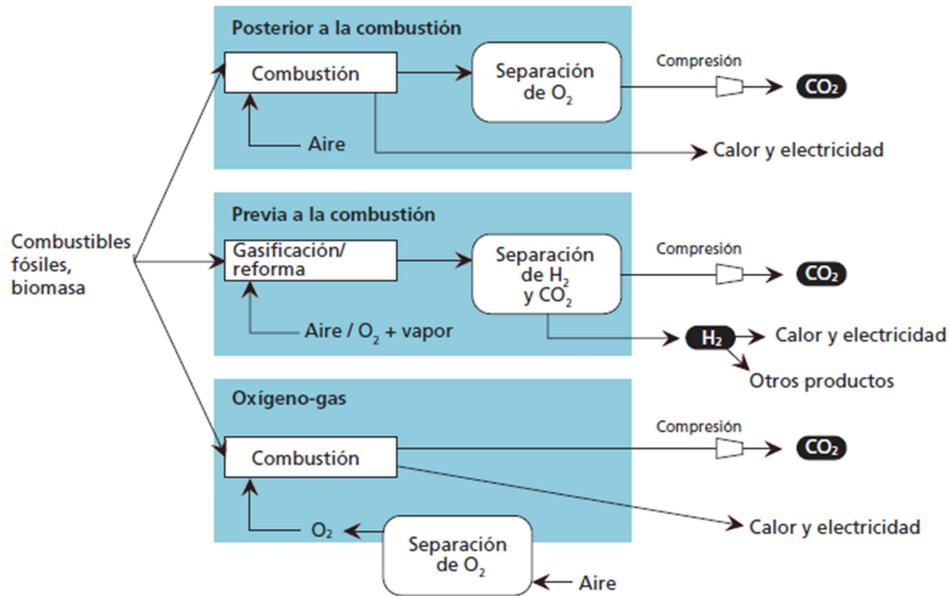


Figura 8. Esquema de los principales sistemas de separación de CO_2 (7).

Los sistemas de post-combustión separan el CO_2 después de haberse realizado la combustión. La corriente de gas resultante suele contener del 3 % al 15 % en volumen de CO_2 . En la práctica se suelen emplear solventes químicos que capturan la fracción de CO_2 presente en dicha corriente. Estos procesos podrían ser de interés para su aplicación en centrales eléctricas existentes y para los procesos industriales con grandes emisiones de CO_2 , como son las cementeras.

Los sistemas de pre-combustión procesan un combustible primario para obtener CO y H_2 , y a continuación el CO con vapor de agua para obtener CO_2 y H_2 . De esta forma se obtiene como combustible hidrógeno, así como una corriente rica en CO_2 . Esta corriente contiene entorno al 15 % - 60 % en volumen de CO_2 , mucho más que en el caso de la combustión estándar (3 % - 15 %), lo que facilita su captación. Estos sistemas se plantean para su uso en ciclos combinados, bien con reformado de gas natural o gasificación de carbón. Actualmente se encuentra extendido su uso en el procesamiento y purificación de gas natural.

Por último, en la oxi-combustión se utiliza oxígeno para realizar la combustión, obteniendo una corriente compuesta de más del 80 % de CO_2 en volumen, y vapor de agua. Una parte de los gases se recirculan a la caldera para controlar la temperatura de combustión. Para poder abastecer este proceso a escala industrial se requiere una etapa de separación del oxígeno del aire. Este proceso se ha demostrado industrialmente a una escala de 30 MW_e .

La etapa de transporte es necesaria cuando la fuente de CO₂ se encuentra lejos del emplazamiento final del confinamiento. El transporte mediante gaseoducto es una tecnología madura en el mercado, que es capaz de transportar a miles de kilómetros el gas, y actualmente se emplea por ejemplo, en la recuperación mejorada del petróleo.

El transporte mediante buque es menos empleado debido a la menor demanda, pero es especialmente económico para largas distancias o para transportar el gas a ultramar. El transporte en camiones cisterna es económicamente costoso, y por tanto no es viable emplearlo en procesos industriales.

La última etapa en la estrategia tras la captura y transporte de CO₂ es el confinamiento del mismo. Hay varias formas de almacenarlo, entre las que se encuentran su inyección en el océano a gran profundidad, en pozos salinos profundos, en minas agotadas y en minas con reservas no extraíbles. Deberá permanecer en la tierra o en el océano indefinidamente, o al menos durante largos periodos de tiempo, para evitar su emisión a la atmósfera.

En Europa se estima que hay una capacidad de almacenar 96 Gt de CO₂ en pozos salinos, 20 Gt en campos petrolíferos agotados y 1 Gt en campos mineros no extraíbles. El 25 % de la capacidad total de almacenamiento se encuentra en las costas de Noruega (9).

De entre todos estos procesos, la etapa de captura de CO₂ requiere de una separación en fase gaseosa, lo que conlleva elevadas penalizaciones energéticas y altos costes económicos. Por ello, se están desarrollando distintos procesos que permitan realizar la captura de CO₂ en condiciones más ventajosas. Entre ellas, una de las que prometen una menor penalización tanto energética como económica son las tecnologías basadas en el uso de transportadores de oxígeno, denominadas de “*chemical looping*” en su terminología anglosajona.

1.4 Tecnología de *Chemical Looping*

El Grupo de Combustión y Gasificación del Instituto de Carboquímica (ICB), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), desarrolla varias líneas de investigación en materia de reducción de emisiones y captura de CO₂ basadas en tecnologías de *chemical looping*. El Instituto de Carboquímica participó en el proyecto GRACE (V Programa Marco de la Unión Europea), en el que se puso en funcionamiento una planta piloto de 10kW_t, en la que se demostró el funcionamiento de esta tecnología (10). Posteriormente se han desarrollado distintos procesos, siendo los principales *chemical looping combustion* (CLC), *chemical looping with oxygen uncoupling* (CLOU), *chemical looping reforming* (CLR) y *chemical looping gasification* (CLG).

Los procesos de *chemical looping* se basan en la utilización de un transportador de oxígeno (*carrier*) para hacer reaccionar combustibles, obteniendo una corriente de CO₂ separada del resto de productos gaseosos, que puede ser almacenada para evitar su emisión a la atmósfera.

De entre esos procesos, los ciclos CLC y CLOU están enfocados a la separación de CO₂ en el uso de combustibles destinados a la producción eléctrica en centrales térmicas o de calor para

procesos industriales. En concreto, el ciclo CLOU (*chemical looping with oxygen uncoupling*) es especialmente interesante para la quema de combustibles sólidos, como carbón o biomasa. El proceso CLOU se basa en la separación previa del oxígeno del nitrógeno en el aire mediante el uso de un metal. Según la Figura 9, este proceso se lleva a cabo en el reactor de oxidación, en la cual se forma un óxido metálico que actúa como transportador de oxígeno (*carrier*). El transportador de oxígeno se transfiere al reactor de reducción, el cual es la cámara de combustión (*fuel reactor*) donde se alimenta el combustible. En el proceso CLOU, el transportador de oxígeno se descompone generando O_2 en forma gaseosa. La combustión del combustible sólido se produce con el oxígeno gaseoso generado de forma que se produce una corriente gaseosa compuesta principalmente por CO_2 y H_2O . Tras la condensación del vapor de agua, se obtiene una corriente altamente concentrada en CO_2 , la cual es posible almacenar. Una vez se ha agotado el oxígeno del transportador, este se transfiere de nuevo al reactor de oxidación (*air reactor*) donde se regenera con aire.

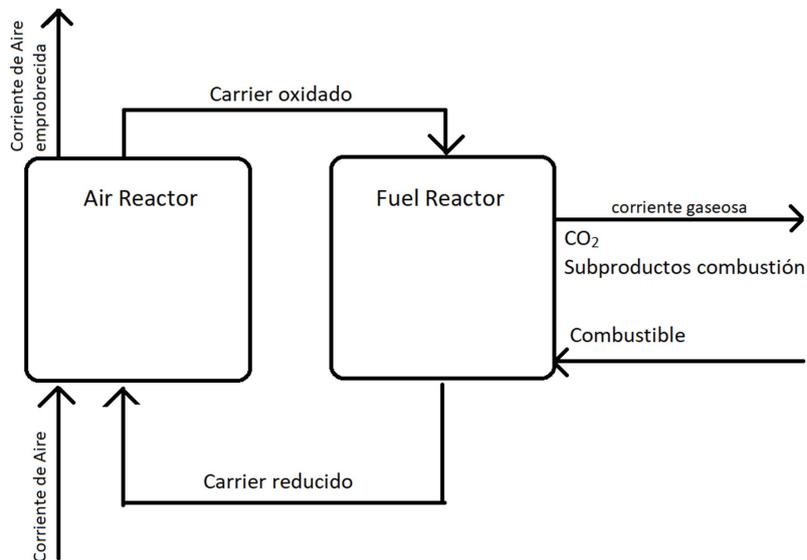


Figura 9. Esquema del ciclo CLOU.

De forma genérica, el empleo de un transportador de oxígeno metálico implica varias reacciones en los reactores de oxidación y de reducción. En el reactor de reducción el transportador de oxígeno en su forma oxidada (Me_xO_y) libera oxígeno, que es empleado para realizar la combustión del combustible. Las reacciones que tienen lugar son:



En el reactor de oxidación, el transportador de oxígeno en su forma reducida (Me_xO_{y-1}) se regenera mediante su oxidación al entrar en contacto con una corriente de aire.



La elección de los materiales que componen un transportador de oxígeno determina en gran medida la viabilidad técnica y económica del proceso, y por lo tanto son objeto de numerosos estudios. El uso de transportadores con cobre ha generado interés para el proceso CLOU por su capacidad de intercambiar rápidamente oxígeno a temperaturas entre 850 y 950 °C, las cuales son condiciones de operación adecuadas para su uso industrial. Además del metal activo, se suele añadir otros óxidos tales como Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, TiO_2 , ZrO_2 , etc (11; 12; 13; 14), que se utilizan como soporte para aportar propiedades físicas interesantes al material resultante. Además del cobre, se han identificado una serie de óxidos mixtos basados en Mn-Si, Mn-Mg, Mn-Fe o Mn-Cu, los cuales pueden utilizarse también en el proceso CLOU.

En la operación del ciclo CLOU se generan cenizas en el reactor de reducción (Ec. 3) que deben retirarse para evitar su acumulación en el sistema. Al retirar las cenizas, de forma indeseada también se retira parte del transportador de oxígeno, provocando su pérdida. Para recuperarlo, se ha propuesto utilizar transportadores con propiedades magnéticas, para poder emplear un separador magnético con el que separarlo de las cenizas (13). De los óxidos propuestos, el óxido de Mn-Fe muestra unas propiedades magnéticas interesantes para este fin.

1.5 Objetivo del trabajo

El objetivo del presente trabajo es desarrollar materiales altamente reactivos basados en cobre y susceptibles de ser utilizados como transportadores de oxígeno en el proceso CLOU con características magnéticas que permitan su separación de las cenizas. Para ello se prepararán materiales a partir de óxido de cobre como compuesto activo y un óxido mixto de Mn-Fe que le pueda conferir las características magnéticas requeridas.

2. Métodos instrumentales y experimentación

2.1 Preparación del transportador de oxígeno

Los materiales preparados se basan en óxidos de cobre, hierro y manganeso. Para su elaboración se parte de los siguientes óxidos en polvo: CuO , Mn_3O_4 y Fe_2O_3 . Se diferenciará la parte de material que se pretende que sea activo, compuesta principalmente por óxido de cobre, de la del óxido mixto de Mn-Fe, el cual se usará como soporte magnético. La proporción atómica de manganeso y hierro en el soporte se ha fijado en 1:1 para obtener el compuesto con estequiometría $(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_3\text{O}_4$. En la mezcla de cobre con el soporte de Mn-Fe se han empleado dos proporciones de cobre distintas, 30 % y 60 % de CuO . También se prepararon muestras con las mismas proporciones de Mn, Fe y Cu, pero añadiendo grafito, en una cantidad equivalente a un 20 % del peso del transportador. Habitualmente, la adición de grafito produce un incremento en la porosidad del sólido producido, lo que puede promover su reactividad.

El método de preparación consiste en mezclar y calcinar previamente los óxidos de Mn-Fe a alta temperatura (1300 °C) durante 2 horas. El material obtenido se muele y se tamiza al tamaño de partícula de entre 40 μm y 80 μm . Esta distribución de tamaño de partícula se ha elegido en función de la experiencia del grupo. Se ha molido el material en cazoletas que contenían 50 g de soporte a 200 RPM, 80 bolas de acero de 1 cm de diámetro durante 10 minutos. Una vez se ha preparado este soporte de Mn-Fe, se mezcla con el óxido de cobre correspondiente. La preparación de partículas con un tamaño de entre 100 μm y 300 μm se ha realizado por dos métodos diferentes. En el primero se han compactado el material para formar briquetas. Estas briquetas han sido sometidas a una segunda calcinación a 950 °C o 1030 °C, y luego se han molido a mano, resultado en el polvo metálico deseado. En el segundo método se ha empleado un granulador industrial, que aglomera las partículas del polvo en partículas del tamaño deseado. Posteriormente a estas partículas se le aplica la segunda calcinación. Los materiales preparados de este modo se denominan como “CuO + soporte Mn-Fe”.

A modo de referencia, se ha realizado la preparación de los materiales con las mismas relaciones Cu:Mn:Fe, pero mezclando los óxidos de cobre, manganeso y hierro directamente. Las partículas, preparadas bien mediante briquetado o granulación, son posteriormente calcinadas a 950 °C. Los materiales preparados por esta segunda forma se denominan como “CuO + Mn_3O_4 + Fe_2O_3 ”.

El polvo obtenido se tamiza para garantizar una distribución de tamaño de partículas entre 100 μm y 300 μm , siendo una limitación fundamental para facilitar la fluidización en el reactor.

La producción mediante briquetados se ha utilizado para producir multitud de tipos de transportador en pequeñas cantidades que han sido analizados en los ensayos de termogravimetría. Los materiales seleccionados tras el análisis de los resultados obtenidos con los materiales mediante briquetado se han producido en mayores cantidades mediante granulación, y han sido empleados durante los ensayos en la planta experimental.

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Resistencia mecánica

Estos ensayos se realizaron mediante un dinamómetro Shimpo FGN-5X, el cual mide la fuerza necesaria para partir una partícula total o parcialmente con un punzón plano. Se realizaron 20 medidas a cada muestra para determinar el valor medio.

2.2.2 Magnetismo

Mediante un equipo “Magnetic Susceptibility Meter of Bartington Instruments”, modelo “MS2G (Single Frequency Sensor)” se ha realizado medidas de susceptibilidad volumétrica χ_v (m^3/kg), a partir de los cuales se ha calculado la permeabilidad magnética μ (-).

Para proceder, se introduce una cantidad de muestra conocida en un vial de 1 cm^3 , con lo que se calcula el valor de densidad del sólido en el vial ρ_{medida} (kg/m^3). El equipo mide entonces el valor de la susceptibilidad volumétrica χ_v (-). A partir de ambos parámetros se calcula la susceptibilidad magnética másica χ_m (m^3/kg).

$$\rho_{medida} \left(\frac{kg}{m^3} \right) = \frac{\text{muestra (kg)}}{\text{volumen del vial (m}^3\text{)}} \quad \text{Ec. 6}$$

$$\chi_m \left(\frac{m^3}{kg} \right) = \frac{\chi_v (-)}{\rho_{medida} \left(\frac{kg}{m^3} \right)} \quad \text{Ec. 7}$$

Dentro del vial, la muestra forma un lecho poroso, por lo que el valor de la densidad medida (ρ_{medida}) puede variar según sea la compactación del lecho o la porosidad de las partículas. Para evitar variaciones en la susceptibilidad medida debidas a estos factores, los resultados se corrigen empleando el valor de la densidad real del material ρ_{real} (kg/m^3), con lo que se obtiene el valor de la susceptibilidad volumétrica real $\chi_{v,real}$ (-).

$$\chi_{v,real} (-) = \chi_m \left(\frac{m^3}{kg} \right) \cdot \rho_{real} \left(\frac{kg}{m^3} \right) \quad \text{Ec. 8}$$

Por último, se calcula el valor de la permeabilidad magnética μ (-), ya que es un parámetro útil a la hora de cuantificar y comparar su magnetismo, definido como:

$$\mu (-) = 1 + \chi_{v,real} (-) \quad \text{Ec. 9}$$

2.2.3 Diámetro de partícula

Para asegurar una buena fluidización, y garantizar la integridad mecánica del transportador, se han elegido tamaños de partícula entre 100 y 300 μm . Para la determinación de la distribución de tamaño de las partículas se ha empleado el equipo Beckman Coulter LS 13 320.

2.2.4 Difracción de rayos X

Se trata de una técnica de caracterización de sólidos cristalinos. Consiste en la emisión de rayos X a través de una muestra, que se dispersan generando un patrón de difracción, y este es

interpretado mediante un programa informático para determinar su composición. En el Instituto de Carboquímica se realizan análisis de difracción de rayos X mediante un equipo “Bruker AXS D8 Advance”. Esta técnica nos permitirá identificar los óxidos presentes en las muestras del transportador.

2.2.5 Termogravimetría

Mediante un analizador termogravimétrico “TGA CI Electronics” se determina en continuo la evolución con el tiempo de la masa y temperatura de una muestra expuesta a una atmosfera controlada. Consta de: un reactor de cuarzo, que dispone de una cesta donde se pone la muestra, una cantidad del orden de 50 - 150 mg; válvulas para controlar el paso de gases a través del reactor (se ha empleado un caudal total fijo de 25 L/h, S.T.P.); un termopar que mide la temperatura de la muestra y un horno eléctrico-cerámico para alcanzar la temperatura requerida. Se ha representado un esquema y una fotografía de este equipo en la Figura 10.

En este tipo de ensayo se somete al transportador a altas temperaturas y ciclos de nitrógeno de alta pureza y aire. El transportador se descompone generando O_2 en la etapa en nitrógeno, mientras que se regenera en la etapa en aire.

De los resultados obtenidos se calcula la capacidad de transporte de oxígeno, definida como la cantidad de oxígeno que es capaz de ceder y captar el transportador de forma estable en los ciclos nitrógeno/aire:

$$\text{capacidad de transporte de oxígeno} = \frac{\text{masa transportador oxidado} - \text{masa } O_2 \text{ liberado}}{\text{masa transportador oxidado}} \quad \text{Ec. 10}$$

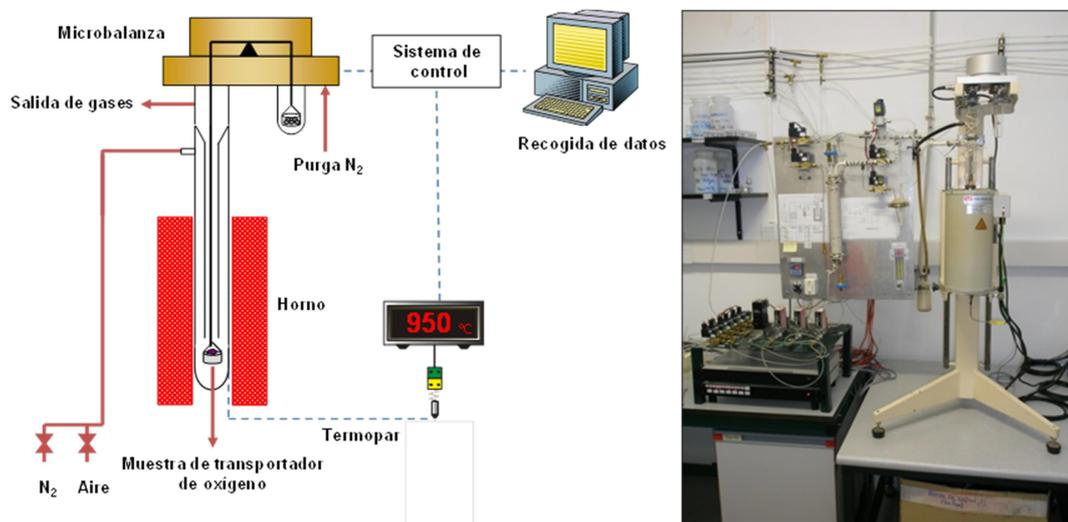


Figura 10. Esquema y fotografía de la instalación de TGA.

La masa registrada en la termobalanza en función del tiempo de reacción se normaliza utilizando un parámetro denominado conversión másica ω (-), y se calcula de la siguiente manera:

$$\omega (-) = \frac{\text{masa transportador (g)}}{\text{masa transportador oxidado (g)}} \quad \text{Ec. 11}$$

2.3 Planta experimental

Se realizaron pruebas con varios transportadores de oxígeno en una planta experimental. Se trata de un reactor de lecho fluidizado (Figura 11), que se compone de un reactor metálico de 5,5 cm de diámetro, un horno eléctrico-cerámico capaz de elevar y mantener la temperatura, un termopar que mide la temperatura en el interior del lecho, un sistema de válvulas para controlar la corriente de gas que se introduce, y por último un sistema de filtrado con dos filtros para poder trabajar en continuo.

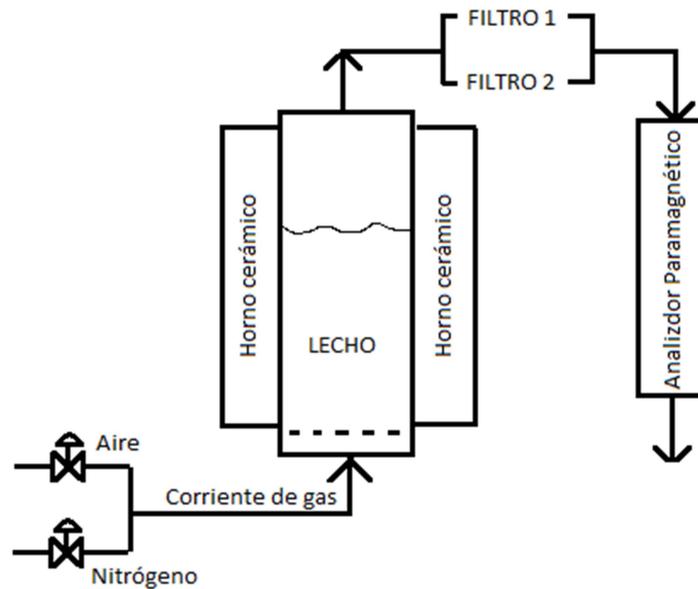


Figura 11. Esquema del reactor de lecho fluidizado.

2.3.1 Análisis de gases y balances de materia

La corriente gaseosa después de pasar por el reactor y los filtros es analizada en continuo mediante un analizador de O_2 paramagnético. Este aparato mide la concentración de oxígeno a lo largo el tiempo. Por lo tanto se puede cuantificar la cantidad y la velocidad a la que libera y recupera oxígeno el transportador durante los ciclos de reducción-oxidación. Los balances de materia se realizan mediante las integrales correspondientes considerando la concentración de oxígeno a la entrada y salida del reactor:

$$Q_{O_2 \text{ generado}} = \int Q_{\text{salida}} \cdot C_{O_2 \text{ salida}} \cdot dt - Q_{\text{entra}} \cdot C_{O_2 \text{ entrada}} \quad \text{Ec. 12}$$

2.3.2 Velocidad de atrición

La atrición es la medida del desgaste que sufre el material a lo largo del tiempo. Mediante el sistema de filtros, se pesa la cantidad de sólidos que debido al desgaste se vuelve tan fina que es capaz de salir arrastrada por la parte superior del lecho. Se define la velocidad de atrición v_a (%/h) como la cantidad de material perdida durante la operación por unidad de tiempo. A partir de esta fórmula se puede calcular la vida media del material $v_m(h)$.

$$v_a \left(\frac{\%}{h} \right) = 100 \cdot \frac{\text{masa transportador eleutriado (g)}}{\text{masa transportador en el lech (g)} \cdot \text{tiempo (h)}} \quad \text{Ec. 13}$$

$$v_m (h) = \frac{100 (\%)}{v_a \left(\frac{\%}{h} \right)} \quad \text{Ec. 14}$$

3. Resultados y discusión

3.1 Experimentos con el transportador de oxígeno en termobalanza

Se ha preparado un total de 12 muestras con diferente cantidad de CuO (30 % y 60 %), resumidas en la Tabla 1. Se han empleado dos métodos diferentes de elaboración (con preparación previa del soporte de Mn-Fe y sin ella), y tanto con adición de grafito, como sin usar grafito en la mezcla precursora. La temperatura de la segunda calcinación del transportador de oxígeno ha sido de 950 °C o 1030 °C. Se han realizado ensayos en la termobalanza a dos temperaturas diferentes, 900 °C y a 950 °C, por lo que son 24 ensayos en TGA. Mediante estos ensayos, la caracterización del magnetismo y la dureza se pretende averiguar cuáles son los materiales más interesantes para llevar a cabo posteriormente los ensayos en la planta experimental.

Tabla 1. Resumen de las condiciones de los transportadores.

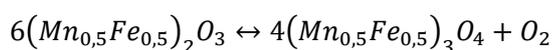
Muestra	Cobre (%)	Elaboración	Grafito (%)	T. Calcinación °C
1	30 %	Con soporte	20 %	950 °C
2	30 %	Con soporte	0 %	950 °C
3	30 %	Con soporte	20 %	1030 °C
4	30 %	Con soporte	0 %	1030 °C
5	30 %	Sin soporte	20 %	950 °C
6	30 %	Sin soporte	0 %	950 °C
7	60 %	Con soporte	20 %	950 °C
8	60 %	Con soporte	0 %	950 °C
9	60 %	Con soporte	20 %	1030 °C
10	60 %	Con soporte	0 %	1030 °C
11	60 %	Sin soporte	20 %	950 °C
12	60 %	Sin soporte	0 %	950 °C

3.1.1 Experimentos de termogravimetría

En la termobalanza (TGA) se han realizado 3 ciclos de reducción-oxidación alternando durante 3 minutos un flujo de nitrógeno y de aire. Durante la fase de reducción el transportador cede oxígeno y pierde masa, y durante la oxidación se oxida y gana masa. Antes de introducir la muestra en la TGA ya se encuentra oxidada, y como la última parte del ciclo es la oxidación, acaba oxidada.

Las reacciones principales que tienen lugar son de reducción y oxidación de los óxidos que componen el transportador. Estos son óxido de cobre I y II (Cu_2O y CuO), o bixbita ($\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$)₂O₃, y espinela ($\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$)₃O₄ para los óxidos mixtos de Mn-Fe. De todos ellos, únicamente la espinela es magnética. Podrían darse otras transformaciones si durante la preparación o reacción se forman otros óxidos mixtos en el sistema Cu-Mn-Fe, como se evaluará posteriormente.





Ec. 16

Para que el transportador sea óptimo, se busca que los óxidos de cobre sean la fase activa (cedan y capten oxígeno), mientras que los óxidos con Mn-Fe, sean lo más inertes posibles, ya que su función es aportar magnetismo y dureza. Como únicamente la espinela es magnética, es necesario que la mayor parte de los óxidos de Mn-Fe se encuentren en esa fase, para lo que será necesario operar en unas condiciones que lo permitan.

En la Tabla 2 se expresan los resultados de la TGA. "T.TGA (°C)" hace referencia a la temperatura a la que se mantuvo la muestra durante los ciclos de reducción-oxidación. "Masa real" es la masa de la muestra medida en una balanza antes de ser introducida en la TGA. "Masa inicial" y "masa final" hacen referencia a la masa de la muestra dentro de la cesta de la termobalanza, con una corriente gaseosa circulando. La masa que mide la termobalanza no es la masa real de la muestra, aunque es de utilidad para hacer cálculos de ganancia o pérdida de masa relativa. El término de variación de masa es la diferencia entre la masa inicial y la final. El término de variación de masa (% Var. masa) hace referencia a la diferencia entre la masa inicial y la final en porcentaje. X_{CuO} (%) hace referencia al porcentaje de cobre que está reaccionando, tomando y cediendo oxígeno, suponiendo que todo el oxígeno que reacciona con el transportador lo hace únicamente con el cobre.

Tabla 2: Resultados de la TGA tras 3 ciclos de reducción-oxidación.

	Muestra	Preparación	T. TGA (°C)	Masa de la muestra (mg)				% variación	X CuO (%)
				Masa real	Masa inicial	Masa final	Var. masa		
30% CuO - TGA a 900°C									
1	30% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	900	149,3	166,23	163,37	2,86	1,91	63,8
2	30% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	900	151,4	170,31	167,53	2,77	1,83	61,1
3	30% Cu con grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	900	149,9	181,25	178,87	2,38	1,59	52,9
4	30% Cu sin grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	900	150	183,52	181,08	2,44	1,63	54,2
5	30% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	900	152,4	178,25	175,16	3,10	2,03	67,7
6	30% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	900	151,6	171,22	168,15	3,07	2,02	67,4
60% CuO - TGA a 900°C									
7	60% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	900	149,9	171,34	164,23	7,12	4,75	79,2
8	60% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	900	149,3	181,86	175,81	6,05	4,05	67,6
9	60% Cu con grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	900	151,4	204,23	199,29	4,94	3,26	54,4
10	60% Cu sin grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	900	152	189,75	184,65	5,09	3,35	55,9
11	60% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	900	152,4	170,83	163,52	7,31	4,80	80,0
12	60% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	900	153,9	182,12	175,35	6,77	4,40	73,3
30% CuO - TGA a 950°C									
1	30% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	950	152,2	167,17	164,43	2,74	1,80	60,1
2	30% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	950	148,8	168,54	165,74	2,80	1,88	62,7
3	30% Cu con grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	950	150,7	186,25	183,46	2,79	1,85	61,7
4	30% Cu sin grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	950	151,7	178,61	175,99	2,62	1,72	57,5
5	30% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	950	154,3	176,06	173,21	2,86	1,85	61,7
6	30% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	950	154,3	185,35	181,92	3,43	2,22	74,0
60% CuO - TGA a 950°C									
7	60% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	950	152,2	175,08	170,81	4,26	2,80	46,7
8	60% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	950	151,1	181,54	177,62	3,93	2,60	43,3
9	60% Cu con grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	950	150,3	195,61	192,25	3,36	2,24	37,3
10	60% Cu sin grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	950	153,5	178,02	174,54	3,49	2,27	37,8
11	60% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	950	155,4	174,01	169,83	4,18	2,69	44,9
12	60% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	950	151,4	180,54	176,66	3,88	2,56	42,7

La adición de grafito se hizo con la intención de que en la preparación del transportador, durante la calcinación, el grafito dejara un volumen de poros al quemarse, favoreciendo la difusividad del gas en el transportador. También ayuda a lubricar los óxidos para facilitar la elaboración del transportador mediante briquetado.

Sin embargo, se puede observar que comparando cada par de muestra con y sin grafito, no hay un efecto relevante en cuanto a la cantidad de oxígeno que intercambia, y consecuentemente en la cantidad de cobre que se está empleando, X_{CuO} (%), si no que las pequeñas diferencias están dentro de la variabilidad experimental. Se esperaba que al añadir grafito, aumentase la porosidad del sólido y por tanto aumentase la superficie de contacto de los óxidos de cobre, aumentando la cantidad de cobre activo, pero no se observa tal efecto. Por lo tanto, el grafito será descartado en futuras preparaciones.

Un parámetro fundamental a tener en cuenta es la fracción de cobre activa, que hemos definido como X_{CuO} (%). En los ensayos con muestras con 60 % de CuO y temperatura en la TGA a 950 °C se observó que se tiene poca fracción de cobre activa, aproximadamente aprovechan un 40 % del mismo. Esto no sucede cuando se ensaya a 900 °C en la TGA (serie 2), teniendo en este caso un rendimiento similar a la del resto de transportadores. Los transportadores con un 30 % de CuO tienen un alto rendimiento tanto a 900 °C como a 950 °C (series 1 y 3). Se desea que el transportador pueda operar en el rango de esas temperaturas, por lo no es conveniente preparar transportadores con más porcentaje de cobre, si luego este no es capaz de reaccionar. A priori, las muestras con 30 % de CuO serán priorizadas en la elección del transportador, aunque su elección final deberá considerar otros aspectos que se evaluarán a continuación.

3.1.2 Caracterización del magnetismo

En la Tabla 3 y en la Figura 12 resumen los valores de la permeabilidad magnética μ (-) del transportador antes y después de realizarse los ciclos de reducción-oxidación. Se requiere un valor de permeabilidad magnética superior a 1 (-), y todas las muestras lo cumplen, por lo que no se puede descartar ningún transportador en base a este criterio.

Todas las muestras aumentan ligeramente su valor de permeabilidad magnética tras su reacción en la TGA. Esto puede ser debido a que durante los ciclos de reducción-oxidación el cobre y el manganeso forman un óxido mixto también con propiedades magnéticas. También se observa, comparando los pares con y sin grafito, tras su paso por la TGA, que este afecta positivamente al magnetismo. La segunda serie (Figura 12: 60 % CuO TGA a 900 °C) gana especialmente magnetismo. Esto puede ser debido a que durante la calcinación se oxidó más, y contenía por tanto más fracción de bixbita, la cual no es magnética, y finalmente una parte de la bixbita no se llega a oxidar, permaneciendo como espinela, por lo que se gana magnetismo. Todo ello se justificará mediante un análisis de las fases de las muestras mediante XRD.

Tabla 3: Resultados de magnetismo y dureza de las muestras preparadas y del magnetismo tras 3 ciclos de reducción-oxidación.

	Muestra	Preparación	T. TGA (°C)	Mag. Inicial	Mag. TGA (-)	Dureza (N)
30% CuO - TGA a 900°C						
1	30% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	900	3,40	3,22	1,04
2	30% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	900	3,04	3,80	1,52
3	30% Cu con grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	900	3,30	3,23	2,08
4	30% Cu sin grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	900	2,59	3,33	2,03
5	30% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	900	3,71	4,09	1,73
6	30% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	900	4,46	4,51	1,76
60% CuO - TGA a 900°C						
7	60% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	900	1,32	2,03	1,27
8	60% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	900	1,90	2,54	1,32
9	60% Cu con grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	900	1,08	1,70	1,37
10	60% Cu sin grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	900	1,09	1,63	1,45
11	60% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	900	1,42	2,03	1,69
12	60% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	900	1,80	2,60	2,05
30% CuO - TGA a 950°C						
1	30% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	950	3,40	-	1,04
2	30% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	950	3,04	4,02	1,52
3	30% Cu con grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	950	3,30	3,30	2,08
4	30% Cu sin grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	950	2,59	3,21	2,03
5	30% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	950	3,71	4,23	1,73
6	30% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	950	4,46	4,64	1,76
60% CuO - TGA a 950°C						
7	60% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	950	1,32	1,44	1,27
8	60% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	950	1,90	2,10	1,32
9	60% Cu con grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	950	1,08	1,31	1,37
10	60% Cu sin grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	950	1,09	1,44	1,45
11	60% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	950	1,42	1,48	1,69
12	60% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	950	1,80	1,97	2,05

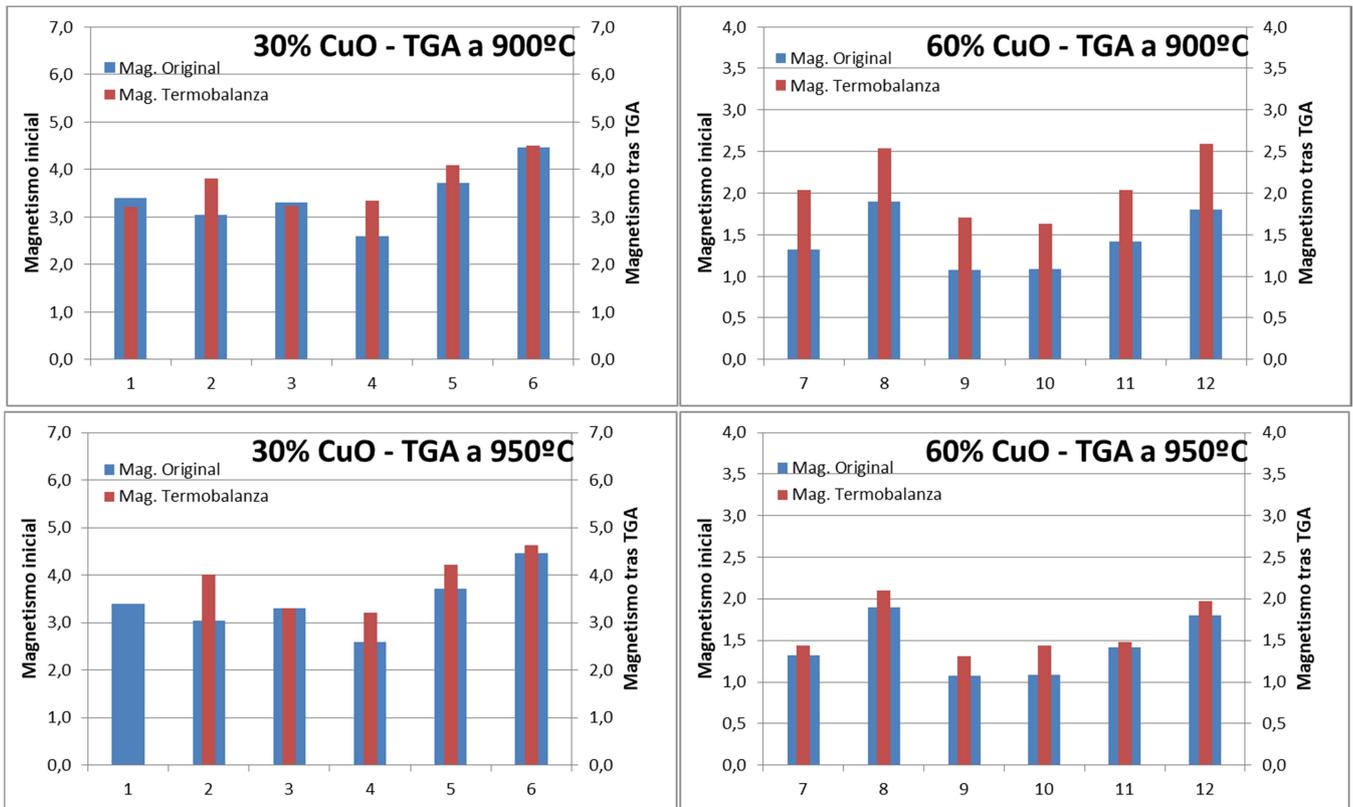


Figura 12. Resultados de magnetismo.

3.1.3 Caracterización de la dureza

La dureza del transportador de oxígeno es un parámetro crítico para el buen funcionamiento en planta del mismo, ya que un material blando se desgasta rápidamente produciendo partículas finas y supondría tener que reponerlo continuamente, lo que resulta económicamente inviable. Para que la dureza sea suficiente, y en base a la experiencia previa del grupo, se requiere que tenga un valor superior a 1 N, y preferiblemente mayor que 1,5 N cuando se preparan mediante briquetado.

En la Tabla 3 se han listado los resultados, y se han representado en la Figura 13, junto con el límite inferior de dureza admisible. Se puede observar que los transportadores con soporte calcinados a 1030 °C tienen más dureza que calcinados a 950 °C. En cuanto a los transportadores sin soporte, son todos lo suficientemente duros.

De entre los transportadores con soporte calcinados a 950 °C, únicamente es lo suficientemente duro el transportador con 30 % de CuO sin grafito. Su par con grafito, así como el par con 60 % de CuO quedan descartados por su baja dureza.

En definitiva, se ha observado que el grafito tiene un efecto negativo en la dureza, como se puede ver en las muestras 1 y 2 de las series con 30 % de CuO, perdiendo un 50 % de la dureza, y en las muestras 5 y 6 de las series con 60 % de CuO donde pierde un 20 %.

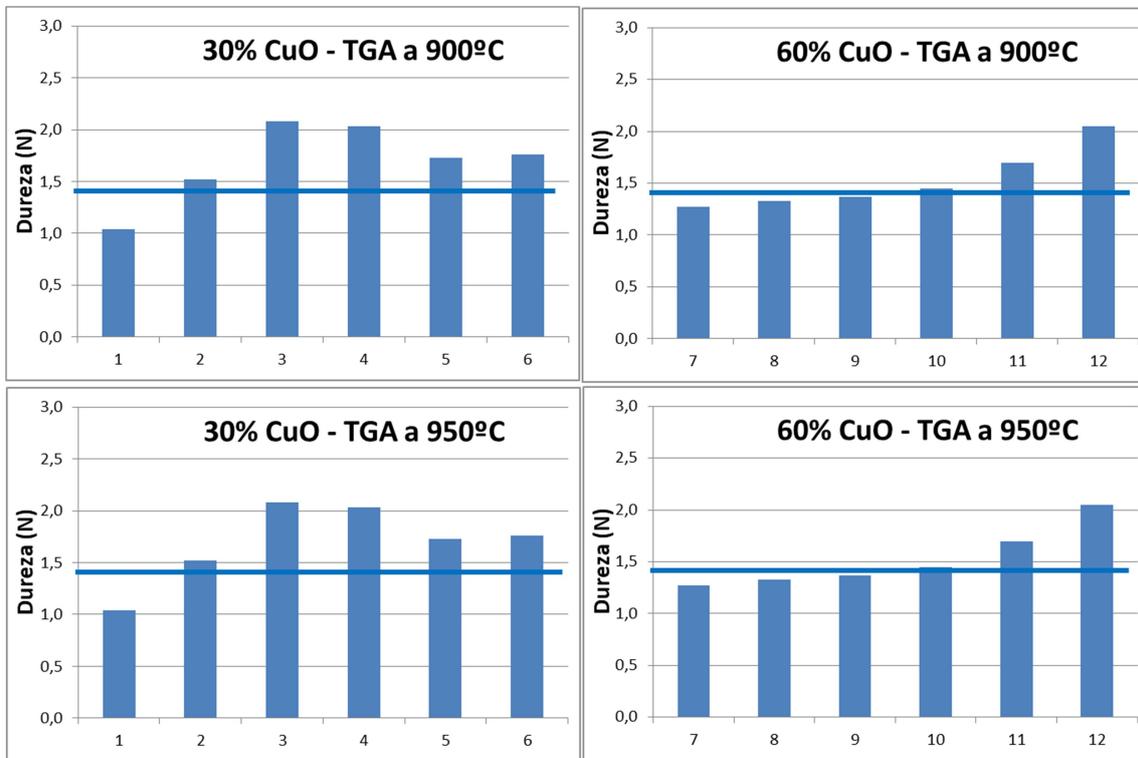


Figura 13. Resultados de la dureza

3.1.4 Discusión de los resultados de los experimentos de termogravimetría

En el Anexo A se han recopilado el registro de la masa a lo largo del tiempo de los 3 ciclos de reducción-oxidación en la TGA para las 24 muestras. Para todos los casos, se puede observar que hay un cambio de pendiente durante las fases de reducción y oxidación, que corresponde al cambio de la fase rápida con cobre, a la fase lenta donde reacciona la fracción con Mn-Fe. Este efecto es especialmente acusado para las muestras con un 60 % de CuO debido a su mayor contenido en cobre.

Se ha explicado anteriormente que los transportadores con un 60 % de CuO tienen un aprovechamiento del mismo pobre operando en la TGA a 950 °C. Entre estos transportadores, el calcinado a 950 °C era demasiado blando, por lo que en la Figura 14 se comparan los otros dos transportadores restantes con 60 % de CuO. La variación de masa que tiene el transportador calcinado a 1030 °C es, con 30 % de CuO de un 1,72 %, y con 60 % de CuO un 2,27 %. En cambio, para el transportador sin soporte al duplicar la cantidad de cobre apenas aumenta la capacidad del transportador, pasado de tener con 30 % de CuO un 2,22 %, y 2,56 % con 60 % de CuO.

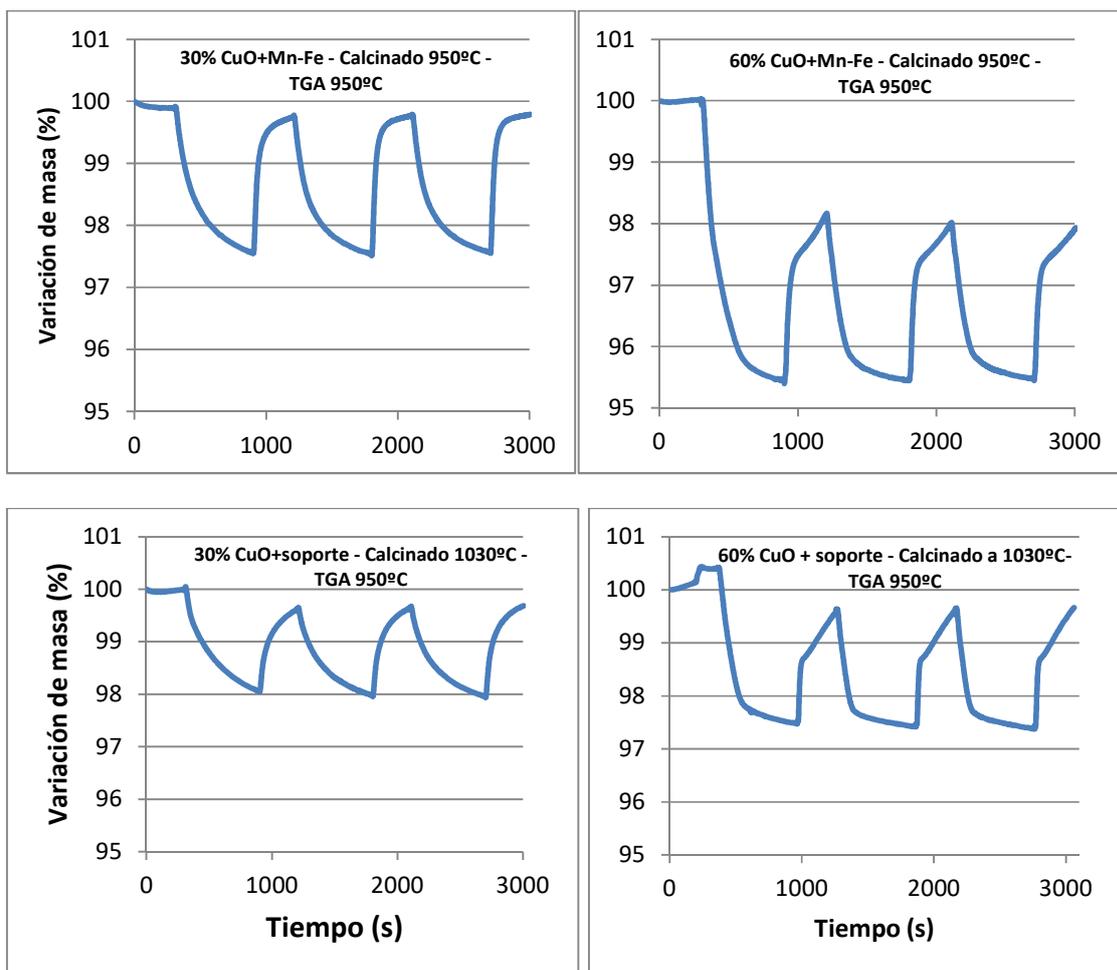


Figura 14. Ganancia de masa en la TGA

En conclusión, como el transportador sin soporte tiene una capacidad similar teniendo un 30 % y un 60 % de CuO, no resulta atractivo duplicar la cantidad de cobre, por lo que queda descartado “60 % CuO + Mn₃O₄-Fe₂O₃” en futuras preparaciones. No obstante, resulta interesante la mayor reactividad que muestra el transportador preparando previamente el soporte con un 60 % de CuO y calcinado a 1030 °C, comparada con la reactividad del material equivalente con un 30 % de CuO.

3.2 Interpretación de los ensayos de XRD

El análisis del espectro de rayos X nos permite conocer de forma relativa la cantidad de cada óxido presente en el transportador. En el Anexo B se han representado todos los espectros analizados, y los resultados de su interpretación en la Tabla 4. Se ha denotado con “M” los compuestos que son mayoritarios, y con “m” los que son minoritarios. En total son 18 muestras, 6 corresponden a transportadores antes de ser introducidos en la TGA, y los 12 restantes son transportadores a los que se les han realizado 3 ciclos de reducción-oxidación en la TGA.

En algunas muestras el equipo no ha sido capaz de detectar ningún óxido con manganeso, pese a que todos los transportadores contienen manganeso. Posiblemente el manganeso se encuentre en un óxido mixto de Mn-Fe con un difractograma similar al del detectado como Fe_3O_4 . También podría ocurrir que la fase con manganeso no fuese cristalina, y por tanto indetectable para el equipo.

Tabla 4: Resultados de la cristalografía de rayos X

nº	Preparación	Calcinación	TGA	$\text{Cu}_{0.67}\text{Fe}_{2.233}\text{O}_4$	Fe_3O_4	CuO	MnO	FeMn_2O_4	Fe_5CuO_8	$\text{CuO}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	CuFeO_2	$(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})/(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{1.6})$	MnFe_2O_4	Mn_3O_4
1	30% CuO + soporte Mn-Fe	950°C		M	M	m								
2	60% CuO + soporte Mn-Fe	950°C			M	M		M						
3	30% CuO + soporte Mn-Fe	950°C	900°C		M	m		M	M					
4	60% CuO + soporte Mn-Fe	950°C	900°C		M	M		M	M					
5	30% CuO + soporte Mn-Fe	950°C	950°C		M	m		M	m					
6	60% CuO + soporte Mn-Fe	950°C	950°C	M	M	m		M		m		m		
7	30% CuO + Mn-Fe	950°C			M	m		M	M					
8	60% CuO + Mn-Fe	950°C			M	m		M		m				
9	30% CuO + Mn-Fe	950°C	900°C		M	m		M	M					m
10	60% CuO + Mn-Fe	950°C	900°C		M	m		M	M					m
11	30% CuO + Mn-Fe	950°C	950°C		m	m		M						M
12	60% CuO + Mn-Fe	950°C	950°C		M	m	m	M		m				
13	30% CuO + soporte Mn-Fe	1030°C			M	m		M	M	m		m		
14	60% CuO + soporte Mn-Fe	1030°C			M	M	M	M		M				
15	30% CuO + soporte Mn-Fe	1030°C	900°C		M	m		M						
16	60% CuO + soporte Mn-Fe	1030°C	900°C		M	M		M		M				
17	30% CuO + soporte Mn-Fe	1030°C	950°C		M			M	M	m	m			
18	60% CuO + soporte Mn-Fe	1030°C	950°C		M	m		M		M				

Cuando se prepara previamente el soporte, las principales diferencias entre las muestras calcinadas a 950 °C y a 1030 °C son debidas a un cambio en la estequiometría de los óxidos mixtos formados, pero básicamente se tienen los mismos resultados cualitativos. Se observa que los compuestos mayoritarios son óxidos mixtos de Fe-Mn y Fe-Cu. Esto quiere decir que el cobre ha interactuado con el hierro presente inicialmente en el soporte de Mn-Fe durante la calcinación. No obstante, esta interacción es limitada, sobre todo con materiales con un 60 % de CuO debido a que también se detecta este compuesto de forma aislada.

La reacción en termobalanza promueve la formación de óxidos triples de Cu-Mn-Fe en los materiales calcinados a 950 °C. Los materiales calcinados a 1030 °C son más estables en su reacción en termobalanza, aunque se promovió la formación de óxidos triples de Cu-Mn-Fe cuando el material con un 30 % de CuO reaccionó a 950 °C. Se deduce que el material con un 60 % de CuO y calcinado a 1030 °C presenta una gran estabilidad cuando reacciona a 900 °C, además de presentar una elevada fracción de CuO libre, lo cual está de acuerdo con la elevada reactividad que presentaba este material.

En cuanto a los materiales preparados sin la elaboración previa del soporte, se observa una menor cantidad de CuO libre, estando la mayor parte integrada en óxidos mixtos de Fe-Cu o Cu-Mn-Fe. Por lo tanto, se corrobora que la preparación previa de un soporte de Mn-Fe calcinado a 1300 °C previene en cierto modo la interacción del cobre con el hierro o manganeso. No obstante, y en líneas generales, los óxidos mixtos formados durante la calcinación no varían durante la reacción en la termobalanza. Los principales cambios son la desaparición del óxido triple Cu-Mn-Fe cuando la muestra con un 30 % de CuO reacciona a 950 °C en la termobalanza, o la aparición de este óxido triple cuando la muestra con un 60 % de CuO reacciona a 900 °C.

En general se observa que las muestras con un 30 % de CuO presentan una menor fracción de CuO libre, estando mayormente integrado el cobre en óxidos mixtos con hierro. Sin embargo, las muestras con 60 % de CuO y preparadas con elaboración previa del soporte de Fe-Mn presentan una mayor fracción de CuO libre.

3.3 Discusión y elección de los transportadores

A lo largo de las secciones anteriores han sido analizados los 12 transportadores, para elegir los que se prevean mejores para continuar con la siguiente fase de la experimentación. En primer lugar se descartó el uso de grafito, debido a que no cumplía con su función principal: ayudar al transportador a ser más reactivo, por lo que los transportadores con contenido en grafito fueron descartados. De los 6 restantes, los 3 transportadores con un 30 % de CuO mostraron un buen aprovechamiento del óxido de cobre, por lo que quedan seleccionados para continuar con la siguiente fase. De entre los materiales con un 60 % de CuO, el calcinado a 950 °C con soporte no es lo suficientemente duro, quedando por tanto descartado. Sí que selecciona por sus buenas cualidades este material calcinado a 1030 °C, ya que el material con un 60 % de CuO presentaba una reactividad mayor que su equivalente con un 30 %.

Tabla 5. Resumen de la elección de los transportadores

	Muestra	Preparación	Seleccionado	Motivo del descarte
30% CuO				
1	30% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	no	Tiene grafito
2	30% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	sí	
3	30% Cu con grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	no	Tiene grafito
4	30% Cu sin grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	sí	
5	30% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	no	Tiene grafito
6	30% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	sí	
60% CuO				
7	60% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	no	Tiene grafito
8	60% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+soporte MnFe	no	Demasiado blando
9	60% Cu con grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	no	Tiene grafito
10	60% Cu sin grafito - calcinado a 1030°C	CuO+soporte MnFe	sí	
11	60% Cu con grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	no	Tiene grafito
12	60% Cu sin grafito - calcinado a 950°C	CuO+Mn ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	no	Bajo aprovechamiento del cobre

Los transportadores preparados con un 60 % de CuO sin obtener previamente el soporte no presentaban una mejoría respecto a los del 30 % de CuO, el cual ha sido seleccionado. Por lo tanto, se evalúan únicamente los materiales con 30 % de CuO y sin grafito, así como con un 60 % de CuO, con soporte, sin grafito y calcinado a 1030 °C. De esta manera han sido seleccionados los 4 transportadores requeridos, y se han resumido en la Tabla 5. A estos materiales se les realiza un ensayo de larga duración en termobalanza.

3.3.1 Análisis del ensayo de termogravimetría de 240 ciclos

Los ensayos realizados en la TGA para determinar los 4 transportadores elegidos han tenido una duración de 3 ciclos, aproximadamente 40 minutos, mientras que tanto en la operación real como en la experimental será sometido a muchos más ciclos y horas. Para garantizar que estos transportadores son capaces de mantener su reactividad a lo largo de los sucesivos ciclos, se han realizado ensayos de 240 ciclos en la TGA. Estos ciclos se han programado con una duración de aproximadamente 20 minutos, y en total han tenido una duración de 25 horas.

En la Figura 15 se representa la evolución que ha tenido la conversión másica ω (-), a lo largo de 240 ciclos. La variación de la masa es debida a la cantidad de oxígeno que es capaz de reaccionar en el transportador. En el caso de “30 % CuO + soporte Mn-Fe – Calcinado a 1030 °C - TGA 900 °C - 240 ciclos” la reactividad inicial es inferior a la del resto de transportadores, pero con el tiempo alcanza valores similares a la del resto de transportadores. En conclusión, la reactividad de todos los transportadores se ha mantenido, y son aptos para operar en la planta experimental.

Para la posterior evaluación en un lecho fluidizado se selecciona el material preparado con elaboración previa del soporte y un 60 % de CuO por su elevado contenido en CuO libre, que le confiere una gran reactividad. A modo de comparación, también se selecciona un material que se haya preparado sin la elaboración previa del soporte de Mn-Fe. En este caso, los materiales con un 60 % de CuO no presentaban ventajas destacables frente a los que poseen un 30 % de CuO. Por lo tanto, también se selecciona el material con un 30 % de CuO sin preparación previa del soporte y calcinado a 950 °C. Estos materiales se van a preparar mediante granulación para su posterior evaluación en un lecho fluidizado.

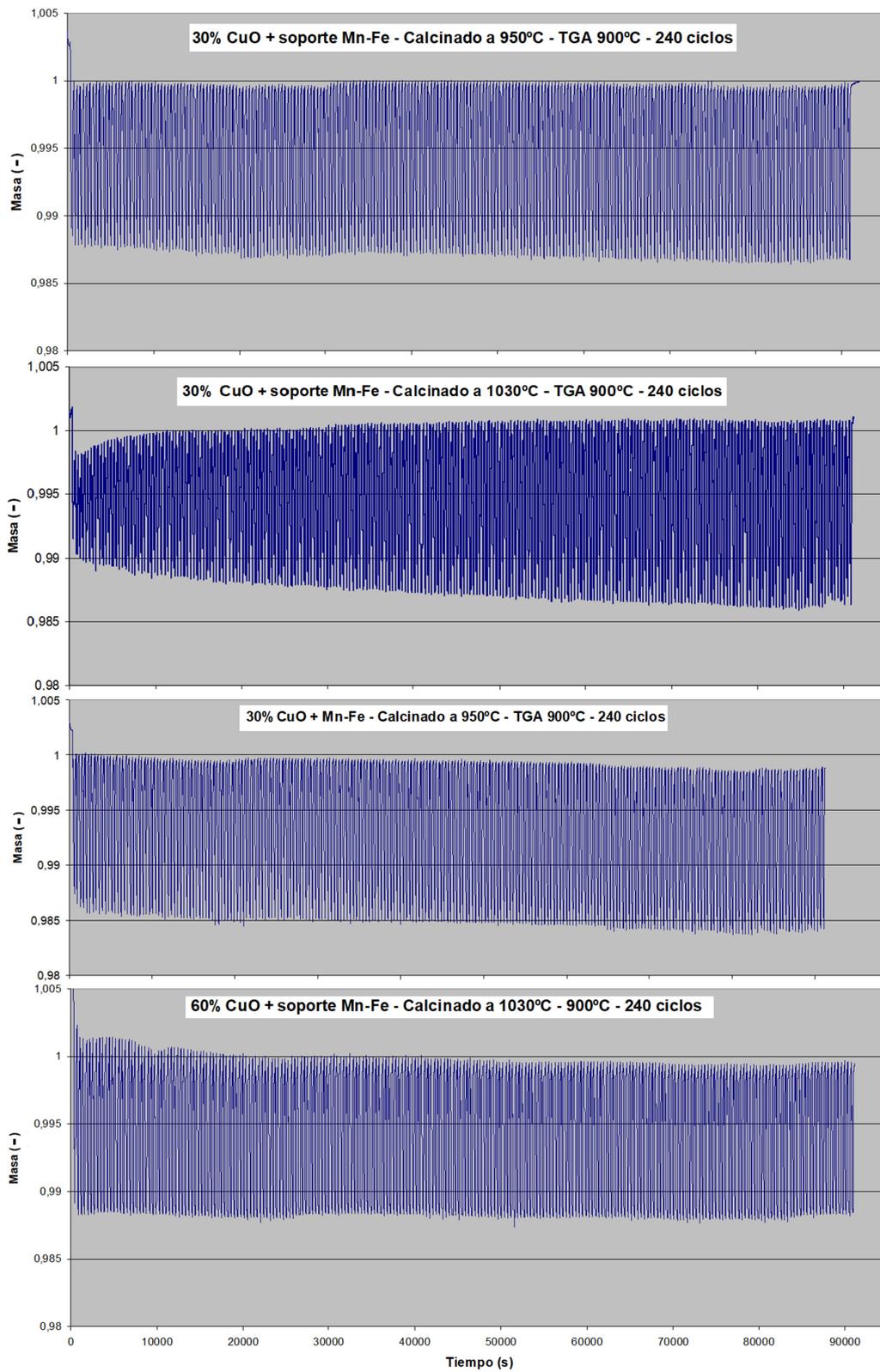


Figura 15: Reactividad de los 4 transportadores seleccionados a lo largo de 240 ciclos.

3.4 Ensayos en el reactor experimental de lecho fluidizado

3.4.1 Procedimiento experimental

En el reactor de lecho fluidizado se han realizado diversos ensayos con los dos transportadores seleccionados previamente para comprobar su capacidad de transporte de oxígeno en sucesivos ciclos redox, su tendencia a la aglomeración y su resistencia a la atrición. El reactor ha operado con 300 g de transportador de forma discontinua, alternando la composición del gas introducido. Los ciclos de reducción se han realizado con 100 % N₂, y los de oxidación con 5 % y 10 % de O₂, completando con nitrógeno. También se ha variado el caudal de entrada de gas y la temperatura del lecho; ver Tabla 6.

Tabla 6. Resumen de los ensayos en el reactor.

Transportador	Caudal (LN/h)	Concentración (%)	T. (°C)	Estado final
30% CuO+ Mn-Fe	217	10	900	Fluidiza
30% CuO+ Mn-Fe	217	10	950	Fluidiza
30% CuO+ Mn-Fe	434	10	900	Fluidiza
60% CuO + soporte	217	10	900	Aglomerado
60% CuO + soporte	434	10	800	Aglomerado
60% CuO + soporte	434	5	800	Fluidiza

En el reactor de oxidación de un sistema CLOU hay una concentración media en el gas de un 10 % de oxígeno, y un 5 % en la salida del mismo. Por ello, 10 % O₂ es la primera concentración elegida para realizar los experimentos, evaluando la capacidad de regeneración en condiciones próximas a las existentes en un sistema CLOU. En un caso se realizó una oxidación con el 5 % O₂ para llevar a cabo la regeneración de forma más suave.

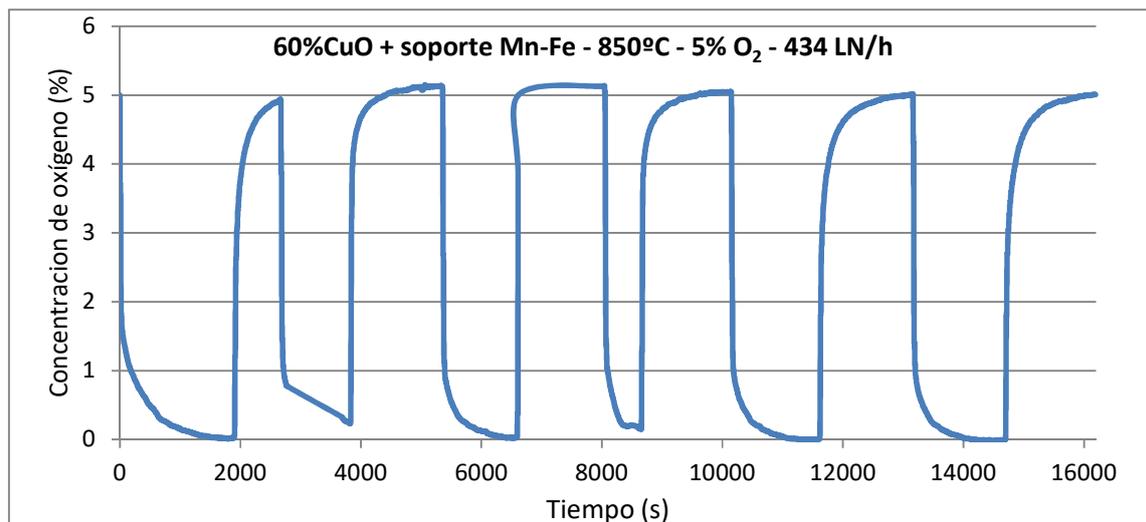


Figura 16. Registro de los sucesivos ciclos de reducción-oxidación

En el Anexo C se ha incluido los resultados de dichos ensayos, y a modo de ejemplo se presenta la Figura 16. Se ha registrado la concentración de oxígeno a la salida del reactor a lo largo del tiempo, y mediante el cálculo de la integral de esta función se ha calculado cuántos gramos de oxígeno reaccionan con el transportador. Durante la reducción todo el oxígeno registrado está siendo suministrado por el transportador, y durante la oxidación se registra una concentración a la salida inferior a la de entrada debido a que parte del oxígeno reacciona con el transportador.

3.4.2 Tendencia a la aglomeración

El material con un 30 % de CuO no presentó problemas de aglomeración en los experimentos realizados a 900 °C y a 950 °C. El material mostró una fluidizabilidad adecuada tanto en los periodos de reacción, como durante el calentamiento y enfriamiento del reactor. Sin embargo, el transportador con 60 % de CuO se aglomeró al realizar la oxidación con un 10 % de O₂ a 900 °C. Es conocido que algunos materiales basados en cobre pueden tener tendencia a la aglomeración a temperaturas próximas a 900 °C. Para evitar la aglomeración de las partículas se realizaron de nuevo ciclos redox a 800 °C, pero de nuevo ocurrió el fenómeno de la aglomeración. No obstante, la aglomeración se evitó reduciendo la concentración de oxígeno durante la oxidación al 5 % de O₂. Este hecho podría estar relacionado con la existencia de una mayor tendencia hacia la aglomeración con la temperatura de en las partículas. La oxidación es una reacción exotérmica que puede producir incrementos de temperatura en puntos concretos de las partículas, promoviendo de este modo la aglomeración. Estos aumentos puntuales se reducen realizando la oxidación en condiciones más suaves, como es disminuyendo la concentración de O₂ al 5 %. La aglomeración consiste en la sinterización o unión de las partículas de un material, de forma que gradualmente aumenta el tamaño de dichas partículas hasta convertirse en un aglomerado de partículas. Como es necesario mantener un transportador particulado para una adecuada fluidización, únicamente son de interés los casos en los que no se produce la aglomeración especificados en la Tabla 6.

3.4.3 Dureza y atrición

Se ha resumido los resultados de dureza en la Tabla 7. Se puede observar que al producir el transportador por granulación, han resultado tener menos dureza que cuando se han preparado por briquetado (Tabla 3), aunque se cumple con el criterio general de obtener partículas con una resistencia a la fractura superior a 1 N. No obstante, se observa que la resistencia a la fractura se reduce al realizar ciclos redox en el reactor, lo que hace que se obtengan valores por debajo de 1 N para el material con un 60 % de CuO. De este modo se deduce que este material no es apto para su uso en un proceso CLOU por un criterio de escasa dureza de las partículas. Debido a ello, y a su elevada tendencia a la aglomeración, se limitó el tiempo de experimentación con este material a 12 h y a 800 °C. En cambio, el transportador con 30 % de CuO tiene una dureza suficientemente superior a 1 N tanto antes como después de su paso por el reactor, considerándose apto para su uso como transportador de oxígeno en un proceso CLOU.

El desgaste mecánico producido durante la operación del transportador en el reactor y su durabilidad se ha cuantificado mediante el cálculo de la atrición (v_a) y la vida media (v_m), según las

ecuaciones 13 y 14, y resumidas en la Tabla 7. La atrición de ambos transportadores ha sido representada en la Figura 17. Se puede observar como para el caso con 30 % de CuO, inicialmente tiene un elevado ritmo de pérdida de masa debido a un proceso de redondeo de las partículas. Posteriormente, el valor de atrición se estabiliza de forma gradual. Para el cálculo de la velocidad de atrición y vida media se han tenido en cuenta los valores estabilizados de atrición.

Tabla 7. Dureza, atrición y vida media de los transportadores durante la operación en el reactor de lecho fluidizado

Transportador	Tiempo (h)	V. atrición (%/h)	Vida media (h)	Dureza (N)	
				Inicial	Final
30%CuO + Mn-Fe	37	6,48E-04	1,54E+05	1,59	1,45
60%CuO + soporte Mn-Fe	11,5	3,75E-04	2,67E+05	1,05	0,86

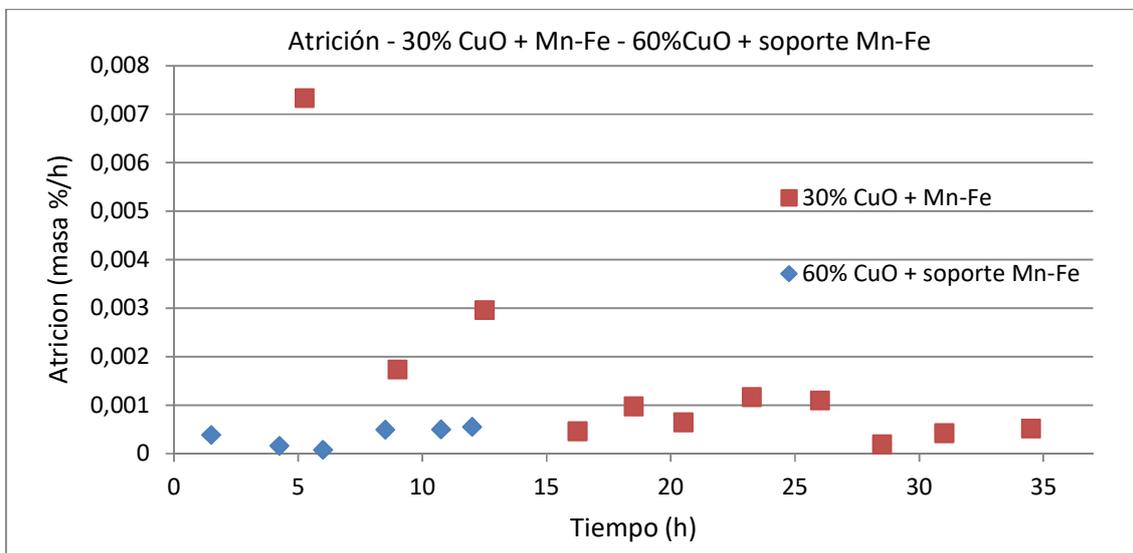


Figura 17. Atrición de los transportadores durante la operación en el reactor de lecho fluidizado.

3.4.4 Magnetismo

Se ha analizado el magnetismo de los transportadores empleados en el reactor experimental para comprobar si durante la operación ha habido cambios; ver Tabla 8. El magnetismo aumenta significativamente para los dos materiales utilizados, ya que como se ha explicado previamente, al calcinarse en la mufla el transportador se encuentra muy oxidado, pero con el paso de los sucesivos ciclos de reducción y oxidación una parte de los óxidos de Mn-Fe se reduce a espinela que le confiere el carácter magnético.

Tabla 8. Magnetismo antes y después de operar en el reactor de lecho fluidizado

Transportador	Magnetismo (-)	
	Inicial	Final
30%CuO + Mn-Fe	3,40	4,93
60%CuO + soporte Mn-Fe	1,51	2,05

3.4.5 Análisis de la transferencia de oxígeno de los transportadores

Para completar la evaluación de los materiales usados en el lecho fluidizado, se ha analizado la evolución de la concentración de oxígeno a la salida del reactor tanto durante la descomposición en N₂ como en la posterior oxidación en aire diluido.

En primer lugar se ha evaluado si en cada ciclo la cantidad de masa de oxígeno cedida durante la reducción es similar a la ganada durante la oxidación. Para ello en la Tabla 9 se muestran los resultados de variación de masa y la fracción activa del cobre X_{CuO} (%) para cada transportador y las condiciones de operación. En general, el oxígeno reaccionado durante la etapa de reducción es superior al calculado para la oxidación. Este hecho conllevaría una pérdida de la cantidad de oxígeno reaccionado con el número de ciclos. Sin embargo no se observa este hecho, ya que el material es capaz de transferir una cantidad mayor de oxígeno en el último ciclo realizado. Un análisis de sensibilidad muestra que los resultados durante la oxidación son muy dependientes de la concentración exacta del oxígeno en los gases. Esto muestra que el error cometido en los balances durante la oxidación puede superar el 20 %. Por lo tanto, únicamente los datos obtenidos durante la etapa de reducción se considerarán para evaluar la capacidad de transporte de oxígeno de los materiales en distintas condiciones.

Tabla 9: fracción de CuO activa y variación de masa en los ciclos de reducción-oxidación

Transportador	Q (LN/h)	O ₂ (%)	T. (°C)	Primer ciclo			
				X CuO (%)		masa (g)	
				Reducción	Oxidación	Reducción	Oxidación
30% CuO+ Mn-Fe	217	10	900	50,98	47,13	4,59	4,24
30% CuO+ Mn-Fe	217	10	950	48,56	41,72	4,37	3,75
30% CuO+ Mn-Fe	434	10	900	50,39	46,53	4,54	4,19
60% CuO + soporte	434	5	800	6,80	5,17	1,22	0,93

Transportador	Q (LN/h)	O ₂ (%)	T. (°C)	Último ciclo			
				X CuO (%)		masa (g)	
				Reducción	Oxidación	Reducción	Oxidación
30% CuO+ Mn-Fe	217	10	900	71,07	68,68	6,40	6,18
30% CuO+ Mn-Fe	217	10	950	60,06	50,07	5,41	4,51
30% CuO+ Mn-Fe	434	10	900	52,79	49,64	4,75	4,47
60% CuO + soporte	434	5	800	2,93	5,34	0,53	0,96

Se verifica que los transportadores con 30 % de CuO son capaces de transferir una fracción importante del oxígeno disponible en el material. En cambio, para el caso con 60 % de CuO la fracción de oxígeno que es capaz de transferir es relativamente pequeña durante el tiempo de reacción. Hay que recordar que los experimentos realizados con el material con 60 % de CuO se tuvieron que realizar a una temperatura menor (800 °C) y oxidando con una concentración menor de oxígeno (5 % O₂) para evitar la aglomeración de las partículas, lo que puede afectar a la concentración del oxígeno generado.

En segundo lugar se va a evaluar si hay un cambio en la capacidad de transporte y reactividad de los transportadores a lo largo de los ciclos. Para ello se ha representado en la Tabla 10 los valores de variación de masa y la fracción activa del cobre X_{CuO}(%) obtenidos durante la fase de reducción del primer y último ciclo de cada serie. En todos los casos se ha tenido en cuenta a la hora de calcular la masa los primeros 1540 segundos de cada reducción para poder comparar entre distintos materiales y ciclos.

Tabla 10: fracción de CuO activa y variación de masa para la reducción a un mismo tiempo

Transportador	Q (LN/h)	O ₂ (%)	T. (°C)	Primer ciclo		Último ciclo	
				X CuO (%)	masa (g)	X CuO (%)	masa (g)
30% CuO+ Mn-Fe	217	10	900	31,66	2,85	44,22	3,98
30% CuO+ Mn-Fe	217	10	950	45,11	4,06	43,86	3,95
30% CuO+ Mn-Fe	434	10	900	47,79	4,30	52,45	4,72
60% CuO + soporte	434	5	800	6,72	1,21	2,93	0,53

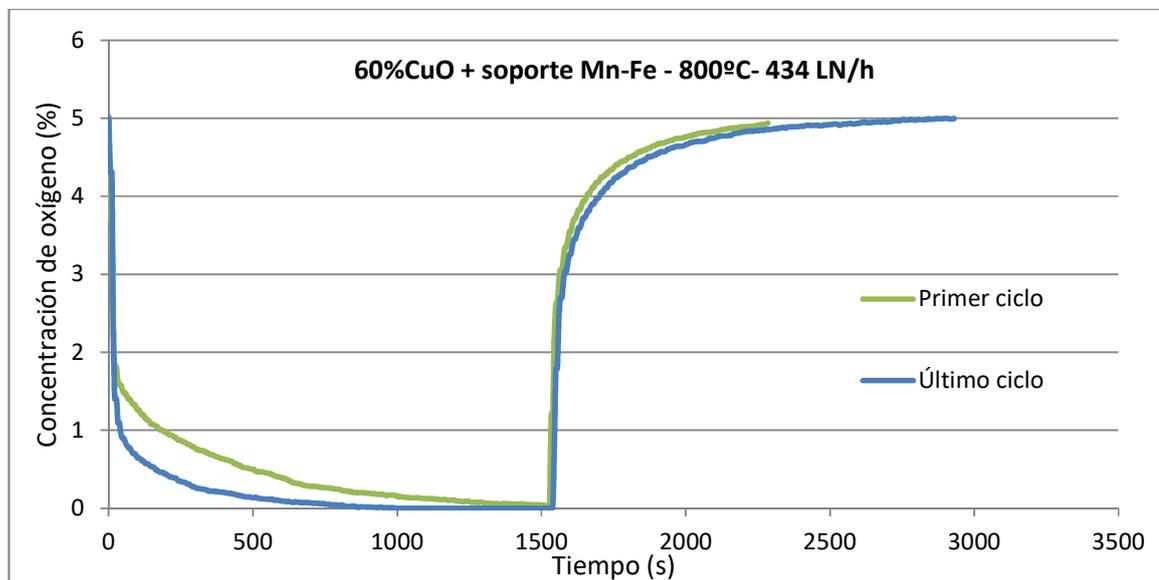


Figura 18. Comparativa entre ciclos de misma duración

Se observa que el material con un 30 % de CuO es capaz de transferir más cantidad de oxígeno tras los ciclos redox cuando la temperatura de reacción es de 900 °C. No obstante, esta capacidad apenas sufre variación en el test realizado a 950 °C. Por el contrario, el material con un 60 % de CuO sufre una pronunciada desactivación, ya que la cantidad de oxígeno reaccionante disminuye considerablemente tras los ciclos redox. En la Figura 18 se ha representado el primer y último ciclo del transportador con 60 % de CuO. Se puede observar que en la reducción del primer ciclo está cediendo más del doble de oxígeno que en el último ciclo, por lo que el transportador no es capaz de mantener su capacidad de transporte. La fase de oxidación es similar en ambos casos.

3.4.6 Evaluación general del comportamiento de los materiales en el lecho fluidizado

Se ha observado que el material con un 60 % de CuO muestra una importante tendencia hacia la aglomeración, que puede ser evitada realizando la regeneración en condiciones suaves de oxidación, es decir, baja temperatura y concentración de oxígeno. Todo ello conlleva una disminución de su capacidad para generar oxígeno. Además, los valores de resistencia a la rotura de las partículas no son adecuados para su escalado en un sistema CLOU.

Por el contrario, el material con un 30 % de CuO seleccionado es relativamente estable durante su uso en el reactor de lecho fluidizado, manteniendo su reactividad, resistencia a la rotura y magnetismo.

4. Conclusión final

4.1 Resumen

A lo largo de este TFM se ha investigado el uso de un soporte de Mn-Fe en transportadores de oxígeno basados en óxido de cobre para el proceso CLOU. Inicialmente se prepararon 12 muestras diferentes, en las que se variaron condiciones de preparación tales como el uso de grafito como generador de poros, la temperatura de calcinación, el contenido en CuO y el método de preparación, incluyendo o no una etapa previa de producción del soporte de Mn-Fe.

En primer lugar, se esperaba que el empleo de grafito aumentase la reactividad de las partículas, pero no se pudo observar una mejora significativa, por lo que se descartó el empleo del mismo.

Según la experiencia previa, las partículas se calcinaron inicialmente a 950 °C. Las partículas preparadas con un 30 % de CuO presentaron una resistencia a la rotura suficientemente elevada, superior a 1,5 N cuando se prepararon mediante briquetado. Sin embargo, los transportadores con un 60 % de CuO no llegaron a tener el valor mínimo requerido. Para obtener partículas con la resistencia a la rotura requerida fue necesario la calcinación de las partículas a una temperatura superior, 1030 °C.

Todos los transportadores han tenido un magnetismo lo suficientemente alto, y por lo tanto no ha sido un factor determinante en la discriminación de los mismos.

En la caracterización cristalina de los transportadores se ha podido observar como en los casos en los que el óxido de cobre reaccionaba con el hierro y el manganeso, se perjudicaba la capacidad de transporte y reactividad del mismo. Se observó que el material preparado con un 60 % de CuO mezclado con el soporte de Mn-Fe previamente generado tenía una fracción significativamente elevada de CuO, lo que confería una elevada reactividad.

Sin embargo, cuando se produjo el material mediante mezcla directa de los óxidos de Cu, Mn y Fe no se observó una mejora significativa del material preparado con 60 % respecto al de 30 % de CuO. Por todo ello, se seleccionaron materiales 60 % de CuO usando el soporte de Mn-Fe preparado con antelación y con 30 % de CuO realizando la preparación mediante mezcla directa de los correspondientes óxidos de cobre, hierro y manganeso

Los dos materiales seleccionados se prepararon mediante granulación para su uso en un reactor de lecho fluidizado. Según la experiencia en el reactor se ha podido comprobar como los transportadores con un 60 % de contenido en CuO son susceptibles de aglomerarse, y para evitarlo necesitan unas condiciones más favorables; temperaturas más bajas y menor concentración de oxígeno en el gas circulante en el reactor.

En cuanto a la capacidad de transporte y fracción de cobre activa, el transportador con 30 % de CuO ensayado en la planta ha sido superior en términos generales al transportador con 60 % de

CuO. En cuanto a la reactividad, les han sido favorables tanto una mayor temperatura como un mayor caudal de gas.

En conclusión, se ha comprobado que el empleo de manganeso y hierro confieren propiedades magnéticas a transportadores de oxígeno basados en óxidos de cobre. La preparación previa de un soporte de Mn-Fe reduce la interacción con el cobre, sobre todo con un contenido en CuO del 60 %. Cuando no se preparó previamente el soporte existe una mayor interacción del Cu con el Fe, lo que no hace adecuado el uso de materiales con elevados contenidos en CuO en este caso. Aunque el material con un 60 % de CuO presentaba mejores resultados en cuanto a reactividad, este material presentó una elevada tendencia hacia la aglomeración en un lecho fluidizado, además de una resistencia a la rotura relativamente baja en partículas preparadas por granulación. Por lo tanto, se deduce que el material preparado con un 30 % Cu mediante la mezcla directa con óxidos de Mn y Fe resulta el más adecuado para su escalado y uso en una planta CLOU.

4.2 Futuras líneas de investigación

En cuanto a una continuación del trabajo realizado en este TFM, sería de interés ensayar con materiales con un contenido de cobre menor del 60 %, de forma que se evitaran los problemas que se han descrito previamente al emplear este alto contenido en cobre.

También cabe la posibilidad de emplear otros óxidos metálicos que junto con cobre, hierro y manganeso sean capaces de formar un sólido duro y magnético. Estos materiales deben ser lo más inertes posibles para que no formen fases de óxidos mixtos con Cu, Fe y Mn, tales como $MgAl_2O_4$ o ZrO_2 .

Bibliografía

1. **Alley, RB; Berntsen, T; Bindoff, NL; Chen, Z; Chidthaisong, A; Gregory, JM; Hegerl, GC; Heimann, M.** *Cambio Climático 2007 Base de Ciencia Física*. Grupo de trabajo I del IPCC, 2007.
2. **Stein, T.** *Carbon dioxide levels hit record peak in May*. [Online] Junio 4, 2019. [Cited: Julio 20, 2019.] <https://research.noaa.gov/article/ArtMID/587/ArticleID/2461/Carbon-dioxide-levels-hit-record-peak-in-May>.
3. Protocolo de Kioto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático. Kioto : s.n., 1998.
4. *Acuerdo de París*. 2015. Vols. XXVII-7-d.
5. **International Energy Agency.** *Electricity Information 2018*. 2018. 978-92-64-30120-7.
6. **Pichs-Madruga, R; Edenhofer, O; Sokona, Y; Farahani, E; Kadner, S; Seyboth, K; Adler, A; Baum, I; Brunner, S; Eickemeier, P; Kriemann, B; Savolainen, J; Schlömer, S; von Stechow, C; Zwickel, T; Minx, J C.** *Resumen para responsables de políticas. Cambio climático 2014: Mitigación del cambio climático*. Grupo de trabajo III del IPCC, 2014.
7. **Grupo de trabajo III del IPCC.** *La captación y almacenamiento de dióxido de carbono*. 2005. 92-9169-319-7.
8. **Edenhofer, O.** *Betting on negative emissions*. Mercator Research Institute on Global Commons and Climate Change, Noviembre 2016. NO.2.
9. **Rütters, H; CGS Europe partners.** *State of play on CO₂ geological storage in 28 European countries*. 2013. D2.10.
10. **Lyngfelt, A; Kronberger, B; Adánez, J; Morin, J-X; Hurst, P.** *Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor*. Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Technology, Vancouver, Canada, 2004.
11. **Abad, A; Adánez-Rubio, I; Gayán, P; García-Labiano, F; Luis, F; de Diego, LF; Adánez, J.** *Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5 kWth continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier*. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 6 (2012) 189–200.
12. **Adánez-Rubio, I; A, Abad; Gayán, P; de Diego, L F; García-Labiano, F; García-Labiano, J.** *Performance of CLOU process in the combustion of different types of coal with CO₂ capture*. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 12 (2013) 430–440.

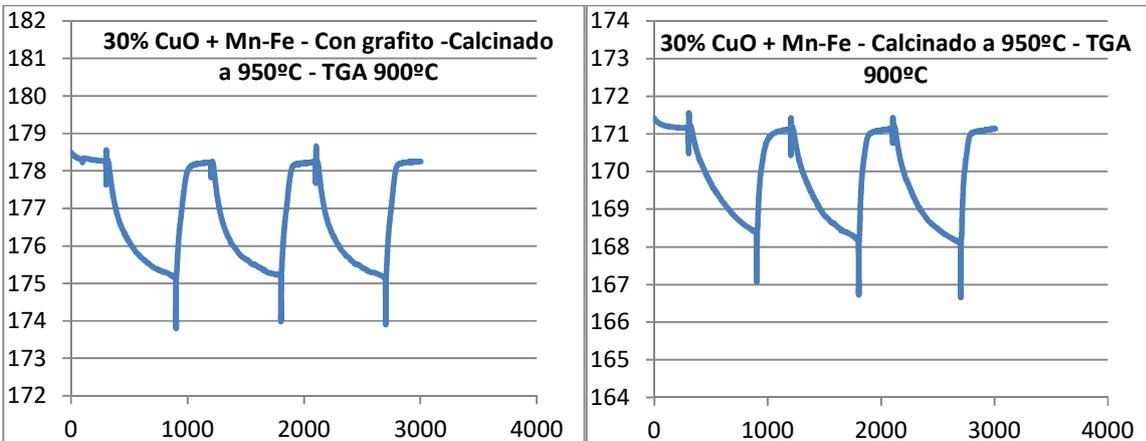
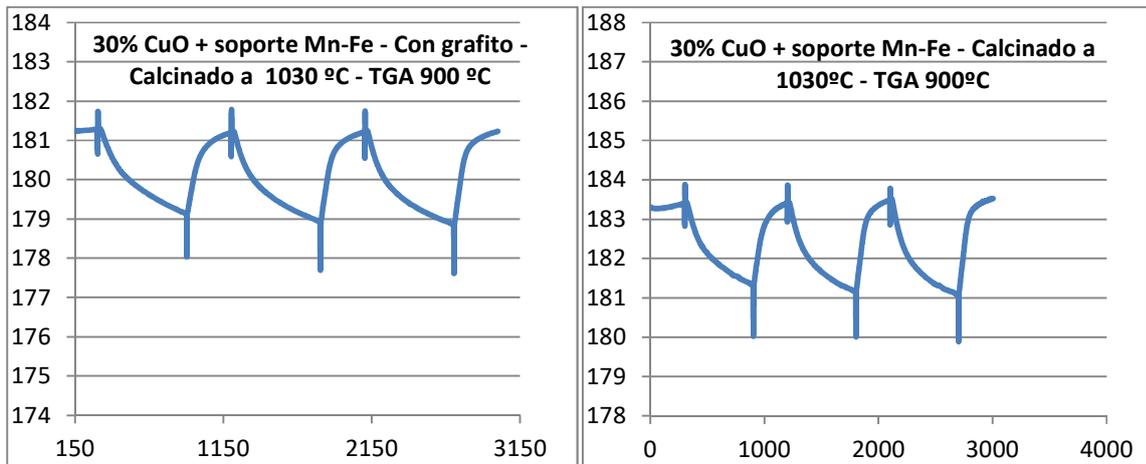
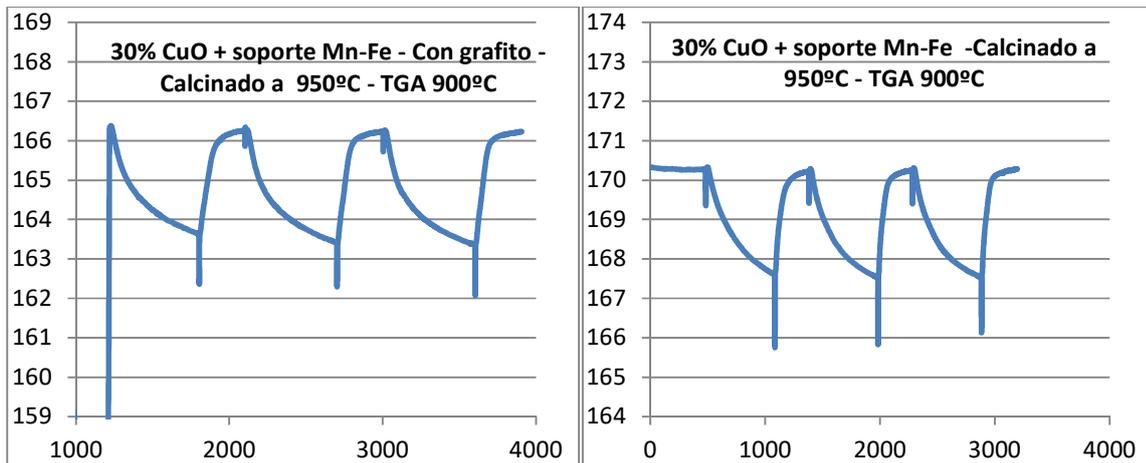
13. **Abián, M; Abad, A; Izquierdo, MT; Gayán, P; de Diego, LF; García-Labiano, F; Adánez, J.** *Titanium substituted manganese-ferrite as an oxygen carrier with permanent magnetic properties for chemical looping combustion of solid fuels.* *Fuel* 195 (2017) 38–48.

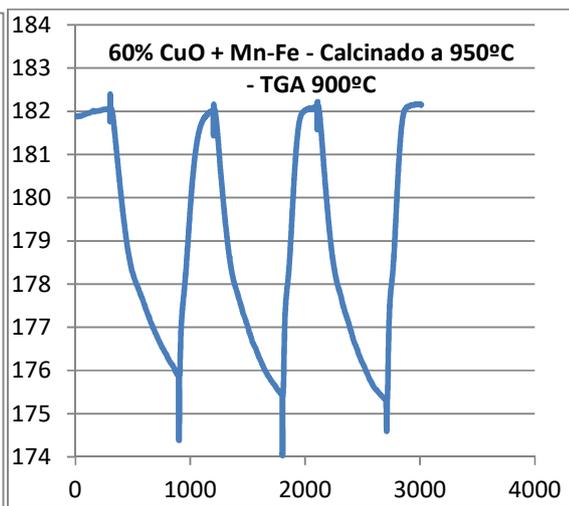
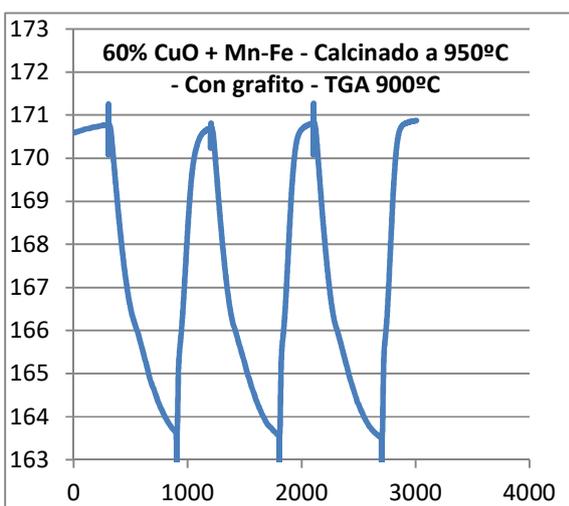
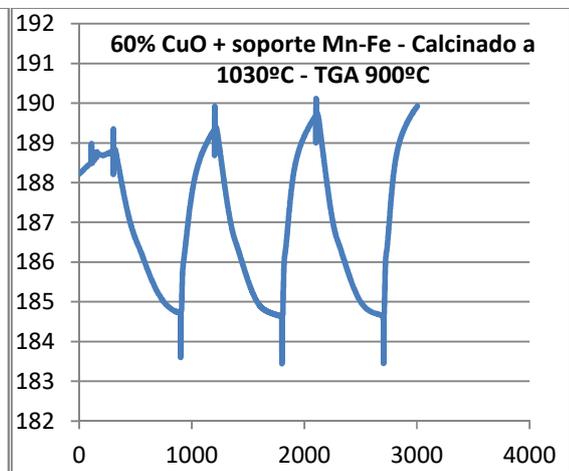
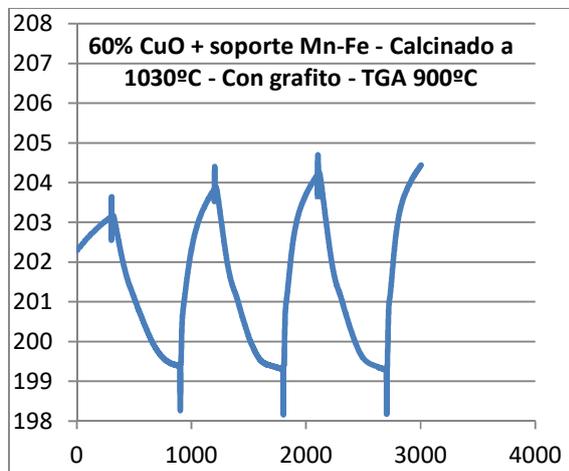
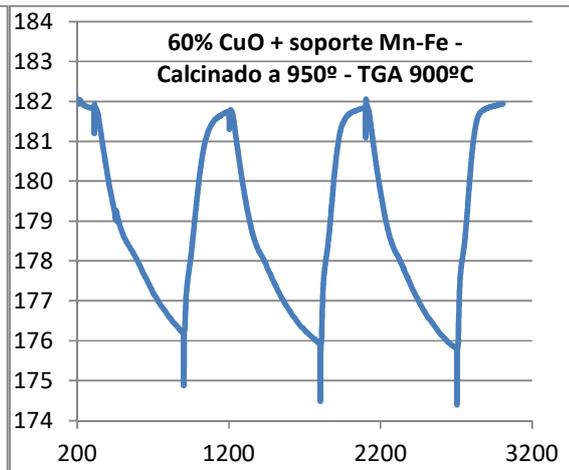
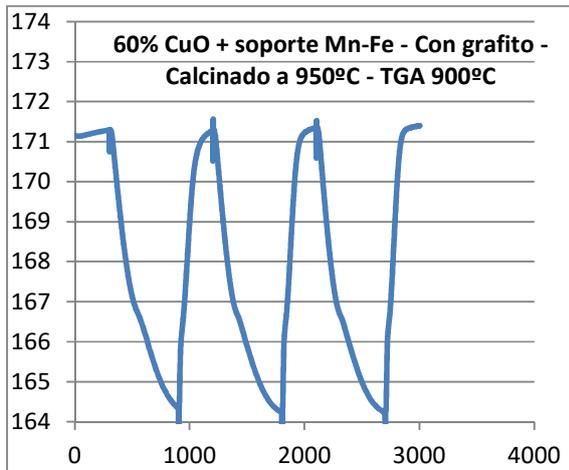
14. **Adánez-Rubio, I; Pérez-Astray, A; Teresa, M; Izquierdo, MT; Abad, A; Gayán, P; de Diego, LF; García-Labiano, F; Adánez, J.** *Chemical looping combustion of biomass: CLOU experiments with a Cu-Mn mixed oxide.* *Fuel Processing Technology* 172 (2018) 179–186.

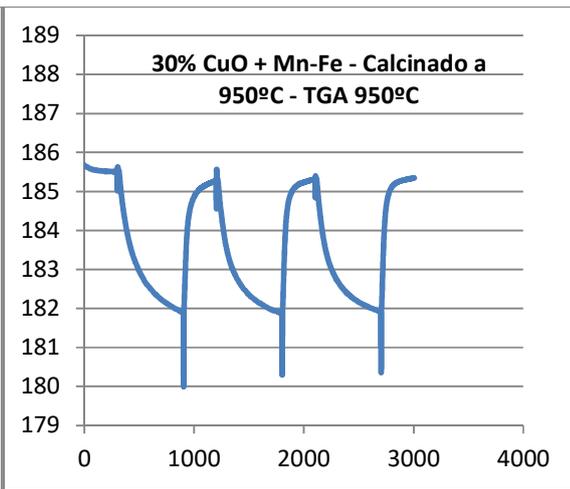
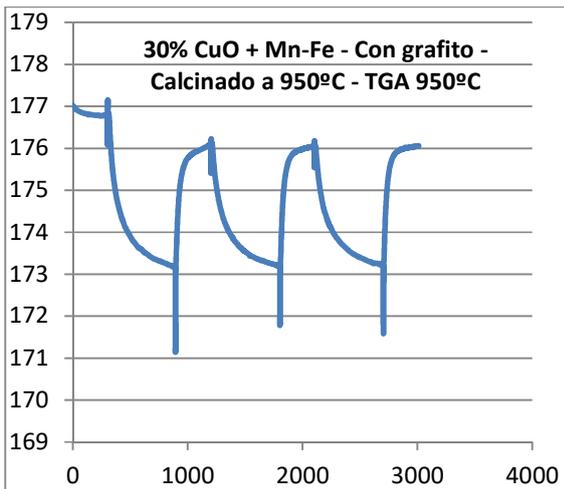
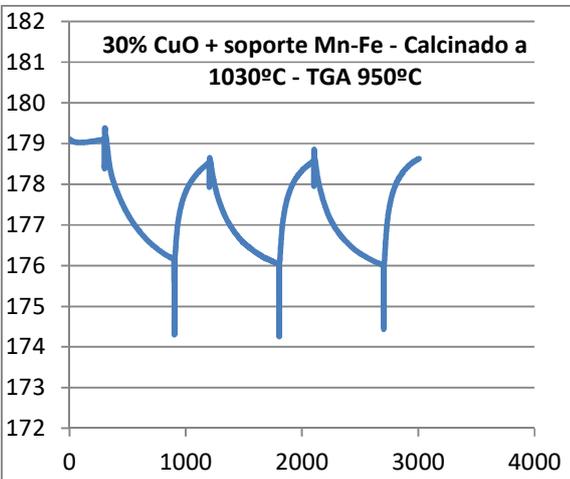
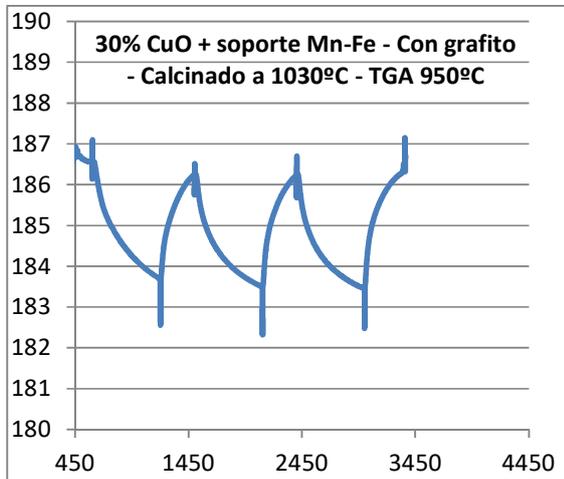
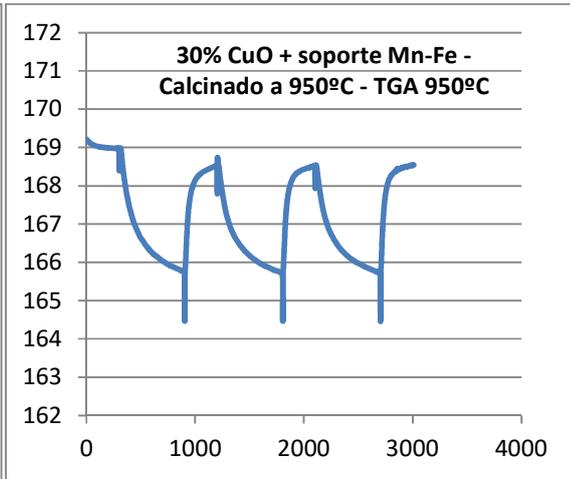
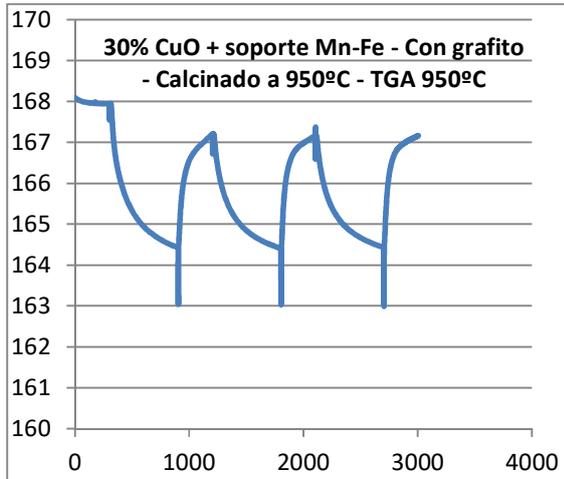
5. Anexo

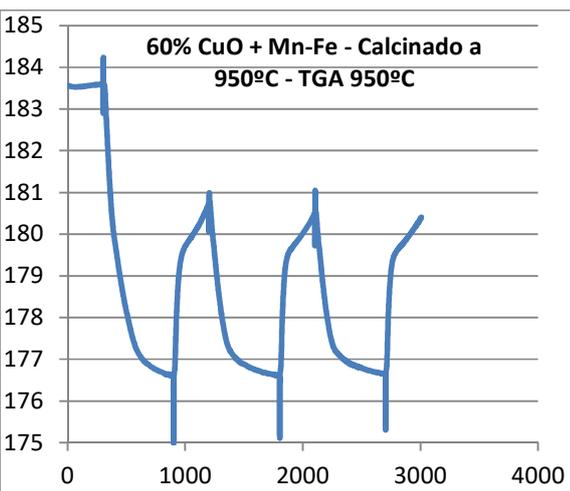
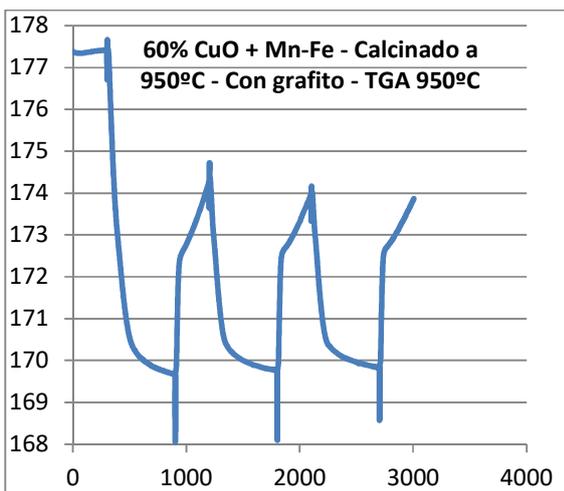
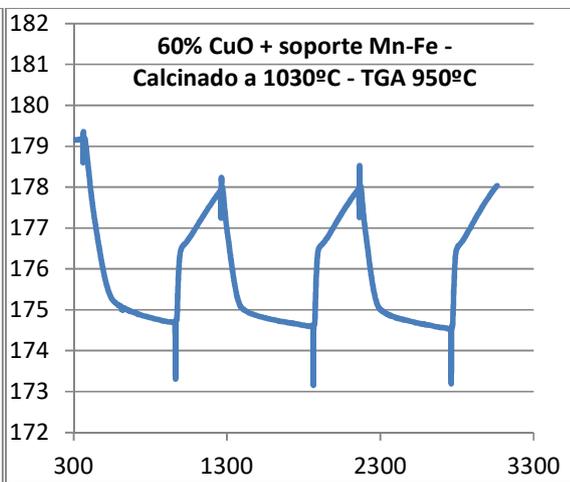
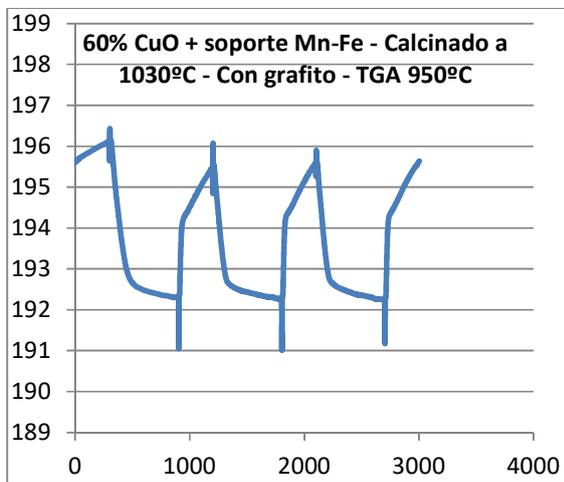
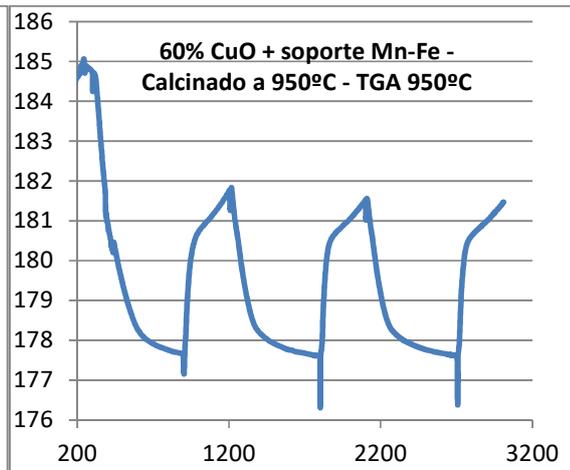
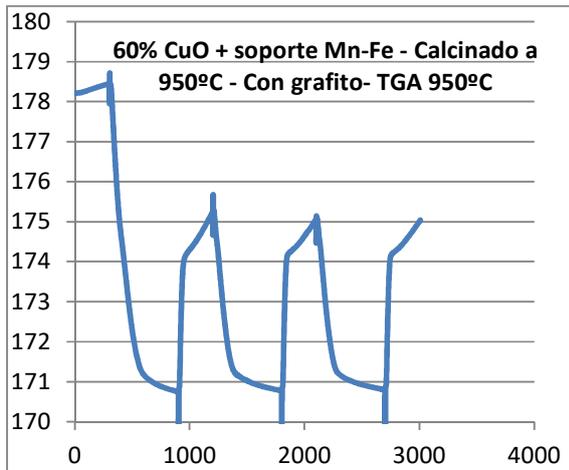
A. Experimentos de termogravimetría

En este apartado se incluyen las 24 figuras de las termobalanzas realizadas a los transportadores.





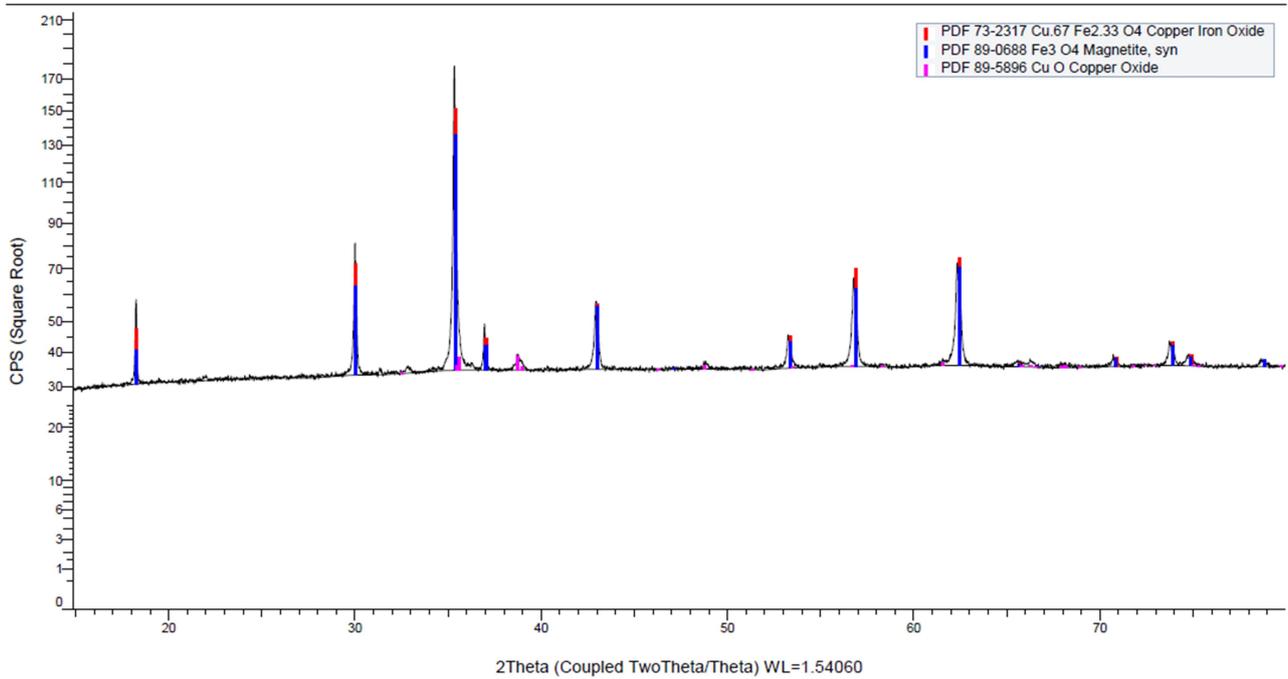




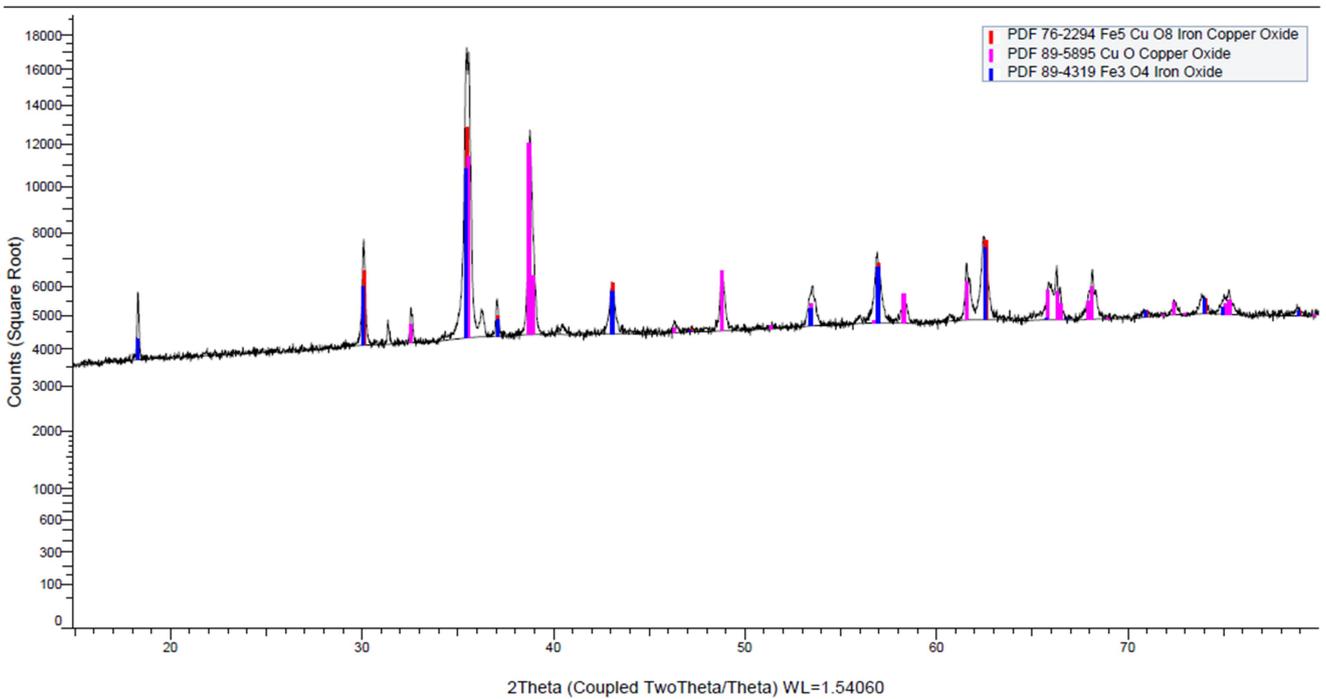
B. Resultados de la difracción de rayos X

En este apartado se han reunido todos los espectros de difracción de rayos X analizados.

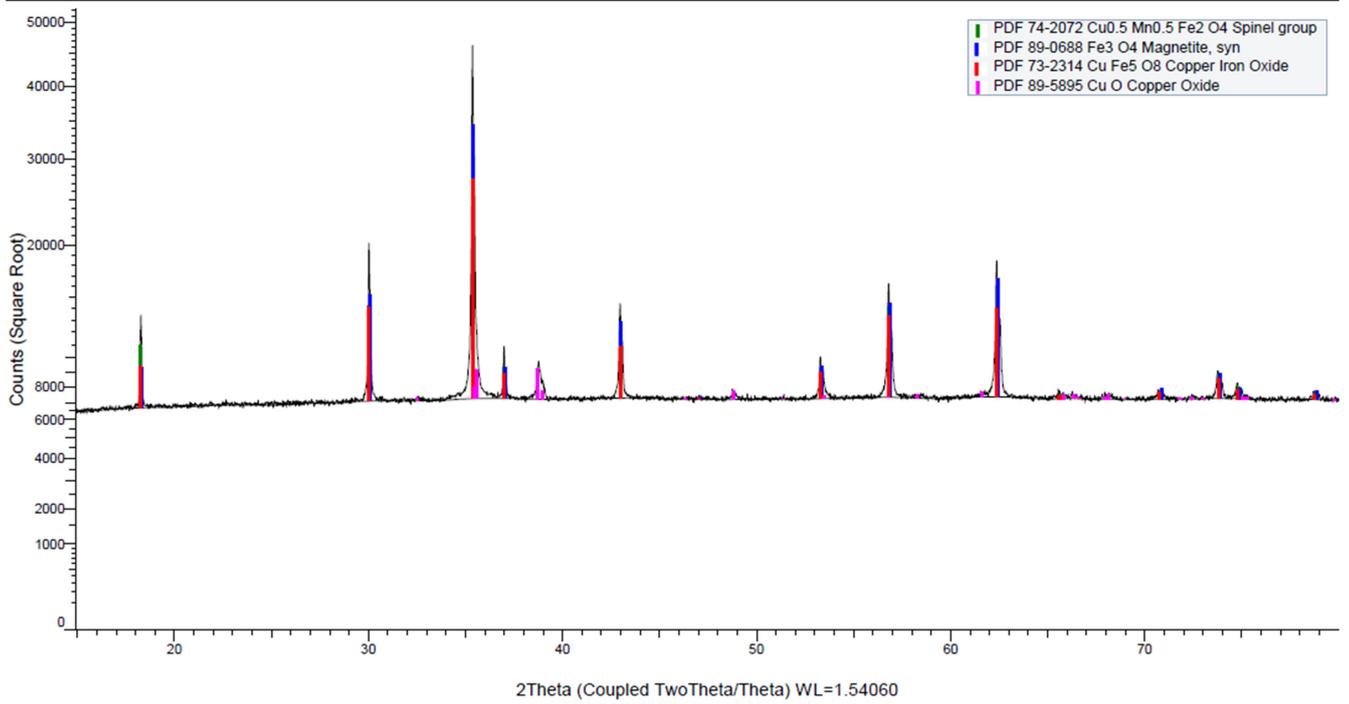
30% CuO + soporte Mn-Fe - Calcinado a 950°C



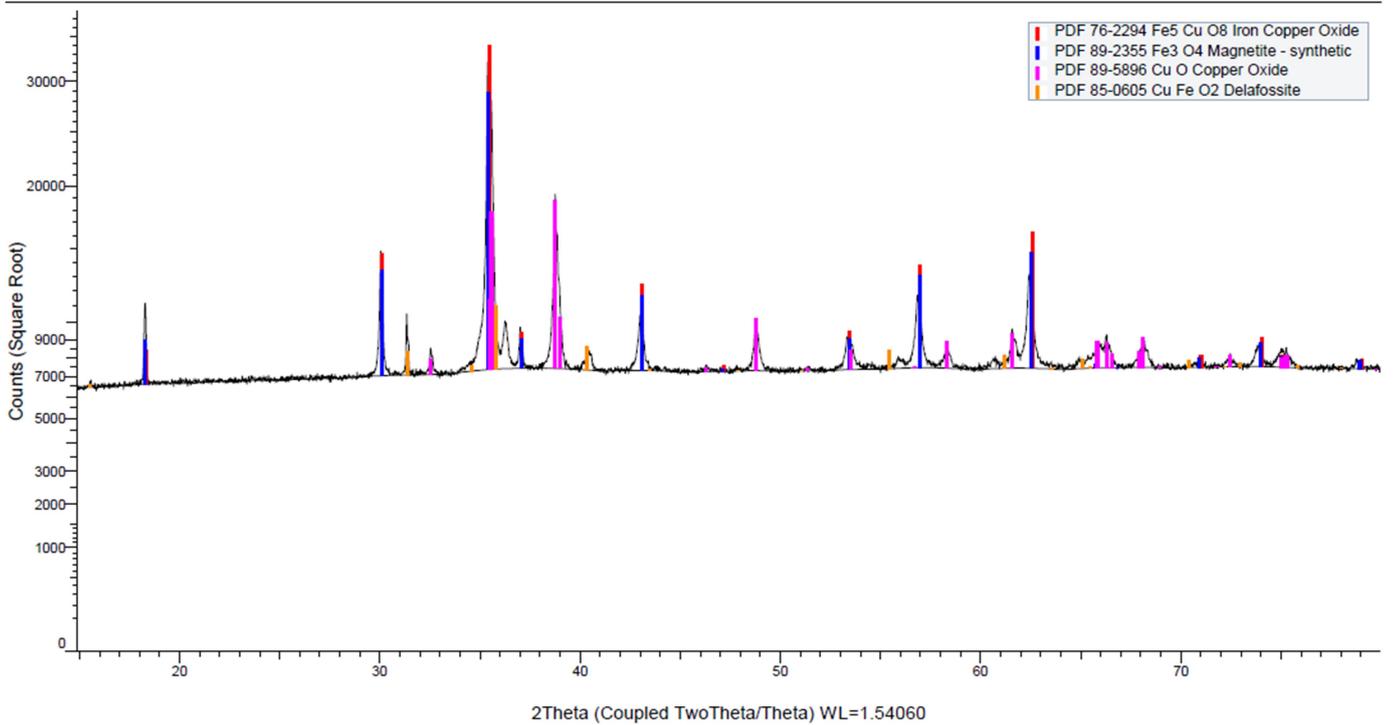
60% CuO + soporte Mn-Fe - Calcinado a 950°C



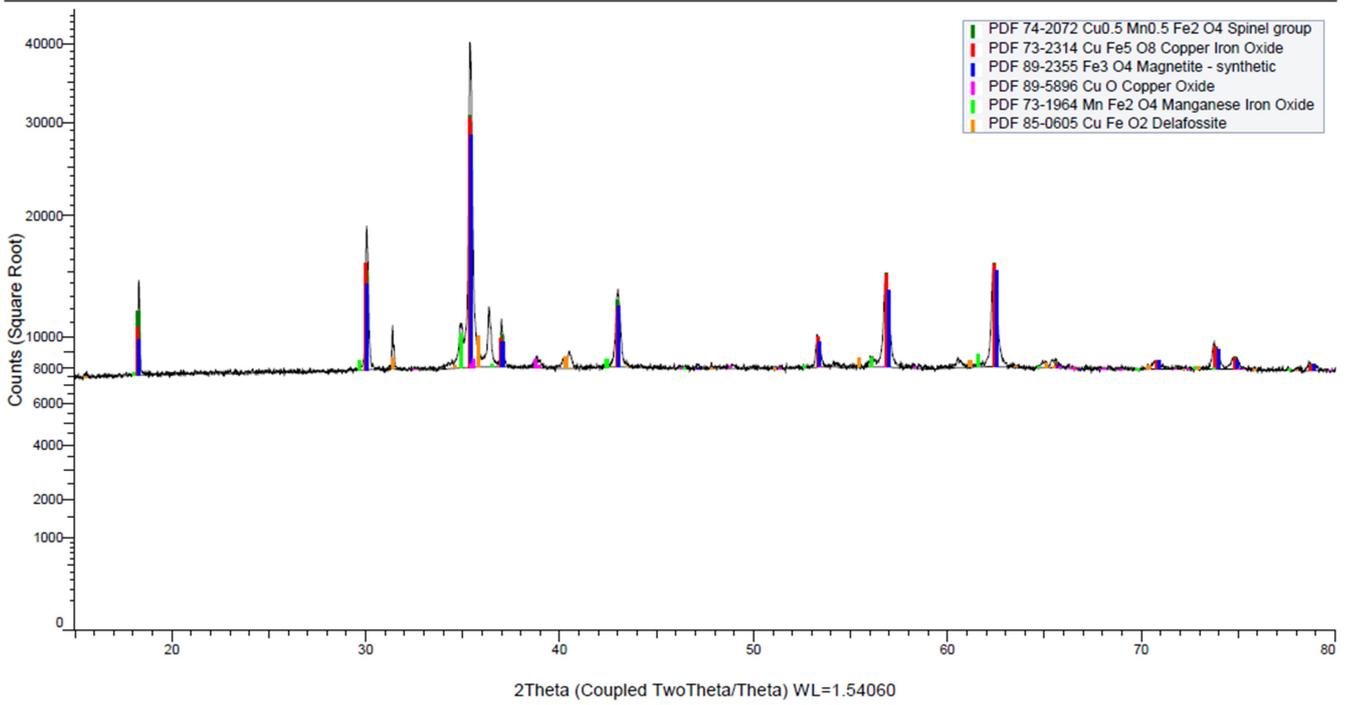
30% CuO + Mn-Fe - Calcinado a 950°C



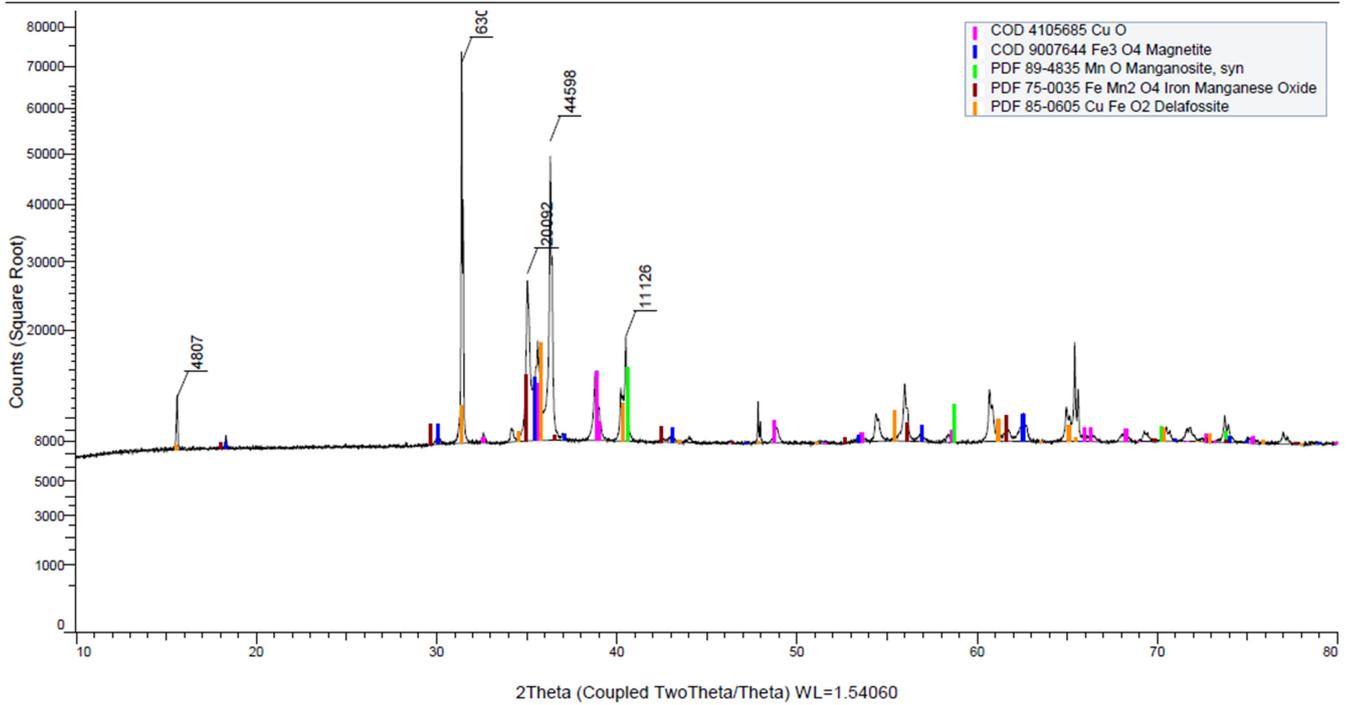
60% CuO + Mn-Fe - Calcinado a 950°C



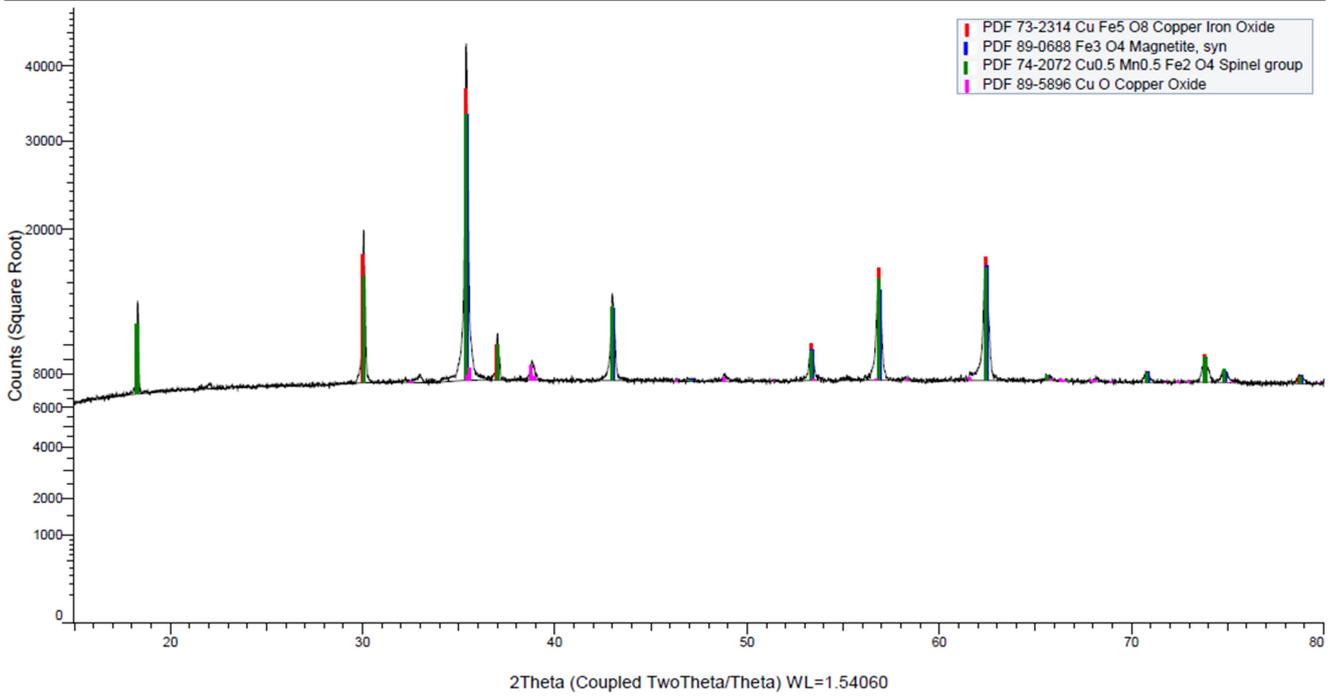
30% CuO + soporte Mn-Fe - Calcinado a 1030°C



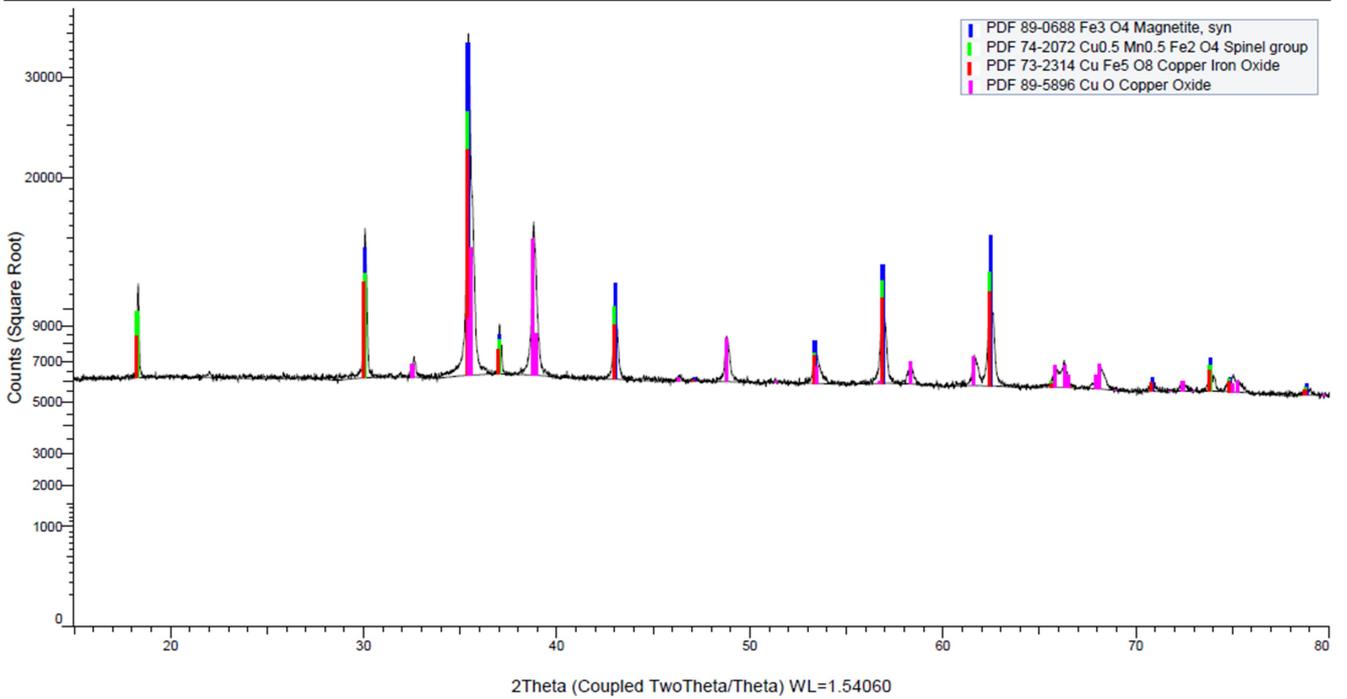
60% CuO + soporte Mn-Fe - Calcinado a 1030°C



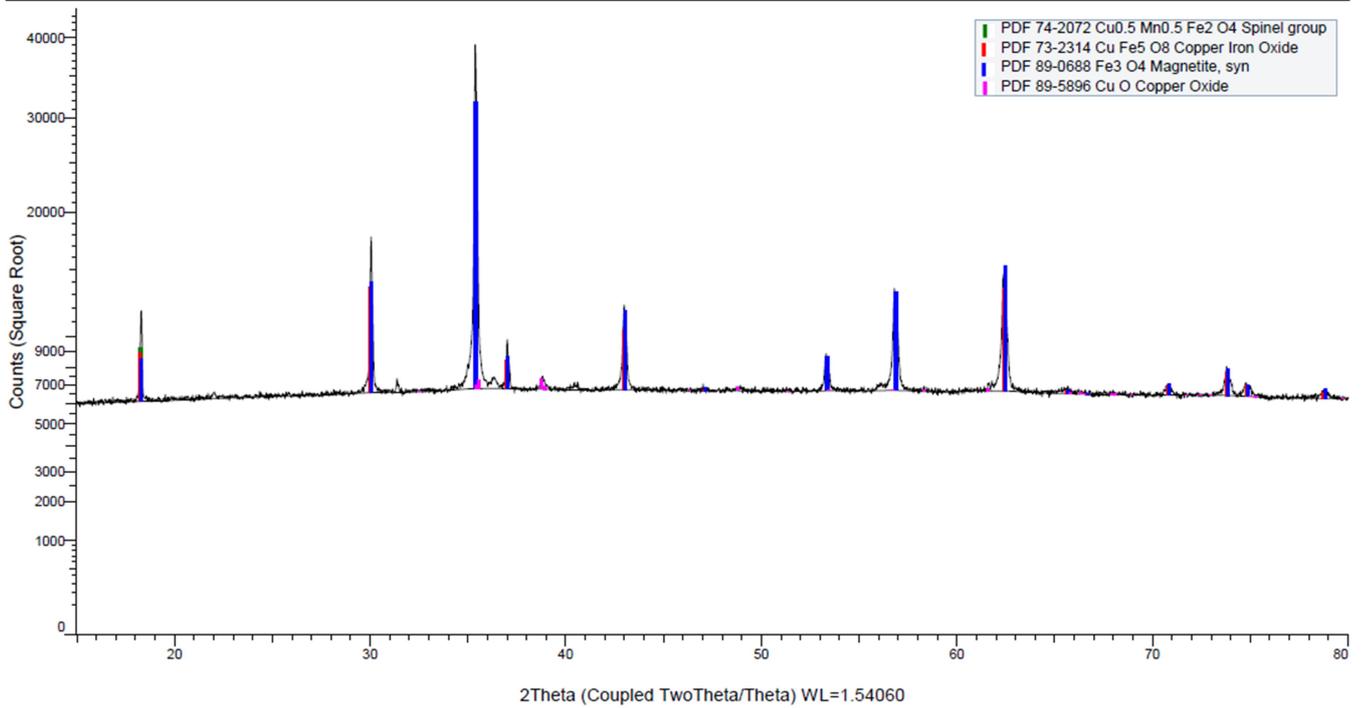
30% CuO + soporte Mn-Fe - Calcinado a 950°C - TGA 900°C



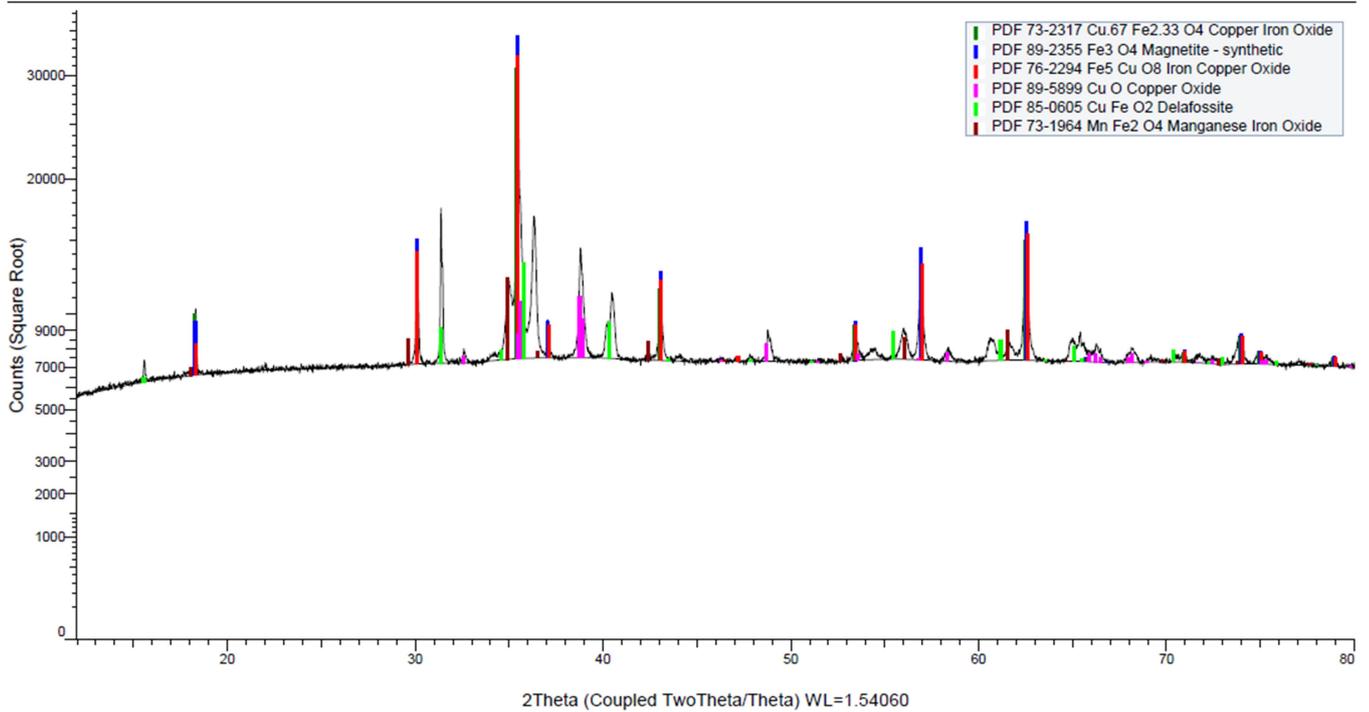
60% CuO + soporte Mn-Fe - Calcinado a 950°C - TGA 900°C



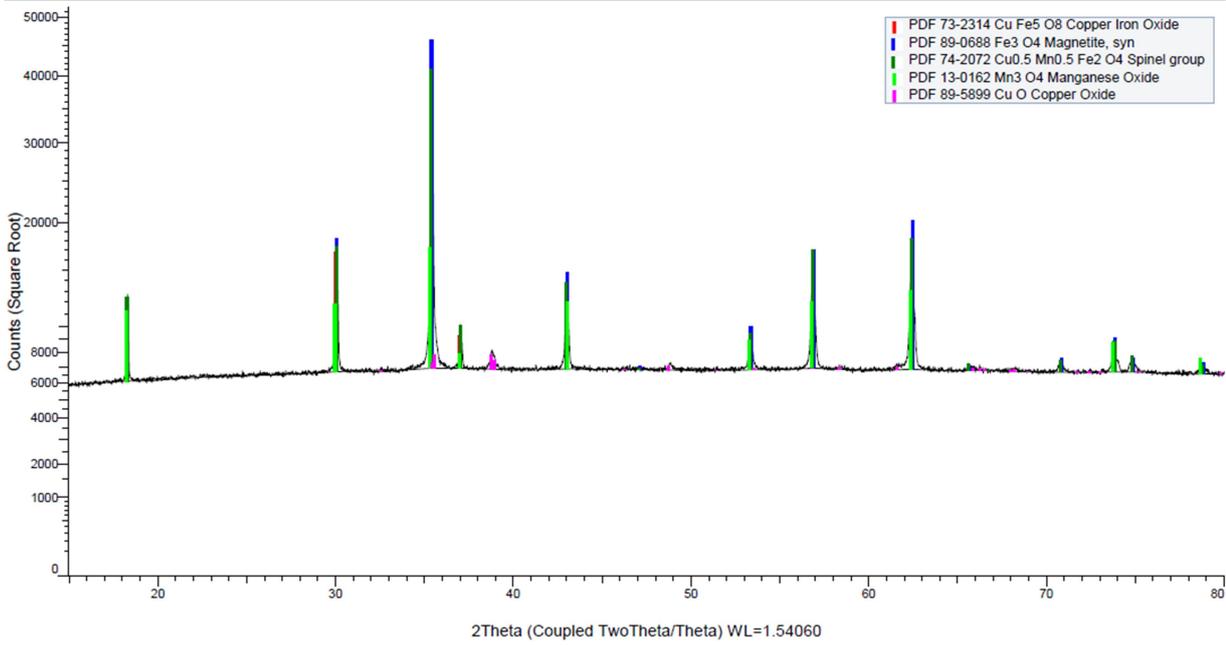
30% CuO + soporte Mn-Fe - Calcinado a 950°C - TGA 950°C



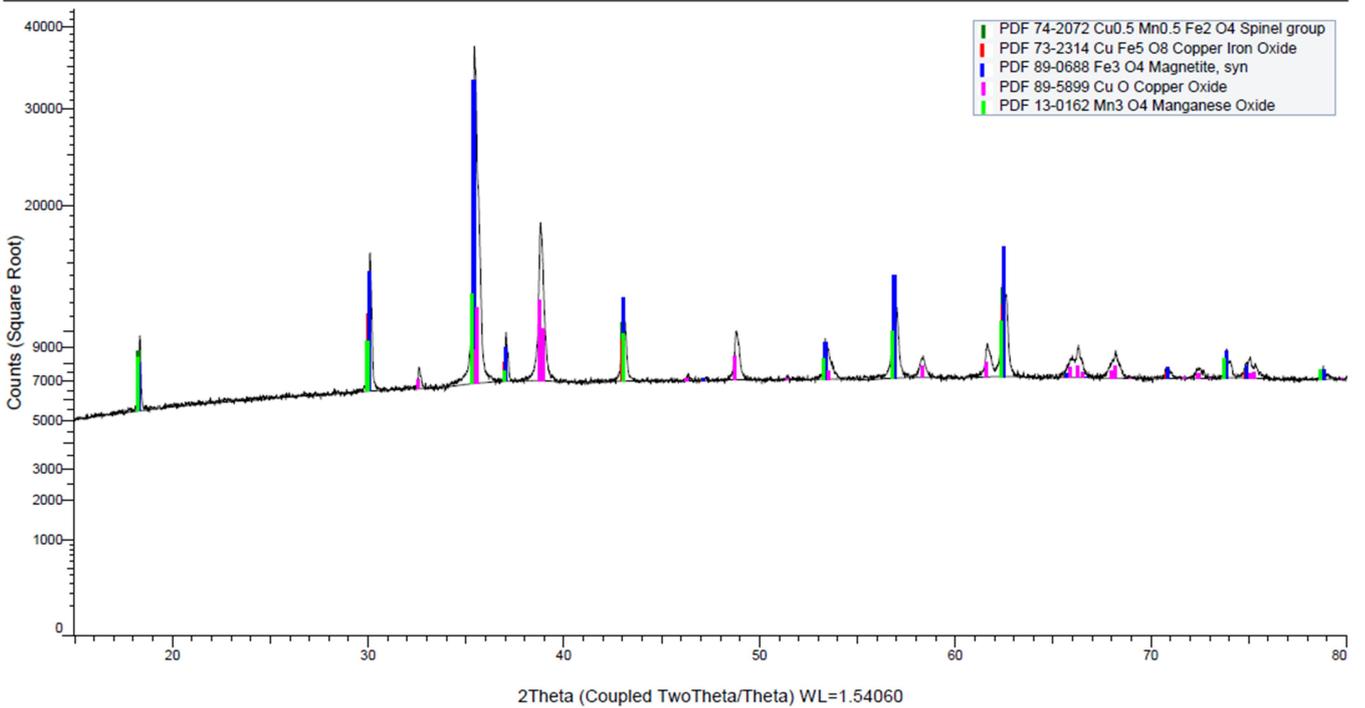
60% CuO + soporte Mn-Fe - Calcinado a 950°C - TGA 950°C



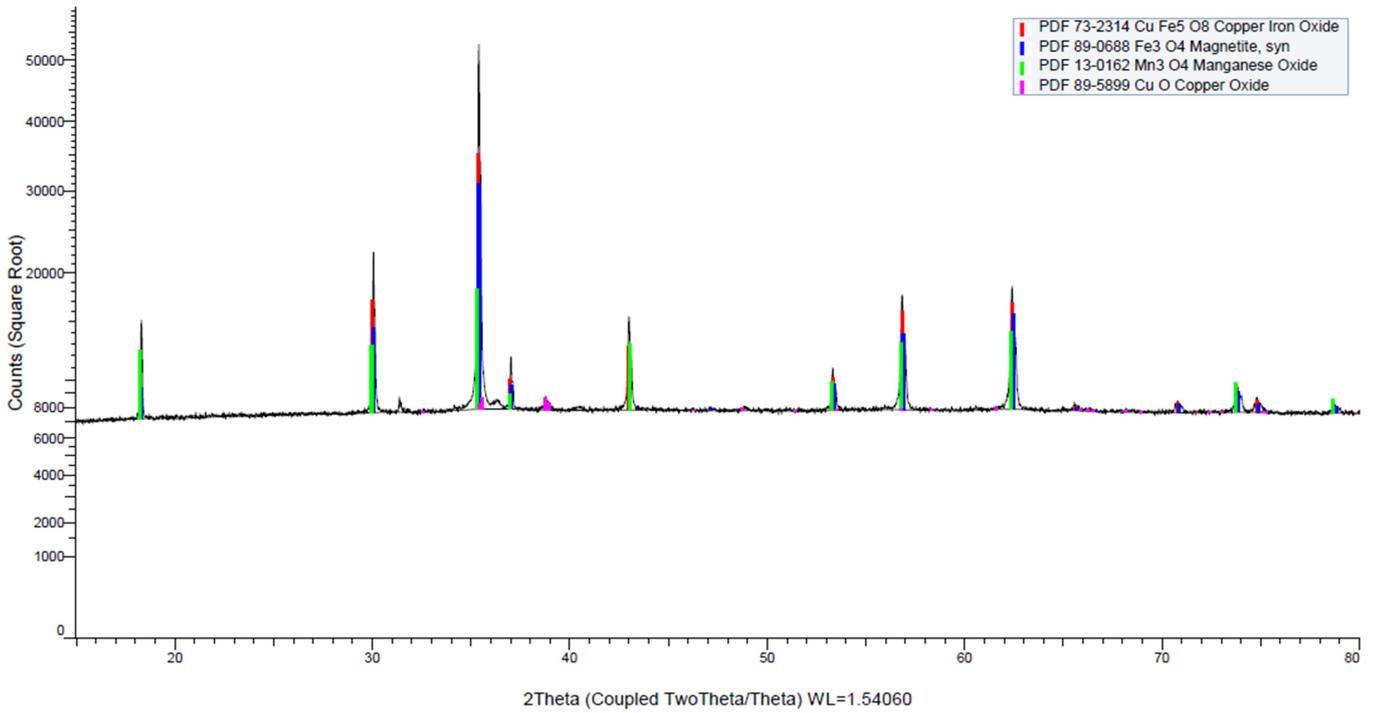
30% CuO + Mn-Fe - Calcinado a 950°C - TGA 900°C



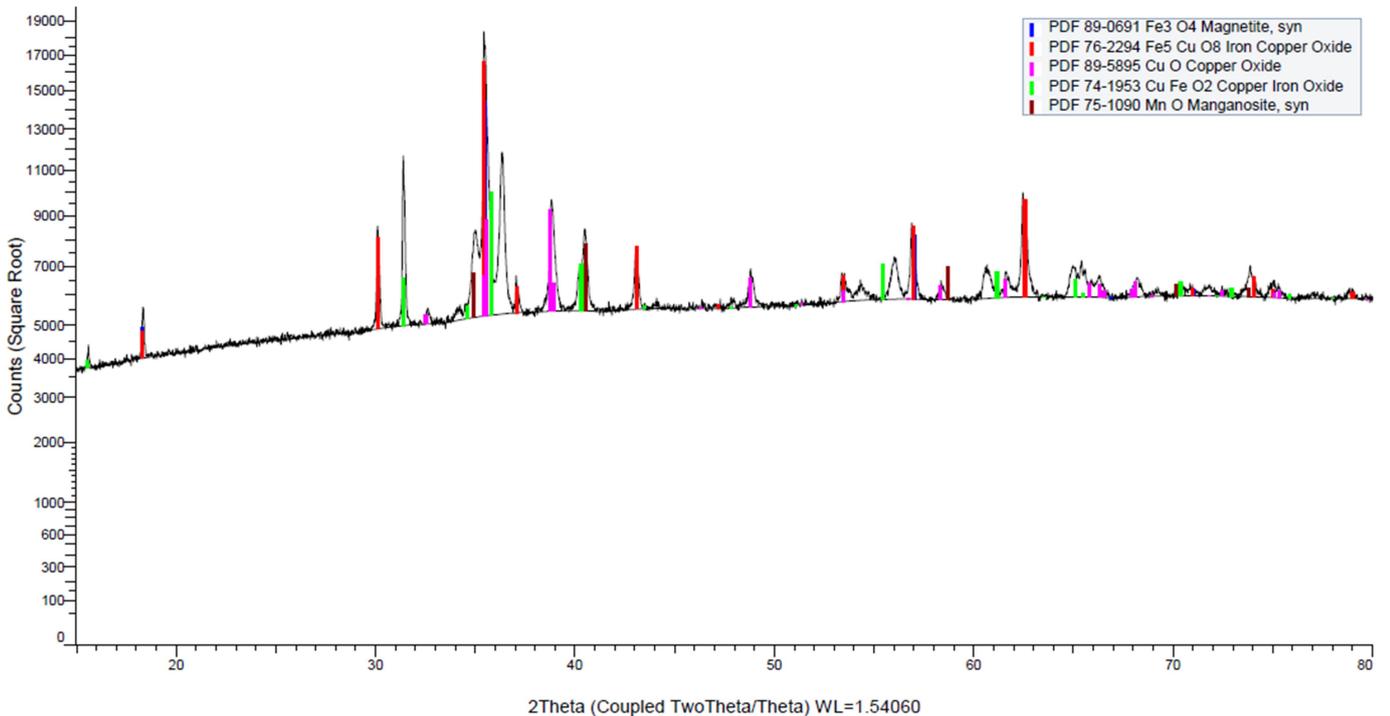
60% CuO + Mn-Fe - Calcinado a 950°C - TGA 900°C



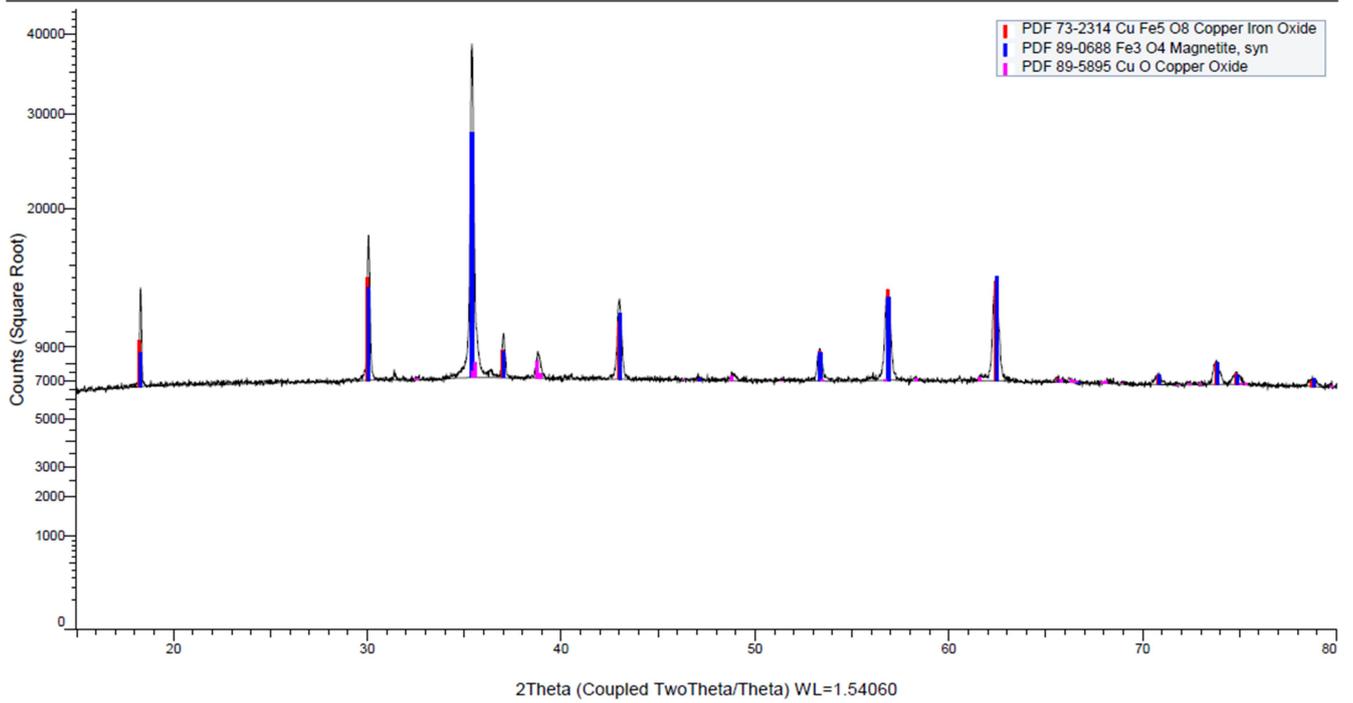
30% CuO + Mn-Fe - Calcinado a 950°C - TGA 950°C



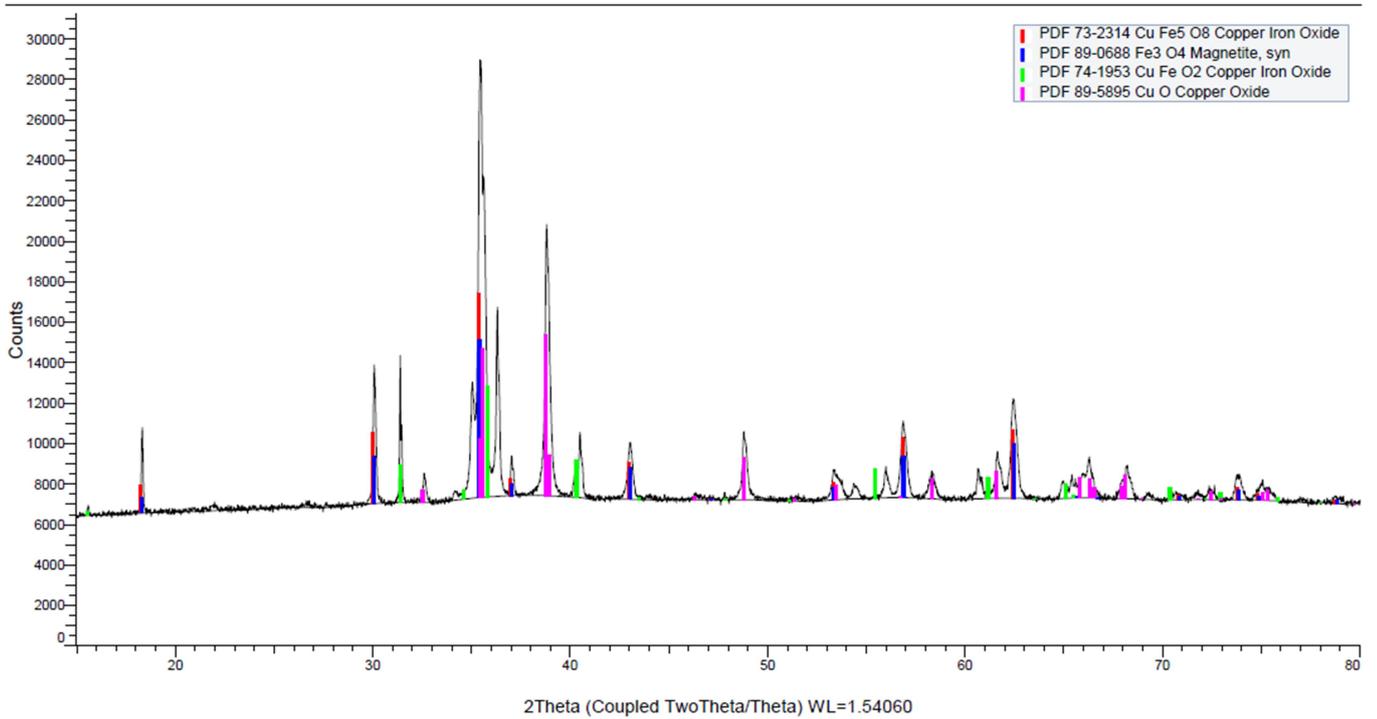
60% CuO + Mn-Fe - Calcinado a 950°C - TGA 950°C



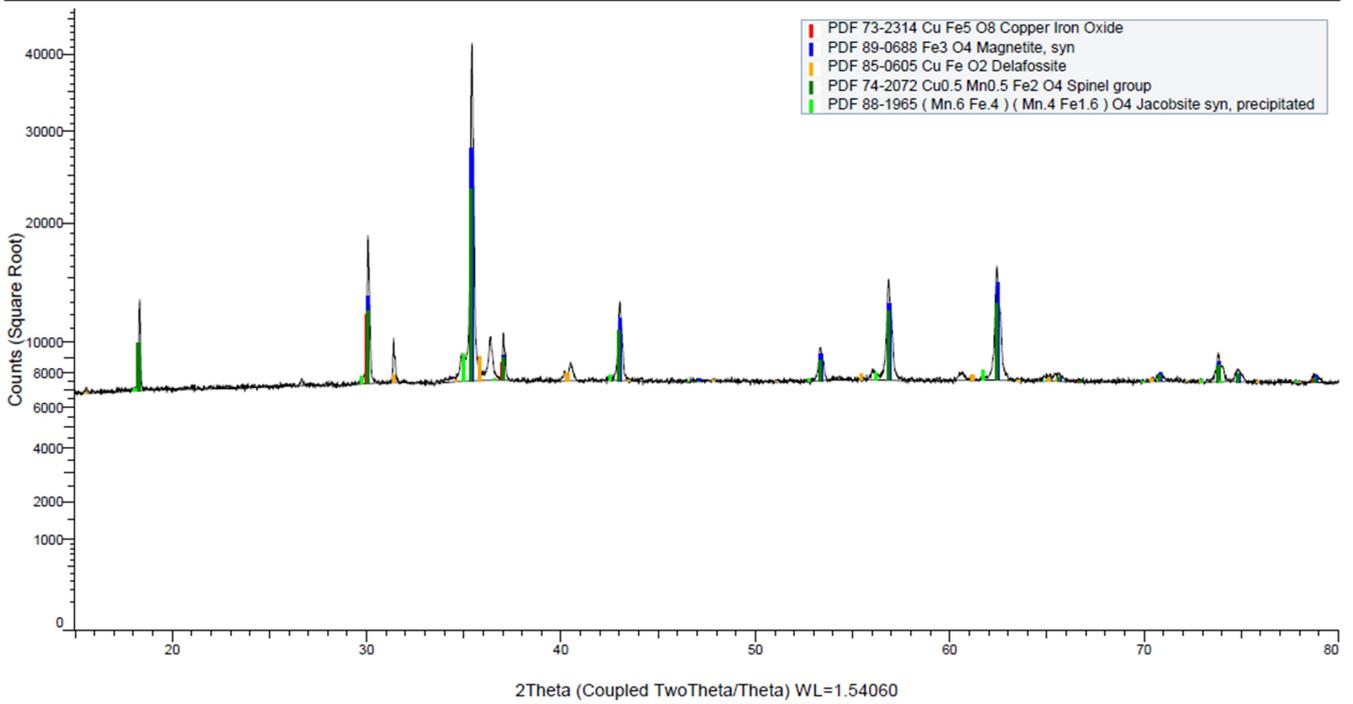
30% CuO + soporte Mn-Fe - Calcinado a 1030°C - TGA 900°C



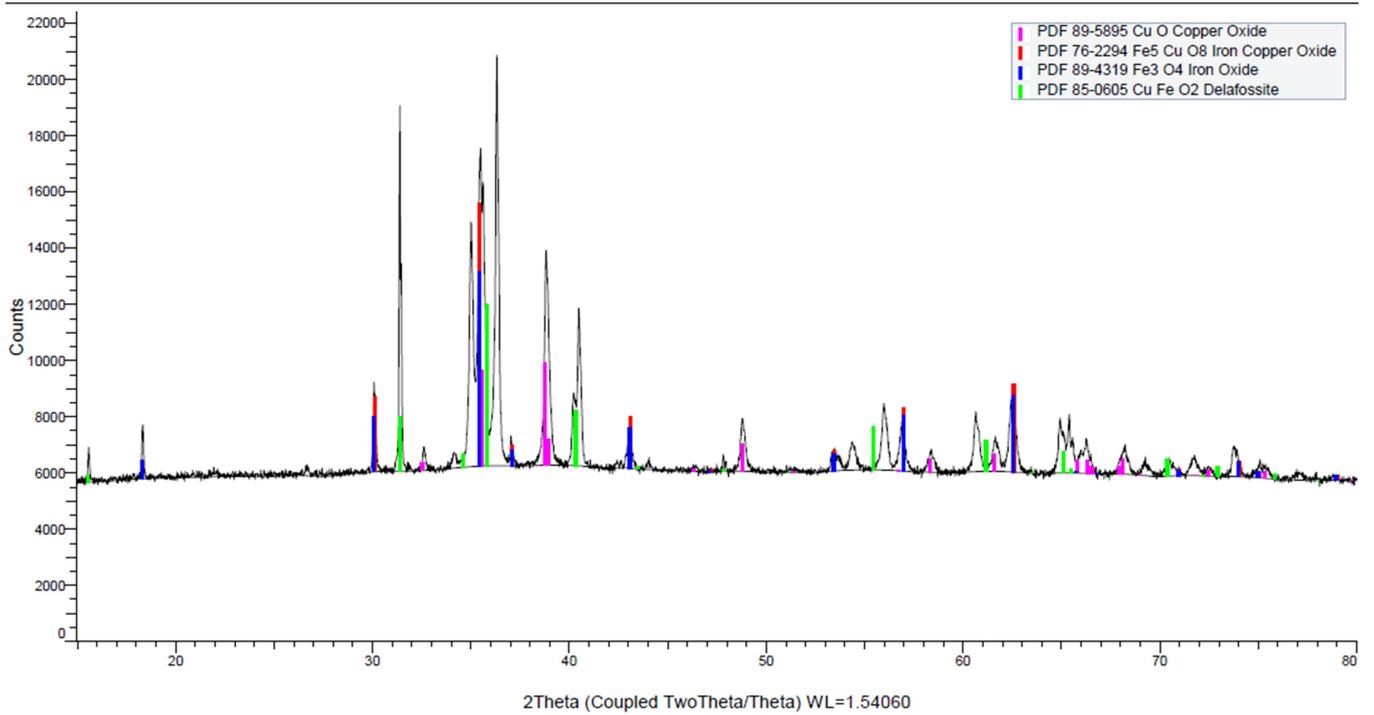
60% CuO + soporte Mn-Fe- Calcinado a 1030°C - TGA 900°C



30% CuO + soporte Mn-Fe - Calcinado a 1030°C - TGA 950°C



60% CuO + soporte Mn-Fe - Calcinado a 1030°C - TGA 950°C



C. Reactor experimental

En este apartado se adjuntan los datos registrados durante los ensayos en la planta experimental, es decir, el valor de la concentración de oxígeno a la salida del reactor a lo largo del tiempo.

