

ANÁLISIS DE REACTIVIDAD DE ILMENITA Y OLIVINO COMO POSIBLES
TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO EN EL PROCESO *CHEMICAL
LOOPING COMBUSTION (CLC)*

ANDRÉS FELIPE MEJÍA PAREDES
CLAUDIA CAROLINA JARAMILLO ROMERO

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2015

**ANÁLISIS DE REACTIVIDAD DE ILMENITA Y OLIVINO COMO POSIBLES
TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO EN EL PROCESO *CHEMICAL
LOOPING COMBUSTION (CLC)***

**ANDRÉS FELIPE MEJÍA PAREDES
CLAUDIA CAROLINA JARAMILLO ROMERO**

**Proyecto de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
ingeniero químico**

Director: Ing. Carmen Rosa Forero Amórtegui, PhD

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2015**

Agradecimientos

En primer lugar agradezco infinitamente a Dios por permitirme alcanzar este logro tan anhelado; porque su Espíritu Santo siempre me iluminó el camino y me mostró de la mejor manera que sí valía la pena continuar a pesar de las dificultades que se presentaron pero que con la ayuda de Él y de los ángeles que me envió representados en mi familia y seres queridos fue posible superarlas.

A mi querida directora de tesis, la profe Carmen Rosa que definitivamente fue sin duda el apoyo más importante en el proceso. Gracias profe por sus valiosas palabras, por la dedicación y el compromiso que tuvo con el proyecto, por todo el tiempo que dedicó y por siempre abrir un espacio en su agenda tan ocupada. Por la confianza que depositó en nosotros y por respaldarnos en todo momento. Por su amabilidad y trato tan delicado que me brindaban mucha confianza.

A mis padres y hermano, que siempre estuvieron a mi lado apoyándome en absolutamente todo, porque con su amor, dedicación, motivación y sobretodo constancia y paciencia permitieron que lográramos cumplir este sueño juntos. Agradezco a Dios por permitirme disfrutar de su presencia que fortalece y llena mi alma.

A mis compañeros que fueron una guía fundamental en el tiempo que estuve en la universidad porque pasamos por momentos de dificultad, pero también hubo momentos de alegría y de esparcimiento. A mi compañero de tesis Andrés, que gracias a su entrega logramos sacar este proyecto adelante.

Agradezco profundamente de corazón a Cristian, el hombre que siempre ha estado a mi lado, que me brinda su amor desinteresadamente, porque fue testigo de todas y cada una de las situaciones por las que atravesé para llegar a esta meta y estuvo allí dándome ánimo y fuerzas para luchar. Porque siempre sentí su apoyo incondicional y es mi motor para continuar el camino. Gracias mi vida.

Gracias a todas y cada una de las personas que de alguna manera aportaron un granito de arena en el camino y me ayudaron a culminar esta etapa tan importante de mi vida.

Claudia Carolina Jaramillo Romero

Agradecimientos

A todas las personas que contribuyeron para que esta misión llegara a buen término. Un montón de gracias.

Andrés Felipe Mejía Paredes

RESUMEN

En el marco del Programa de Investigación e innovación en sistemas de combustión avanzada de uso industrial adelantado por la Unión Temporal “Incombustión”, la Universidad del Valle está a cargo del proyecto “Combustión con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno (*Chemical Looping Combustion*), cuyo objetivo general es analizar el comportamiento de minerales y residuos procedentes de la industria del acero y la producción de alúmina como potenciales transportadores de oxígeno (TSO) en el proceso “*Chemical looping Combustion*” (CLC).

Para el presente estudio se sometieron diferentes muestras de olivino e ilmenita a un proceso de reducción-oxidación, característico de la tecnología CLC en un equipo de análisis termogravimétrico (TGA).

Las pruebas se realizaron a 750, 850 y 950°C para verificar el efecto de la temperatura en la conversión de cada material. También se puso a prueba el tamaño de partícula utilizando muestras de 100-300 µm y 300-500 µm. Las condiciones de la etapa de reducción se establecieron en una concentración en flujo (%vol) de 25% metano y 75% N₂, y para la oxidación 21% O₂ (aire).

A partir de los datos entregados por el equipo de medición, se determinó el comportamiento de la conversión en cada uno de los ciclos de reducción y oxidación a lo largo del tiempo para los dos materiales. Por otra parte se determinó la capacidad de transporte experimental y la capacidad teórica de transporte a partir las posibles reacciones que tienen lugar en el proceso.

La ilmenita presentó una capacidad de transporte experimental de 13.3%, la cual resulta relevante si se compara a las reportadas en anteriores estudios que están alrededor del 5%. Cuando se trabajó con una concentración de 10% en vapor de agua para el flujo de entrada, se obtuvo una capacidad de transporte menor al 1%.

Las conversiones que alcanzó la ilmenita superaron el límite teórico planteado inicialmente. Además, su comportamiento a lo largo de los ciclos evidenció la activación que caracteriza a este mineral. En cuanto a la otra variable de estudio, se lograron mayores conversiones al aumentar temperatura aunque se presentaron signos de aglomeración de las muestras a 950°C.

El comportamiento del olivino confirma su naturaleza de soporte. Se obtuvo para este material una capacidad de transporte de 0.1%, que se logró mejorar de manera poco significativa hasta un valor de 0.3% después de calcinar el mineral.

Las conversiones obtenidas con el olivino en reducción fueron cercanas al 0% mientras en oxidación fueron del orden de 40%. No se evidenció una relación efectiva de la

conversión con la temperatura para el olivino. De igual forma, los resultados no mostraron una influencia relevante del tamaño de partícula en el proceso. Después de someter el olivino a calcinación, se obtuvo una mejora en su desempeño aunque esta no fue muy significativa.

De los materiales de estudio, solamente la ilmenita demostró ser viable respecto a su uso en la tecnología CLC.

Palabras claves: Ilmenita, Olivino, Chemical Looping Combustion, Transportadores sólidos de oxígeno, Captura de CO₂.

TABLA DE CONTENIDO

pág.

RESUMEN	I
TABLA DE CONTENIDO.....	III
LISTA DE TABLAS	V
LISTA DE FIGURAS	VI
NOMENCLATURA.....	VII
1 INTRODUCCIÓN	1
2 MARCO TEÓRICO	3
2.1 ANTECEDENTES.....	3
2.2 MARCO CONCEPTUAL	4
2.2.1 Combustión indirecta con transportadores de oxígeno (CLC)	4
2.2.2 Capacidad de transporte de oxígeno	6
2.2.3 Técnica de termogravimetría	6
2.2.4 Transportadores sólidos de oxígeno.....	7
3 METODOLOGÍA	11
3.1 OBTENCIÓN DE LOS TRANSPORTADORES	11
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS TRANSPORTADORES.....	11
3.3 PRUEBAS DE TERMOGRAVIMETRÍA	16

3.3.1	Montaje experimental	16
3.3.2	Procedimiento experimental	17
3.3.3	Diseño experimental	19
3.4	TRATAMIENTO DE DATOS	20
3.5	CAPACIDAD DE TRANSPORTE.....	22
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS	25
4.1	CAPACIDAD DE TRANSPORTE.....	25
4.1.1	Influencia del vapor de agua.....	27
4.1.2	Influencia de la calcinación	28
4.2	REACTIVIDAD DE LOS TRANSPORTADORES.....	28
4.2.1	Ilmenita	29
4.2.2	Olivino.....	33
4.2.3	Comparación de materiales	39
5	CONCLUSIONES	40
6	RECOMENDACIONES.....	42
7	BIBLIOGRAFÍA	44
8	ANEXOS	48

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Muestras obtenidas para el estudio.....	11
Tabla 2. Imágenes tomadas a diferentes magnificaciones (Herrera Vivas 2014).	12
Tabla 3. Resultados de la caracterización (Herrera Vivas 2014).	14
Tabla 4. Compuestos presentes según difracción de rayos X después de la revisión.....	15
Tabla 5. Datos de la calibración del borboteador.	16
Tabla 6. Parámetros para la experimentación.....	18
Tabla 7. Parámetros para la experimentación con borboteador.	18
Tabla 8. Diseño experimental.	19
Tabla 9. Fases activas y reacciones para la Ilmenita.	25
Tabla 10. Fases activas y reacciones para el Olivino.	26
Tabla 11. Capacidades de transporte.	26
Tabla 12. Capacidades de transporte con vapor de agua.....	28
Tabla 13. Capacidades de transporte después de la calcinación.	28

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general del proceso CLC.....	5
Figura 2. Esquema de la termobalanza (A. Abad, Cuadrat, et al. 2012).....	7
Figura 3. Esquema de la termobalanza (Forero 2011).	17
Figura 4. Datos de peso en función del tiempo para ILME007 100-300µm 950°C.	21
Figura 5. Corrección y ajuste de datos experimentales.	22
Figura 6. Conversión de la ilmenita a lo largo de los ciclos.	30
Figura 7. Influencia de la temperatura en la conversión para ILME 100-300µm.	31
Figura 8. Influencia del vapor de agua en la conversión para ILME 100-300µm a 950°C. 33	
Figura 9. Influencia de la temperatura en la conversión para OLIV 100-300µm.	34
Figura 10. Influencia de la temperatura en la conversión para OLIV 300-500µm.	35
Figura 11. Comparación tamaño de partícula Olivino 950°C.	36
Figura 12. Influencia de la calcinación en la muestra de OLIV 300-500µm a 950°C.	38
Figura 13. Comparación de materiales.	39
Figura 14. Sistema de termogravimetría ubicado en el laboratorio de Combustión Combustibles de la Universidad del Valle	48
Figura 15. Balanza termogravimétrica ubicada en el laboratorio de Combustión Combustibles de la Universidad del Valle	49

NOMENCLATURA

TGA	Análisis termogravimétrico
CLC	Chemical Looping Combustion
TSO	Transportadores sólidos de oxígeno
C_nH_{2n+2}	Combustible
Me	Metal
Me_yO_x	Óxido metálico
Me_yO_{x-1}	Óxido reducido
$R_{0,TSO}$	Capacidad teórica de transporte
R_{TSO}	Capacidad experimental de transporte
$R_{max,MeO}$	Capacidad de transporte del óxido puro
X_{MeO}	Fracción del óxido en el transportador
M_{ox}	Peso molecular del compuesto oxidado
M_{red}	Peso molecular del compuesto reducido
X_{red}	Conversión en reducción
X_{oxd}	Conversión en oxidación
m_{ox}	Masa de muestra oxidada
m_{red}	Masa de muestra reducida
m	Masa de muestra en un instante de tiempo
DRX	Difracción de rayos X
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Emp	Empuje
SEM	Microscopia electrónica de barrido

1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la humanidad demanda grandes cantidades de energía y su principal fuente energética siempre ha sido la combustión de recursos fósiles. El inconveniente que esto conlleva es que, además de la energía que se obtiene con esta reacción, se producen gases contaminantes que terminan en la atmósfera. El impacto de estos gases sobre el clima, la salud, los ecosistemas y las actividades agrícolas, entre otros; se evidencia en la problemática ambiental que el planeta está sufriendo (IPCC 2014).

Los resultados de la actividad humana se reflejan principalmente en la emisión de CO_2 , este es uno de los gases de mayor contribución a la contaminación ambiental al punto de que representa el 75% de las emisiones globales (Archer 2005). Si a lo anterior se agrega que la concentración de CO_2 en la atmósfera aumenta con los años, y que en la actualidad ya supera los 400 ppm (Tans and Keeling 2015); es innegable que el problema exige atención particular y que la mitigación de las emisiones de CO_2 es una necesidad imperativa.

En los últimos años se han logrado avances en cuanto a la concienciación sobre esta problemática y se han propuesto estrategias de solución. Entre las medidas existentes para reducir las emisiones de CO_2 , las que se basan en fuentes de energía renovable son las más aventajadas puesto que eliminan la emisión de CO_2 , este es el caso de la energía solar, eólica entre otras. Sin embargo, estos métodos alternativos aún no logran remplazar por completo a la combustión de recursos fósiles según el informe del World Energy Council (2013), el cual confirma que aún se sigue dependiendo de esta actividad para generar energía.

En comparación a las drásticas medidas que representa el reemplazo de las fuentes de energía, resultan más viables las estrategias encaminadas a mejorar los procesos de combustión existentes. Estas estrategias incluyen: eficiencia energética de la operación, desarrollo de combustibles alternativos con una mínima cantidad de carbono y captura del CO_2 producido. Las dos primeras se están utilizando actualmente y han generado reducciones útiles, la tercera opción por su parte se perfila como una alternativa importante ya que es una tecnología que permite continuar con el uso de combustibles fósiles, los cuales aportan la mayor parte de la energía consumida actualmente, hasta que las energías renovables y otras tecnologías puedan tomar el relevo en el suministro energético.

Las tecnologías de captura de CO_2 se pueden clasificar de acuerdo al sitio de captura en tres categorías: pre-combustión, pos-combustión y oxicomcombustión. Dentro de éste último tipo se encuentra la tecnología de combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno (CLC por sus siglas en inglés "Chemical Looping Combustion") la cual se basa en el uso de transportadores sólidos (TSO)

que transfieren el oxígeno del aire al combustible evitando el contacto directo entre ellos y produciendo una corriente de salida formada principalmente por CO_2 y H_2O . Tras la condensación del agua, se obtiene una corriente pura de CO_2 sin recurrir a un proceso adicional de separación de los gases de chimenea como ocurre en las tecnologías convencionales de captura, lo que implica un incremento en la eficiencia energética y la disminución de los costos del proceso. Estas y otras ventajas hacen que la tecnología CLC sea una de las más prometedoras en la actualidad lo que a su vez resalta la importancia de los estudios que contribuyen a su desarrollo.

El desempeño de esta tecnología depende en gran medida del transportador sólido que se esté utilizando. Por tal razón, el desarrollo de la tecnología CLC está sujeto a la mejora de los transportadores sólidos existentes. La investigación avanza hacia la búsqueda de transportadores que cumplan con las características necesarias en los aspectos técnico, económico y ambiental. Generalmente se utilizan materiales sintéticos como transportadores sólidos preparados de tal forma que promuevan los mejores resultados. Sin embargo, los materiales que componen estos transportadores son costosos además de que algunos son altamente tóxicos como es el caso del níquel (Rydén et al. 2009). Por esta razón la tendencia es trabajar con minerales o residuos de actividad siderúrgica que también pueden ser implementados en el proceso y no presentan los inconvenientes económicos y de toxicidad que poseen los transportadores sintéticos.

Según el informe de la Upme (2014), los estudios realizados por el Servicio Geológico Colombiano evidencian que Colombia posee un importante potencial en la explotación de minerales de interés, entre los que se encuentran los asociados al hierro y al magnesio. El olivino y la ilmenita hacen parte de este grupo de minerales los cuales al estar compuestos por óxidos metálicos requieren ser evaluados para comprobar su funcionalidad como transportadores. Por tal razón, se decide someter estos dos materiales a un análisis de reactividad por termogravimetría con el fin de determinar su comportamiento a lo largo del proceso y aportar de esa forma al estudio de evaluación mencionado.

La reactividad con el gas combustible es una característica esencial a la hora de evaluar un transportador. Es un indicativo tanto del comportamiento del transportador a lo largo de la reacción como de la capacidad de transporte de oxígeno. La determinación de la reactividad se llevó a cabo mediante un análisis por termogravimetría, en el que se obtienen datos de la variación del peso con respecto a la temperatura y el tiempo, con los que se efectúan posteriormente los cálculos de conversión de los transportadores. También es necesario hacer un seguimiento del efecto causado por las principales variables de operación sobre el proceso CLC, por tal razón se establecieron como variables independientes para el presente estudio tanto la temperatura como el tamaño de partícula del material.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES

Inicialmente, el sistema CLC se planteó como un método para mejorar la eficacia de los procesos de combustión. El fundamento consistía en suministrar calor a baja temperatura al reactor de reducción (reacción endotérmica), aumentando de este modo la cantidad de calor producida en el reactor de oxidación (reacción exotérmica) a mayor temperatura. Los cálculos termodinámicos realizados con CH_4 como combustible y óxidos de níquel, cobre y cadmio (este último no recomendado por su toxicidad) como transportadores de oxígeno indicaban que podía aumentarse la eficacia del proceso con este método (Celaya 2007).

Sin embargo, la tecnología CLC ha tomado una importancia mayor en los últimos años, perfilándose como una alternativa eficiente para la disminución de las emisiones de CO_2 . Se han llevado a cabo avances significativos principalmente en el desarrollo de transportadores sintéticos que potencializan el proceso. Los principales contribuyentes son la Universidad Tecnológica de Chalmers, el Instituto de Carboquímica, el Instituto de Tecnología de Tokio (TITECH) y el Instituto Coreano de Investigación de la Energía (KIER).

Los orígenes de la tecnología CLC se remontan a 1954, cuando (Lewis and Gilliland 1954) patentan el empleo de óxidos metálicos para la producción de CO_2 puro. Más adelante, Richter and Knoche (1983) inician la investigación teórica del uso de óxidos metálicos como reactantes en reacciones para la producción de energía. Sin embargo, no es sino hasta 1987 que se introduce el concepto de CLC. En ese año, Ishida, Zheng, and Akehata (1987) definen el proceso como un sistema de dos reactores en los que se llevan a cabo por separado las reacciones de oxidación y reducción. Ya en 1995, (Ishida and Jin 1997) patentan este sistema para la generación de energía destacando sus ventajas en comparación a otros métodos tradicionales. El siguiente desarrollo fue adaptar la tecnología CLC a la combustión de carbón en lecho fluidizado. (Lyngfelt, Leckner, and Mattisson 2001) propusieron este último avance, utilizando dos lechos fluidizados interconectados para efectuar el proceso CLC.

El proceso CLC, ha sido demostrado con éxito a escala de planta piloto. La Universidad Tecnológica de Chalmers (Thomas, Lyngfelt, and Thunman 2005), (Lyngfelt and Linderholm 2014), el Instituto Coreano de Investigación de la Energía (Ryu, Jin, and Yi 2005), el Instituto de Carboquímica (de Diego et al. 2007), (Alberto Abad et al. 2015) y la Universidad de Viena (Pröll et al. 2009), construyeron unidades de CLC con resultados positivos.

La investigación también ha estado enfocada al análisis del comportamiento de diferentes TSO, debido a la importancia que estos representan en el proceso. Se

han propuesto diferentes óxidos metálicos como candidatos para el proceso CLC tales como CuO, NiO, Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 (Adánez et al. 2004). Adanez et al. (2012) realizó una completa revisión de las investigaciones realizadas hasta el 2010 sobre transportadores sólidos. Los estudios en general demuestran que la tecnología CLC puede llevarse a cabo utilizando tanto transportadores sintéticos como materiales naturales de menor costo, entre los que se encuentran la ilmenita y el olivino. Sobre estos materiales en particular, se han efectuado algunas investigaciones recientes entre las que cabe destacar a (Cuadrat A. et al. 2011), (Leion H. et al. 2008), (Abad A. et al. 2011), (Bidwe et al. 2011), (Adánez et al. 2010), (Cuadrat A. 2012) y (Gallucci et al. 2015). En ellas se ha puesto a prueba la viabilidad del uso de ilmenita como transportador sólido de oxígeno en el proceso CLC. Si bien el estudio del olivino se ha enfocado en otros procesos diferentes al CLC, investigaciones como las de (Michel et al. 2013), (Fredriksson et al. 2013), (Lancee et al. 2014) pueden servir de referencia puesto que en ellas se hace uso de este mineral como transportador.

En general se puede observar que las investigaciones son relativamente recientes, puesto que es en los últimos años que esta tecnología ha cobrado importancia. El estudio de transportadores sólidos sintéticos ha sido mucho más extenso, mientras que lo referente a los transportadores de bajo costo requiere seguir avanzando en su investigación.

2.2 MARCO CONCEPTUAL

2.2.1 Combustión indirecta con transportadores de oxígeno (CLC)

La combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno, hace parte de las tecnologías de captura de CO_2 por oxidcombustión. En este tipo de tecnologías se utiliza oxígeno en lugar de aire para realizar la combustión. Lo que resulta en altas concentraciones del CO_2 en la corriente de salida y por lo tanto una separación más sencilla de este gas. La CLC se distingue de las demás tecnologías en que la separación de CO_2 comprende el uso de transportadores sólidos de oxígeno. Los TSO aportan el oxígeno para la combustión y como producto se obtiene principalmente CO_2 y H_2O . Después de la condensación del vapor se obtiene una corriente pura de CO_2 sin necesidad de efectuar una operación de separación mucho más costosa como la que implica separación de gases.

El proceso CLC se puede dividir en dos etapas y cada una de ellas tiene lugar por separado como se observa en la Figura 1. La primera etapa comprende la reacción del combustible (C_nH_{2n+2}) con el óxido metálico (Me_yO_x) según la ecuación 1. Esto es la reducción del óxido a metal (Me) o a una de sus formas reducidas (Me_yO_{x-1}). Como producto del reactor de reducción donde ocurre la primera etapa se obtiene una corriente de CO_2 y vapor de agua que se destina a

una etapa de condensación para obtener el CO₂ puro listo para su compresión, transporte y almacenamiento. La reacción de esta primera etapa será endotérmica o exotérmica dependiendo del metal empleado. (Jerndal, Mattisson, and Lyngfelt 2006).

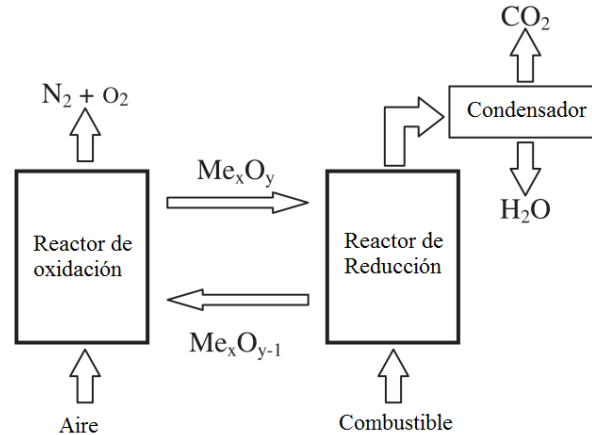
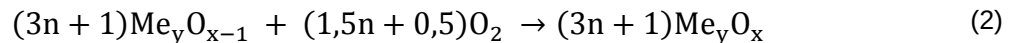


Figura 1. Esquema general del proceso CLC.

El óxido reducido pasa a la siguiente etapa de oxidación donde recupera el oxígeno que aportó en el primer reactor haciéndolo reaccionar con aire según la ecuación 2. Esta reacción se caracteriza por ser siempre exotérmica. En esta etapa, se genera una corriente compuesta principalmente por nitrógeno proveniente del aire utilizado en la oxidación. Una de las ventajas de la tecnología CLC radica en esta etapa, puesto que la corriente de salida está libre de CO₂ y NO_x por lo tanto puede ser expulsada a la atmósfera. Los NO_x no se generan debido a que las temperaturas del reactor de oxidación no son lo suficientemente altas como para promover la formación de NO_x (Forero 2011). El óxido metálico que ha sido recuperado sale del reactor de oxidación y retorna al reactor de reducción donde se comienza nuevamente el ciclo.



Como se ha mencionado, la tecnología CLC implica el uso de un transportador sólido de oxígeno. Este será el encargado de transferir el oxígeno del aire al combustible evitando el contacto directo entre ellos. El transportador está compuesto por un óxido metálico y un soporte generalmente inerte. La función del óxido metálico es básicamente servir como fuente de oxígeno en el proceso. Para ello diversos óxidos han sido probados en la preparación de transportadores, los más comunes son CuO, NiO, Mn₂O₃, Fe₂O₃, Co₃O₄. Los óxidos mencionados se combinan con un inerte que actúa como soporte poroso para aumentar tanto el área superficial para la reacción, como la resistencia mecánica del transportador.

Entre los soportes que se han empleado para la preparación de los transportadores están: alúmina, sepiolita, óxidos y aluminatos de magnesio, aluminatos de níquel, bentonita, etc (Adáñez et al. 2004).

Las proporciones entre la fase activa e inerte, así como también el método de preparación, afectan las características finales del transportador y por consiguiente su desempeño en el proceso (Adáñez et al. 2004).

2.2.2 Capacidad de transporte de oxígeno

Un factor que se debe determinar a la hora de evaluar un TSO es la capacidad de transporte de oxígeno. Su importancia radica en que representa la fracción másica teórica de oxígeno que puede ser utilizada en la transferencia con el combustible. Esta capacidad se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$R_{0,TSO} = R_{max,MeO} \times X_{MeO} = \frac{M_{ox} - M_{red}}{M_{ox}} \times X_{MeO} \quad (3)$$

Dónde:

- $R_{0,TSO}$ = Capacidad de transporte del sólido.
- $R_{max,MeO}$ = Capacidad de transporte del óxido metálico puro.
- X_{MeO} = Fracción del óxido en el transportador.
- M_{ox} = Peso molecular del compuesto oxidado.
- M_{red} = Peso molecular del compuesto reducido.

Si un TSO tiene mayor capacidad de transporte que otro significa que con el primero se necesitará una cantidad de sólido menor para transportar la misma cantidad de oxígeno o realizar la combustión de la misma cantidad de combustible. Lo que se traduce en una reducción de los costos de operación (Forero 2011). Sin embargo, el hecho de que un material presente una baja capacidad de transporte no es suficiente para excluirlo como posible TSO. Esto sucede cuando el costo del material es bajo y logra compensar la cantidad extra de sólido que se necesita.

2.2.3 Técnica de termogravimetría

El análisis de reactividad proporciona el comportamiento del TSO a lo largo de la reacción, y puede llevarse a cabo mediante la técnica de termogravimetría. Este método se basa en la medición de la variación del peso con respecto al tiempo o la temperatura en una termobalanza. La Figura 2 representa un esquema del equipo, el cual consta básicamente de dos tubos concéntricos situados en un horno trabajando a presión atmosférica. La muestra se ubica en una cestilla de malla de platino diseñada para minimizar la resistencia a la transferencia de masa

y se miden continuamente tanto el peso de la muestra como su temperatura y el tiempo apropiado según el TSO.

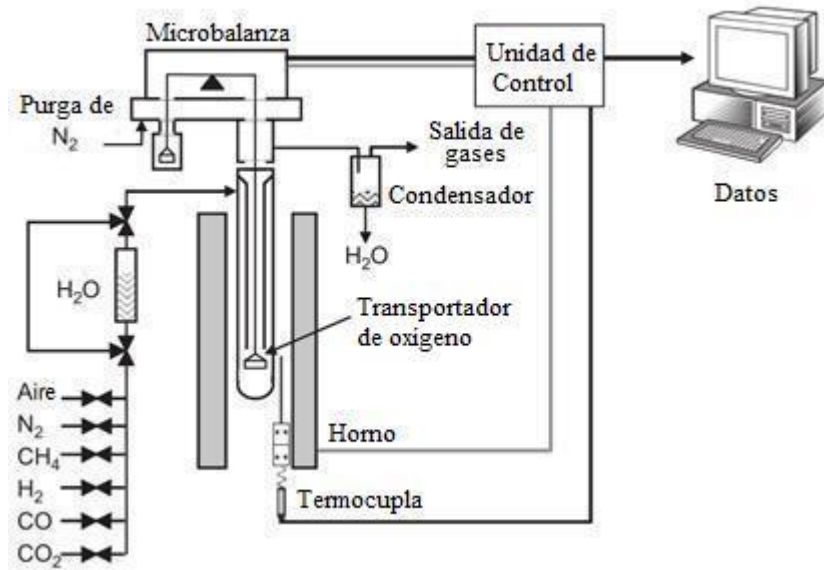


Figura 2. Esquema de la termobalanza (A. Abad, Cuadrat, et al. 2012).

Los datos de peso obtenidos en la termobalanza se transforman en datos de conversión del TSO conociendo las reacciones involucradas en el proceso. La conversión se calcula así:

$$X_{red} = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad (4)$$

$$X_{oxd} = \frac{m - m_{red}}{m_{ox} - m_{red}} \quad (5)$$

Dónde:

- X_{red} = Conversión en reducción.
- X_{oxd} = Conversión en oxidación.
- m_{ox} = Masa de muestra al final de la oxidación.
- m_{red} = Masa de muestra al final de la reducción.
- m = Masa de muestra en un instante de tiempo.

2.2.4 Transportadores sólidos de oxígeno

Debido a que el transportador sólido es una parte esencial del proceso, este debe cumplir con ciertas características para asegurar un buen desempeño en la operación. Entre las principales se encuentran:

- Alta conversión del combustible, es decir que la mayor cantidad de éste sea convertido en CO_2 y H_2O .
- Alta reactividad con el gas combustible y el aire durante el mayor número posible de ciclos de oxidación y reducción.
- Resistencia al desgaste y a la deposición de carbono.
- No presentar problemas de aglomeración.
- Elevada capacidad de transporte de oxígeno, para reducir la cantidad de sólido circulante.

También es importante que el transportador sea amigable con el medio ambiente y abundante en la naturaleza para reducir su costo. El costo de un TSO depende de varios factores, incluyendo el costo del óxido metálico, del material inerte y el coste de preparación. Por esta razón, el desarrollo de TSO basados en materiales de bajo costo tiene especial importancia (Celaya 2007).

2.2.4.1 Ilmenita

El uso de minerales naturales para la tecnología CLC ha sido tema de investigación, debido a su importancia como transportadores de oxígeno. La ilmenita, compuesta de FeTiO_3 que se encuentra en las rocas metamórficas e ígneas, es un material de bajo costo y prometedor para su uso a gran escala en el proceso CLC (H Leion, Mattisson, and Lyngfelt 2008). En el Instituto de Carboquímica de España, se desarrollaron varios trabajos que involucran el estudio de la ilmenita como transportador de oxígeno, por ejemplo en la combustión de carbón con captura de CO_2 (Ana Cuadrat 2012).

En Colombia, se encuentran depósitos de arenas negras con magnetita e ilmenita a lo largo de las costas pacífica y atlántica, donde se conocen manifestaciones entre Ciénaga y Puerto Colombia, en el Cabo de la Vela y el sector norte de la Sierra Nevada de Santa Marta, lo mismo para Acandí en Chocó y los ríos Nechí (Antioquia) y el río San Juan (Chocó) (Herrera Vivas 2014).

Henrik Leion et al. (2008), analizaron la reactividad de la ilmenita en un lecho fluidizado por lotes para los combustibles gaseosos metano y gas de síntesis, en el cual la ilmenita presentó alta conversión de CO pero conversión moderada con CH_4 . Se observó un aumento en la reactividad de la ilmenita conforme aumentaban los ciclos redox, y, finalmente, se llegó a la reactividad tan alta como para un TSO sintético basado en Fe_2O_3 .

Estos resultados alentadores obtenidos hasta la fecha llevaron a que Adánez et al. (2010) realizaran un trabajo que tenía como objetivo estudiar el rendimiento y la

activación de la ilmenita como un TSO en un sistema CLC con los principales gases procedentes de la gasificación del carbón, es decir, H_2 , CO y CH_4 . Para ello, los ciclos de oxidación-reducción consecutivos se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico (TGA), para analizar el proceso de activación. Además, se observó que la ilmenita, compuesta principalmente de $FeTiO_3$ (FeO_3 - TiO_2), donde el óxido de hierro es la fase activa, se comporta como un TSO. Hay unos pocos estudios recientes que muestran un rendimiento aceptable de ilmenita como un TSO en el proceso CLC a diferentes escalas (Adánez et al. 2010).

Cuando se utiliza ilmenita como un TSO en el proceso CLC, la forma reducida consiste en $FeTiO_3$ ($FeO + TiO_2$) y el nivel más oxidado es Fe_2TiO_5 , que corresponde a $Fe_2O_3 + TiO_2$. (Adánez et al. 2010) utilizó para este estudio ilmenita fresca y partículas de ilmenita después de un tratamiento térmico. La calcinación de la ilmenita fresca fue hecha a 1.223 K en aire durante 24 h y se consideró con el propósito de mejorar las propiedades y las velocidades de reacción iniciales y para obtener la ilmenita en su estado más oxidado, como ya se ha realizado por (Henrik Leion et al. 2008). Por otra parte, una pre-oxidación de ilmenita también fue beneficiosa para evitar problemas de desfluidización.

Finalmente, Adánez et al. (2010) en su estudio concluye que la ilmenita fresca reacciona lentamente, aunque hay una ganancia en la reactividad en la reducción, así como en la oxidación con el número de ciclos. Esta activación se produce en todos los gases de combustibles probados y es más rápido si la ilmenita se ha calcinado previamente. La capacidad inicial de transporte de oxígeno medida fue de 4%, y disminuyó con el número de ciclos hasta 2,1% después de 100 ciclos reducción-oxidación. Sin embargo, la ilmenita muestra los valores adecuados de capacidad de transporte de oxígeno y de reactividad en el uso de la tecnología CLC con combustibles sólidos. El equilibrio entre el aumento de la reactividad y la disminución de la capacidad de transporte de oxígeno en el desempeño de la ilmenita en el sistema CLC, ha sido evaluado mediante la estimación de sólidos necesarios en el reactor de combustible. Por ende, si la ilmenita fresca o calcinada se introduce en el sistema CLC, el proceso de activación podría suceder en el propio CLC.

2.2.4.2 Olivino

El olivino es un silicato mineral de hierro y magnesio (Mg^{+2}, Fe^{+2}) $_2SiO_4$, es común en el subsuelo de la Tierra además de ser uno de los materiales con potencial como transportador de oxígeno para la tecnología de reactor de lecho fluidizado según Michel et al. (2013). En este estudio, después de la calcinación a alta temperatura, el olivino se sometió a las transformaciones de fase que resultaron en la deshidratación y la oxidación de fayalita a hematita y magnetita. Se estudiaron los mecanismos de transformación del olivino sometidos a un proceso de calcinación a 1400°C durante 4 h. El olivino calcinado se caracterizó

por medio de Difracción de Rayos in situ a diferentes temperaturas y espectroscopia Raman.

Fredriksson et al. (2013) realizan un nuevo estudio donde involucran al olivino en sistemas de gasificación indirecta de biomasa, los cuales constan de dos reactores: un reactor de oxidación y un reactor de gasificación. El olivino ha sido ampliamente estudiado como un lecho de material reactivo para este proceso. El hierro en el olivino puede actuar como un catalizador para la descomposición de alquitranes, producidos durante el proceso de gasificación. Además, el hierro es capaz de transferir oxígeno al reactor de gasificación.

En este estudio, los autores resaltaron el papel del hierro en el proceso de CLC. Utilizaron un análisis termogravimétrico (TGA) para cuantificar el transporte de oxígeno bajo condiciones alternas oxidantes / reductoras. Los resultados de TGA indicaron que al menos 18% de todo el hierro presente en el olivino, es capaz de transferir oxígeno. Un análisis de Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) en combinación con perfiles de profundidad ofrece la vista en el comportamiento dinámico de olivino en las condiciones pertinentes, donde se observó enriquecimiento de hierro en la superficie; el olivino oxidado tiene una capa superficial rica en hierro de 400 nm. El aumento de la concentración de hierro es particularmente pronunciado en la superficie más externa. Tras la posterior reducción, el hierro se redistribuye rápidamente en el olivino hacia la distribución original, homogénea. Estos resultados muestran que el transporte de oxígeno debe tenerse en cuenta a la hora de que el olivino se evalúe como un transportador para la gasificación indirecta de biomasa. Además, tanto el transporte de oxígeno y propiedades catalíticas son muy dependientes de las fases de hierro presentes en el material, que a su vez dependen del entorno del gas (Lancee et al. 2014).

El olivino, sin embargo, no es un material estable en condiciones de proceso, relevante para la gasificación de biomasa. (Lancee et al. 2014) demostraron que el hierro en el olivino es inestable bajo condiciones alternas oxidantes - reductoras; el enriquecimiento de hierro en la superficie se observó tras la oxidación, pero en la reducción se vio un contenido disminuido. Además, el hierro en el olivino se oxida en la etapa de oxidación y se reduce en la etapa de gasificación, y es allí donde es capaz de transportar oxígeno a la etapa de gasificación. Por consiguiente, el transporte de oxígeno disminuye la cantidad necesaria de vapor para la gasificación y aumenta la conversión de combustible, aunque también aumenta de manera indeseable el contenido de CO₂ en la gasificación.

De esta manera, cuando el olivino se utiliza como lecho circulante, se expone secuencialmente a diferentes ambientes de gas en escalas de tiempo desde unos pocos segundos a varios minutos. Por ende, los cambios en el entorno de gas influyen en la composición de la fase de olivino en general, y la concentración superficial y estado de oxidación del hierro en particular (Lancee et al. 2014).

3 METODOLOGÍA

El estudio desarrollado se puede dividir en tres etapas. Una etapa preliminar que comprende la obtención de los transportadores y su respectiva caracterización, una etapa principal de experimentación en termobalanza y el tratamiento de los datos obtenidos junto con el cálculo de conversión como etapa final. A continuación se detallan cada una de las etapas mencionadas.

3.1 OBTENCIÓN DE LOS TRANSPORTADORES

La obtención de los transportadores sólidos junto con su respectivo muestreo y granulometría, se llevó a cabo en el estudio desarrollado por Herrera Vivas (2014), como parte del proyecto de investigación “Combustión con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno (*Chemical Looping Combustion*)”, al cual también está inscrito el presente estudio. De los minerales obtenidos, se escogieron para este estudio los que según la información de los proveedores contenían ilmenita y olivino. Después de la separación mecánica las muestras se clasificaron de la siguiente forma:

Tabla 1. Muestras obtenidas para el estudio.

Código	Información del material
OLIV006 100-300 μm	Olivino
OLIV006 300-500 μm	Olivino
ILME007 100-300 μm	Ilmenita

En el caso de la ilmenita, no se obtuvo suficiente material en tamaño de 300-500 μm como para poder incluirlo en la posterior caracterización ni en la experimentación en termobalanza, así que solo se trabajó con material de tamaño 100-300 μm .

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS TRANSPORTADORES

Antes de comenzar con la experimentación, es fundamental conocer con la mayor confiabilidad posible algunas características de los sólidos que se ven involucradas en el desempeño de un transportador, tales como composición, resistencia mecánica, área superficial y porosimetría. Por ello como un paso

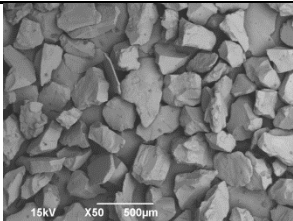
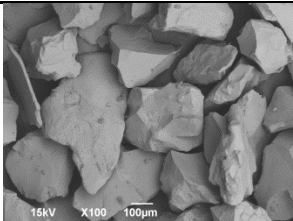
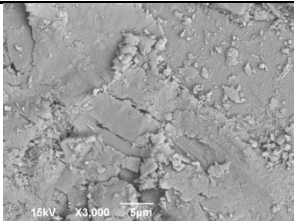
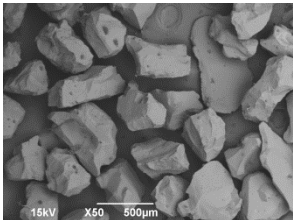
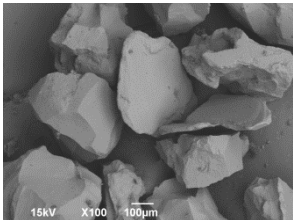
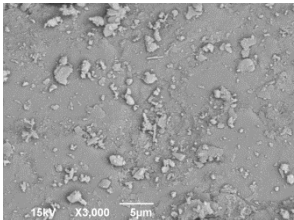
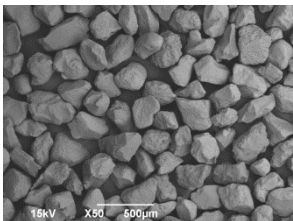
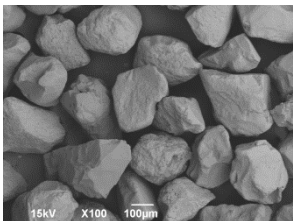
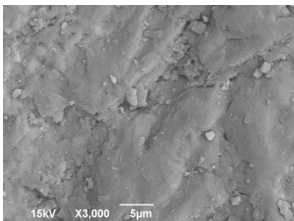
preliminar a la experimentación, los TSO se sometieron a los análisis apropiados para determinar estas propiedades.

La caracterización de los sólidos hace parte del trabajo realizado por Herrera Vivas (2014), en el mismo estudio se describen al detalle cada uno de los análisis efectuados. A continuación se hace una breve descripción de cada uno de ellos a manera de información.

- ***Microscopia electrónica de barrido:***

La microestructura de las partículas y la proporción de los elementos en el sólido se determinaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6490LV con sonda para análisis químico INCAPenta FETx3. El análisis arroja imágenes de las muestras a distintas magnificaciones como las que se muestran en la tabla 2, apropiadas para identificar las características superficiales o los cambios en la morfología de las muestras de estudio.

Tabla 2. Imágenes tomadas a diferentes magnificaciones (Herrera Vivas 2014).

Muestra	Magnificaciones		
	x50	x100	x3000
OLIV006 100-300µm			
OLIV006 300-500µm			
ILME007 100-300µm			

- ***Análisis de área superficial y porosimetría:***

El análisis de porosimetría y área superficial se efectuó en un equipo MICROMERITICS ASAP2020 mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

- ***Análisis de resistencia mecánica:***

Se practicó un análisis de resistencia mecánica a las muestras para determinar si los TSO pueden soportar los rigores del proceso CLC. El valor de la resistencia mecánica se obtuvo como el promedio de 20 mediciones de la fuerza ejercida sobre las partículas hasta la rotura, realizadas en un dinamómetro SHIMPO FGN-5X.

- ***Difracción de rayos X:***

Para identificar las diferentes fases cristalinas presentes en los sólidos se realizó un análisis con difracción de rayos X en un difractómetro XPertMRD de PANALYTICAL. Después de la identificación de los espectros, el análisis brinda un estimado semicuantitativo de la concentración de cada una de los compuestos presentes

La tabla 3 presenta un resumen de la caracterización de los materiales efectuada por Herrera Vivas (2014). En este punto es procedente comparar los resultados de la caracterización con lo reportado en la literatura, a continuación se hace una revisión para cada análisis efectuado.

Se puede ver que en cuanto a la resistencia de los TSO, se obtuvieron valores favorables puesto que todos superan el valor mínimo de 2 N. Los TSO deben asegurar la suficiente resistencia como para que puedan ser considerados en el proceso, de lo contrario necesitan procesos de mejoramiento como la calcinación (A. Abad, Adanez, et al. 2012).

En relación al área superficial, se han reportado en la literatura valores de 0,60 m²/g (Adánez et al. 2010), 0,11 m²/g (Linderholm et al. 2012) y 0.80 m²/g (A. Abad, Cuadrat, et al. 2012) para la ilmenita y de 0,53 m²/g (Lancee et al. 2014) y 0,8 m²/g (Fredriksson et al. 2013) en el caso del olivino. Se puede ver que los valores obtenidos son menores a los reportados, sin embargo si se tiene en cuenta que a las muestras de estudio no se les realizó algún tipo de preparación, era de esperarse que se obtuvieran valores pequeños de área superficial.

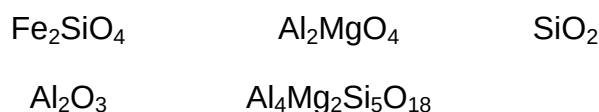
La composición elemental arroja resultados esperados para el olivino ya que el Mg, Si y Fe son los elementos de mayor proporción. De forma similar para la ilmenita donde se destaca la presencia de Fe, Ti y Si. El valor porcentual que se reporta para el elemento carbono no es confiable ya que puede ser resultado de la

influencia de la cinta de carbón en la que se soportan las muestras para realizar el análisis.

En cuanto a los compuestos que se identificaron a partir del análisis DRX, se puede decir que la mayoría posee una naturaleza inerte. Tanto los silicatos presentes en las muestras de olivino como los compuestos de calcio que aparecen para la ilmenita tienen un bajo potencial como fases activas. También se presentan algunos que pueden cumplir una función de soporte como en el caso del Al_2O_3 y el SiO_2 y otros como el FeTiO_3 y Fe_2SiO_4 que pueden tener relevancia en el proceso debido a su contenido en Fe.

Tabla 3. Resultados de la caracterización (Herrera Vivas 2014).

	OLIV006	OLIV006	ILME007
	100-300 μm	300-500 μm	100-300 μm
Resistencia a la rotura (N)	10,50	7,45	5,90
Área Superficial BET (m^2/g)	0,1224	0,0465	0,1580
Composición elemental microscopia electrónica de barrido (%w)			C(7,07)
	C(16,19)		O(30,43)
	O(34,50)	C(9,69)	Mg(0,12)
	Mg(20,33)	O(42,94)	Al(0,84)
	Al(1,55)	Mg(23,42)	Si(15,01)
	Si(17,49)	Al(1,00)	Ca(6,79)
	Cr(0,90)	Si(19,48)	Ti(22,5)
	Fe(9,05)	Fe(3,47)	Mn(1,28)
			Fe(15,96)
Compuestos presentes por difracción de rayos X	Mg_2SiO_4	Fe_2SiO_4	CaSiO_3
	$\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$	SiO_2	TiO_2
	$(\text{Al},\text{Mg})_8(\text{Al},\text{Si})_6\text{O}_{20}$	Mg_2SiO_4	FeTiO_3
	SiO_2	MgSiO_3	CaCO_3



Los compuestos identificados en el análisis DRX son el punto de partida para el análisis y escogencia de las fases activas. Por tal razón es necesario que se defina con la menor incertidumbre cuales son los compuestos presentes en los minerales de estudio. Esto motivó a que se verificaran los compuestos que se encontraron en el análisis efectuado por Herrera Vivas (2014) con los reportados en otras investigaciones, Al realizar este ejercicio se encontró que habían compuestos con potencial activo los cuales no fueron tenidos en cuenta por Herrera Vivas (2014). Hay que recordar que la identificación de los espectros realizada para el análisis DRX es subjetiva lo que puede generar discrepancias en los resultados. Por tal razón se decidió hacer una revisión de los espectros tanto del olivino como de la ilmenita teniendo en cuenta los compuestos reportados en investigaciones previas, para constatar que en efecto están presentes en las muestras y sumarlos a la caracterización. Después de realizar un refinamiento de los difractogramas en el programa X'Pert HighScore para encontrar las fases cristalinas presentes en las muestras, no se presentaron cambios en los compuestos reportados inicialmente para el olivino como se puede observar en la tabla 4, mientras que para la ilmenita se sumó la presencia de Fe_2O_3 que junto a la de FeTiO_3 representa un resultado mucho más prometedor ya que los dos tienen un alto potencial como fases activas.

Tabla 4. Compuestos presentes según difracción de rayos X después de la revisión.

OLIV006	OLIV006	ILME007
100-300 μm	300-500 μm	100-300 μm
Mg_2SiO_4	Fe_2SiO_4	Fe_2O_3
$\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$	SiO_2	TiO_2
$(\text{Al},\text{Mg})_8(\text{Al},\text{Si})_6\text{O}_{20}$	Mg_2SiO_4	FeTiO_3
SiO_2	MgSiO_3	CaCO_3
Fe_2SiO_4	Al_2MgO_4	SiO_2
Al_2O_3	$\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$	

3.3 PRUEBAS DE TERMOGRAVIMETRÍA

La técnica utilizada para hacer el seguimiento de la reactividad del transportador, es la termogravimetría. En ella se hace uso de una termobalanza con una sensibilidad de 0,1 µg para determinar los cambios en peso que registra la muestra con respecto al tiempo y la temperatura cuando se somete a reacciones de oxidación y reducción. Los datos de peso obtenidos en la termobalanza se usan en el cálculo de la conversión del transportador.

3.3.1 Montaje experimental

La figura 3, muestra un esquema de la termobalanza CI Electronics utilizada en este trabajo, la cual está ubicada en el Laboratorio de Combustión Combustibles de la Universidad del Valle. La instalación experimental está compuesta por un cabezal (balanza), la unidad de registro y control DISBAL, reactor de cuarzo, horno con su controlador de temperatura y un software de adquisición de datos LabWeight. Además, se cuenta con un apropiado sistema de control para los gases de entrada compuesto por medidores-controladores, válvulas e interfaz de control, que permiten manipular el flujo de gases y establecer la composición de trabajo en el reactor. Cuando se necesita establecer un porcentaje de vapor de agua a la entrada del reactor, se hacen pasar los gases por el borboteador donde agua destilada se mantiene caliente con resistencias a una temperatura determinada (aproximadamente 80°C). Al atravesar el borboteador, los gases arrastran la cantidad de vapor de agua requerida y continúan su recorrido hasta el reactor. La escogencia de la temperatura se hizo en base a la calibración del borboteador realizada en la etapa de montaje del equipo. La Tabla 5 resume los resultados de la calibración en la cual se comprobó el contenido de agua en los gases de salida mediante gravimetría con silica-gel.

Tabla 5. Datos de la calibración del borboteador.

Temperatura (°C)	70	80	85	90
% H ₂ O	9,5	11,7	14,4	20,7

Una vez los gases llegan al reactor, descienden hasta la cestilla que contiene el transportador a medida que alcanzan la temperatura que proporciona el horno. Después de reaccionar con el transportador, los gases salen por el tubo interno del reactor, se unen al nitrógeno de purga proveniente del cabezal y siguen al condensador. El nitrógeno de purga se introduce para evitar daños como consecuencia de la temperatura o corrosión de los gases reactivos en las partes más sensibles de la balanza alojadas en el cabezal.

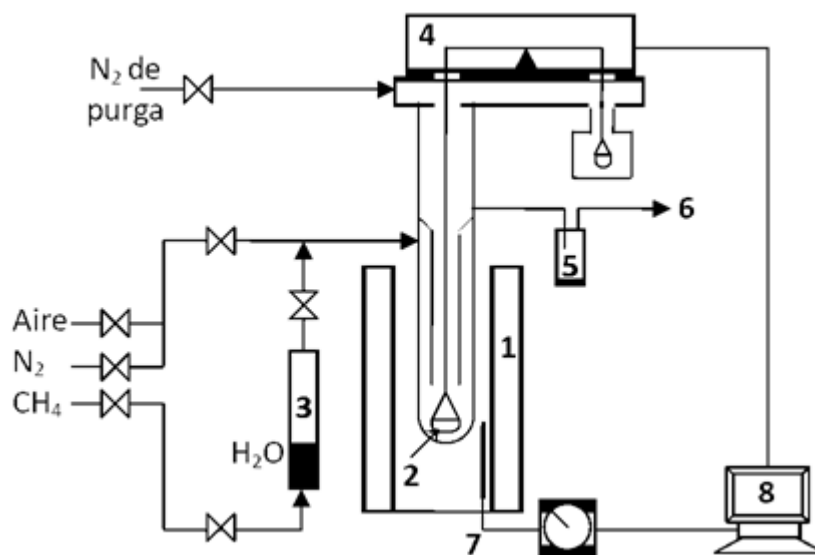


Figura 3. Esquema de la termobalanza (Forero 2011).

1. Horno, 2. Cestilla, 3. Borboteador, 4. Balanza, 5. Condensador, 6. Salida de gases, 7. Control de temperatura, 8. Adquisición de datos.

La termobalanza está conectada a un computador desde el cual se ejecutan las secuencias de control y en donde continuamente se está registrando la temperatura del horno y el peso de la muestra a través del software de adquisición de datos. La temperatura del reactor determinada por la temperatura de reacción requerida se regula mediante el controlador del horno y se monitorea mediante un termopar conectado a la misma unidad de control.

3.3.2 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental empleado en este estudio inicia con el pesaje de la muestra a tratar. Teniendo en cuenta tanto la información recopilada en anteriores investigaciones, en la que se recomienda trabajar con un peso inicial entre 40-100 mg (Celaya 2007), como las especificaciones técnicas del equipo; se escogió un peso aproximado de 50 mg para cada prueba. Este valor es adecuado puesto que se necesitan cantidades pequeñas para disminuir la resistencia al gas beneficiando la difusión sobre las partículas además de ser lo suficientemente grande para que la termobalanza detecte las variaciones de peso que experimentará el material durante las reacciones propias del proceso.

Una vez se pesan los 50 mg de muestra, se ubican sobre una cestilla de platino y se enciende el horno para que caliente el reactor hasta la temperatura de trabajo (750, 850 ó 950°C). Cuando se alcanza la temperatura deseada y el sistema se ha estabilizado, se inicia con los ciclos de reducción y oxidación. Estos ciclos se

dividen en cuatro periodos, un periodo inicial de purga de dos minutos seguido por el periodo de reducción cuya duración depende del tiempo que tarda el transportador en reducirse. Se continúa con otro periodo de purga de igual duración que el inicial para evitar la mezcla entre el combustible y el oxígeno del periodo siguiente. Y por último se tiene el periodo de oxidación limitado por el tiempo que tome el transportador en oxidarse. En una prueba se hacen como mínimo tres ciclos manteniendo las mismas condiciones en cada uno.

El caudal total empleado en cada periodo es de 25 l/h, para evitar las oscilaciones que se pueden provocar al manejar caudales más grandes. Para la reducción se ingresa al reactor una mezcla de metano y nitrógeno ambos de calidad analítica. En la oxidación se hace uso de aire proveniente de un compresor el cual posee trampas a lo largo de la línea de suministro lo que asegura un porcentaje mínimo de agua, por lo tanto para efecto del estudio se toma como aire seco. Finalmente para el periodo de purga se ingresa nitrógeno con la misma calidad que el utilizado en la reducción. La composición con la que entran los gases al reactor para cada periodo se detalla en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros para la experimentación.

Concentración de gases (%Vol)			
Periodo	N₂	CH₄	Aire
Reducción	75	25	0
Oxidación	0	0	100
Purga	100	0	0

Si se necesita vapor de agua en la reacción, los gases pasan por el borboteador para que se saturen con la cantidad de agua requerida antes de ingresar al reactor. En ese caso la composición con la que entran los gases en el periodo de reducción se redistribuye, se añade la concentración de agua a expensas de una disminución en el contenido de nitrógeno necesario para cerrar el balance. La tabla 7 resume las composiciones para la experimentación con borboteador.

Tabla 7. Parámetros para la experimentación con borboteador.

Concentración de gases (%Vol)				
Periodo	N₂	CH₄	H₂O	Aire

Reducción	65	25	10	0
Oxidación	0	0	0	100
Purga	100	0	0	0

El procedimiento estándar no contempla una etapa de preparación para los sólidos puesto que el objetivo del estudio es evaluar los materiales en su estado natural. Sin embargo siguiendo las recomendaciones de estudios previos, se decidió hacer una excepción con el olivino y realizar una evaluación adicional del material después de un proceso de preparación. Se realizó entonces un proceso de calcinación como etapa previa en la que se somete una cantidad determinada de material a un calentamiento a una temperatura de 1100 °C durante 2 horas manteniendo un flujo constante de aire. La escogencia de estas condiciones se basa en estudios previos en los que se evaluaron las variables influyentes en la calcinación y se definieron como las condiciones más favorables las utilizadas en el presente trabajo (Świerczyński et al. 2006).

3.3.3 Diseño experimental

Para el desarrollo del estudio, se implementó el diseño experimental que se describe en la Tabla 8. Para cada una de las pruebas se repite cada ciclo mínimo tres veces, manteniendo las mismas condiciones del proceso. La duración de los periodos que componen el ciclo está sujeta al tiempo que tome la reacción en llegar a una fase estable es decir cuando la variación del peso deje de ser considerable.

La escogencia de las condiciones de operación se basó en el rango que típicamente se utiliza en los sistemas CLC. La gran mayoría de la bibliografía consultada sobre investigaciones en el tema también se ajusta a estos valores.

Tabla 8. Diseño experimental.

Prueba	Muestra	Tamaño de partícula (μm)	Temperatura (°C)	Peso inicial (mg)
1	OLIV006	100-300	750	51.1
2			850	50.6

3			950	50.2
4			750	51.6
5	OLIV006	300-500	850	50.5
6			950	51.1
7			750	51.1
8	ILME007	100-300	850	51.6
9			950	50.6
10	OLIV006 Calcinado a 1100°C, 2h	300-500	950	50.0
11	ILME007 Borboteador	100-300	950	50.3

3.4 TRATAMIENTO DE DATOS

Como resultado de la anterior experimentación se obtienen datos de peso en función del tiempo (intervalos de 1seg) a lo largo de los ciclos de reducción y oxidación. La figura 4 es la representación de los resultados obtenidos en una de las pruebas con ilmenita. En la figura se destacan tres periodos. El periodo marcado como purga que se obtiene al ingresar la corriente de N₂ durante 2 minutos, el periodo de reducción caracterizado por la pérdida de peso de la muestra como resultado de las reacción con el combustible, y el periodo de oxidación donde el TSO entra en contacto con el aire y recupera el peso perdido en el anterior periodo. También pueden identificarse varios picos sobresalientes que representan la perturbación provocada por el cambio de gases al finalizar cada periodo.

Estos datos serán el punto de partida para el cálculo de la conversión del sólido. Sin embargo, se deben tener en cuenta algunos factores que están involucrados en la experimentación y que provocan perturbaciones las cuales deben ser corregidas antes de continuar con los cálculos. En primer lugar, se tiene que el efecto de empuje sobre la cestilla es diferente para cada periodo puesto que la

viscosidad y densidad cambian según el gas que se esté ingresando. Esto se ve reflejado en el termograma que registra el equipo como la diferencia *Emp* marcada en la figura 4.

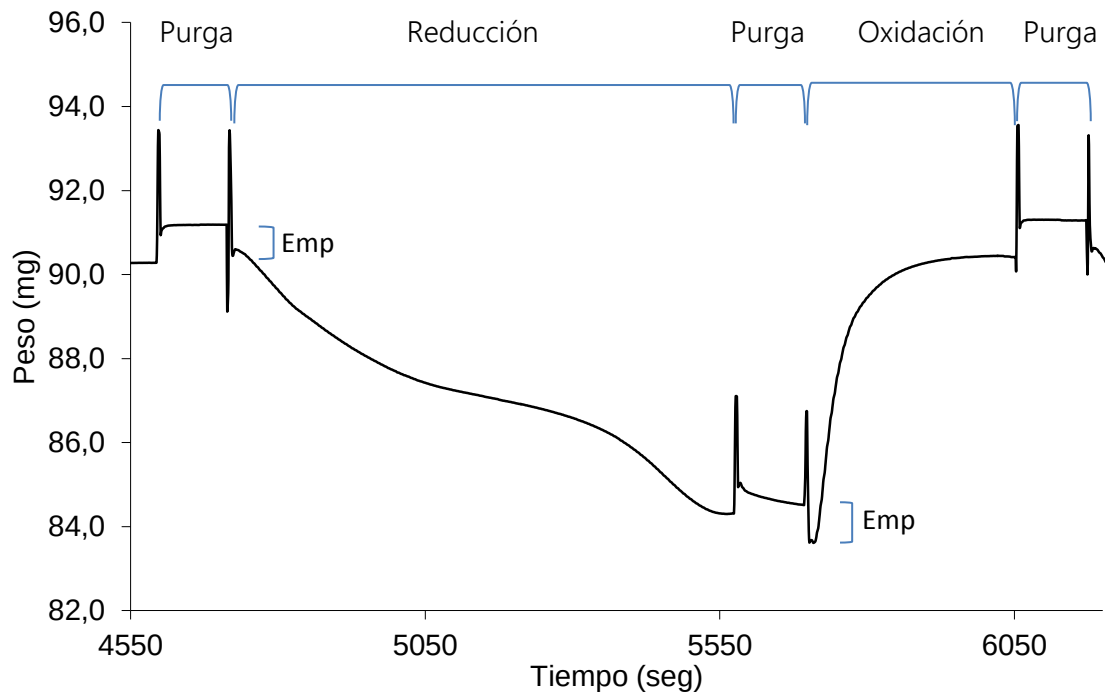


Figura 4. Datos de peso en función del tiempo para ILME007 100-300µm 950°C.

Por otra parte, la interrupción momentánea en el flujo de gas y la brusca variación en el peso como consecuencia del cambio de gases es otra fuente de perturbación y se refleja en los picos sobresalientes que presentan las lecturas de peso al finalizar cada periodo. Además, es inevitable que el efecto causado por los gases presente un retraso respecto al inicio del ciclo. Esto como consecuencia del tiempo que se toma el gas para hacer el recorrido por la tubería, alcanzar la cestilla y reaccionar con el sólido.

Es necesario entonces efectuar correcciones en los datos obtenidos sobre todo en los primeros instantes de cada periodo que es donde se tiene más incertidumbre. Esa corrección consiste básicamente en ajustar el peso y la ubicación del punto inicial para el periodo de interés teniendo en cuenta aspectos como el empuje y el retardo marcados en la figura 5. Para ello se siguen una serie de pasos, en primer lugar se determina el empuje al final del periodo es decir, la diferencia entre el peso final del periodo de estudio y un peso estable registrado en la purga que le sigue. A continuación, se considera que este empuje será el mismo para el inicio del periodo, por lo que se procede a fijar un punto final en la purga anterior al ciclo y restarle el empuje calculado anteriormente, de esa forma se obtiene el peso del punto inicial del periodo de interés. La ubicación de ese punto se define a partir de

la tendencia que generan los demás puntos (línea punteada en la figura 5). Es decir que se toma un dato de la curva y se modifica su valor de peso por el obtenido a partir de los empujes procurando que este nuevo dato se ajuste a la línea de tendencia que tiene la curva.

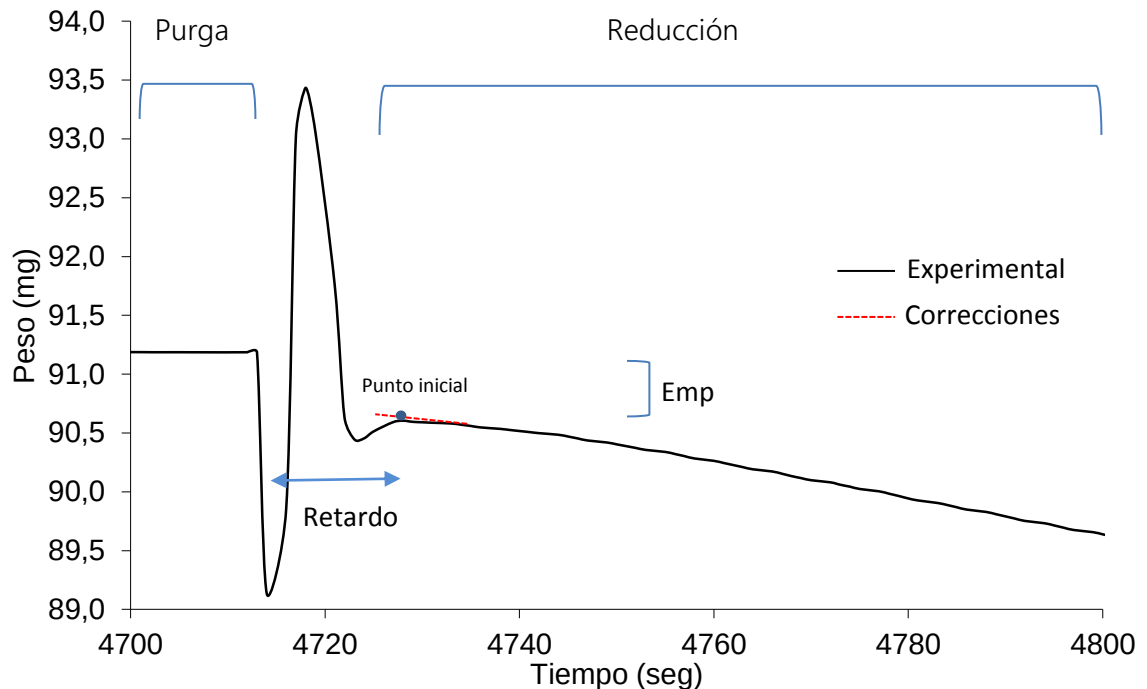


Figura 5. Corrección y ajuste de datos experimentales.

Después de realizar las correcciones pertinentes, los datos de peso obtenidos en la termobalanza, se pueden transformar en datos de conversión a partir de las ecuaciones 4 y 5.

3.5 CAPACIDAD DE TRANSPORTE

La capacidad de transporte es otro concepto que está involucrado en la evaluación del desempeño de un transportador. Se define como la fracción de oxígeno que el transportador es capaz de entregar y recibir en el proceso CLC. La capacidad de transporte del transportador está ligada a las características del óxido que lo compone representadas por la capacidad de transporte del óxido metálico puro y a la respectiva fracción del compuesto en el transportador. En el caso de transportadores naturales, estos pueden tener más de un óxido que funcione como fase activa, por lo que la capacidad de transporte total será la suma de la contribución de cada uno de los óxidos presentes, tal y como lo describe la ecuación 8.

$$R_{0,TSO} = \sum R_{max,MeO_i} \times X_{MeO_i} \quad (6)$$

Dónde: $R_{0,TSO}$ = Capacidad de transporte del sólido.
 R_{max,MeO_i} = Capacidad de transporte del óxido metálico i puro.
 X_{MeO_i} = Fracción del óxido i en el transportador.

El cálculo de la capacidad de transporte implica en primer lugar, determinar cuáles son las fases activas presentes en el sólido junto con la proporción en la que se encuentran. Para esto se tuvo en cuenta la información entregada por la caracterización de los sólidos en particular los resultados arrojados por los análisis de microscopia de barrido y difracción de rayos X, los cuales dan un estimado de las posibles estructuras que componen el material de estudio.

Una vez se han identificado los óxidos presentes en el sólido, se procede a calcular para cada uno de ellos la capacidad de transporte del óxido metálico puro. Esta capacidad se calcula con base en las reacciones de oxidación y reducción que sufre el óxido durante el proceso. Se identifican en ellas las estructuras reducidas y oxidadas del sólido, su respectiva masa molecular y se hace uso de la siguiente expresión.

$$R_{max,MeO_i} = \frac{M_{ox} - M_{red}}{M_{ox}} \quad (7)$$

Dónde: R_{max,MeO_i} = Capacidad de transporte del óxido metálico i puro.
 M_{ox} = Peso molecular del compuesto i oxidado.
 M_{red} = Peso molecular del compuesto i reducido.

La capacidad de transporte calculada a partir de la ecuación 7, se puede tomar como una capacidad teórica puesto que el cálculo se basa en un estimado de lo que puede reaccionar teniendo en cuenta los posibles componentes del sólido. Sin embargo por tratarse de materiales naturales, el comportamiento puede variar de forma importante respecto al esperado. Tanto la identificación de las fases activas como la determinación de las reacciones de estos compuestos, tienen una incertidumbre así que pueden escaparse elementos relevantes. Por tal razón, es común en las investigaciones consultadas sobre el tema, determinar también una capacidad de transporte experimental definida bajo la ecuación 8.

$$R_{TSO} = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{inicial}} \quad (8)$$

Dónde: R_{TSO} = Capacidad de transporte del sólido.
 m_{ox} = Masa de muestra final en oxidación.

m_{red} = Masa de muestra final en reducción.

$m_{inicial}$ = Masa de muestra inicial.

Esta capacidad resulta de la pérdida real de peso, por lo que su valor puede ser mayor o menor respecto a la capacidad teórica. Esta se calcula teniendo en cuenta la masa final en cada periodo de oxidación y reducción junto con la masa inicial del sólido antes de someterse a experimentación. El trabajo está en definir las composiciones y las fases de manera que se logre explicar de la mejor forma posible el resultado obtenido bajo la experimentación.

La capacidad de transporte obtenida para los sólidos de estudio permite la realización de un contraste respecto a las capacidades de transporte reportadas para transportadores sintéticos que han sido estudiados ampliamente. Determinar qué tan alejados están los sólidos naturales respecto a los sintéticos nos ofrece un indicio de la favorabilidad que pueden llegar a tener los sólidos de interés.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

Para evaluar el desempeño de los materiales en el proceso CLC, se determinaron para cada uno de ellos tanto la capacidad de transporte como el comportamiento de la conversión a lo largo del proceso. Estos dos factores serán el punto de partida para analizar la viabilidad de su uso como transportadores sólidos de oxígeno.

4.1 CAPACIDAD DE TRANSPORTE

Para el cálculo de la capacidad de transporte se definieron en primer lugar, los compuestos que actuarán como fases activas y sus respectivas reacciones de reducción y oxidación. Esto se realizó con base en la información de investigaciones previas y la caracterización efectuada sobre los minerales de interés.

De los compuestos presentados en la tabla 4 para el mineral ilmenita, se tienen el FeTiO_3 (ilmenita) y el Fe_2O_3 (hematita) como los más representativos. Investigaciones previas han representado el comportamiento del mineral a partir de las reacciones que sufren estos dos compuestos (Adánéz et al. 2010) lo que demuestra su relevancia. Estos dos óxidos se tomarán entonces como las fases activas de este mineral, sus respectivas reacciones se detallan en la tabla 9.

Según la tabla 4, se tiene para el olivino una mayoría de compuestos de naturaleza inerte. De ellos se escogió como fase activa la fayalita (Fe_2SiO_4) ya que la información encontrada destaca la importancia de este silicato de hierro en el transporte de oxígeno (Michel et al. 2013). Las reacciones en las que hace parte este compuesto se describen en la tabla 10.

Tabla 9. Fases activas y reacciones para la Ilmenita.

ILME007 100-300	
Compuestos	Reacciones
Ilmenita FeTiO_3	$4\text{Fe}_2\text{TiO}_5 + 4\text{TiO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 8\text{FeTiO}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
	$4\text{FeTiO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{TiO}_5 + 2\text{TiO}_2$
Hematita Fe_2O_3	$4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow 8\text{FeO} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
	$4\text{FeO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$

Tabla 10. Fases activas y reacciones para el Olivino.

OLIV006 100-300 OLIV006 300-500	
Compuestos	Reacciones
Fayalita Fe₂SiO₄	$4Fe_2O_3 + 4SiO_2 + CH_4 \rightarrow 4Fe_2SiO_4 + CO_2 + 2H_2O$
	$2Fe_2SiO_4 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 2SiO_2$

Con la información anterior y haciendo uso de la ecuación 7, se calcularon las capacidades teóricas ($R_{max,MeO}$) de cada óxido metálico seleccionado como fase activa. Estos resultados se reportan en la tabla 11 junto con las capacidades experimentales resultantes (R_{TSO}). El cálculo de estas últimas se realizó haciendo uso de la ecuación 8 y en base a los datos obtenidos en las pruebas que alcanzaron mayores conversiones para cada uno de los materiales (Pruebas 3, 6 y 9 de la tabla 8).

Tabla 11. Capacidades de transporte.

Muestra	Fase activa Red/Oxd	$R_{max,MeO}$	R_{TSO}
ILME007 100-300	FeTiO ₃ - Fe ₂ TiO ₅	5.0%	13.3%
	FeO - Fe ₂ O ₃	10.0%	
OLIV006 100-300	Fe ₂ SiO ₄	7.3%	0.1%
OLIV006 300-500	Fe ₂ SiO ₄	7.3%	0.1%

El mineral ilmenita ha sido objeto de varios estudios en los que se pone a prueba su desempeño como transportador. En ellos se reportan capacidades de transporte cercanas al 5%, puesto que asumen una reducción que va de FeTiO₅ a FeTiO₃ para el compuesto ilmenita y de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ para la hematita. Sin embargo al analizar los resultados experimentales se obtiene una capacidad experimental total del 13% mucho mayor a la reportada en las investigaciones

mencionadas. La justificación de esta diferencia se basa en que el compuesto hematita presente en el mineral, puede alcanzar varios niveles de oxidación (Alberto Abad et al. 2007) que van desde Fe_3O_4 a hierro metálico Fe. Es decir que la capacidad de transporte total del mineral ilmenita puede ser mayor dependiendo del estado en el que finalizan los compuestos que la componen. En el caso de ser FeO el último nivel alcanzado en la reducción se tiene una capacidad de transporte de 10% para el compuesto hematita, la cual es más cercana a la capacidad experimental obtenida.

El hecho de que la capacidad experimental de la ilmenita supere el rango establecido por las capacidades de los compuestos que la componen, es un indicativo de que se puede estar pasando por alto otra fase activa importante que también aporta a la capacidad de transporte del mineral. Resultados similares en los que la capacidad de transporte experimental supera el valor teórico, se reportan en (Bidwe et al. 2011).

En el caso del olivino no se cuenta con la misma cantidad de estudios previos en el campo de CLC, puesto que su investigación se ha centrado en el desempeño de este material cuando se utiliza en tecnologías de gasificación. Si bien el enfoque de estos estudios es diferente, la caracterización que realizan sobre el material ofrece información relevante para el presente estudio. En ellos se destaca por ejemplo la viabilidad del olivino en el transporte de oxígeno lo que sin duda representa un antecedente alentador para esta investigación.

Como óxido puro la fayalita tiene una capacidad teórica de 7.3%, calculado a partir de las reacciones descritas en la Tabla 9. Sin embargo la experimentación arrojó un valor de 0.1% mucho menor al teórico. Esta considerable diferencia puede ser el resultado de varios factores. El alcance de este estudio no permite esclarecer de forma definitiva cual es el factor responsable de tales resultados, sin embargo basados en la información recopilada de investigaciones previas y el conocimiento adquirido sobre el proceso, se pueden postular una serie de hipótesis que pueden dar luces sobre el problema. Por una parte la presencia de compuestos inertes en el material implica una pobre concentración de fase activa en el mineral, lo que disminuye su capacidad de transporte. Además, si las condiciones de operación favorecen la aparición de reacciones paralelas limitantes del proceso, puede llegarse a solapar el efecto de las reacciones esperadas afectando por consiguiente la capacidad experimental obtenida.

4.1.1 Influencia del vapor de agua

El contenido de agua en los gases reactantes, genera efectos importantes en la conversión según lo reportan investigaciones previas (Alberto Abad et al. 2011). Las capacidades experimentales obtenidas evidencian que la concentración de agua también afecta las capacidades de transporte de los minerales. Los

resultados detallados en la tabla 12 muestran que cuando se agrega un porcentaje de agua a la mezcla, la capacidad de transporte experimental sufre una disminución respecto a la obtenida con solo metano como combustible (Tabla 11). Esto debido a que la presencia de agua previene el exceso en la pérdida de masa que ocurre en la reducción por lo que el estado final alcanzado sería el de magnetita(Fe_3O_4) y FeTiO_3 (Alberto Abad et al. 2011).

Tabla 12. Capacidades de transporte con vapor de agua

Muestra	Fase activa Red/Oxd	$R_{max,MeO}$	R_{TSO}
ILME007 100-300 Borboteador	$\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_5$	5.0%	0.8%
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	3.3%	

4.1.2 Influencia de la calcinación

Estudios previos en los que se realizaron experimentaciones con el olivino recomiendan realizar una etapa de calcinación previa al proceso (Świerczyński et al. 2006). Los resultados que se muestran en la tabla 13 confirman los beneficios de este proceso de preparación, puesto que se obtuvo un incremento en la capacidad de transporte en comparación a la que se determinó para el olivino sin calcinación (Tabla 11). Esto como resultado del aumento en las concentración de la fase activa en este caso óxidos de hierro provocado por el proceso de calcinación (Świerczyński et al. 2006).

Tabla 13. Capacidades de transporte después de la calcinación.

Muestra	Fase activa Red/Oxd	$R_{max,MeO}$	R_{TSO}
OLIV006 300-500 Calcinado	Fe_2SiO_4	7.3%	0.3%

4.2 REACTIVIDAD DE LOS TRANSPORTADORES

Las pruebas de termogravimetría se realizaron siguiendo el procedimiento descrito en la metodología. Los datos de cada prueba después de pasar por las

correspondientes correcciones, se utilizaron para hacer el cálculo de las conversiones a partir de las ecuaciones 4 y 5.

A continuación, el análisis de la reactividad se desarrolla por separado para cada uno de los materiales. Para la ilmenita se detallan la influencia del número de ciclos y el efecto tanto de la temperatura como del contenido de agua. En el caso del olivino se tienen en cuenta el efecto de variables como la temperatura, tamaño de partícula y la influencia de la calcinación. Finalmente se hace una comparación entre los materiales de estudio con base a las conversiones obtenidas.

4.2.1 Ilmenita

4.2.1.1 Influencia del número de ciclos

Los estudios previos consultados que se enfocan en la ilmenita, reportan un desempeño positivo del material en el proceso CLC. Además de altas conversiones y destacadas capacidades de transporte, los estudios resaltan una propiedad importante que caracteriza a este mineral y que tiene una gran influencia sobre el proceso. Esta propiedad es la activación que sufre la ilmenita a lo largo del tiempo (Adánez et al. 2010).

Los resultados del presente estudio corroboran este hecho. Como puede observarse en la figura 6, para las dos etapas del proceso se presentó una activación de la ilmenita representada en el incremento de las conversiones a medida que se suceden los ciclos.

Con la intención de evidenciar claramente el efecto del número de ciclos en la conversión de la ilmenita se tomó la prueba que alcanzo mayores conversiones, es decir la que se realizó a 950°C.

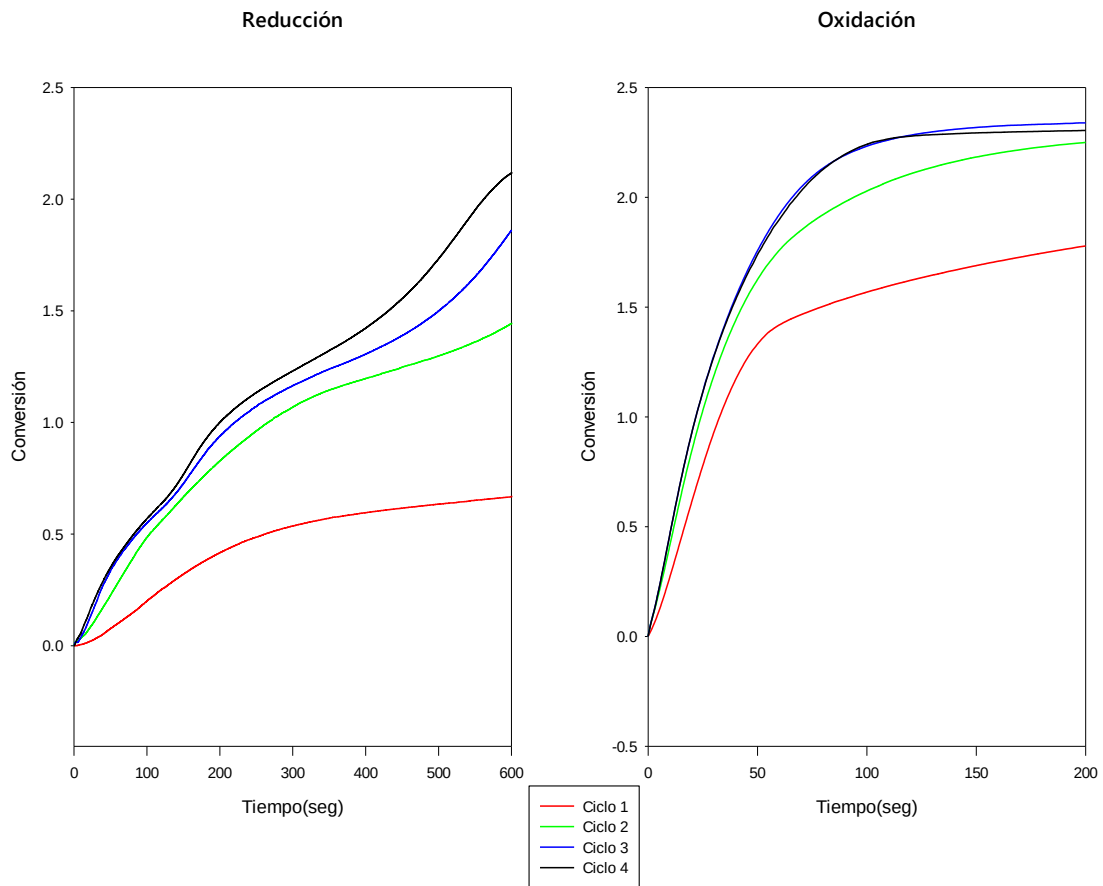


Figura 6. Conversión de la ilmenita a lo largo de los ciclos.

La justificación a este aumento en la reactividad se basa en los cambios estructurales que sufre el material a lo largo del proceso más específicamente en la ganancia en la porosidad como resultado de la aparición de fisuras sobre la partícula. En estudios como los de (Adáñez et al. 2010) y (Henrik Leion et al. 2008) se documenta la tendencia de la ilmenita a incrementar su porosidad a lo largo de los ciclos, haciendo una comparación de las imágenes arrojadas por el análisis SEM para las partículas frescas y usadas.

4.2.1.2 Influencia de la temperatura

Para determinar el efecto de la temperatura sobre el desempeño de los transportadores, se realizaron experimentos con cada mineral a tres temperaturas diferentes (750, 850, 950 °C). En los resultados obtenidos para la ilmenita reportados en la figura 7, se nota una importante influencia de la temperatura sobre la conversión tanto en reducción como en oxidación. Además de que a mayor temperatura se obtienen mayores conversiones, se presenta una diferencia considerable entre la conversión obtenida para 950 °C y el resto de temperaturas.

Esto como consecuencia de que los productos finales en el proceso de oxidación dependen del tiempo de reacción y la temperatura según se ha demostrado en investigaciones como la de (Alberto Abad et al. 2011), es decir que según el rango en el que se maneje la temperatura se tendrán pérdidas de peso de menor o mayor magnitud. Dado que la conversión está relacionada con las diferencias de peso que sufre la muestra a lo largo del proceso es de esperarse que se presenten diferencias también en la conversión según la temperatura de trabajo. En este caso, a mayor temperatura se obtienen mayores ganancias o pérdidas de peso puesto que el compuesto alcanza un nivel mayor de oxidación o reducción.

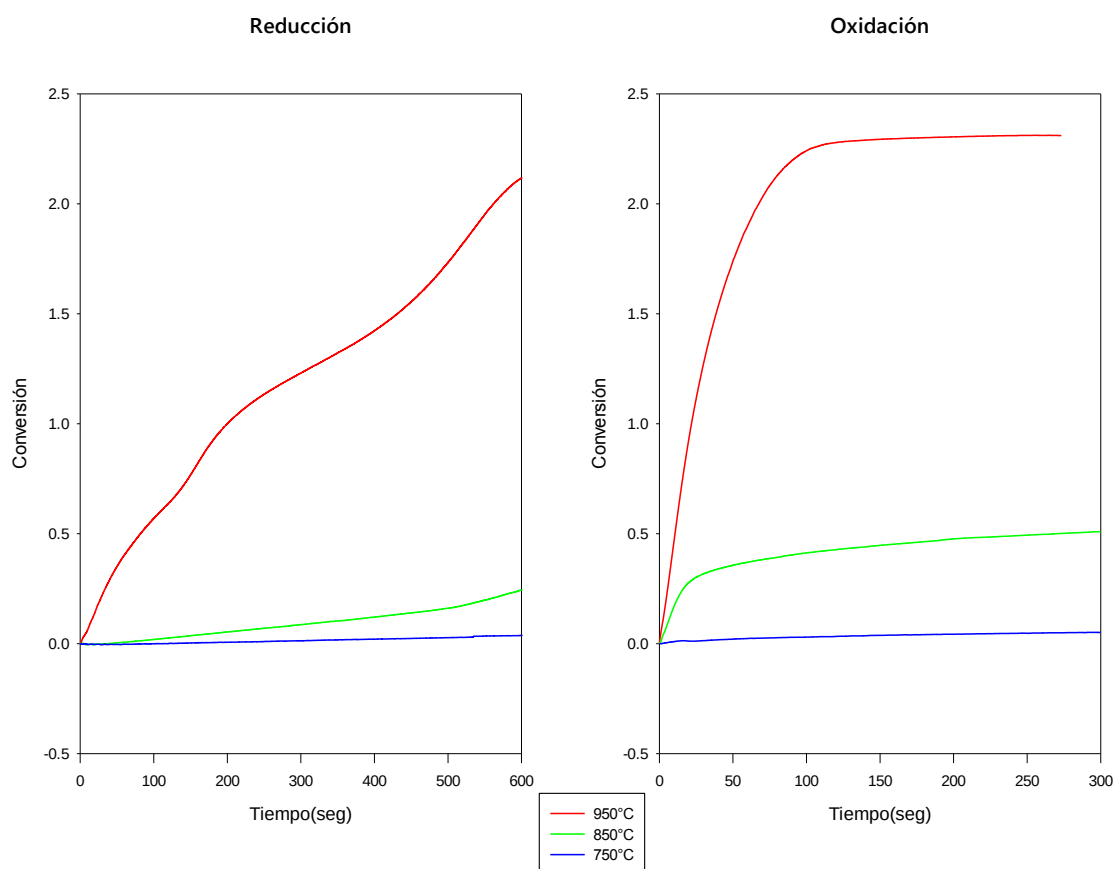


Figura 7. Influencia de la temperatura en la conversión para ILME 100-300µm.

Las conversiones por encima de 100% ocurren porque la pérdida de masa excede el límite planteado por las reacciones escogidas de reducción y oxidación (Tabla 9). Esto puede ser el resultado de que los compuestos FeTiO_3 y Fe_2O_3 alcanzan mayores niveles de reducción que los establecidos llegando inclusive hasta Fe. La temperatura de trabajo también tiene influencia sobre este resultado ya que como se mencionó anteriormente, los estados de oxidación que se pueden alcanzar dependen de esta variable. Es por esto que según lo muestra la figura 7, a 950 °C la reacción se ve favorecida y se presenta un exceso en las conversiones.

Adicionalmente, existe la posibilidad de que otro compuesto este aportando a la conversión y que se no haya tenido en cuenta al momento de definir las fases activas, hay que tener en cuenta que la caracterización efectuada sobre los minerales de estudio tienen un porcentaje de incertidumbre importante (Herrera Vivas 2014)

Como hecho a destacar se tiene que las muestras finales de los experimentos efectuados con ilmenita a 950°C presentaron signos de aglomeración. Este tipo de inconveniente es característico en los óxidos de hierro según lo reportan estudios como los de (Cho, Mattisson, and Lyngfelt 2006) y (Cho, Mattisson, and Lyngfelt 2004). En los mismos estudios se concluye que la aglomeración del transportador es provocada por la reducción de la hematita hasta FeO. La presencia de este tipo de óxidos en el mineral ilmenita posibilita que se presente aglomeración sobre las muestras, más aún cuando los resultados apuntan a que la reducción no solo alcanza el nivel de FeO sino que posiblemente llega hasta Fe.

4.2.1.3 Influencia del vapor de agua

El porcentaje de agua con el que ingresan los gases provoca considerables variaciones en la conversión obtenida como lo demuestra la figura 8. En el primer montaje representado por la línea roja, el gas que ingresa al reactor es 25% metano y 75% de nitrógeno, la otra línea representa una composición de 25% metano, 10% agua y 65% de nitrógeno.

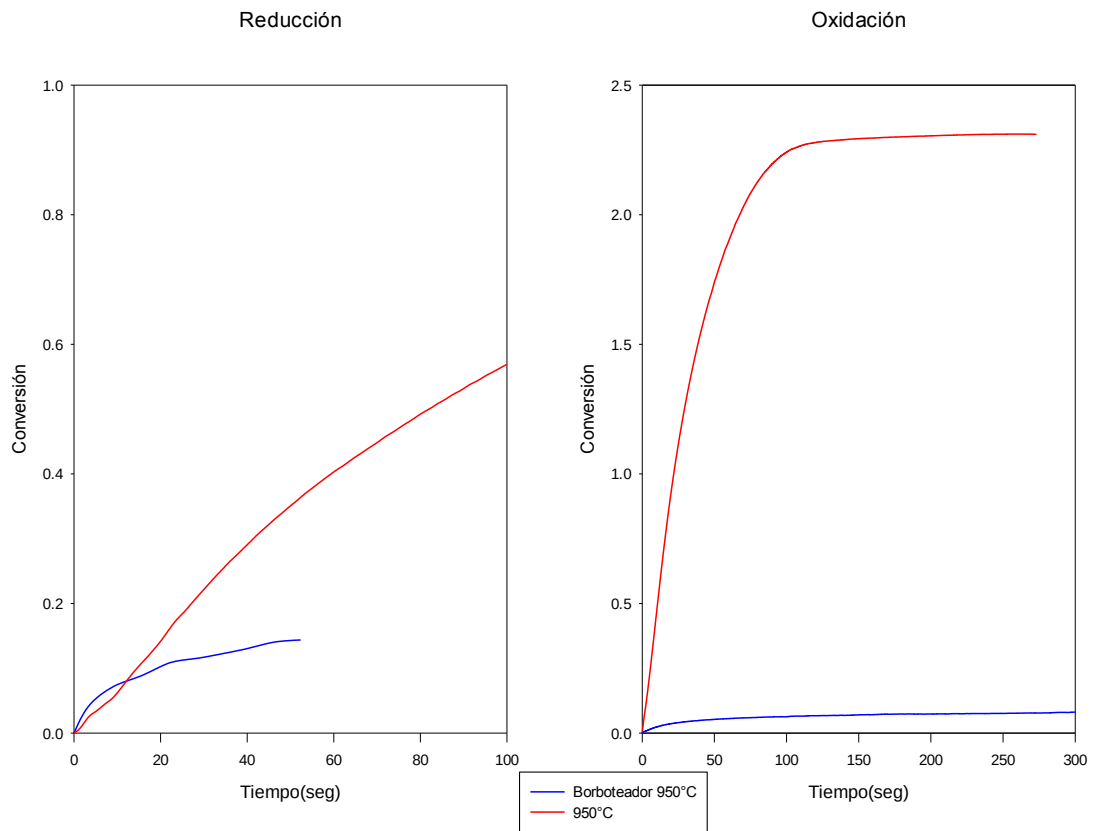


Figura 8. Influencia del vapor de agua en la conversión para ILME 100-300µm a 950°C.

Si bien el contenido de agua puede contrarrestar la deposición de carbono beneficiando los resultados de conversión, también puede prevenir la reducción de Fe_3O_4 a FeO limitando la conversión que se puede alcanzar (Alberto Abad et al. 2011). La gráfica obtenida respalda esta última afirmación puesto que la conversión alcanzada cuando se ingresa vapor de agua es mucho menor a la obtenida con metano.

4.2.2 Olivino

4.2.2.1 Influencia de la temperatura

El procedimiento experimental efectuado para la ilmenita se replicó para el olivino. Sin embargo para este último se tiene un comportamiento menos congruente según lo refleja la figura 9, puesto que si bien para la oxidación se tiene un incremento en la conversión a medida que aumenta la temperatura, en la reducción no se tiene la misma tendencia ya que la conversión para 750°C es mayor que para 850°C. A partir de los resultados obtenidos, no es posible demostrar la existencia de una relación efectiva entre conversión y temperatura.

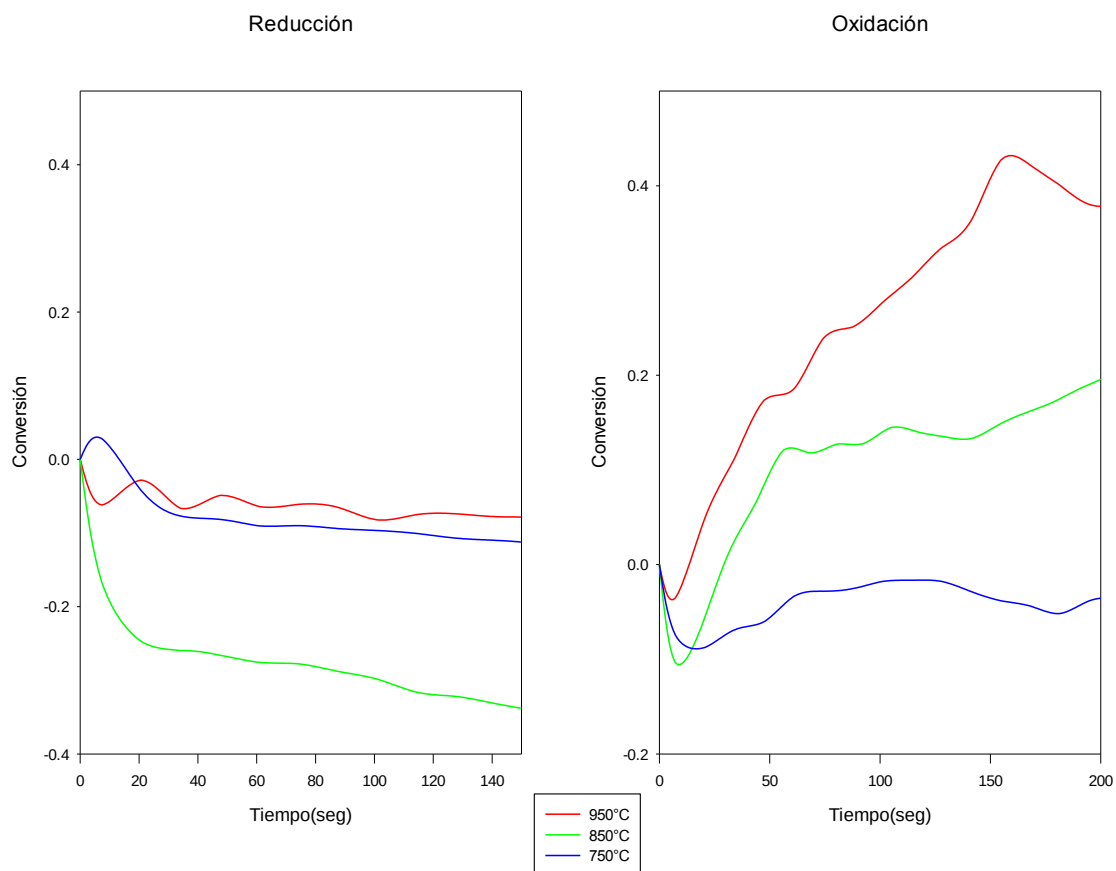


Figura 9. Influencia de la temperatura en la conversión para OLIV 100-300µm.

Aunque en varios estudios se destaca el potencial del olivino para uso en tecnologías de gasificación en lecho fluidizado con producción de gas de síntesis (Świerczyński et al. 2006). Los resultados para el olivino reflejan un pobre desempeño para el caso de la tecnología CLC. Las conversiones que se muestran en las figuras 9 y 10 en reducción son de hecho negativas es decir que durante este periodo el sólido aumenta su masa en lugar de disminuirla como resultado de la reducción.

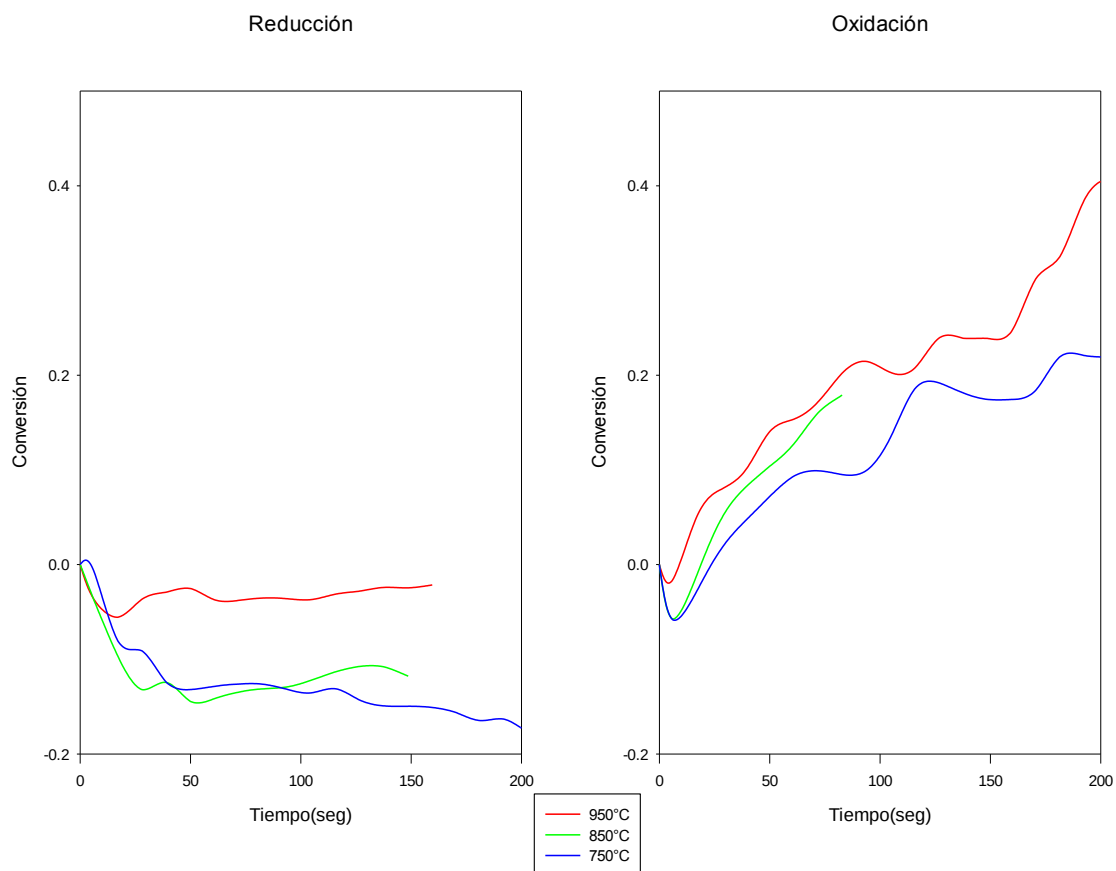


Figura 10. Influencia de la temperatura en la conversión para OLIV 300-500µm.

La ganancia de peso durante la reducción puede explicarse entre otras cosas por la deposición del carbono presente en los gases de reducción (Lancee et al. 2014). En el olivino es mucho más probable que ocurra esta deposición por la naturaleza misma del mineral. El olivino es un material refractario con alto punto de fusión utilizado en mayor parte como soporte para catalizadores tanto sintéticos como naturales (Pröll et al. 2009). Su desempeño en el proceso está sujeto a la presencia de óxidos de hierro en su composición, más específicamente depende de la liberación de oxígeno de la estructura del olivino como resultado de la oxidación desde hierro II a hierro III, acompañada por la formación de sílice (Świerczyński et al. 2006). Sin embargo en la caracterización que se realizó se encontró una mayoría de compuestos inertes en el material, los cuales no son capaces de entregar el oxígeno necesario en la reducción lo que resulta en una reacción incompleta del combustible representada en la deposición de carbono.

A pesar de que las condiciones desfavorables de la reducción influyen sobre los resultados de la correspondiente oxidación, el comportamiento obtenido en esta etapa se acerca más a lo esperado. Se observa en las figuras 9 y 10 que las conversiones tienen un incremento a medida que avanza el tiempo y son de hecho

positivas a diferencia de las obtenidas para la reducción. Sin embargo no se puede pasar por alto que la deposición de carbono provoca la liberación de CO_2 en la etapa de oxidación como producto de la reacción entre el carbono depositado y el oxígeno del aire que ingresa. Esto limita la ganancia de peso esperada en la oxidación y por consiguiente reduce la conversión alcanzada en la etapa.

4.2.2.2 Influencia del tamaño de partícula

El tamaño de partícula no resulta ser relevante según lo demuestra la figura 11. Los dos casos relejan de igual forma un pobre desempeño del olivino como transportador. En la reducción se tienen conversiones por debajo de 0% para los dos diámetros de partícula, aunque se notan resultados menos favorables en el diámetro de 100-300 μm . La mayor área superficial que posee esta muestra según el análisis BET, propicia la deposición de carbono y por consiguiente la ganancia de peso en la reducción reflejada en las conversiones negativas.

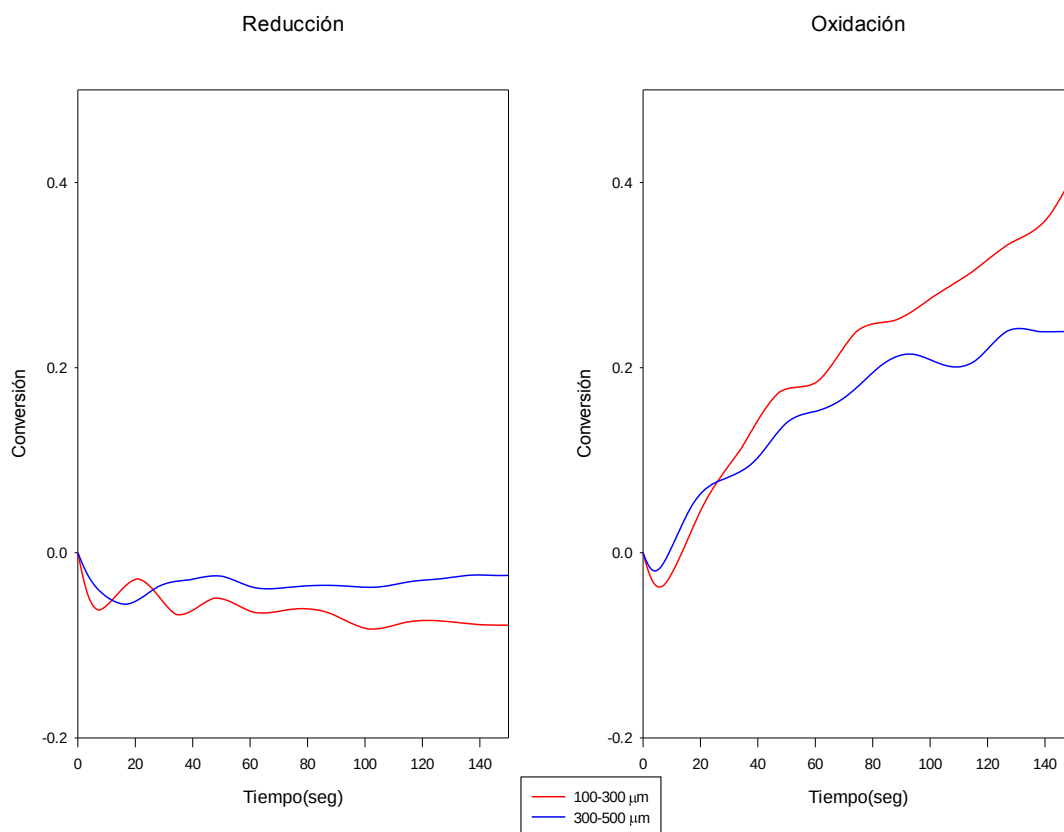


Figura 11. Comparación tamaño de partícula Olivino 950°C.

La reacción de oxidación también se ve favorecida cuando se trabaja con un menor diámetro de partícula. Después de los 30 segundos las conversiones para

100-300 μm empiezan a superar a las del mayor diámetro, incluso se vuelven cada vez mayores a medida que incrementa el tiempo de reacción. Al igual que en la reducción, se puede atribuir estos resultados a la mayor área superficial que posee las partículas de menor diámetro.

Por otra parte, la caracterización inicial reveló diferencias de composición entre las muestras de olivino como resultado de la segregación provocada en el tamizaje. Estas diferencias pueden influir en el comportamiento de cada muestra, si se tiene en cuenta que el desempeño del olivino depende de la concentración de compuestos con alguna posibilidad de reacción como la fayalita.

4.2.2.3 Influencia de la calcinación

Los deficientes resultados que muestra el olivino, motivaron la búsqueda de procedimientos que mejoren su desempeño en el proceso. Por esta razón, se llevó a cabo un procedimiento de calcinación sobre el material, siguiendo las recomendaciones de estudios previos en las que se destacan los beneficios de esta etapa de preparación (Świerczyński et al. 2006). El olivino calcinado se sometió al mismo procedimiento de oxidación y reducción efectuado en las muestras de olivino natural con el fin de visualizar la influencia provocada sobre la conversión.

La figura 12 refleja un contraste importante. Mientras en la reducción, el olivino calcinado muestra mejores conversiones con respecto al natural, aunque la reacción parece estar limitada a 60 segundos que es cuando se alcanza la máxima conversión; en la correspondiente oxidación se obtienen resultados menos favorables puesto que las conversiones del olivino calcinado no superan a las del olivino natural.

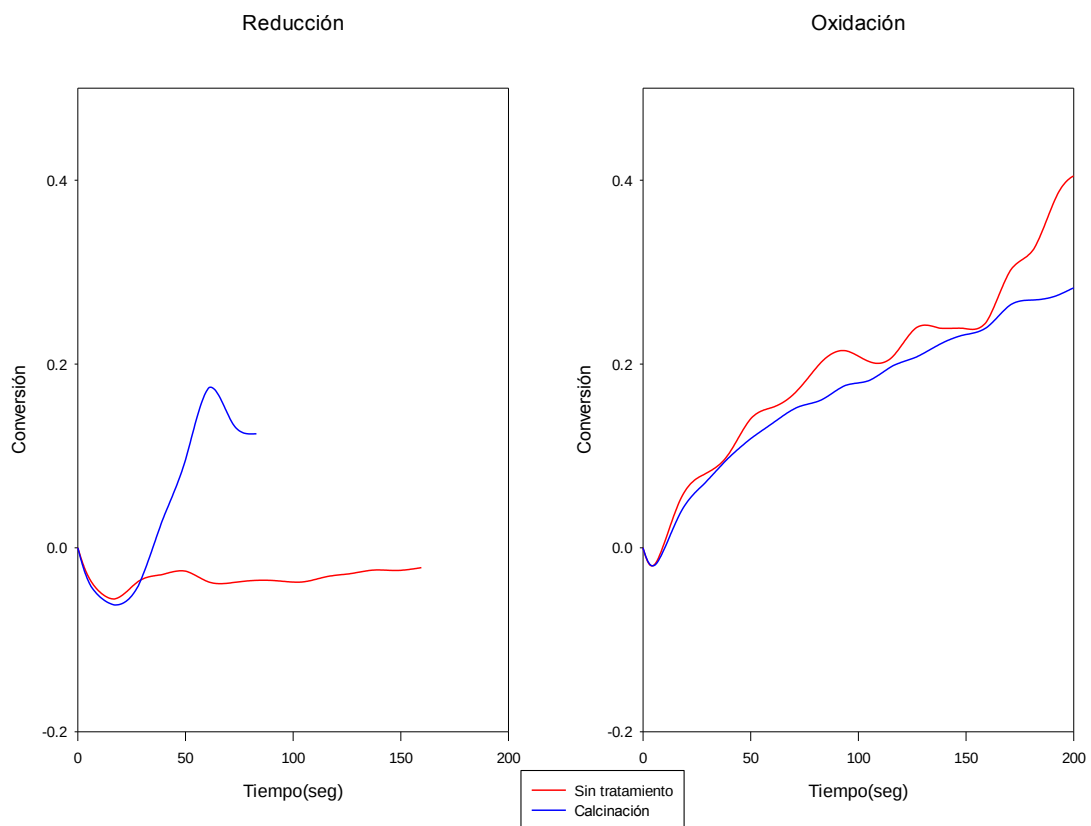


Figura 12. Influencia de la calcinación en la muestra de OLIV 300-500µm a 950°C.

La explicación de estos resultados tiene su fundamento tanto en los efectos provocados por la calcinación como en la naturaleza misma del mineral. Como resultado de este procedimiento y dependiendo de su temperatura, numerosas fases de hierro pueden aparecer. Entre ellas se destacan Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgFe_2O_4 (Michel et al. 2013). Estos compuestos pueden actuar como fases activas en el proceso por lo que es de esperarse que al aumentar su concentración, la cantidad de oxígeno capaz de liberar el mineral se incremente y consigo se obtenga una mejora en las conversiones. Sin embargo, bajo condiciones de reducción, solo una parte de los óxidos de hierro pueden ser reducidos (35% a 54%). La parte restante probablemente es menos accesible para el agente reductor debido a la capa de sílice que rodea las partículas de los óxidos de hierro (Michel et al. 2013).

Posiblemente, las condiciones de la oxidación no son suficientes para regenerar los óxidos de hierro formados en la calcinación. Hay que recordar que las condiciones bajo las cuales se lleva cabo la calcinación son más rigurosas (1100°C durante 2 horas) en comparación a las de una etapa de oxidación típica.

4.2.3 Comparación de materiales

Como se observa en la figura 13, se obtuvieron diferencias notables entre los minerales. Mientras para la ilmenita se tienen conversiones por encima de 100% por razones ya explicadas, en el olivino estas llegan a estar incluso por debajo de 0% en el caso de la reducción. Sin duda el olivino no demuestra una viabilidad apreciable a la luz de los resultados obtenidos, sin embargo hay estudios que encaminan su uso en el ámbito de los soportes para transportadores por lo que no puede descartarse del todo. Como ejemplo podemos citar a (Pröll et al. 2009) que usa olivino como aditivo para la ilmenita y obtiene una mejora en la conversión con hidrocarburos.

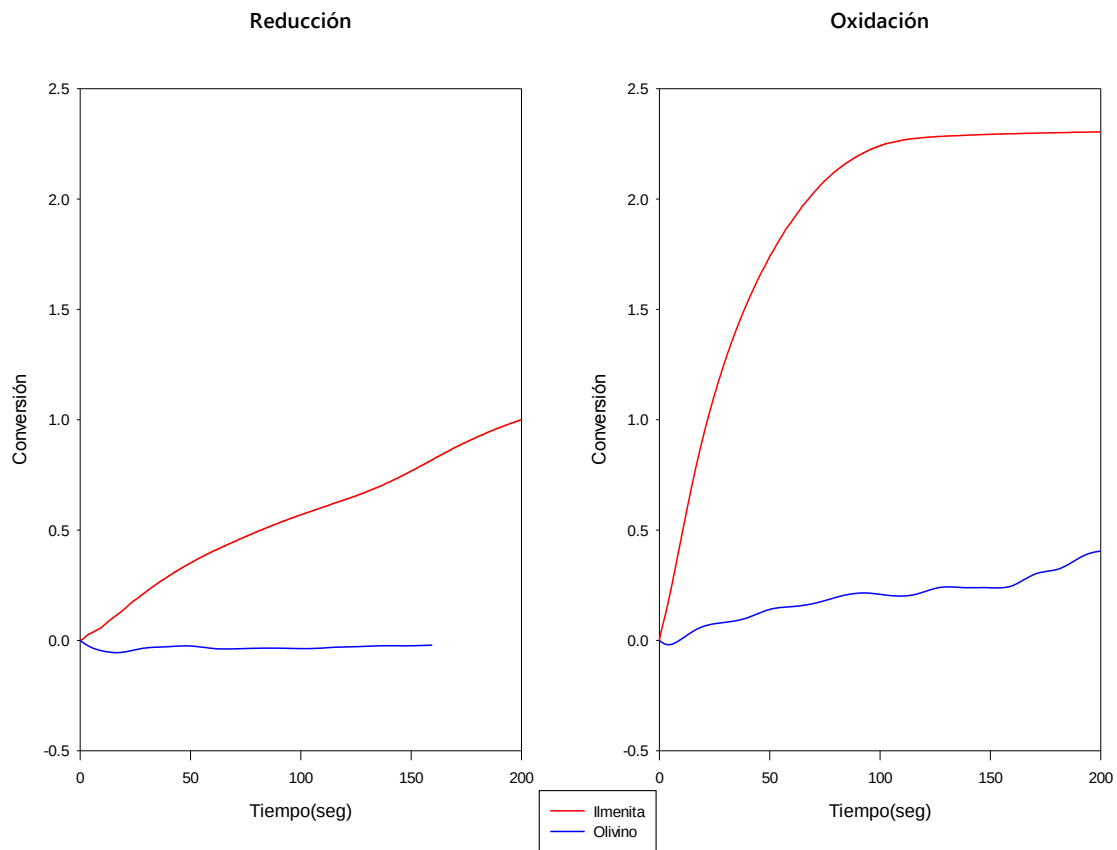


Figura 13. Comparación de materiales.

Los resultados de la ilmenita deben equipararse con los obtenidos para otros minerales prometedores en aras de identificar sus ventajas. Los trabajos realizados como parte del mismo proyecto de investigación con minerales de hierro, manganeso y cromitas arrojaron capacidades de 15.43%, 5.78% y 8.99% respectivamente. Comparando estos valores podemos destacar que la capacidad de la ilmenita (13.30%) puede competir con las de estos minerales.

5 CONCLUSIONES

- Se determinó por medio de un análisis de termogravimetría la reactividad de la ilmenita y el olivino. De estos dos minerales, solo la ilmenita reflejó resultados positivos. Este mineral podría considerarse como un transportador adecuado una vez se efectuó un completo diagnóstico de su comportamiento en el proceso. El olivino por su parte no demostró un potencial considerable como transportador aunque sus propiedades lo perfilan como un posible soporte.
- Se evaluó la capacidad de transporte de la ilmenita sometiendo las muestras de este material a varios ciclos de oxidación-reducción característicos del proceso CLC. Se obtuvo como resultado una capacidad de transporte de 13%, el cual representa un valor destacable si se compara con las capacidades que reportan los transportadores sintéticos (Mn 7%, Fe 6.7%, Ni 21.4%, Cu 20.1%).
- Se determinó el comportamiento de la Ilmenita a lo largo de los ciclos de oxidación y reducción, Esto reflejó un incremento en la conversión al aumentar los ciclos, lo que confirma la propiedad de activación que posee la Ilmenita. Por otra parte las conversiones obtenidas superaron el límite teórico establecido por las reacciones de oxidación y reducción escogidas. Es decir que los niveles de oxidación y reducción alcanzados superaron los que se establecieron inicialmente.
- Las curvas de conversión para la Ilmenita demostraron una relación efectiva entre esta variable y la temperatura. A 950° C se obtuvieron las mayores conversiones y éstas van reduciéndose al disminuir la temperatura de trabajo. Además, las muestras finales de Ilmenita presentaron signos de aglomeración cuando se trabajó a 950°C. La temperatura y los óxidos de hierro que componen este mineral pueden ser los responsables de este resultado, ya que éstos son propensos a experimentar aglomeración según lo reportan estudios previos.
- Para determinar el efecto del vapor de agua sobre el proceso, se agregó un 10% de vapor en la mezcla de gases. El resultado no fue favorable ya que la capacidad de transporte de la ilmenita se redujo considerablemente hasta un valor de 0.8%. Las curvas de conversión también evidenciaron este efecto negativo, tanto en reducción como en oxidación se presentó una disminución en el desempeño.
- La misma experimentación llevada a cabo con ilmenita se efectuó con muestras de Olivino. De esta forma se evaluó la capacidad de transporte de

este material. Los resultados obtenidos fueron negativos puesto que la capacidad de transporte obtenida fue de 0,1% muy inferior a lo reportado para otros materiales.

- Las conversiones obtenidas en reducción para las pruebas realizadas con olivino demuestran que se presentaron ganancias de peso durante esta etapa. Se infiere que este hecho es resultado de la deficiencia en fases activas que presenta el material lo que provoca la deposición del carbono y una consecuente ganancia de peso en la etapa de reducción.
- El olivino se sometió a un proceso previo de calcinación, con ello se logró mejorar la capacidad experimental del Olivino hasta un valor de 0.3%. A pesar de que el aumento no es significativo, representa un buen resultado si se tiene en cuenta la deficiencia en fases activas que presenta este mineral. De igual forma se obtuvieron mejores conversiones con la calcinación, lo que corrobora las ventajas que se reportan sobre este método de preparación.
- La variación en la temperatura de trabajo no generó un efecto apreciable sobre los resultados del Olivino como lo demuestran sus respectivas curvas de conversión. Por tal razón no se pudo establecer una relación concluyente entre estas dos variables.
- En el caso del Olivino, se realizó la misma experimentación con dos tamaños de partícula diferente. Sin embargo los resultados no demostraron una diferencia relevante entre uno y otro. Según esto, el tamaño de partícula no genera un efecto destacable sobre los resultados del proceso.

6 RECOMENDACIONES

- Es esencial para este tipo de estudios, conocer con la mayor exactitud posible la naturaleza del mineral que se utilizará como transportador. A pesar de que los análisis efectuados en el presente estudio son los apropiados para establecer las características del material, estos tenían un rango de incertidumbre importante lo cual limitó el análisis del desempeño. Por tal razón es necesario antes que nada efectuar una caracterización mucho más confiable para los minerales.
- En la experimentación realizada se utilizó metano como gas reductor puesto que no se tuvo a disposición otros gases como hidrógeno, monóxido de carbono. Si bien el estudio con metano es una aproximación válida a las condiciones que se tendrían en un reactor CLC a escala industrial, estudios anteriores han encontrado mejores resultados con otras mezclas de gases reductores como el gas de síntesis. Se recomienda entonces comprobar el desempeño de los minerales que hacen parte de este estudio cuando se utilizan otros gases reductores.
- Los resultados evidenciaron para la ilmenita un efecto importante de la temperatura, al punto que se presentaron diferencias considerables entre las conversiones a 950°C y el resto de temperaturas. Se estableció un intervalo de 100°C entre temperaturas pero por las diferencias encontradas es necesario realizar estudios a temperaturas intermedias para esclarecer con mucha más precisión el efecto de esta variable sobre la conversión.
- La experimentación de estos minerales en termobalanza se plantea como un paso inicial dentro de un proyecto más extenso que incluye replicar el proceso en un reactor de lecho fluidizado mucho más cercano a la realidad. Por tal razón es necesario determinar el comportamiento de la Ilmenita cuando se incorpora en un reactor de este tipo puesto que en una operación en continuo las condiciones son diferentes y por consiguiente el desempeño del material puede variar conforme a estos cambios.
- Una de las dificultades encontradas al desarrollar este estudio es que no se contó con un análisis de los gases de combustión el cual brindara mucho más información acerca de las reacciones que se estaban llevando a cabo en el reactor. Es ideal entonces acoplar a la experimentación este tipo de análisis para esclarecer el comportamiento de la reacción a lo largo del proceso.
- El estudio de la reactividad realizado en el presente trabajo es la parte inicial de un estudio más exhaustivo el cual comprende también definir un

modelo de reacción con sus respectivos parámetros cinéticos de tal forma que el proceso quede mucho más especificado. En este caso vale la pena ahondar en el estudio de la ilmenita que es el mineral con mayor perspectiva según los resultados del presente trabajo.

- Si bien los resultados del olivino en este estudio son negativos, a partir de la información de anteriores estudios y basados en la naturaleza misma del material, vale la pena poner a prueba el Olivino como soporte de otros materiales naturales. A pesar de que su desempeño como transportador no llega a ser importante, no se puede descartar su potencial como soporte sin antes hacer su respectiva evaluación experimental.

7 BIBLIOGRAFÍA

- Abad, A., A. Cuadrat, et al. 2012. "Low-Cost Fe-Based Oxygen Carrier Materials for the iG-CLC Process with Coal. 2." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51(C): 16230–41.
- Abad, A., E J Adanez, et al. 2012. "O₂-Carrying Material That Can Be Obtained from CuO and MgAl₂O₄ and the Use of Said Material in the Combustion of Solids with Inherent CO₂ Capture." <http://www.google.com/patents/WO2012140292A1?cl=en>.
- Abad, Alberto et al. 2007. "Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-Based Oxygen Carriers Using Syngas (CO + H₂) for Chemical-Looping Combustion." *Energy & Fuels* 21(6): 1843–53. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef070025k>.
- . 2011. "Kinetics of Redox Reactions of Ilmenite for Chemical-Looping Combustion." *Chemical Engineering Science* 66(4): 689–702. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925091000672X> (May 12, 2014).
- . 2015. "Conceptual Design of a 100MWth CLC Unit for Solid Fuel Combustion." *Applied Energy*.
- Adánez, J et al. 2004. "Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion." *Energy & Fuels* 18(2): 371–77. <http://dx.doi.org/10.1021/ef0301452>.
- Adanez, Juan et al. 2012. "Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming Technologies." *Progress in Energy and Combustion Science* 38(2): 215–82. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128511000505> (July 13, 2014).
- Adánez, Juan et al. 2010. "Ilmenite Activation during Consecutive Redox Cycles in Chemical-Looping Combustion." *Energy & Fuels* 24(2): 1402–13. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef900856d> (December 12, 2014).
- Archer, David. 2005. "Fate of Fossil Fuel CO₂ in Geologic Time." *Journal of Geophysical Research* 110(C9): C09S05. <http://doi.wiley.com/10.1029/2004JC002625> (August 19, 2014).
- Bidwe, a.R. et al. 2011. "Use of Ilmenite as an Oxygen Carrier in Chemical Looping Combustion-Batch and Continuous Dual Fluidized Bed Investigation." *Energy Procedia* 4: 433–40. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610211000749> (December 12, 2014).

- Celaya, Javier. 2007. "Combustión de CH₄ En Lecho Fluidizado Con Separación Inherente de CO₂ Por Medio de Transportadores Sólidos de Oxígeno de Base Cobre." Universidad de Zaragoza.
- Cho, Paul, Tobias Mattisson, and Anders Lyngfelt. 2004. "Comparison of Iron-, Nickel-, Copper- and Manganese-Based Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion." *Fuel*.
- . 2006. "Defluidization Conditions for a Fluidized Bed of Iron Oxide-, Nickel Oxide-, and Manganese Oxide-Containing Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion." *Industrial and Engineering Chemistry Research*.
- Cuadrat, A. et al. 2011. "The Use of Ilmenite as Oxygen-Carrier in a 500Wth Chemical-Looping Coal Combustion Unit." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5(6): 1630–42. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1750583611001800> (May 10, 2014).
- Cuadrat, Ana. 2012. "Chemical Looping Combustion of Coal Using Ilmenite as Oxygen Carrier." Universidad de Zaragoza.
- De Diego, Luis F. et al. 2007. "Operation of a 10kWth Chemical-Looping Combustor during 200h with a CuO–Al₂O₃ Oxygen Carrier." *Fuel* 86(7-8): 1036–45. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623610600398X> (May 19, 2014).
- Forero, Carmen R. 2011. "Combustión de Gas Con Captura de CO₂ Mediante Transportadores Sólidos de Oxígeno Basados En Cobre." Universidad de Zaragoza.
- Fredriksson, Hans O.A. et al. 2013. "Olivine as Tar Removal Catalyst in Biomass Gasification: Catalyst Dynamics under Model Conditions." *Applied Catalysis B: Environmental* 130-131: 168–77. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337312004857> (March 9, 2015).
- Gallucci, F., H.P. Hamers, M. van Zanten, and M. van Sint Annaland. 2015. "Experimental Demonstration of Chemical-Looping Combustion of Syngas in Packed Bed Reactors with Ilmenite." *Chemical Engineering Journal*.
- Herrera Vivas, Gustavo Adolfo. 2014. "Caracterización de Materiales Sólidos Como Posibles Transportadores de Oxígeno Para Un Sistema de Combustión Avanzada." Universidad del Valle.
- IPCC. 2014. *Cambio Climático 2014: Impactos, Adaptación Y Vulnerabilidad*.

- Ishida, M, and H Jin. 1997. "CO₂ Recovery in a Power Plant with Chemical Looping Combustion." *Energy Conversion and Management* 38: S187–92.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890496002671> (May 19, 2014).
- Ishida, M., D. Zheng, and T. Akehata. 1987. "Evaluation of a Chemical-Looping-Combustion Power-Generation System by Graphic Exergy Analysis." *Energy* 12(2): 147–54.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360544287901198> (May 2, 2014).
- Jerndal, E., T. Mattisson, and A. Lyngfelt. 2006. "Thermal Analysis of Chemical-Looping Combustion." *Chemical Engineering Research and Design* 84(9): 795–806.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876206729604> (January 15, 2015).
- Lancee, R. J. et al. 2014. "Chemical Looping Capabilities of Olivine, Used as a Catalyst in Indirect Biomass Gasification." *Applied Catalysis B: Environmental* 145: 216–22.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.041>.
- Leion, H, T Mattisson, and a Lyngfelt. 2008. "Solid Fuels in Chemical-Looping Combustion." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2(2): 180–93.
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S175058360700117X> (December 12, 2014).
- Leion, Henrik et al. 2008. "The Use of Ilmenite as an Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion." *Chemical Engineering Research and Design* 86(9): 1017–26.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026387620800097X> (May 10, 2014).
- Lewis, Warren, and Edwin Gilliland. 1954. "Product of Pure Carbon Dioxide."
- Linderholm, Carl, Anders Lyngfelt, Ana Cuadrat, and Erik Jerndal. 2012. "Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels - Operation in a 10 kW Unit with Two Fuels, above-Bed and in-Bed Fuel Feed and Two Oxygen Carriers, Manganese Ore and Ilmenite." *Fuel* 102: 808–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.010>.
- Lyngfelt, Anders, Bo Leckner, and Tobias Mattisson. 2001. "A Fluidized-Bed Combustion Process with Inherent CO₂ Separation; Application of Chemical-Looping Combustion." *Chemical Engineering Science* 56(10): 3101–13.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250901000070> (May 19, 2014).
- Lyngfelt, Anders, and Carl Linderholm. 2014. "Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels – Technology Overview and Recent Operational Results in 100kW Unit." *Energy Procedia* 63: 98–112.

- Michel, Rudy, Mohamed Ramzi Ammar, Jacques Poirier, and Patrick Simon. 2013. "Phase Transformation Characterization of Olivine Subjected to High Temperature in Air." *Ceramics International* 39(5): 5287–94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.031>.
- Pröll, Tobias et al. 2009. "Natural Minerals as Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion in a Dual Circulating Fluidized Bed System." *Energy Procedia* 1(1): 27–34. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610209000071> (May 10, 2014).
- Richter, Horst, and Karl Knoche. 1983. "Reversibility of Combustion Processes." In *Efficiency and Costing*, ACS Symposium Series, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 3–71. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1983-0235.ch003>.
- Rydén, Magnus, Erik Cleverstam, Anders Lyngfelt, and Tobias Mattisson. 2009. "Waste Products from the Steel Industry with NiO as Additive as Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion." *International Journal of Greenhouse Gas Control*.
- Ryu, Ho-Jung, Gyoung-Tae Jin, and Chang-Keun Yi. 2005. *II Greenhouse Gas Control Technologies 7 Greenhouse Gas Control Technologies 7*. Elsevier. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008044704950238X> (May 19, 2014).
- Świerczyński, D. et al. 2006. "Oxidation Reduction Behavior of Iron-Bearing Olivines ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{SiO}_4$) Used as Catalysts for Biomass Gasification." *Chemistry of Materials* 18(5): 897–905.
- Tans, Pieter, and Ralph Keeling. 2015. "Earth System Research Laboratory." www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/ (May 8, 2015).
- Thomas, David C., Anders Lyngfelt, and Hilmer Thunman. 2005. *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*. Elsevier. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080445700501227> (May 19, 2014).
- Upme. 2014. *Indicadores de La Minería En Colombia, Versión Preliminar*.
- World Energy Council. 2013. *World Energy Perspective Cost of Energy Technologies*.

8 ANEXOS

A continuación, se presentan las figuras 14 y 15, las cuales son imágenes reales del equipo de termogravimetría ubicado en el laboratorio de Combustión de Combustibles de la Universidad del Valle, en el cual se desarrollaron las pruebas experimentales del presente estudio.



Figura 14. Sistema de termogravimetría ubicado en el laboratorio de Combustión Combustibles de la Universidad del Valle.



Figura 15. Balanza termogravimétrica ubicada en el laboratorio de Combustión Combustibles de la Universidad del Valle