

**DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS PARA COMBUSTIÓN USANDO
MINERALES DEL SUROCCIDENTE COLOMBIANO COMO TRANSPORTADORES SÓLIDOS
DE OXÍGENO.**

EDUARDO ARANGO DURANGO

FARLY GLOHEIBI VASQUEZ BENAVIDES



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2016**

**DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS PARA COMBUSTIÓN USANDO
MINERALES DEL SUROCCIDENTE COLOMBIANO COMO TRANSPORTADORES SÓLIDOS
DE OXÍGENO.**

AUTORES:

EDUARDO ARANGO DURANGO

FARLY GLOHEIBI VASQUEZ BENAVIDES

Trabajo de grado para optar por el título de ingeniero químico

DIRECTOR:

Ing. Carmen Rosa Forero Amórtegui, PhD

CODIRECTOR:

Ing. Francisco Velasco, M. Sc



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

2016

TABLA DE CONTENIDO

NOMENCLATURA	1
RESUMEN.....	4
1. INTRODUCCIÓN.....	5
2. MARCO TEÓRICO.....	9
2.1. Antecedentes	9
2.2. Combustión con transportadores sólidos (CLC).....	12
2.3. Combustión con transportadores sólidos con desacoplamiento de oxígeno (CLOU). 14	
2.4. Transportadores solidos de oxígeno – TSO.	16
2.4.1. Transportadores sólidos de oxígeno basados en hierro.	18
2.4.2. Transportadores sólidos de oxígeno basados en manganeso.	19
2.5. Reactividad de transportadores sólidos de oxígeno utilizando análisis termogravimétrico (TGA).....	19
2.6. Ajuste de parámetros al modelo de núcleo decreciente en el grano (modelo - SCM). 21	
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
3.1. Minerales bajo estudio.....	25
3.2. Caracterización de los minerales.....	26
3.3. Funcionamiento de la balanza termogravimétrica (TGA).	26
3.4. Procedimiento experimental.	27
3.5. Tratamiento de datos de reactividad.	29
3.6. Capacidad de transporte.....	34
3.7. Parámetros cinéticos.	34
3.7.1. Determinación del orden de reacción.....	35
3.7.2. Determinación de la energía de activación y factor pre- exponencial.	36
4. RESULTADOS Y ANALISIS	38
4.1. Caracterización de los minerales bajo estudio.	38
4.2. Capacidad de transporte de oxígeno.	41
4.3. Análisis de las curvas de conversión.	42
4.3.1. Efecto de la concentración de metano.....	42
4.3.2. Efecto de la temperatura.	43

4.4.	Determinación de los parámetros cinéticos.	45
4.4.1.	Determinación del orden de reacción.....	45
4.4.2.	Determinación de la energía de activación y el factor pre-exponencial.	48
5.	CONCLUSIONES.....	52
6.	RECOMENDACIONES.	54
	BIBLIOGRAFÍA.....	55

ÍNDICE DE TABLA

Tabla 1. Puntos de fusión para los compuestos estudiados y producto.	17
Tabla 2. Minerales del Sur Occidente Colombiano.....	25
Tabla 3. Condiciones de estudio para los minerales.	29
Tabla 4. Reacciones presentadas durante los ciclos reducción - oxidación.	31
Tabla 5. Análisis granulométrico de las muestras bajo estudio.	38
Tabla 6. Análisis FRX elemental de los minerales colombianos.....	39
Tabla 7. Análisis cristalográfico DRX de los minerales.....	39
Tabla 8. Resultados de la determinación del área superficial por método BET.	41
Tabla 9. Capacidad de transporte de oxígeno teórica y experimental.	41
Tabla 10. Tiempo de conversión completa (τ) a diferentes concentraciones de CH ₄ y 950°C.	46
Tabla 11. Tiempos de conversión completa y constantes cinéticas a diferentes temperaturas.	50
Tabla 12. Resumen de resultados.	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Emisiones de CO ₂ por sector hasta el año 2014 (Van der Hoeven, 2015).	5
Figura 2. Sistemas de captura de CO ₂ (IPCC, 2015).	6
Figura 3. Esquema del proceso CLC (Forero, 2011).	13
Figura 4. Esquema del proceso CLC con desacoplamiento de oxígeno (CLOU) (Mattisson et al., 2009).	15
Figura 5. Esquema de la balanza termogravimétrica (Cuadrat, 2012).	20
Figura 6. Esquema del modelo de reacción (Adanez et al., 2012)	22
Figura 7. Balanza termogravimétrica del laboratorio de combustión Combustibles de la Universidad del Valle.	27
Figura 8. Termograma obtenido durante la práctica en el equipo.	30
Figura 9. Representación gráfica (termograma) del tratamiento de los datos para eliminar el empuje.	32
Figura 10. Puntos de ajuste para el empuje.	33
Figura 11. Relación de las variables en el cambio de gases.	33
Figura 12. Diagrama de fases binario de (MnySi _(1-y))O _x (Rydén et al., 2014).	40
Figura 13. Efecto de la concentración de CH ₄ a una temperatura de 950°C en los ciclos de reducción de la FEMA011.	42
Figura 14. Efecto de la concentración de CH ₄ a una temperatura de 950°C en los ciclos de reducción del OXMN010.	43
Figura 15. Efecto de la temperatura en la conversión de la FEMA011 a 25% de CH ₄	44
Figura 16. Efecto de la temperatura en la conversión del OXMN010 a 25% de CH ₄	44
Figura 17. Ajustes lineales de la FEMA011 variando la concentración de CH ₄ a 950°C.	45
Figura 18. Ajustes lineales del OXMN010 variando la concentración de CH ₄ a 950°C.	46
Figura 19. Ajustes lineales para la determinación de las órdenes de reacción para la FEMA011.	47
Figura 20. Ajustes lineales para la determinación de las órdenes de reacción para el OXMN010.	47
Figura 21. Ajustes lineales de la FEMA011 para determinar los tiempos de conversión completa (τ) a las temperaturas de trabajo y 25% de CH ₄	48

Figura 22. Ajustes lineales de la OXMN010 para determinar los tiempos de conversión completa (τ) a las temperaturas de trabajo y 25% de CH ₄	49
Figura 23. Ajustes lineales para la determinación del factor pre-exponencial y la energía de activación para la FEMA011.	50
Figura 24. Ajustes lineales para la determinación del factor pre-exponencial y la energía de activación para el OXMN010.	51

NOMENCLATURA

μm	Micrómetro
ρ_m	Densidad molar
τ	Tiempo para conversión completa
ΔH_i	Entalpía
Al_2O_3	Trióxido de dialuminio
$\bar{b}$	Coeficiente estequiométrico promedio
BET	Brunauer, Emmet y Teller
C_g	Concentración de gas
$C_{g,eq}$	Concentración del gas reactante en el equilibrio
CH_4	Metano
CLC	Combustión con transportadores sólidos de Oxígeno (Chemical Looping Combustion)
CLOU	Combustion con transportadores sólidos de oxígeno con desacoplamiento de oxígeno (Chemical Looping with Oxygen Uncoupling).
Co	Cobalto
CoO	monóxido de cobalto
Co_3O_4	Tetraóxido de tricobalto
CO_2	Dióxido de Carbono
Cu	Cobre
CuO	Monóxido de cobre
Cu_2O	Monóxido de dicobre
Dm	Diferencia de peso
DRX	Difracción de rayos X (X- Ray Diifraction)
Ea	Energía de activación
Fe	Hierro
Fe_2O_3	Hematita
Fe_3O_4	Magnetita
FRX	Fluorescencia de rayos X (X- Ray Fluorescence)

H_2O	Agua
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
K_0	Factor cinético pre-exponencial
K_s	Constante cinética
m_R	Masa reducida
m_O	Masa oxidada
M	Masa en un instante (t)
Me_yO_x	Óxido metálico
Me_yO_{x-1}	Óxido metálico reducido
mg	Miligramo
$MgAl_2O_4$	Aluminato de magnesio
Mn	Manganeso
MnO	Monóxido de manganeso
Mn_2O_3	Trióxido de dimanganeso
Mn_3O_4	Tetraóxido de trimanganeso
n	Orden de reacción
N_2	Nitrógeno
Ni	Niquel
NiO	Monóxido de niquel
NO _x	Óxidos de nitrógeno
O_2	Oxígeno
R	Constante de los gases ideales
r_g	Radio de partícula
R_O	Capacidad de transporte de oxígeno
$R_{max,TO}$	Capacidad de transporte de oxígeno del óxido metálico puro
RO	Reactor de oxidación
RR	Reactor de reducción
SCM	Modelo cinético de Núcleo Decreciente (Shrinking Core Model)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
SiO_2	Dióxido de silicio
T	Temperatura
TGA	Análisis termo-gravimétrico (Thermogravimetrics Analysis)

TiO_2	Dióxido de titanio
T_{RO}	Temperatura en el reactor de oxidación
T_{RR}	Temperatura en el reactor de reducción
TSO	Transportadores sólidos de oxígeno
X_{Meo}	Fracción del óxido metálico
X_O	Conversión en el proceso de oxidación
X_R	Conversión en el proceso de reducción
XRD	Difracción de rayos x (X- Ray Diffraction)
$\bar{X}$	Conversión promedio
ZrO_2	Dióxido de zirconio

RESUMEN

La combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion – CLC) es una tecnología con separación de CO_2 por medio de óxidos metálicos utilizados como transportadores sólidos de oxígeno – TSO, proceso realizado en dos reactores uno de oxidación (RO) y otro de reducción (RR). La función de los transportadores es transferir el oxígeno del aire al combustible evitando contacto directo entre ellos y de esta manera obtener como producto una corriente gaseosa compuesta por CO_2 y H_2O .

En este trabajo se determinaron los parámetros cinéticos: energía de activación, constante y orden de reacción de los transportadores de oxígeno – TSO a base de óxidos de hierro y de manganeso; la viabilidad de utilizarlos en la tecnología CLC a escala de laboratorio empleando metano – CH_4 como gas reductor y además se hizo un análisis del comportamiento de estos TSO a diferentes condiciones en los ciclos de oxidación y reducción. Las muestras de los minerales fueron obtenidas del sur occidente colombiano, no se hizo preparación previa y se estudiaron en su estado natural.

La evaluación de estos transportadores se llevó a cabo en la balanza termogravimétrica del laboratorio de Combustión Combustibles de la Universidad de Valle. Los resultados obtenidos muestran que estos minerales son adecuados para implementarlos en el proceso CLC. El transportador a base de óxido de hierro presenta sinterización a temperaturas superiores a 900°C que ocasiona disminución en la reactividad de la fase activa lo que es una desventaja; adicionalmente, este mineral presentó una alta capacidad de transporte de oxígeno lo cual es un punto a favor, pero debido a limitaciones termodinámicas solo se puede tener en cuenta la capacidad de transporte correspondiente a la transformación de hematita (Fe_2O_3) a magnetita (Fe_3O_4), ya que es la única reducción viable para ser usada en CLC a nivel industrial (Adanez et al., 2012). A diferencia, los óxidos de manganeso presentan alta reactividad en los ciclos reducción-oxidación pero baja capacidad de transporte de oxígeno con relación al óxido a base de Fe, propiedades que se contrarrestan.

Palabras Claves: Captura de CO_2 , transportadores sólidos de oxígeno – TSO, Chemical Looping Combustion – CLC, óxidos de hierro, óxidos de manganeso, reactividad, capacidad de transporte de oxígeno.

1. INTRODUCCIÓN.

El Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC) monitorea las emisiones de gases de efecto invernadero en todo el mundo, según el último reporte realizado, “Cambio Climático” del 1 de noviembre del 2014 (IPCC, 2015), el 95% de las emisiones de gases de efecto invernadero son provenientes de las actividades antropogénicas, de la quema incontrolada de combustibles fósiles y la falta de raciocinio ante la problemática que esto conlleva; aunque también plantea que la mayor eficiencia energética es producto de los combustibles fósiles, compuesto que posee gran capacidad calorífica comparada con otras fuentes de energía. Esta publicación prevé un aumento de la temperatura en la tierra en 2°C para el año 2100 si seguimos consumiendo este recurso desmedidamente, lo cual afectaría de forma irreversible las capas de la atmósfera y los ecosistemas en general. A pesar de que el CO₂ es uno de los muchos gases de efecto invernadero, es el que tiene el mayor tiempo de residencia en la atmosfera, se va agrupando e impide el paso de los rayos infrarrojos hacia el espacio cuando son reflejados por la tierra. En la figura 1 se puede apreciar el aumento de las emisiones de CO₂ en gigatoneladas durante los últimos años y su distribución por sectores.

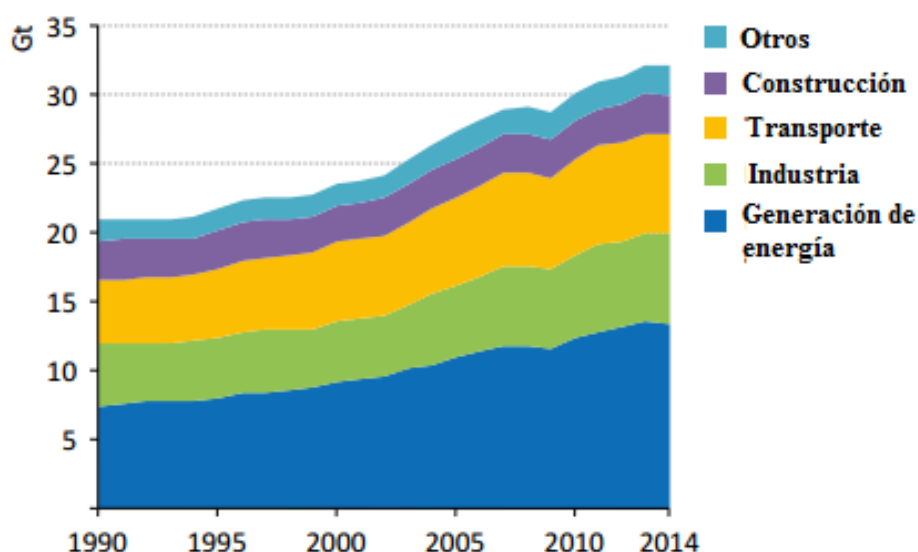


Figura 1. Emisiones de CO₂ por sector hasta el año 2014 (Van der Hoeven, 2015).

Debido a la aglomeración y la gran permanencia de las moléculas de CO_2 en la atmósfera, es necesario buscar medios para mitigar los efectos de este compuesto y según reportes lo más adecuado es su captura y almacenamiento.

El primer paso para la captura del CO_2 es la separación de los gases producto del proceso de combustión de combustibles fósiles. Muchos procesos se han venido practicando por mucho tiempo en las industrias petroleras, entre los cuales hay tecnologías basadas en procesos físicos y químicos tales como la absorción, adsorción, criogénicos y por membranas (Hossain et al., 2008).

Entre los métodos para la captura del CO_2 se encuentran la precombustión, postcombustión y oxcombustión, las etapas de cada uno de estos métodos de captura son mostradas en la figura 2; debido a que estos procesos conllevan etapas adicionales respecto a la combustión convencional generan altos gastos energéticos. La tecnología CLC a pesar de estar enmarcada en el método de oxcombustión disminuye costos ya que no es necesaria una planta de separación de aire, en su lugar el oxígeno es capturado y liberado por un óxido metálico (Forero, 2011) (IPCC, 2015).

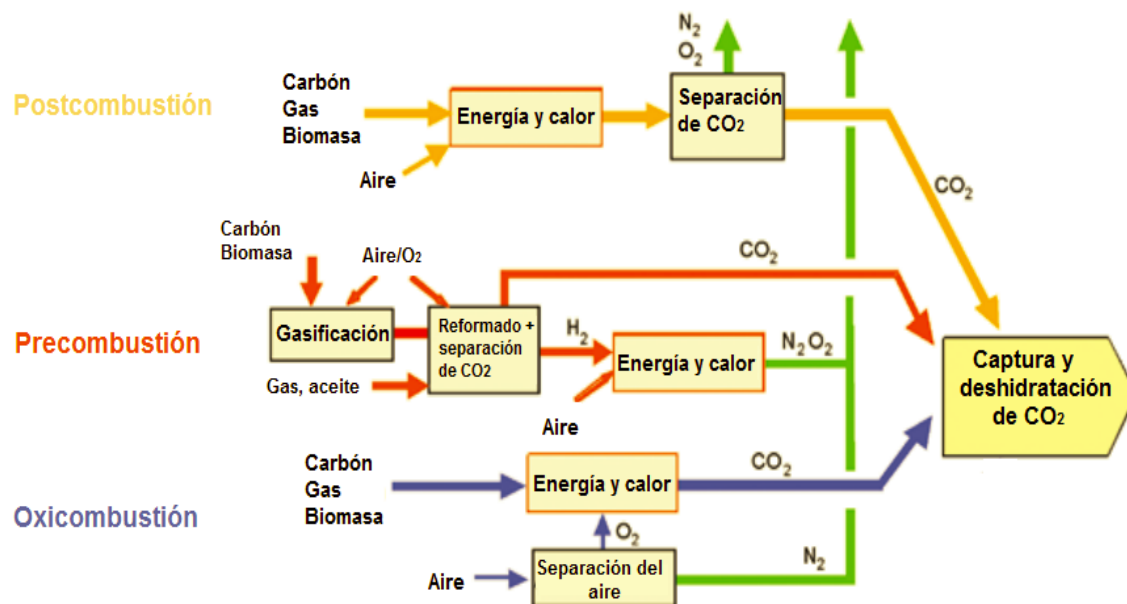


Figura 2. Sistemas de captura de CO_2 (IPCC, 2015).

Los entes de investigación a nivel mundial están desarrollando tecnologías que ayuden a mitigar el impacto ambiental, uno de los más conocidos es el proyecto de combustión indirecta utilizando transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion-CLC) por ser de bajo costo, generar CO₂ y agua como únicos productos de la combustión, ya que la combustión se presenta sin presencia de N₂ (Forero, 2011).

La idea principal de la tecnología CLC es dividir el proceso de combustión convencional en reacciones de oxidación y reducción separadas mediante la sustitución del oxígeno gaseoso por un TSO que captura el oxígeno del aire y se hace circular entre dos reactores, un reactor de oxidación (RO) y uno de reducción (RR). La separación de oxígeno del aire se logra mediante la fijación del oxígeno al TSO en el RO. La corriente de salida del RO, N₂ y O₂, es liberada a la atmosfera y la del RR, H₂O y CO₂ resultantes de la reducción con combustible, es procesada en un condensador donde se separa el CO₂ quedando listo para la compresión y almacenamiento.

Desde que surgió la tecnología CLC, se investigó qué materiales podrían implementarse como TSO; estudios realizados con materiales sintéticos basados en óxidos de Ni, Cu, Fe, Mn, y Co, mostraron que estos presentan excelentes propiedades para ser usados como TSO, pero al requerir una preparación previa el costo es poco viable al compararse con la combustión convencional (Adanez et al., 2012). Por tal razón, se estudia la posibilidad de utilizar minerales naturales y desechos industriales como una alternativa económicamente viable, pero este tipo de materiales son una mezcla de muchos compuestos diferentes lo que hace más complejo el análisis para su posterior implementación como TSO. El estudio que se realiza para hacer la selección de un TSO es el análisis termogravimétrico (TGA), en este se contabiliza la cantidad de materia ganada y perdida por el transportador en cada uno de los ciclos (oxidación-reducción), datos que determinan que tan factible y eficiente es el material bajo estudio.

En Colombia existen diversos minerales con poco valor agregado que están siendo estudiados en el proyecto "Combustión con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno (*Chemical Looping Combustion*)" que hace parte de la Unión Temporal "Investigación e innovación en combustión avanzada de uso industrial- Incombustión" para utilizarlos como posibles TSO; entre estos minerales se tiene un óxido de manganeso que es subproducto de la explotación de manganeso en el suroccidente colombiano, este óxido en la actualidad no tiene alguna utilidad ya que presenta concentraciones de manganeso inferiores a las requeridas para

su comercialización, y un óxido de hierro extraído también de esta zona del país. A pesar de ser materiales naturales que no han sido sometidos a ningún proceso de preparación han mostrado ser buenos candidatos para TSO tras los resultados de previas investigaciones (Casamachin et al., 2015, Herrera, 2014), por esta razón serán analizados en el presente trabajo.

Como parte de este estudio, los datos obtenidos en el análisis termogravimétrico para la reducción con metano (CH_4) de los óxidos a base de manganeso y hierro mencionados, se ajustarán al modelo cinético de Núcleo Decreciente en el Grano (Shrinking Core Model – SCM), para obtener los parámetros: orden de reacción, constante pre-exponencial y energía de activación que son indispensables para el posterior uso de estos minerales en la implementación de la tecnología CLC a escala piloto e industrial.

2. MARCO TEÓRICO.

En esta sección se abordarán los antecedentes del proceso CLC y se verá a detalle el funcionamiento de esta tecnología, el concepto de TSO, la reactividad en la balanza termogravimétrica y se explicará el modelo usado para determinar los parámetros cinéticos.

2.1. Antecedentes

Antecedentes que se han centrado en el estudio y mejoramiento del proceso de CLC:

- El proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno (CLC) se originó en la década de 1950 cuando Lewis y Gilliland patentaron una tecnología destinada a la producción de dióxido de carbono utilizando óxidos metálicos, en uno de los cuales proponen el uso de reactores fluidizados (Lewis et al., 1954).
- Richter Horst y Knoche (1983) presentaron una investigación teórica sobre el empleo de óxidos metálicos en la producción de energía, encontrando que su uso permite aumentar la eficiencia energética del proceso en comparación con la combustión directa con aire demostrando así que este proceso mejoraba y controlaba la combustión del proceso (Horst et al., 1983).
- Ishida, Zheng y Akehata (1987) enfocaron sus esfuerzos en analizar la exergía de las reacciones intermedias e introducen el concepto de *CLC* como la combustión con transportadores sólidos (Ishida et al., 1987).
- Ishida Masaru y Jin (1995) patentaron el sistema de *CLC* para la generación de energía, con notables mejorías respecto a las turbinas de gas tradicionales (Ishida et al., 1995).
- Lyngfelt, Leckner y Mattisson (2001) propusieron la utilización de dos lechos fluidizados interconectados para desarrollar el proceso *CLC* adaptando la tecnología de combustión de carbón en lecho fluidizado circulante, aumentando de esta forma la reactividad de los transportadores sólidos de oxígeno (Lyngfelt et al., 2001).

- Kronberger (2004) presentó un modelo de flujo para encontrar los parámetros críticos de diseño de un sistema CLC de 300 W y posteriormente presentó el diseño conceptual de una planta térmica de 10 kW a presión atmosférica (Kronberger et al., 2004).
- Celaya (2007) estudia el comportamiento de transportadores sólidos de oxígeno a base de cobre, determina la reactividad de dichos materiales y obtiene los parámetros cinéticos por medio del modelo de grano con control por reacción química con la ayuda de análisis termogravimétricos (Celaya, 2007).

En su tesis doctoral Celaya calculó los tiempos de conversión completa a diferentes concentraciones de metano a 700 y 800 °C, con los datos obtenidos determinó que el valor del orden de la reacción de reducción era de 0.5, valor calculado teniendo en cuenta la desviación del experimento ya que cada temperatura arroja un valor.

Teniendo los tiempos de conversión completa a diferentes temperaturas determinó el valor de la constante cinética (k_o) y energía de activación (E_a) reportando 15 m/s (mol/m^3)^{0.5} y 106 ± 7 kJ/mol, respectivamente.

Los resultados del modelo propuesto por Celaya fueron validados con las conversiones teóricas de los transportadores a diferentes temperaturas, con gráficas experimentales y se concluyó que el nivel de concordancia fue muy alto a elevadas temperaturas. Con las comparaciones se demostró que el modelo de grano esférico y control por reacción química representa de forma satisfactoria las reacciones de reducción y oxidación en el proyecto CLC (Celaya, 2007).

- Yang y compañeros explican las técnicas que hay para separar y capturar el CO₂ de las corrientes efluentes de la combustión convencional como la tecnología CLC, membranas, técnicas de absorción amina, membranas combinadas entre otras; concluye que el proceso de membranas, técnica fácil de escalar, es el futuro para la captura y separación del dióxido de carbono (Yang et al., 2008).

- Mattisson et al. presentan por primera vez la tecnología CLC con desacoplamiento de oxígeno (CLOU) la que demuestran que es más eficiente energéticamente con respecto a la combustión convencional para la quema de combustibles sólidos. El desacoplamiento de oxígeno ésta basado en la tecnología CLC e involucra tres pasos en dos reactores: primero, donde el oxígeno es atrapado por el transportador en el reactor de aire; el segundo, donde el oxígeno es liberado por el transportador en el reactor de combustible y el tercer, donde se da la reacción entre el oxígeno y el combustible. Dependiendo de las propiedades termodinámicas de los materiales algunos presentan mejor afinidad para ser implementados en el CLOU como el Mn_2O_3/Mn_3O_4 , CuO/Cu_2O y Co_3O_4/CoO (Mattisson et al., 2009).
- Forero (2011) presentó una investigación acerca del desarrollo y caracterización de transportadores de oxígeno basados en cobre para el proceso CLC, los cuales resultaron ser adecuados para operar en el sistema a altas temperaturas ($T_{RR}= 900^{\circ}C$, $T_{RO}= 950^{\circ}C$) sin presentar problemas de aglomeración y atrición que es la perdida de material por rozamiento. (Forero, 2011).
- Juan Adánez, et al (2012) realizaron una revisión completa de los avances tecnológicos hasta el 2010 respecto a la tecnologías de CLC y chemical looping reforming (CLR), en esta revisión se incluyeron estudios sobre óxidos de manganeso (Arjmand, Leion, Lyngfelt, & Mattisson, 2012) y de hierro (Pans et al., 2013).

Como es de apreciar, se hicieron numerosos estudios sobre la tecnología CLC y CLOU donde se evaluaron los diferentes factores de diseño que intervienen en el proceso, en las investigaciones realizadas los TSO generalmente son de origen sintético, pero varios autores han fijado su interés en menas de origen natural y desechos industriales como posibles TSO a bajo costo, por eso es importante mencionar algunos de los trabajos realizados respecto a este tipo de materiales, especialmente los basados en óxidos de manganeso y hierro.

- A. Fossdal et al (2009) compararon 9 materiales basados en óxidos de manganeso y hierro de origen natural y desechos industriales como posibles transportadores solidos de oxígeno de bajo costo para el proceso CLC (A Fossdal, 2009).

- T Mendiara et al (2013) implemento un óxido de hierro proveniente de una mina española como posible TSO en la combustión de biomasa para el proceso CLC (T. Mendiara, 2013).
- Rydén et al (2013) estudiaron la reactividad y resistencia a la atrición de transportadores de oxígeno a base de Mn. Investigó la reactividad en un reactor de lecho fluidizado con diferentes combustibles, la oxidación de los materiales fue problemática ya que las propiedades varían dependiendo de la relación molar entre el óxido metálico y la cantidad de silicio. Baja atrición, buena reactividad y propiedades de desacoplamiento de oxígeno (CLOU) combinadas con costos bajos, hacen de estos materiales interesantes para la tecnología CLC (Rydén et al., 2013).
- Mukherjee, et al (2015) compararon el rendimiento de 5 transportadores sólidos de oxígeno, entre ellos el óxido de hierro, para un proceso de gasificación integrada de ciclo combinado con CLC (IGCC-CLC) a gran escala (350MW-400MW) con la ayuda de simuladores (Mukherjee et al., 2015).

2.2. Combustión con transportadores sólidos (CLC).

La tecnología CLC, se caracteriza por el uso de transportadores de oxígeno, compuestos por un óxido metálico como fuente de oxígeno en la combustión y un inerte, este último es el soporte para aumentar la resistencia mecánica de dicho transportador. En la configuración más utilizada el TSO circula entre dos reactores de lecho fluidizado, el reactor de oxidación (RO) y el reactor de reducción (RR), tal como se muestra en la figura 3, evitando el contacto directo entre el combustible y el aire (Yang et al., 2008).

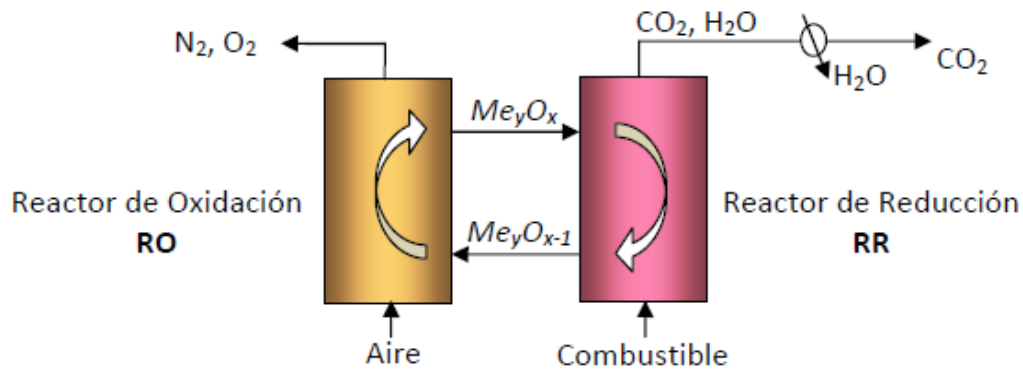
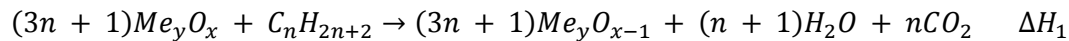


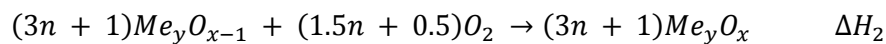
Figura 3. Esquema del proceso CLC (Forero, 2011).

En el RR el combustible (C_nH_{2n+2}) reacciona con el óxido metálico (Me_yO_x) (ecuación 1) para reducir el óxido metálico a metal (Me) o a una de sus formas reducidas (Me_yO_{x-1}) y producir una corriente gaseosa de CO_2 y H_2O . El agua puede ser fácilmente separada por condensación, generando una corriente de CO_2 puro listo para su compresión, transporte y almacenamiento (Forero, 2011).



Ecuación 1

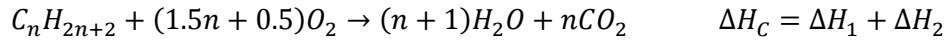
En el RO, el metal o el óxido reducido, es oxidado mediante la siguiente reacción (ecuación 2), lo cual regenera el TSO para su retorno al RR e iniciar un nuevo ciclo.



Ecuación 2

En la etapa de regeneración, el aire suministra el oxígeno y genera una corriente de gases rica en N_2 a la salida del RO; esta corriente libre de CO_2 y NO_x se descarga a la atmósfera. En el proceso CLC, se logra eliminar completamente la formación de NO_x debido a que la temperatura de operación en el RO es la más baja del proceso. Los NO_x provenientes del combustible, se retienen junto al CO_2 a la salida del RR, y se evita los problemas ambientales por su deposición en la atmosfera (Lluvia ácida).

La reacción neta (ecuación 3) producida corresponde a la combustión convencional:



Ecuación 3

La reacción en el RR será endo o exotérmica dependiendo del metal empleado. En el RO siempre será exotérmica. La energía total del sistema (ΔH_c), es decir la suma de las entalpías de reacción de cada uno de los reactores (ΔH_1 y ΔH_2), es equivalente a la energía producida en la combustión directa. Al no haber pérdida de energía en la separación del CO_2 , la tecnología CLC no presenta penalización energética sobre los costes por este concepto y la eficiencia energética es una de las mayores en comparación con otros métodos de captura de CO_2 (Forero, 2011).

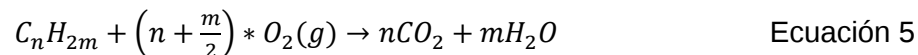
2.3. Combustión con transportadores sólidos con desacoplamiento de oxígeno (CLOU).

Según los antecedentes mencionados en la sección 2.1, los TSO a base de Mn suelen presentar características de desacoplamiento de oxígeno, por esta razón es pertinente describir la combustión con transportadores sólidos con desacoplamiento de oxígeno.

En la combustión con transportadores sólidos con desacoplamiento de oxígeno, la oxidación del combustible se da en dos pasos. Primero el TSO desprende el oxígeno gaseoso siguiendo la reacción:



Posteriormente el combustible reacciona con el oxígeno en fase gaseosa, ver figura 4, tal como se da en un proceso de combustión convencional, para producir una corriente de dióxido de carbono puro y agua:



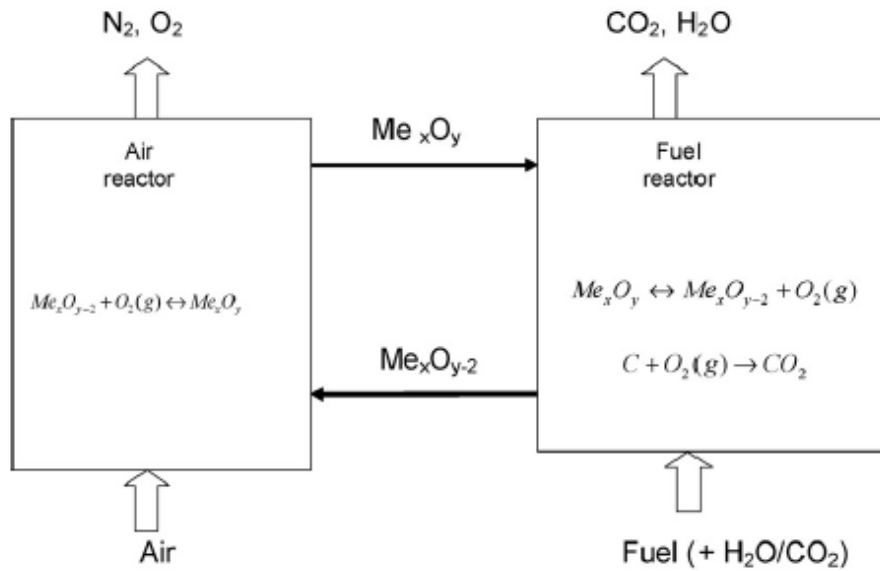


Figura 4. Esquema del proceso CLC con desacoplamiento de oxígeno (CLOU) (Mattisson et al., 2009).

El TSO reducido en el RR es entonces llevado al RO donde este reacciona con oxígeno suministrado por una corriente de aire, ver figura 4:



Al hacer un análisis de las reacciones anteriores, se puede apreciar que las ecuaciones 4 y 6 se cancelan mutuamente, así que la reacción neta que describe el proceso es la 5, la cual corresponde a la ecuación de combustión convencional. Lo anterior indica que el calor entregado en el RR y el RO es el mismo que para una combustión convencional, lo cual también ocurre en el proceso CLC descrito en la sección anterior (Hallberg et al., 2013). Sin embargo, el mecanismo para CLOU es diferente en comparación con CLC, con el principal beneficio de que el combustible no tiene que reaccionar directamente con el óxido metálico así que las reacciones de gasificación se eliminan (Mattisson et al, 2009).

2.4. Transportadores solidos de oxígeno – TSO.

Es fundamental en el sistema CLC un TSO que posea alta reactividad con el gas combustible y el aire durante los numerosos ciclos de reducción-oxidación. Por otra parte, debe contar con propiedades como baja tendencia a aglomerarse, fragmentarse y desgastarse; baja posibilidad de desactivarse por deposición de carbono o compuestos de azufre. Otros factores de diseño como la temperatura de fusión, además de aspectos ambientales y económicos, se tienen en cuenta para la elección del TSO.

La mayoría de los TSO propuestos en la literatura son materiales sintéticos. En general, el TSO, se basa en un óxido metálico, por ejemplo, CuO, NiO, CoO, Fe₂O₃ o Mn₃O₄, que se apoya en diferentes materiales inertes, como Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ o ZrO₂, sin embargo su preparación implica gastos adicionales (Forero, 2011, Adanez et al., 2012). El uso intensivo de procesos de combustión ha incrementado el interés por la aplicación de la tecnología CLC, y con ello la búsqueda de nuevos TSO a bajo costo se ha convertido en una prioridad. La utilización de materiales naturales y desechos industriales parece una alternativa prometedora para esto (Lyngfelt et al., 2001). Los materiales sintéticos generan grandes costos y sus tasas de reactividad decrecen a medida que se avanza en los ciclos por tal motivo es necesario adecuar soporte inertes que sirvan de base y así evitar el desgaste y reducir al máximo la pérdida de material activo (Adanez et al., 2012, Adánez et al., 2004).

Los TSO para CLOU necesitan tener características especiales y ser reversiblemente reactivo con el oxígeno en fase gaseosa a altas temperaturas. Estas demandas no son necesarias en la tecnología CLC. Los TSO para CLOU deben ser capaces de reaccionar con el oxígeno en el RO y luego también liberar este oxígeno a través de descomposición en el RR. Lo anterior se debe a que CLOU se beneficia del equilibrio de presión parcial de oxígeno que presentan algunos óxidos metálicos a temperaturas de interés para procesos de combustión, es decir, 800-1200°C. Algunos óxidos metálicos a base de Cu, Mn y Co presentan esta propiedad (Mattisson et al., 2009, Rydén et al., 2014).

La capacidad de transporte de oxígeno teórica ($R_{O,TO}$) depende de la capacidad de transportar oxígeno del óxido metálico puro ($R_{max,TO}$) y de su fracción en el TSO (x_{MeO}), se define como la

fracción másica de oxígeno que se utiliza para la transferencia de oxígeno, como se muestra en la ecuación 7:

$$R_{O,TO} = R_{max,TO} * x_{Meo} = \frac{m_{ox}-m_{red}}{m_{ox}} * x_{Meo} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde m_{ox} y m_{red} son las formas oxidadas y reducidas del transportador oxígeno TSO, respectivamente (Mattisson et al., 2003).

Además de la capacidad de transporte de oxígeno es importante que los TSO cuenten con ciertas características de las que se hablarán a continuación.

Uno de los parámetros importantes a tener en cuenta para implementar un material como posible TSO en la tecnología CLC es su punto de fusión, esto permite determinar hasta qué temperaturas se puede utilizar el transportador sin que presente aglomeración de partículas y sin que su reactividad se vea afectada (Hossain et al., 2008); los puntos de fusión del hierro, manganeso y los óxidos a base de ellos se muestran en la tabla 1 (Jerndal et al., 2006).

Tabla 1. Puntos de fusión para los compuestos estudiados y producto.

	Punto de fusión (°C)
Fe	1538
Fe₃O₄	1597
Fe₂O₃	1565
Mn	1246
MnO	1842
Mn₃O₄	1562
Mn₂O₃	1347

El costo de los transportadores sintéticos es lo que lleva la investigación por otro camino, buscar transportadores que sean naturales, el problema que se presenta con estos materiales es que es una mezcla de muchos elementos y compuestos que predecir su comportamiento es más complejo. Con los materiales sintéticos se debe invertir en el óxido metálico, en el soporte y su preparación (Adanez et al., 2012).

De ahí nace la necesidad de buscar, analizar e implementar óxidos metálicos que se encuentren en la naturaleza, bien sea como residuos industriales o mineros ya que se gastaría

solo en el valor de la materia prima y su vida útil. De acuerdo con el resumen de los productos minerales del 2014 (Geological Survey, 2015) entre los minerales más económicos están el hierro y el manganeso. En este trabajo, se analizan estos dos minerales originarios del sur occidente colombiano.

Un problema que surge en la implementación de estos minerales es que no se trata de un solo compuesto, lo que se hace en estos casos es determinar mediante análisis preliminares de elementos qué compuestos son los que predominan y hacer los estudios en base a ellos.

Cuando los combustibles que se utilizan en el proyecto CLC contienen carbono corren el riesgo de formar deposición del mismo lo cual disminuye la eficiencia del transportador reduciendo la capacidad de transporte de oxígeno, esta reacción se presenta ya sea por poca cantidad de oxígeno y baja temperatura de reacción (Cho, 2005).

2.4.1. Transportadores sólidos de oxígeno basados en hierro.

El hierro es un elemento no tóxico, a nivel comercial es económico para implementarlo en la tecnología CLC, no presenta riesgo para el medio ambiente. El transportador a base de hierro presenta sinterización – aglomeración de partículas – cuando se expone a temperaturas muy elevadas, no produce sulfatos y sulfuros por la presencia de azufre en los gases y la temperatura de reacción (Jerndal et al., 2006).

Los transportadores a base de hierro presentan mayor reactividad cuando reaccionan con gas de síntesis que cuando se utiliza metano (Adanez et al., 2012). Una desventaja que se atribuye a estos TSO es su baja capacidad de transporte de oxígeno por este motivo recomiendan utilizarlo en una concentración superior al 60% en peso de concentración del óxido, ya que por el contrario presenta inconvenientes en la fluidización en el proceso (Abad et al., 2007).

Un foco de estudio para la implementación de los óxidos en la tecnología CLC es la elección del soporte sobre el cual va el mineral, el material del soporte no debe reaccionar con el óxido estudiado para evitar reacciones adversas y baja reactividad; los TSO basados en óxidos de hierro soportados sobre SiO_2 presentan una alta reactividad en los primeros ciclo redox, pero debido a la reacciones secundarias entre el Si y el Fe, se forman silicatos de hierro no reactivos que desactivan el TSO (Adánez et al., 2004).

2.4.2. Transportadores sólidos de oxígeno basados en manganeso.

La capacidad de transporte de oxígeno de los TSO a base de Mn suele ser mayor que los de Fe. El método de impregnación en seco para fabricar un TSO fue estudiado por Mattison y compañeros quienes investigaron Mn_3O_4 soportado en Al_2O_3 , utilizaron el CH_4 como gas reductor, como resultado obtuvieron mala reactividad debido a la formación de MgAl_2O_4 a altas temperaturas (Mattisson et al., 2003).

La reactividad de los TSO a base de Mn disminuye a medida que avanzan los ciclos redox, por reacciones secundarias y deposición de partículas que inactivan las fases del transportador (Källén et al., 2014).

Dependiendo del gas de síntesis estos transportadores presentan mejor eficiencia, el Mn es más eficiente con gas de síntesis como agente reductor en comparación con el metano (Johansson et al., 2006).

Los TSO a base de Mn presenta el fenómeno conocido como desacoplamiento de oxígeno, el cual consiste en la liberación de oxígeno del óxido de manganeso en el proceso de la combustión, es decir, además de liberar el oxígeno capturado del aire en el reactor de oxidación libera oxígeno de la propia molécula del óxido metálico lo que favorece la conversión completa del gas reductor, esta característica hace que los óxidos a base de Mn sea muy apropiados para la tecnología CLOU (Shulman et al., 2009, Sahir et al., 2012).

2.5. Reactividad de transportadores sólidos de oxígeno utilizando análisis termogravimétrico (TGA).

Los experimentos en la balanza termogravimétrica permiten analizar la reactividad de los transportadores de oxígeno bajo condiciones bien definidas, mediante la medición de la variación de peso frente al tiempo o la temperatura durante la reacción con gases. El reactor consiste en dos tubos concéntricos de cuarzo (24 mm d.i. y 10 mm d.i.) situado en un horno. La cestilla que sujeta la muestra está hecha con una malla de alambre de platino (14 mm de diámetro y 8 mm de alto) diseñada para reducir la resistencia a la transferencia de masa

alrededor de la muestra de sólido. La temperatura y peso de la muestra se registran en continuo y se guarda toda la información en un computador. En la figura 5 se observa un esquema de la balanza termogravimétrica. La mezcla de gas reactante se mide y controla con controladores de flujo másico electrónicos.

Para medir las velocidades de reacción para cada prueba, se colocan aproximadamente 50 mg del transportador sólido de interés en la cestilla de platino. Seguidamente se procede con el calentamiento de las partículas de transportador hasta la temperatura deseada en atmósfera de aire. Cuando se alcanza la temperatura fijada (750, 850, 900 o 950°C), comienza el experimento y se expone el transportador sólido a las condiciones deseadas para la etapa de reducción. Después se lleva a cabo una oxidación para medir la velocidad de oxidación (Abad et al., 2011).

El caudal empleado en todos los experimentos fue de 25 L/h para evitar oscilaciones y para que los empujes debidos al cambio de gases no oculte las variaciones de peso ocasionadas por las reacciones químicas. El peso de la muestra fue de aproximadamente 50 mg, suficientemente grande para que el equipo detecte las variaciones, a la vez pequeña para disminuir la resistencia del gas a difusión interparticular y asegurar que el sistema se asimila a un reactor diferencial (Celaya, 2007). El rango de temperaturas y concentraciones fueron establecidas en concordancia con estudios realizados (Forero, 2011, Casamachin et al., 2015, Herrera, 2014), donde se determinó que era el rango apropiado para que la balanza termogravimétrica presentara datos similares y poder hacer una validación de los resultados de este trabajo.

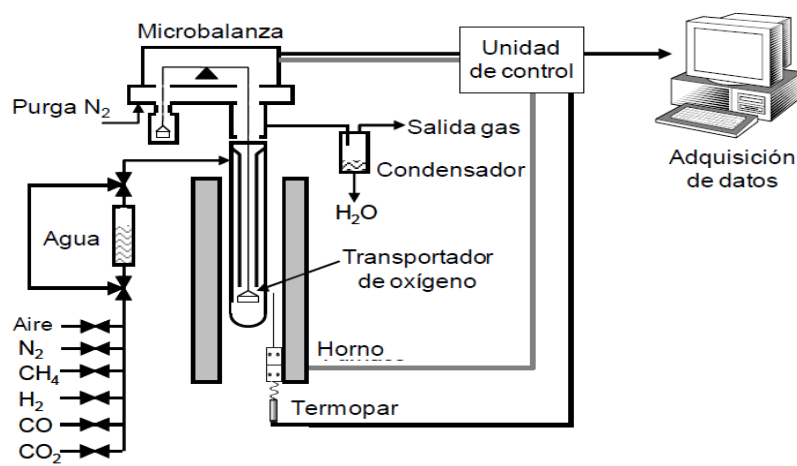


Figura 5. Esquema de la balanza termogravimétrica (Cuadrat, 2012).

Para la evaluación de datos se tiene en cuenta la conversión del transportador sólido de interés para la reacción de reducción X_R , y de oxidación X_O , calculadas en las ecuaciones 8 y 9 respectivamente, para ciclos consecutivos, mediante las variaciones de masa registradas en la balanza termogravimétrica (Abad et al., 2011).

$$X_R = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_R} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$X_O = 1 - X_R \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde m_0 y m_R son las masas de las formas oxidadas y reducidas del TSO, respectivamente; y m es la masa del TSO en un instante de tiempo t . Seguidamente, la capacidad de transportar oxígeno experimentalmente, R_O , se expresa como la fracción de masa del transportador de oxígeno que se usa en la transferencia de este. Esto se puede observar cuando $x_{MeO} = 1$ en la ecuación 7 obteniendo así la ecuación 10:

$$R_O = \frac{m_0 - m_R}{m_0} \quad \text{Ecuación 10}$$

2.6. Ajuste de parámetros al modelo de núcleo decreciente en el grano (modelo - SCM).

Un modelo de reacción es una representación conceptual del desarrollo de una reacción química, donde se combinan expresiones matemáticas y constantes cinéticas; es importante que la ecuación sea lo más sencilla posible para facilitar su deducción (Celaya, 2007).

En este trabajo se ha aplicado el modelo de grano con control por reacción química, propuesto por otros autores en la literatura (Garcia et al., 2004) (Son et al., 2006), modelo que considera que las partículas porosas están compuestas por granos no porosos de tamaño uniforme, los cuales reaccionan según el modelo de núcleo decreciente (SCM) manteniendo constante el tamaño de la partícula durante la reacción, ver figura 6 (Celaya, 2007).

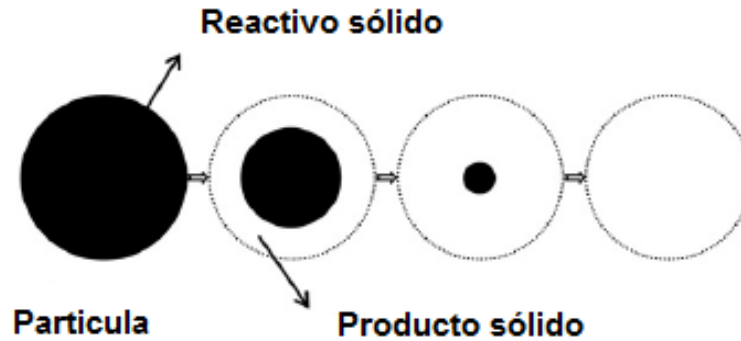


Figura 6. Esquema del modelo de reacción (Adanez et al., 2012)

Las reacciones gas-sólido consisten en varios pasos en serie (Maya, 2013):

- Transferencia del gas reactante desde el seno del gas hasta la superficie del sólido.
- Difusión a través de los poros del sólido.
- Difusión a través de la capa de sólido reaccionado que rodea al reactante sólido que todavía ha de reaccionar.
- Reacción gas-sólido no catalítica.
- Difusión del producto gaseoso a través de la capa de sólido reaccionado.
- Difusión a través de los poros, hacia la superficie de la partícula.
- Transferencia de masa desde la superficie del sólido al seno de gas.

El modelo SCM considera que la partícula es de tamaño constante e inicialmente conformada por granos no porosos. El grano reacciona, dejando una capa porosa de productos de la reacción, que se convierte en el medio de transporte de reactivos y productos. Teniendo en cuenta que el modelo SCM supone que no existe resistencia a la transferencia de masa en la película, los poros y la capa de producto, deja como única etapa controlante la reacción en el grano, las ecuaciones que describen este modelo para el caso de partículas esféricas son las siguientes (Levenspiel, 1993):

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/3}$$

Ecuación 11

$$\tau = \frac{\rho_m r_g}{\bar{b} k C_g^n}$$

Ecuación 12

Donde

$\bar{X}$ = Conversión promedio.

k = Constante estequiométrica.

τ = Tiempo para conversión completa.

ρ_m = Densidad molar.

r_g = Radio de partícula.

$\bar{b}$ = Coeficiente estequiométrico promedio para la reacción del sólido con gas, mol de óxido metálico por mol de gas.

n = Orden de reacción.

C_g = Concentración de gas.

A partir de datos experimentales a diferentes temperaturas, se puede determinar la constante cinética de reacción, k_s , como una función de la temperatura asumiendo que es de tipo Arrhenius.

$$k_s = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

Ecuación 13

Donde:

k_0 = Factor cinético pre-exponencial.

E_a = Energía de activación

En CLOU el óxido metálico presenta liberación de oxígeno a las condiciones de trabajo lo cual incrementa la velocidad de reacción drásticamente, debido a que la reacción se da con el oxígeno puro en estado gaseoso (Mattisson et al, 2009). Debido a este fenómeno de desacoplamiento de oxígeno las ecuaciones que describen el fenómeno no dependen directamente de la forma de la partícula (de Diego et al., 2014):

:

$$\frac{t}{\tau} = X \quad \text{Ecuación 14}$$

$$\tau = \frac{1}{k_s(C_g^n - C_{g,eq}^n)} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde $C_{g,eq}$ es la concentración del gas reactante en el equilibrio.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el proceso por el cual se llegó a los resultados del trabajo, iniciando con la elección y origen de los minerales y su respectiva caracterización, la experimentación realizada, tratamiento de datos y finalmente la realización de los cálculos para determinar los parámetros cinéticos.

3.1. Minerales bajo estudio.

Los minerales se seleccionaron con base a trabajos previos (Casamachin et al., 2013, Herrera, 2014), además otros autores postularon TSO a base de Mn y Fe como excelentes candidatos para ser usados en la tecnología CLC (Källén et al., 2014, Mendiara et al., 2013, Rydén et al., 2014).

Las muestras que se emplearon en el presente trabajo se listan en la Tabla 2.

Tabla 2. Minerales del Sur Occidente Colombiano.

Código	Diámetro de partícula (µm)	Compuesto principal
FEMA011	100 – 300	Magnetita (Fe_3O_4)
OXMN010	100 – 300	Rodonita ($MnSiO_3$)

El código asignado a las muestras corresponden a políticas internas del proyecto y la numeración depende del orden de ingreso a la sala de análisis.

Como posibles candidatos para TSO estos minerales deben ser de fácil acceso en el país. El estimativo de las reservas medidas de hierro en Colombia, son del orden 195 millones de toneladas de las cuales un 77% corresponden a Paz de Río (Boyacá), 20.5% a Cerro Matoso (Córdoba) y 2.5% a depósitos menores (INGEOMINAS, 1987). La FEMA011 objeto de estudio en este trabajo fue extraída de un depósito en el municipio de Páez (Cauca) que cuenta con una reserva estimada de 60 mil toneladas (INGEOMINAS, 2008).

En el caso del manganeso, en Colombia solo hay pequeños yacimientos pero hace falta un programa de prospección específico que delimite las posibilidades reales. Los principales depósitos de manganeso en explotación son los de Vallesí (Antioquía), La Sombra (Risaralda) y Piedrancha (Nariño) (INGEOMINAS, 1987). El OXMN010 es un residuo de la explotación de manganeso de un depósito ubicado en Piedrancha y tiene una concentración de Mn muy inferior a la que se comercializa en el país, así que no tiene ninguna utilidad actualmente.

3.2. Caracterización de los minerales.

El análisis granulométrico da una visión más acertada de la distribución del tamaño de partículas. Además, se realizan análisis FRX, DRX y BET para determinar la composición química elemental de cada muestra, compuestos cristalinos y áreas superficiales. Las áreas superficiales y la composición de los minerales serán usadas posteriormente para la realización de los cálculos cinéticos.

3.3. Funcionamiento de la balanza termogravimétrica (TGA).

Los datos de variación de masa con respecto al tiempo se obtuvieron con la balanza termogravimétrica del Laboratorio de Combustión Combustibles de la Universidad del Valle, la cual se puede apreciar en la figura 7.

La balanza termogravimétrica CI Electronics monitorea los cambios de masa que sufre una muestra cuando es expuesta a atmósferas controladas durante un periodo de tiempo determinado. Este equipo cuenta con una precisión de 0.1 microgramos, además brinda la posibilidad de trabajar a altas temperaturas y combustibles gaseosos o vapores.

El equipo está compuesto por un horno, un sistema de recolección de datos denominado LabWeight, un reactor, un cabezal que es donde se encuentra la parte más sensible del equipo la balanza con la cual se determinan las variaciones de peso que sufre la muestra cuando se expone a las condiciones de estudio, válvulas, medidores, controladores, sistema Disbal y controlador de temperatura.



Figura 7. Balanza termogravimétrica del laboratorio de combustión Combustibles de la Universidad del Valle.

3.4. Procedimiento experimental.

Materiales:

1. Sistema de control de datos.
2. Sistema de recolección de datos LabWeigt.
3. Sistema de control Brooks, control de flujo de gases.
4. Software de control de datos TGA2.
5. Cestilla de platino.
6. Balanza termogravimétrica.
7. Lana de cuarzo.
8. Micro espátula.
9. Gancho para retirar objetos calientes.

Reactivos:

1. Flujo de nitrógeno - Gas de purga: Grado 5 de pureza.
2. Flujo de aire – aire seco del compresor, 21% O_2 y 79% N_2 .
3. Flujo de gas combustible (CH_4) – Gas de reducción: Grado 5 de pureza.
4. Muestra a estudiar (Óxido de Hierro, Óxido de Manganeso).

Condiciones de trabajo:

1. Peso de la muestra 50 mg $\pm$ 1 mg.
2. Temperaturas: 750, 850, 900 y 950°C.
3. Composiciones: 15, 20, 25 y 30% en volumen de gas reductor.
4. Flujos totales – reducción y oxidación: 25 L/h.
5. Tres ciclos de oxidación y de reducción corresponden a una corrida experimental.

El procedimiento consiste en colocar 50 mg $\pm$ 1 mg de muestra en la cestilla de la balanza termogravimétrica, con una tasa de calentamiento de 19 °C/min, una vez alcanzado la temperatura requerida se inicia el sistema de recolección de datos y control de flujos. La inyección de nitrógeno es para evitar cualquier riesgo por la mezcla de gases reactantes, se alimenta en cada cambio de gas, cuando se pasa de oxidación a reducción.

El experimento pasa de oxidación a reducción cuando el peso de la muestra se mantiene casi constante aun dejando fluir el gas, este cambio es semiautomático ya que las variaciones son mínimas y el comportamiento de cada muestra es diferente lo que impide que se tenga un tiempo establecido para pasar de oxidación o reducción a purga; el nitrógeno se inyecta durante dos minutos con el fin de evitar traza de gases que puedan reaccionar y ocasionar una explosión dentro del reactor. Sin embargo en el software TGA2, se programa el experimento con tiempos extendidos para los procesos de oxidación y reducción, archivos que denominamos plantillas.

De cada experimento se realizaron tres ciclos de oxidación y tres de reducción para garantizar la reproducibilidad de los datos, al analizar los dos ciclos finales se ve la repetitividad de los mismos, el primer ciclo es de ajuste del equipo a las nuevas condiciones debido a esto no se tiene en cuenta para los análisis.

En el desarrollo de este trabajo se cumplió el diseño experimental de la tabla 3:

Tabla 3. Condiciones de estudio para los minerales.

Mineral	Diámetro (μm)	Temperatura (°C)	Concentración CH ₄ (%)	Concentración N ₂ (%)
FEMA011 OXMN010	100 – 300	750	25	75
		850	25	75
		900	25	75
		950	15	85
			20	80
			25	75
			30	70

Son 7 corridas por muestra, 2 muestras: óxido de hierro y de manganeso, y 1 combustible usados: CH₄. En total son 14 corridas experimentales.

3.5. Tratamiento de datos de reactividad.

Los datos suministrados por la balanza termogravimétrica son variación de peso con respecto al tiempo a lo largo de la reacción de reducción y oxidación de los transportadores.

El termograma proporcionado por el software TGA2 muestra las fases de reducción, pérdida de masa, oxidación, ganancia de masa y purga, transición entre los ciclos que genera un ambiente inerte para el cambio de gases; como puede verse en la figura 8.

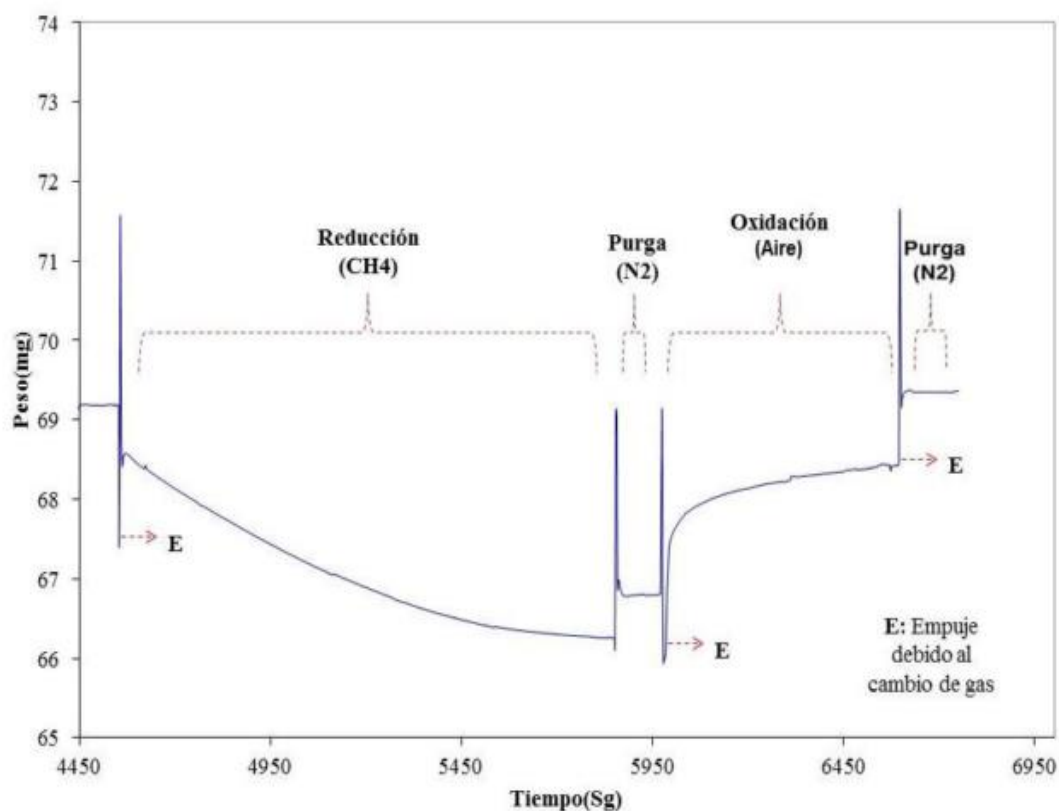


Figura 8. Termograma obtenido durante la práctica en el equipo.

Los picos formados después de un ciclo ya sea de reducción u oxidación se deben al empuje (E), fenómeno que se genera porque los gases poseen diferentes densidades y viscosidades. Cuando hay un cambio de gases, la concentración de estos durante la trayectoria en el reactor disminuye, y al inyectar el nuevo gas aumenta de forma drástica que genera esas representaciones súbitas en los termogramas.

Para determinar las conversiones durante los ciclos de reducción que presenta cada transportador, es necesario definir las reacciones que se desarrollan, tal como aparecen en la tabla 4.

Tabla 4. Reacciones presentadas durante los ciclos reducción - oxidación.

Óxido metálico	Reacción		
Fe₃O₄	Reducción	$6Fe_2O_3 + \frac{1}{2}CH_4 \rightarrow 4Fe_3O_4 + \frac{1}{2}CO_2 + H_2O$ 16	Ecuación
	Oxidación	$4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6Fe_2O_3$ 17	Ecuación
MnSiO₃	Reducción	$2Mn_7SiO_{12} + 12SiO_2 + \frac{3}{2}CH_4 \rightarrow 14MnSiO_3 + \frac{3}{2}CO_2 + 3H_2O$ Ecuación 18	
	Oxidación	$14MnSiO_3 + 3O_2 \rightarrow 2Mn_7SiO_{12} + 12SiO_2$	Ecuación 19

Con estas reacciones se puede determinar la conversión del sólido durante el tiempo que esté sometido a las condiciones de estudio, por medio de las ecuaciones 8 y 9. Respectivamente:

$$X_R = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_R}$$

$$X_O = 1 - X_R$$

m_o = Masa de la muestra totalmente oxidada.

m_R = Masa de la muestra totalmente reducida.

m = Masa de la muestra en un instante de la reacción.

Los datos registrados en el momento del empuje deben ser corregidos para determinar las gráficas de conversión de los transportadores, esto se realiza extrapolando desde los datos estables de final de la purga hasta inicio de la reducción con el fin de determinar la masa de reducción inicial que es la variable desconocida e importante para el análisis de los transportadores, teniendo en cuenta que el empuje debe ser igual en ambos casos cuando se pasa de purga a reducción o a oxidación y viceversa, ya que se utiliza el mismo gas de purga. En la figura 9 se ve el final de la purga e inicio de la reducción y la línea punteada denota la extrapolación que se hace de los datos.

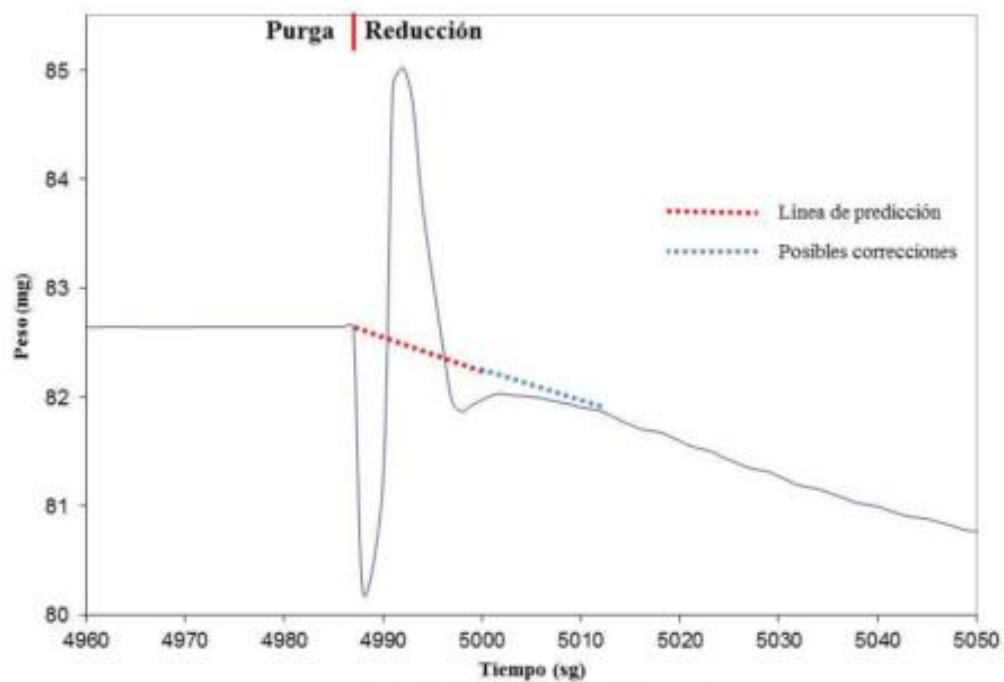


Figura 9. Representación gráfica (termograma) del tratamiento de los datos para eliminar el empuje.

En las figuras 10 y 11 se pueden apreciar los datos que se deben tener en cuenta para hacer el tratamiento de los mismos. En la figura 10 se tiene la masa en un punto de purga (MN_2), la masa en un punto de reducción (M_{Red}) y en la figura 11 se puede observar la diferencia entre estos dos puntos (Dm).

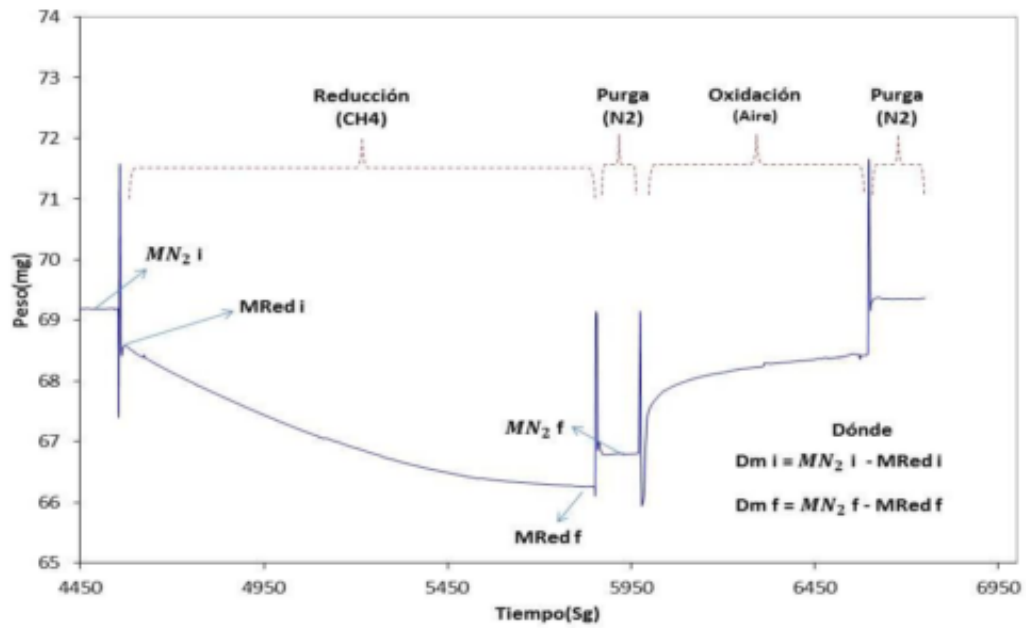


Figura 10. Puntos de ajuste para el empuje.

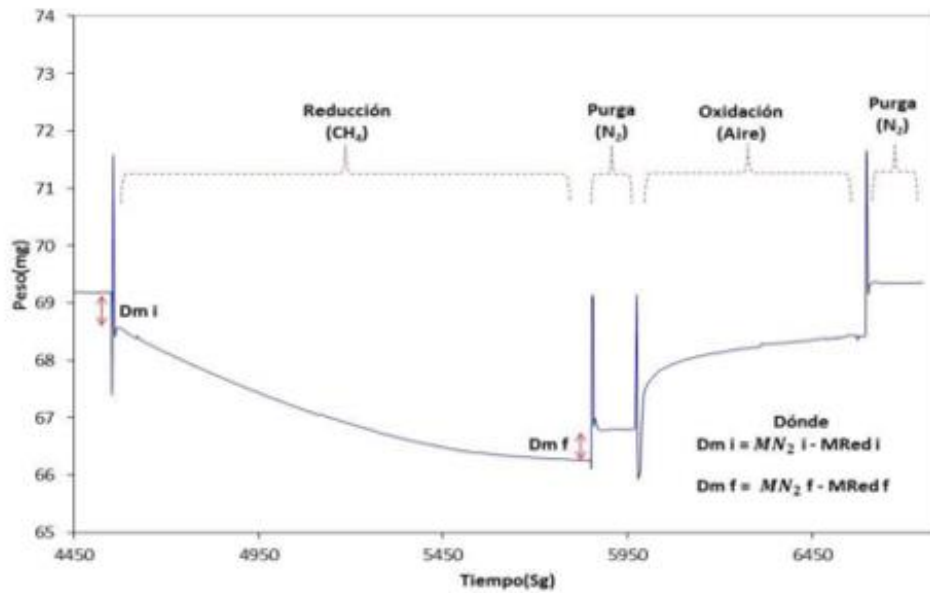


Figura 11. Relación de las variables en el cambio de gases.

MRedi es el punto de ajuste que debe ser hallado, para determinarlo se asume que Dmi y Dmf son iguales, debido a que el cambio de gas siempre se realiza con nitrógeno. De esta manera se obtiene:

$$D_{mi} = MN_{2i} - MRedi \quad \text{Ecuación 20}$$

$$D_{mf} = MN_{2f} - MRedf \quad \text{Ecuación 21}$$

El sufijo i y f denotan el estado inicial y final del ciclo.

Una vez conocido el punto de ajuste, se procede a ingresarlo como valor inicial en el ciclo correspondiente a la reducción, evitando la perturbación ya conocida como empuje (E).

3.6. Capacidad de transporte.

La capacidad de transporte de oxígeno (R_O) es la cantidad de oxígeno que el transportador transfiere entre el aire y el combustible, depende de la fase activa del transportador, ver ecuación 7.

Un R_O alto indica que el material es buen candidato para ser usado en la tecnología CLC, porque va a intercambiar más oxígeno por unidad de masa y por lo tanto se requerirá menor cantidad del mineral; se llega a la misma conclusión si se presenta mayor fase activa en el transportador.

3.7. Parámetros cinéticos.

Las constantes cinéticas de los transportadores sólidos de oxígeno se determinaron haciendo análisis de reactividad en la balanza termogravimétrica del laboratorio de Combustión Combustibles de la Universidad del Valle, a las siguientes condiciones de trabajo:

- Peso de la muestra: 50 mg $\pm$ 1 mg
- Temperatura: 750, 850, 900 y 950°C.
- Tres ciclos oxidación – reducción.
- Flujos de aire y de gas combustible: 25 L/h.
- Concentración del gas combustible: 15, 20, 25 y 30%.

Como gas combustible o reductor se utiliza CH₄ porque es el gas que reporta el peor comportamiento en la tecnología CLC comparado con H₂ y CO, al obtener resultados prometedores en el escenario más pesimista, se garantiza que en estudios posteriores no habrá problema con los otros gases combustibles mencionados anteriormente (Abad et al., 2011, Abad et al., 2007, Dueso et al., 2012).

3.7.1. Determinación del orden de reacción.

Debido a que el OXMN010 presenta características de TSO para implementar en CLOU los cálculos cinéticos difieren con respecto a la FEMA011 en algunos aspectos; el proceso por el cual se determinan los parámetros cinéticos para ambos minerales de estudio se describe a continuación.

Para calcular el orden de reacción de la FEMA011 se linealiza la ecuación 12 en forma logarítmica, (ecuación 22). El orden de reacción se calcula a partir de la pendiente de la representación de $\ln \tau$ vs $\ln C_{CH_4}$.

$$\ln(\tau) = \ln\left(\frac{\rho_B * r_g}{b * k_s}\right) - n * \ln C_{CH_4} \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde b es un coeficiente estequiométrico que se calcula con la siguiente relación

$$b = \frac{\text{moles de reactivo sólido}}{\text{moles de reactivo gas}} \quad \text{Ecuación 23}$$

Y el radio del grano se calcula con la siguiente ecuación (Celaya, 2007):

$$r_g = \frac{3 * (\%wt \text{ fase activa})}{S_g * PM_{\text{fase activa}} * \rho_{\text{fase activa}}} \quad \text{Ecuación 24}$$

Por lo tanto para conocer el orden de reacción (n) es necesario conocer los tiempos de conversión completa del transportador (τ) con distintas concentraciones de gas reductor (C_{CH_4}).

Para determinar los τ de la FEMA011 se representan los resultados experimentales de conversión del TSO, como $1-(1-x)^{1/3}$, obtenidos con distintas concentraciones de CH_4 , frente al tiempo y se ajustan los datos a una recta. Si la reacción sigue el modelo de grano con control cinético, la pendiente de la recta ajustada corresponde a $1/\tau$.

En el caso del OXMN010, se linealiza la ecuación 15 en forma logarítmica asumiendo que la concentración de metano en el equilibrio es igual a cero, en otras palabras que el OXMN010 fue capaz de convertir todo el metano en CO_2 y H_2O (ecuación 25). El orden de reacción se calcula a partir de la pendiente de la representación de $\ln \tau$ vs $\ln C_{CH_4}$.

$$\ln(\tau) = \ln(k_s) - n * \ln C_{CH_4} \quad \text{Ecuación 25}$$

Para determinar los τ del OXMN010 se representan los resultados experimentales de conversión del TSO, obtenidos con distintas concentraciones de CH_4 , frente al tiempo y se ajustan los datos a una recta. Si la reacción sigue el modelo de grano con control cinético, la pendiente de la recta ajustada corresponde a $1/\tau$.

3.7.2. Determinación de la energía de activación y factor pre- exponencial.

Primero se determinan los τ a diferentes temperaturas de la misma manera que se hizo para el orden de reacción, estos τ se usan para calcular las constantes cinéticas (k_s) a partir de la ecuación 12 en la FEMA011 y la ecuación 15 en el caso del OXMN010.

Con los k_s calculados se procede a linealizar la ecuación de Arrhenius (Ecuación 13) en forma logarítmica (ecuación 26). La constante pre-exponencial se calcula a partir de la intersección con la ordenada y la energía de activación es la pendiente de la representación $\ln k_s$ vs $1/T$.

$$\ln(k_s) = \frac{-E_a}{RT} + \ln(k_o) \quad \text{Ecuación 26}$$

4. RESULTADOS Y ANALISIS

4.1. Caracterización de los minerales bajo estudio.

En la tabla 5 se presenta la distribución de tamaño que presentan las partículas del OXMN010 y la FEMA011 entre los diámetros 100-300 μm .

Tabla 5. Análisis granulométrico de las muestras bajo estudio.

Malla	Límite inferior (μm)	Límite superior (μm)	Fracción másica retenida OXMN010	Fracción másica retenida FEMA011
50	297	300	0.0165	0
60	250	297	0.1600	4.70E-03
80	177	250	0.3186	0.1807
100	149	177	0.1470	0.1082
120	125	149	0.1063	0.0751
140	105	125	0.1726	0.1117
Fondo	100	105	0.0790	0.5196

Para el OXMN010 la distribución de tamaños es bastante uniforme ya que los retenidos por cada malla son muy similares, en cambio en el caso de la FEMA011 se observa una tendencia al diámetro del límite inferior lo que sugiere que el material tiene más partículas de tamaño cercano a 100 μm .

El análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) se realizó en el equipo Thermo Scientific, modelo ARL9900 Workstation con tubo de Rayos X para fluorescencia con ánodo de rodio; los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Análisis FRX elemental de los minerales colombianos.

		Expresado en porcentaje másico										
Identificación	Tamaño	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	Cr	Mn	LOI	O	SUMA
OXMN010	100-300µm	12.997	2.478	3.477	1.894	0.748	0.162	0.024	35.661	10.320	30.693	98.453
FEMA011	100-300µm	1.580	0.398	65.910	0.808	0.147	0.031	0.019	0.034	0.000	30.985	99.912

En el análisis FRX no se tuvo en cuenta los elementos cuyo porcentaje molar era menor a 0.01%, ya que se consideraron despreciables para los cálculos, por eso la suma de los porcentajes es diferente de 100%.

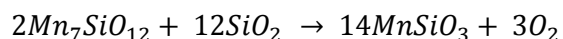
El análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizó en el equipo Thermo Scientific, modelo ARL9900 Workstation, con tubo de rayos X para difracción con ánodo de cobre y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Análisis cristalográfico DRX de los minerales.

Mineral	MnSiO ₃	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ SiO ₄	Otras fases cristalinas
	Rodonita	Wüstita	Magnetita	Fayalita	
OXMN010	85.44	6.11	0.00	0.00	8.45
FEMA011	0.00	0.00	94.13	2.26	3.61

Al realizar el análisis cristalográfico, se obtuvo que la rodonita (*MnSiO₃*) es el compuesto que predomina en el OXMN010 y la magnetita (*Fe₃O₄*) es el compuesto en mayor proporción en la FEMA011.

A partir de los datos de la tabla 7 de DRX, se obtuvo un valor de 0.42 para la relación molar $Si/(Mn + Si)$ en el OXMN010. Teniendo en cuenta este valor, el rango de temperaturas con el cual se trabajó, entre 750 – 950 °C, y el diagrama de fases de la figura 12 que relaciona estos dos parámetros, se obtuvo que las fases activas presentes en el mineral OXMN010 son Braunita y Tridimita (Rydén et al., 2014). La presencia de estos compuestos genera la siguiente reacción de desacoplamiento de oxígeno:



Ecuación 27

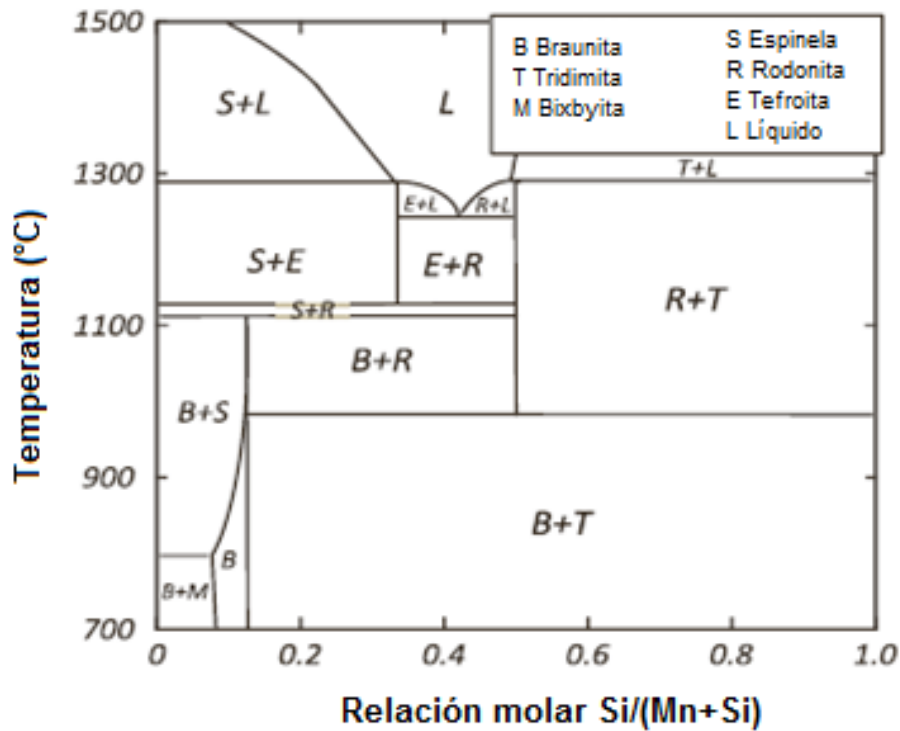


Figura 12. Diagrama de fases binario de $(\text{Mn}_y\text{Si}_{1-y})\text{O}_x$ (Rydén et al., 2014).

Debido a la reacción de desacoplamiento, la reducción no se presenta en estado gas – sólido como es lo habitual en la tecnología CLC, sino gas – gas lo que hace que el mineral OXMN010 sea un posible TSO para ser usado en la tecnología CLOU.

El análisis BET se realizó en el equipo Micromeritics ASAP 2020, y mediante este se determinó el área superficial para cada una de las muestras, factor que influye en la capacidad de transportar oxígeno; los resultados son presentados en la tabla 8, los valores encontrados para el OXMN010 están próximos a los obtenidos en un análisis previo a este estudio (Herrera, 2014).

Tabla 8. Resultados de la determinación del área superficial por método BET.

Muestra	tamaño [μm]	Área Superficial BET [m ² /g]
FEMA011	100-300	1.0779
OXMN 010	100-300	26.8728

4.2. Capacidad de transporte de oxígeno.

Las capacidades de transporte de oxígeno teóricas ($R_{max,TO}$) y experimentales a la temperatura de 950 °C, se determinaron teniendo en cuenta las ecuación 7 y las reacciones de las ecuaciones 17 y 19, y se resumen en la tabla 9.

Tabla 9. Capacidad de transporte de oxígeno teórica y experimental.

Muestras	Fase activa (oxidada/reducida)	$R_{max,TO}$ (%w)	Ro (%w)
FEMA011	Fe_2O_3/Fe_3O_4	3.14	7.74
OXMN010	$(Mn_7SiO_{12} + SiO_2)/MnSiO_3$	4.24	3.30

Las capacidades de transporte de oxígeno fueron encontradas experimentalmente; para el caso de la FEMA011 la capacidad experimental supera la teórica esperada de la reacción propuesta (Ecuación 16), esto se debe a que a las condiciones de operación la fase activa llega a mayores estados de oxidación y reducción que los planteados inicialmente; si se supone que la reacción va de hematita a wüstita (FeO), se obtiene una capacidad de transporte máxima de 9.43%, la cual superaría la capacidad de transporte experimental, pero esta reacción no es viable para procesos CLC industriales debido a que se podría ver reducida la pureza del CO₂ de la corriente de salida del RR por un aumento de las concentraciones de equilibrio del gas combustible (Jerndal et al., 2006).

Para el caso del OXMN010 se tiene que la capacidad experimental está por debajo de la calculada a partir de la reacción de desprendimiento de oxígeno (Ecuación 27), lo cual concuerda con lo esperado, debido a que en el mineral hay otras fases orgánicas y cristalinas que no permiten que se transporte la cantidad de oxígeno teórica.

4.3. Análisis de las curvas de conversión.

4.3.1. Efecto de la concentración de metano.

Para determinar el efecto de la concentración de gas en la cinética de la reacción de reducción, se realizaron experimentos a una temperatura de 950°C variando la concentración de CH₄ (15, 20, 25 y 30%) usando como TSO la FEMA011 y el OXMN010. En las figuras 13 y 14 se puede evidenciar que un incremento en la concentración del gas reductor produce un aumento en la velocidad de reacción.

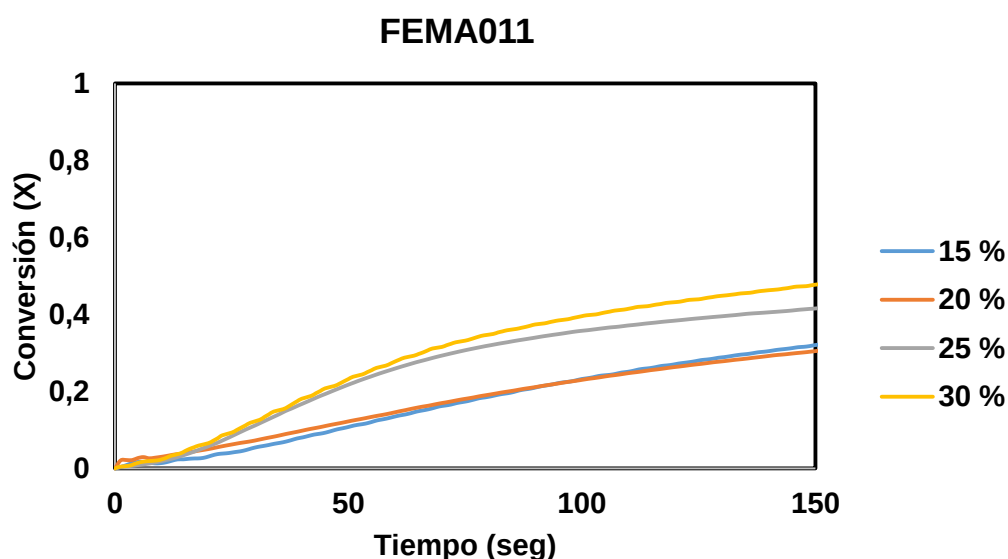


Figura 13. Efecto de la concentración de CH₄ a una temperatura de 950°C en los ciclos de reducción de la FEMA011.

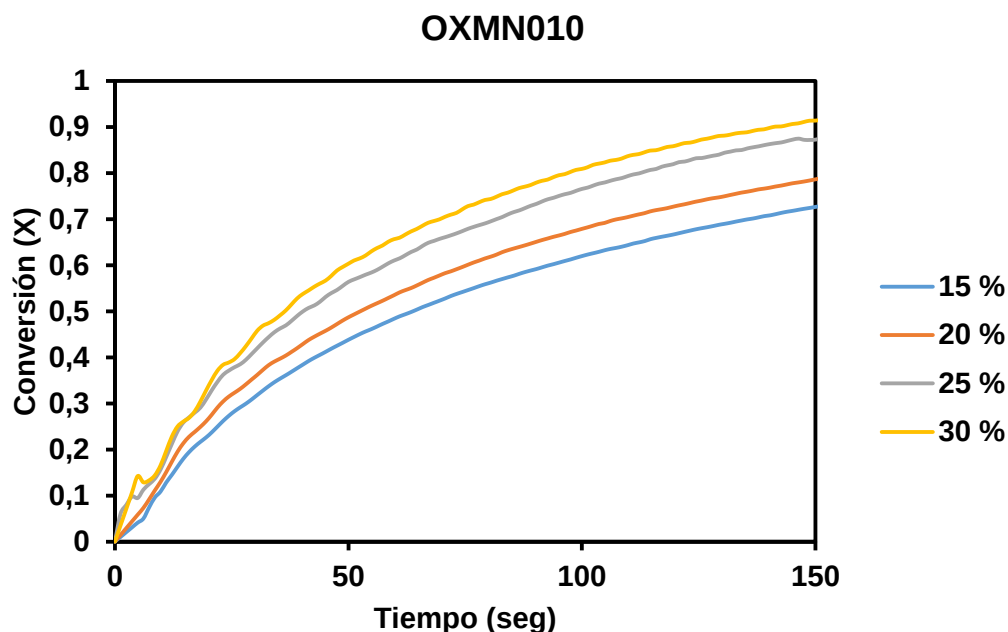


Figura 14. Efecto de la concentración de CH_4 a una temperatura de 950°C en los ciclos de reducción del OXMN010.

En las figuras 13 y 14 se puede observar que el OXMN010 es más sensible a los cambios de concentración de CH_4 . Además para una concentración de 30% de CH_4 el OXMN010 presenta conversiones superiores al 90% en 150 segundos, tiempo en el cual la FEMA011 presenta conversiones inferiores al 50%.

4.3.2. Efecto de la temperatura.

El efecto de la temperatura en la conversión fue estudiado. En las figuras 15 y 16 se observa el efecto de la temperatura en la reacción de reducción y oxidación de la FEMA011 y el OXMN010 en una atmosfera con una composición de 25% CH_4 y 75% de N_2 . Se puede evidenciar en el rango de temperaturas de 750 a 950°C que un incremento en la temperatura causa un incremento en la velocidad de reacción.

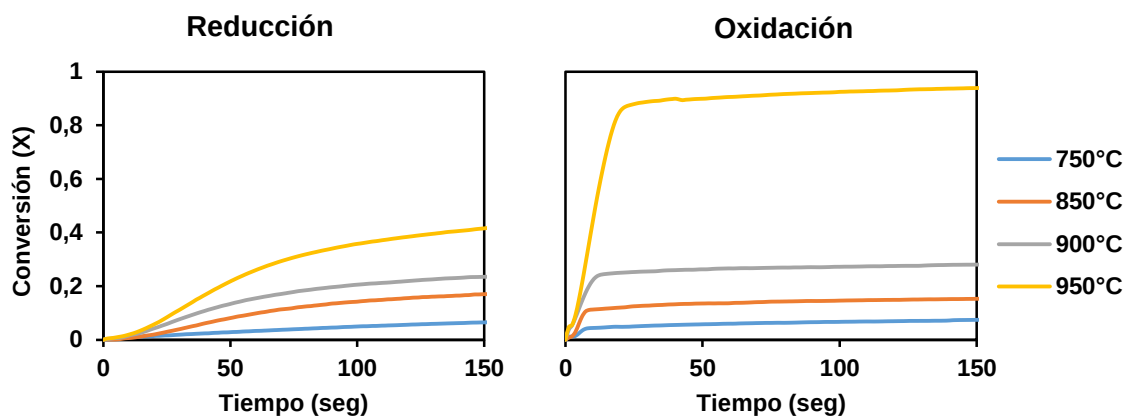


Figura 15. Efecto de la temperatura en la conversión de la FEMA011 a 25% de CH_4 .

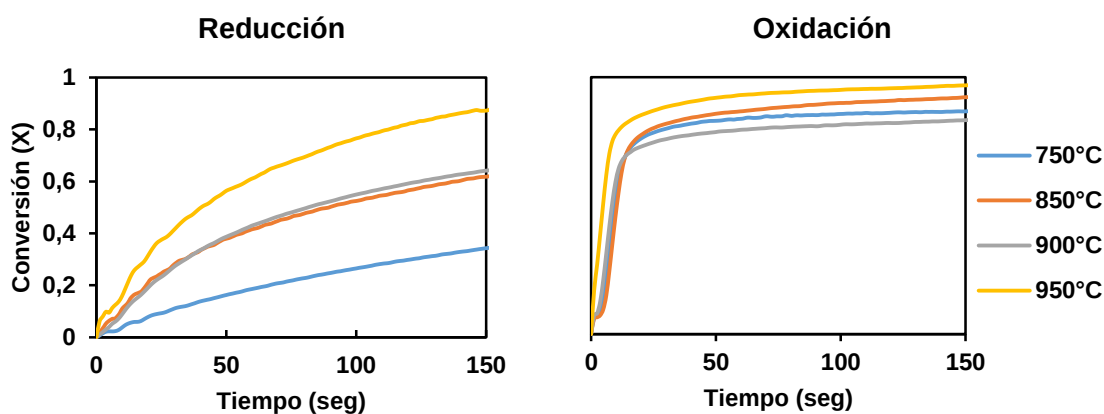


Figura 16. Efecto de la temperatura en la conversión del OXMN010 a 25% de CH_4 .

En las figuras 15 y 16 se puede observar que para una temperatura de 950°C, en 150 segundos la FEMA011 alcanza una conversión aproximada del 42 % en la reducción, mientras que el OXMN010 llega a un 97%. Por otro lado en la reacción de oxidación la FEMA011 presenta grandes cambios en la conversión a la temperatura de 950°C en comparación con temperaturas inferiores, comportamiento que no se da en el OXMN010 donde la conversión en la oxidación no es muy sensible a los cambios de temperatura.

4.4. Determinación de los parámetros cinéticos.

4.4.1. Determinación del orden de reacción.

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.7.1 del desarrollo experimental, se grafican los datos de conversión con respecto al tiempo y se obtienen los τ a diferentes concentraciones de CH_4 (ver tabla 10) a partir de las pendientes de las rectas, los ajustes lineales para cada muestra se pueden observar en las figuras 17 y 18.

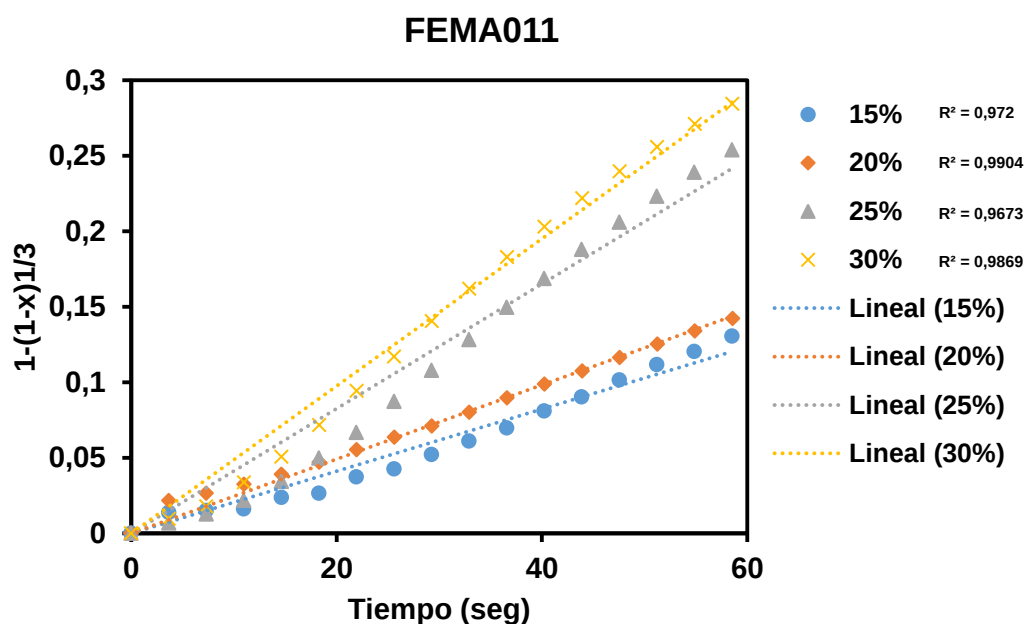


Figura 17. Ajustes lineales de la FEMA011 variando la concentración de CH_4 a 950°C.

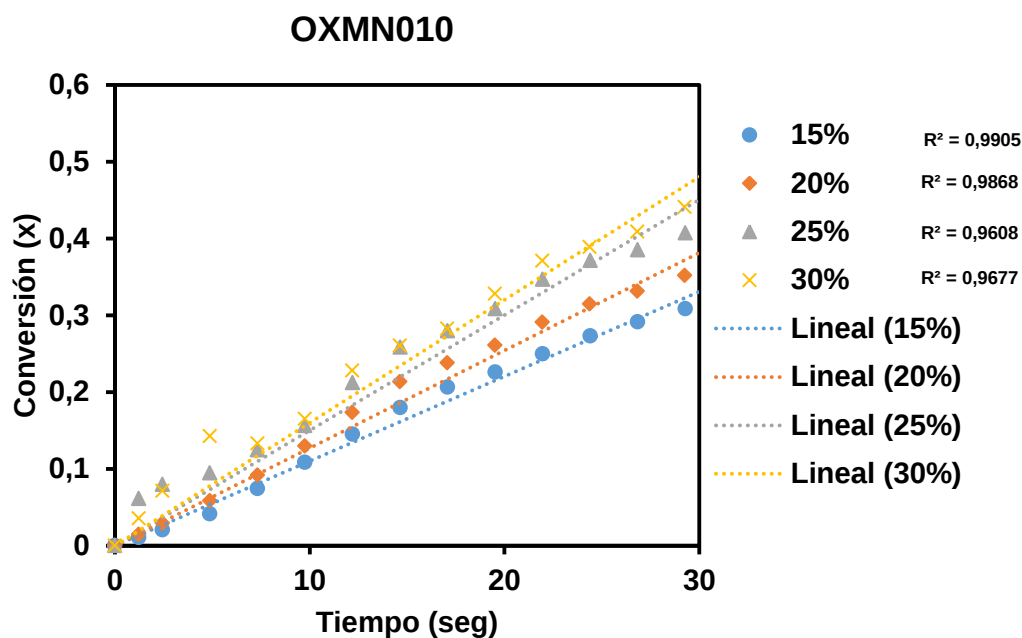


Figura 18. Ajustes lineales del OXMN010 variando la concentración de CH_4 a 950°C .

Tabla 10. Tiempo de conversión completa (τ) a diferentes concentraciones de CH_4 y 950°C .

	CH_4 (%)	τ (min)
OXMN010	15	1.81
	20	1.62
	25	1.40
	30	1.30
FEMA011	15	23.50
	20	19.59
	25	11.28
	30	9.43

En las figuras 19 y 20 se representa $\ln \tau$ frente a $\ln C_{\text{CH}_4}$ (mol/m^3) utilizando los valores de la tabla 10, las rectas obtenidas corresponden a las ecuaciones 22 y 25, y sus pendientes corresponden al orden de reacción; de la pendiente de las rectas se obtiene un $n \approx 0.56$ para el OXMN010 y $n \approx 1.41$ para la FEMA011.

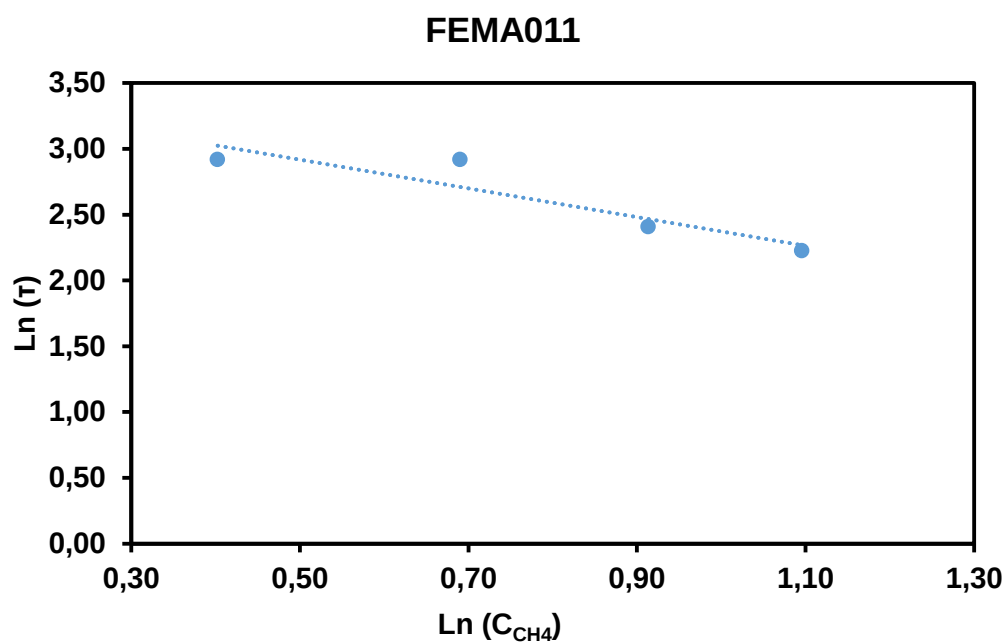


Figura 19. Ajustes lineales para la determinación de las órdenes de reacción para la FEMA011.

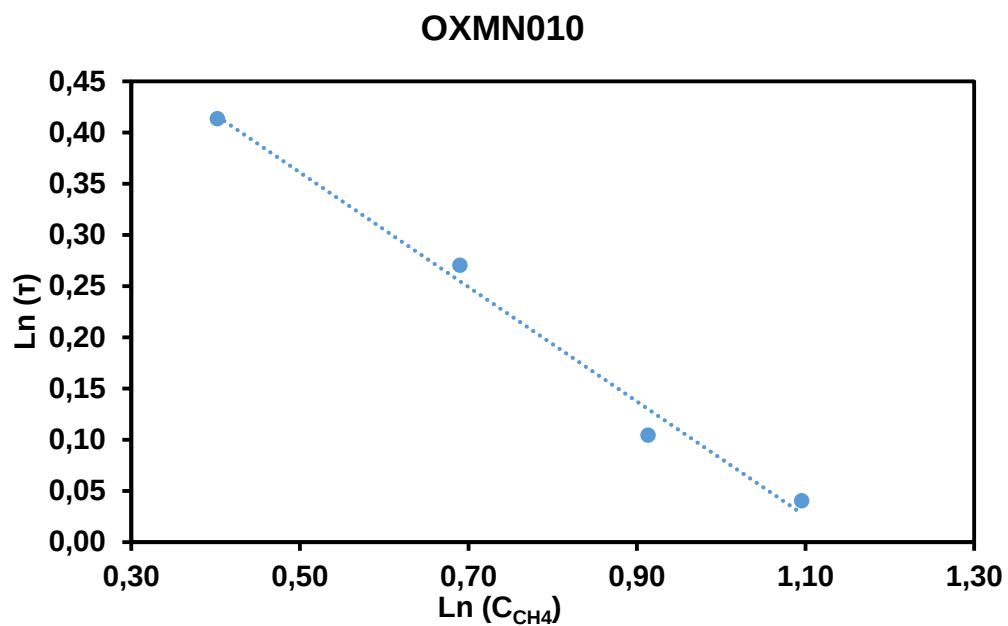


Figura 20. Ajustes lineales para la determinación de las órdenes de reacción para el OXMN010.

4.4.2. Determinación de la energía de activación y el factor pre-exponencial.

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.7.2 del desarrollo experimental, se grafican los datos de conversión con respecto al tiempo y se obtienen los τ a diferentes concentraciones de CH_4 (ver tabla 10) a partir de las pendientes de las rectas, los ajustes lineales para cada muestra se pueden observar en las figuras 21 y 22.

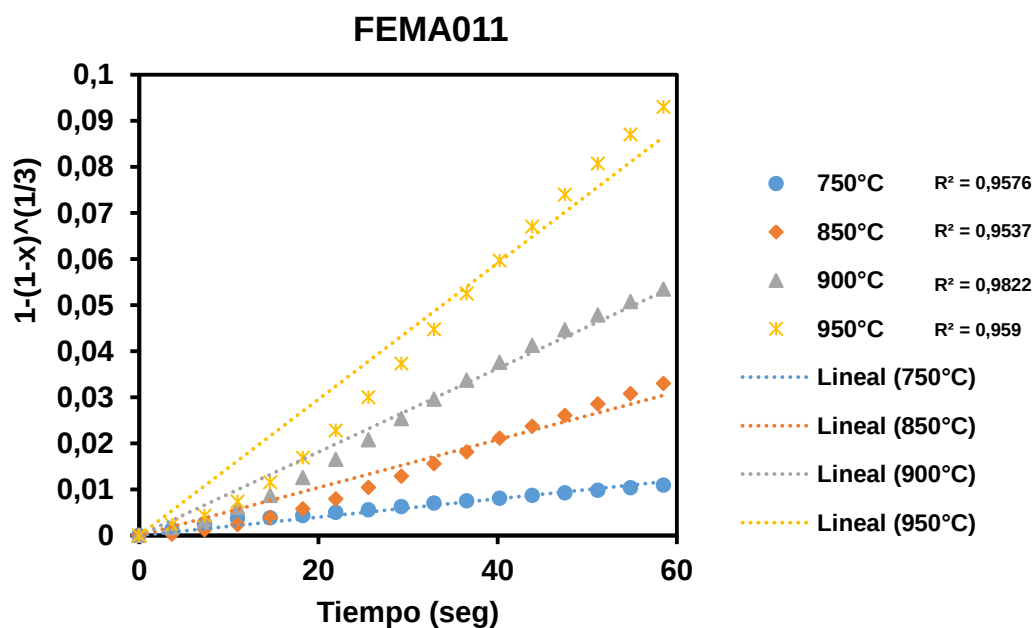


Figura 21. Ajustes lineales de la FEMA011 para determinar los tiempos de conversión completa (τ) a las temperaturas de trabajo y 25% de CH_4 .

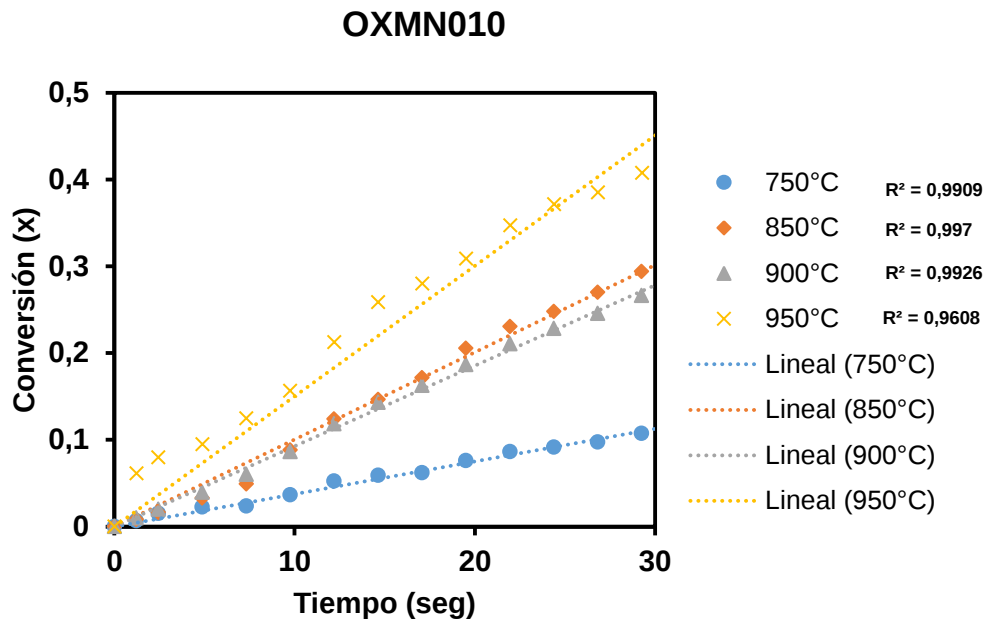


Figura 22. Ajustes lineales de la OXMN010 para determinar los tiempos de conversión completa (τ) a las temperaturas de trabajo y 25% de CH_4 .

Con los τ encontrados a partir de la pendiente de las rectas de las figuras 21 y 22, se calcularon las k_s a diferentes temperaturas para ambos minerales de estudio, los resultados se pueden ver en la tabla 11. En el caso de la FEMA011 fue necesario conocer la densidad de partícula de la fase activa (Fe_3O_4), debido a que es uno de los parámetros necesarios para calcular el radio del grano según la ecuación 24, esta densidad esta reportada en la literatura y es igual a 5.18 g/cm^3 (Blaney, 2007).

Tabla 11. Tiempos de conversión completa y constantes cinéticas a diferentes temperaturas.

Muestra	T (°C)	τ (min)	$k_s \cdot 10^4$ (m/s(mol/m ³) ⁿ)
FEMA011	750	83.55	5.18E-04
	850	32.05	1.35E-03
	900	18.41	2.35E-03
	950	11.28	3.84E-03
OXMN010	750	4.29	23.31
	850	1.69	59.31
	900	1.76	56.75
	950	1.11	90.05

Con los k_s calculados y la forma logarítmica de la ecuación de Arrhenius (Ecuación 26) se obtuvieron las figuras 23 y 24, cuyo ajuste permite determinar la energía de activación y la constante pre-exponencial de la reducción de la FEMA011 y el OXMN010.

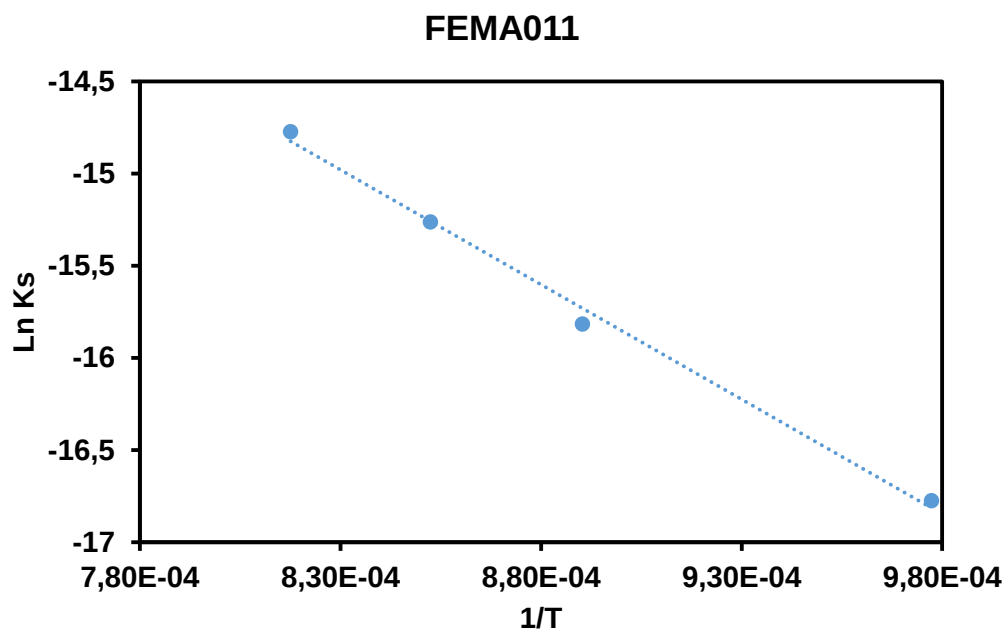


Figura 23. Ajustes lineales para la determinación del factor pre-exponencial y la energía de activación para la FEMA011.

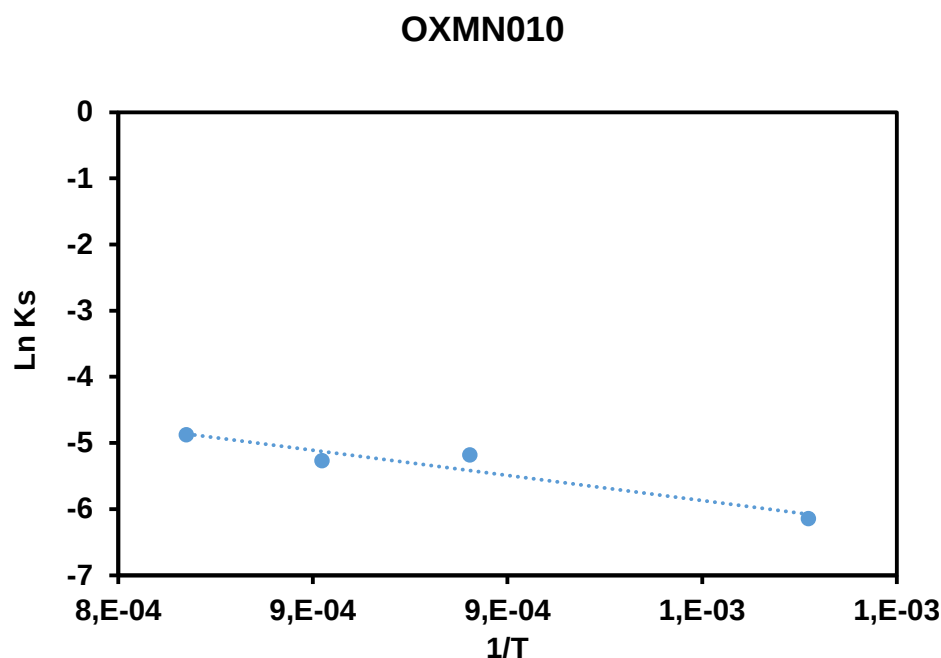


Figura 24. Ajustes lineales para la determinación del factor pre-exponencial y la energía de activación para el OXMN010.

Las energías de activación obtenidas para la reacción de reducción fueron de 103.64 kJ/mol para el caso de la FEMA011 y de 66.49 kJ/mol para el OXMN010, lo que indica que la reacción de reducción de la FEMA011 es más sensible a los cambios de temperatura y además requiere una mayor energía para llevarse a cabo (Levenspiel, 1993). Estas energías de activación son más altas que las obtenidas en otros estudios para transportadores a base de Fe, Ni y Cu, que obtuvieron valores entre 14 a 33 kJ/mol (Abad et al., 2007). Otra investigación obtuvo un valor de 119 kJ/mol para un transportador cuya fase activa era Mn_3O_4 (Zafar et al., 2007), este resultado es mayor que el obtenido para nuestro transportador a base de Mn.

Los factores pre-exponenciales obtenidos para la FEMA011 y el OXMN010 fueron 0.01 y 6.08 m/s $(\text{mol}/\text{m}^3)^{1-n}$ respectivamente, lo que indica que son más frecuentes las colisiones moleculares entre los reactivos en la reacción de reducción del OXMN010 (Levenspiel, 1993).

5. CONCLUSIONES

- A partir del ajuste de los resultados experimentales se han obtenido órdenes de reacción, factor pre-exponencial y energía de activación, de la combustión con CH₄ de los minerales del suroccidente colombiano propuestos como TSO. Los resultados se muestran en la tabla 12:

Tabla 12. Resumen de resultados.

FEMA011	n	1.41
	K_o(m/s(mol/m³)¹⁻ⁿ)	0.01
	E_a(KJ/mol)	103.64
OXMN010	n	0.56
	K_o(m/s(mol/m³)¹⁻ⁿ)	6.08
	E_a(KJ/mol)	66.49

Del análisis de estos parámetros se deduce que la velocidad de reducción es más sensible a la temperatura en el caso de la FEMA011 en comparación con el OXMN010, ya que para este último la energía de activación es más baja. Al comparar estas energías de activación con las obtenidas por otros autores se puede concluir que ambos minerales están dentro del rango de investigaciones anteriores los cuales obtuvieron valores entre 14 y 119 kJ/mol para TSO a base de Fe y Mn con previa preparación (Abad et al., 2007, Zafar et al., 2007).

- Se determinó la capacidad de transporte de oxígeno de ambos minerales, obteniendo un R_o de 7.74% para la FEMA011, este valor es superior que al obtenido para el OXMN010 (3.30%), pero a pesar de ser un factor importante debido a que se requerirá menos cantidad de óxido metálico por unidad de combustible, esta no es una capacidad de transporte que se pueda usar totalmente ya que por limitaciones termodinámicas la única reacción viable en procesos CLC es la transformación de Fe₂O₃ a Fe₃O₄.

- Se encontró que el OXMN010 a pesar de tener una capacidad de transporte de oxígeno menor comparada con la de la FEMA011, presentó conversiones de hasta 90% en 150 segundos, tiempo en el cual la FEMA011 presentó conversiones inferiores al 50%, esto es beneficioso debido a que entregará más oxígeno por unidad de tiempo, lo cual generaría una reducción en la cantidad de óxido metálico necesario en los procesos de combustión.
- Se evaluó el efecto de la concentración de CH_4 en el reactor, tanto en la FEMA011 como en el OXMN010 se observó un efecto positivo en la conversión al aumentar la concentración de combustible.
- Se analizó el efecto de la temperatura de reacción en la reactividad de las muestras, tanto en la FEMA011 como en el OXMN010 se encontró que un aumento en la temperatura genera un incremento en la velocidad de reacción.

6. RECOMENDACIONES.

- Es recomendable realizar experimentos usando más concentraciones de CH_4 para determinar en qué condiciones se podrían presentar problemas de carbonilla y además mejorar los ajustes del orden de reacción.
- Debido a que en este trabajo se usó CH_4 como combustible y este provoca condiciones adversas de reducción, se recomienda hacer el mismo procedimiento experimental con H_2 y CO , combustibles con los cuales se esperaría mejores resultados, según investigaciones previas (Abad et al., 2011, Abad et al., 2007, Dueso et al., 2012).
- Se sugiere realizar experimentos a temperaturas intermedias de trabajo para observar más claramente el efecto de la misma y mejorar la calidad de los ajustes del factor pre-exponencial y de la energía de activación.
- Ya que los minerales de estudio presentaron resultados opuestos en lo que respecta a capacidad de transporte de oxígeno y velocidad de reacción, podrían estudiarse posteriormente mezclas de FEMA011 y OXMN010, esto probablemente ayudará a dar un balance entre estas dos propiedades y además podría solucionar los problemas de sinterización que presenta la FEMA011, debido a que aumentaría la concentración de inertes gracias a que en el OXMN010 están en mayor proporción.
- Debido a la buena reactividad y a las capacidades de transporte de oxígeno que presentaron la FEMA011 y el OXMN010 se sugiere futuros experimentos usando lecho fluidizado discontinuo, para observar su comportamiento a escala piloto, ya que se aprovecha toda el área superficial de la partícula.

BIBLIOGRAFÍA

- Abad, A., Adánez, J., Cuadrat, A., García-Labiano, F., Gayán, P., & de Diego, L. F. (2011). Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 66(4), 689–702. <http://doi.org/10.1016/j.ces.2010.11.010>
- Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L. F., Gayán, P., Adánez, J., Garcia-Labiano, F., ... de Luis F., D. (2007). Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-Based Oxygen Carriers Using Syngas (CO + H₂) for Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels*, 21(4), 1843–1853. <http://doi.org/10.1021/ef070025k>
- Adanez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., & De Diego, L. F. (2012). Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(2), 215–282. <http://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001>
- Adanez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., & de Diego, L. F. (2012). Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(2), 215–282. <http://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001>
- Adánez, J., De Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, a., & Palacios, J. M. (2004). Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy and Fuels*, 18(2), 371–377. <http://doi.org/10.1021/ef0301452>
- Arjmand, M., Leion, H., Lyngfelt, A., & Mattisson, T. (2012). Use of manganese ore in chemical-looping combustion (CLC)-Effect on steam gasification. <http://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.02.001>
- Azimi, G., Mattisson, T., Leion, H., Rydén, M., & Lyngfelt, A. (2015). Comprehensive study of Mn–Fe–Al oxygen-carriers for chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 34, 12–24. <http://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.12.022>
- Blaney, L. (2007). Magnetite (Fe₃O₄): Properties, synthesis, and applications. *Lehigh Review*, 15, 32–81.
- Casamachin, D. A. G., & Gutiérrez, T. X. P. (2015). Análisis de reactividad de materiales basados en cromita, óxidos de hierro y óxidos de manganeso como posibles transportadores sólidos de oxígeno. *Journal of Chemical Information and Modeling*.
- Celaya, J. (2007). Combustión de CH₄ en lecho fluidizado con separación inherente de CO₂ por medio de transportadores sólidos de oxígeno de base cobre.
- Cho, P. (2005). *Development and Characterisation of Oxygen-Carrier Materials for Chemical-Looping Combustion*.
- Cuadrat, A. (2012). Combustión de Carbón con captura de CO₂ usando ilmenita como

transportador de oxígeno. Retrieved from
[http://digital.csic.es/bitstream/10261/48592/1/Tesis-Cuadrat-\(ESP\).pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/48592/1/Tesis-Cuadrat-(ESP).pdf)

- de Diego, L. F., Abad, A., Cabello, A., Gaya, P., García, F., & Adánez, J. (2014). Reduction and Oxidation Kinetics of a CaMnMgO Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 87–103.
- Dueso, C., Ortiz, M., Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L. F., Gayán, P., & Adánez, J. (2012). Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming. *Chemical Engineering Journal*, 188(x), 142–154. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.124>
- Forero, C. R. (2011). *Combustión de gas con captura de CO2 mediante transportadores sólidos de oxígeno basados en cobre*.
- Garcia-Labiano, F., & Diego, L. De. (2004). Reduction and oxidation kinetics of a copper-based oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2), 8168–8177. <http://doi.org/10.1021/ie0493311>
- Hallberg, P., Jing, D., Ryde, M., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2013). Chemical Looping Combustion and Chemical Looping with Oxygen Uncoupling Experiments in a Batch Reactor Using Spray-Dried CaMn 1 –. *Energy & Fuels*, 1473–1481.
- Herrera, G. (2014). *Caracterización de materiales sólidos como posibles transportadores de oxígeno para un sistema de combustión avanzada*. Universidad del Valle.
- Horst, R., & Karl, K. (1983). *Efficiency and Costing*. (R. A. Gaggioli, Ed.) (Vol. 235). WASHINGTON, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. <http://doi.org/10.1021/bk-1983-0235>
- Hossain, M. M., & de Lasa, H. I. (2008). Chemical-looping combustion (CLC) for inherent separations—a review. *Chemical Engineering Science*, 63(18), 4433–4451. <http://doi.org/10.1016/j.ces.2008.05.028>
- INGEOMINAS. (1987). Recursos Minerales de Colombia. In A. Villegas (Ed.), *Publicaciones Geológicas Especiales De Ingeominas* (Segunda Ed, pp. 220–274). Bogotá D.C.
- INGEOMINAS. (2008). LICENCIA DE EXPLOTACION 19734 001.
- IPCC. (2015). *IPCC Expert Meeting on Climate Change , Food , and Agriculture Edited by : IPCC Expert Meeting on Climate Change , Food , and Agriculture*.
- Ishida, M., Zheng, D., & Akehata, T. (1987). Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis. *Energy*, 12(2), 147–154. [http://doi.org/10.1016/0360-5442\(87\)90119-8](http://doi.org/10.1016/0360-5442(87)90119-8)
- Jerndal, E., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2006). Thermal analysis of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(A9), 795–806.

<http://doi.org/10.1205/cherd05020>

- Johansson, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A., & Thunman, H. (2006). Combustion of Syngas and Natural Gas in a 300W Chemical-Looping Combustor. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(9), 819–827. <http://doi.org/10.1205/cherd05024>
- Källén, M., Hallberg, P., Rydén, M., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2014). Combined oxides of iron, manganese and silica as oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel Processing Technology*, 124, 87–96. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.020>
- Kronberger, B., Johansson, E., Löffler, G., Mattisson, T., Lyngfelt, a, & Hofbauer, H. (2004). A Two-Compartment Fluidized Bed Reactor for CO₂ Capture by Chemical-Looping Combustion. *Chemical Engineering & Technology*, 27(12), 1318–1326. <http://doi.org/10.1002/ceat.200402137>
- Levenspiel, O. (1993). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Reverté. S.A. <http://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Lewis, W. K. (1954). Producción of pure Carbon Dioxide.
- Lyngfelt, A., Leckner, B., & Mattisson, T. (2001). A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; Application of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 56(10), 3101–3113. [http://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00007-0](http://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00007-0)
- Masaru, I., & Hongguang, J. (1995, September 5). Chemical-looping combustion power generation plant system. Retrieved from <http://www.google.com/patents/US5447024>
- Mattisson, T., Järnäs, A., & Lyngfelt, A. (2003). Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen - Application for chemical-looping combustion. *Energy and Fuels*, 17(3), 643–651. <http://doi.org/10.1021/ef020151i>
- Mattisson, T., Lyngfelt, A., & Leion, H. (2009). Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(1), 11–19. <http://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.06.002>
- Maya, J. C. (2013). *Modelado del transporte de masa y energía en las partículas de un transportador de oxígeno basado en Cobre: Aplicación para Chemical Looping Combustion*. Universidad Nacional de Colombia.
- Mendiara, T., Abad, a., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P., & Adánez, J. (2013). Biomass combustion in a CLC system using an iron ore as an oxygen carrier. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 19, 322–330. <http://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.09.012>
- Mukherjee, S., Kumar, P., Yang, A., & Fennell, P. (2015). A systematic investigation of the performance of copper-, cobalt-, iron-, manganese- and nickel-based oxygen carriers for chemical looping combustion technology through simulation models. *Chemical Engineering*

Science, 130, 79–91. <http://doi.org/10.1016/j.ces.2015.03.009>

- Pans, M. a., Gayán, P., Abad, A., García-Labiano, F., De Diego, L. F., & Adánez, J. (2013). Use of chemically and physically mixed iron and nickel oxides as oxygen carriers for gas combustion in a CLC process. *Fuel Processing Technology*, 115, 152–163. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.05.013>
- Rydén, M., Leion, H., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2014). Combined oxides as oxygen-carrier material for chemical-looping with oxygen uncoupling. *Applied Energy*, 113, 1924–1932. <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.016>
- Sahir, A. H., Sohn, H. Y., Leion, H., & Lighty, J. S. (2012). Rate Analysis of Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) for Solid Fuels. *Energy & Fuels*, 26(7), 4395–4404. <http://doi.org/10.1021/ef300452p>
- Shulman, A., Cleverstam, E., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2009). Manganese/Iron, Manganese/Nickel, and Manganese/Silicon Oxides Used in Chemical-Looping With Oxygen Uncoupling (CLOU) for Combustion of Methane. *Energy & Fuels*, 23(10), 5269–5275. <http://doi.org/10.1021/ef9005466>
- Son, S. R., & Kim, S. D. (2006). Chemical-looping combustion with NiO and Fe₂O₃ in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(8), 2689–2696. <http://doi.org/10.1021/ie050919x>
- U.S. Geological Survey. (2015). Mineral Commodity Summaries 2015 Mineral Commodity Summaries 2015. *US Geological Survey*, 196. <http://doi.org/10.3133/70140094>
- Van der Hoeven, M. (2015). Energy and climate change. *World Energy Outlook Special Report*, 1–200. <http://doi.org/10.1038/479267b>
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., & Wright, I. (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20(1), 14–27. [http://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)60002-9](http://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)60002-9)
- Zafar, Q., Abad, A., Mattisson, T., & Gevert, B. (2007). Reaction kinetics of freeze-granulated NiO/MgAl₂O₄ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. *Energy & Fuels*, 21(x), 610–618. <http://doi.org/10.1021/ef060450y>