



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



Evaluación de Rutas Energéticas en la Combustión en Ciclos Químicos

Tesis presentada por:

M.C. Mario Alberto Pérez Méndez

**A la División de Estudios de Posgrado
de la Facultad de Ingeniería Química
como requisito parcial para obtener el Grado de:**

**DOCTOR EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Director: Dr. Rafael Maya Yescas
Co-Directora: Dra. Gladys Jiménez García**

Morelia, Michoacán de Ocampo. agosto 2023.



Asunto: Impresión de Tesis.

M.P.P. Venecia Azereet Medina Ortiz.
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle, que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "EVALUACIÓN DE RUTAS ENERGÉTICAS ALTERNAS EN LA COMBUSTIÓN EN CICLOS QUÍMICOS", después de haber revisado el manuscrito que presentó el alumno **Mario Alberto Pérez Méndez**, con matrícula **1142012X**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de su Tesis.

Por lo anterior este Comité Tutoral da el aval para su impresión final.

Directo de Tesis: Dr. Rafael Maya Yescas 04002040

Codirector: Dra. Gladys Jiménez García 912999

Vocales:

Dr. Fabricio Nápoles Rivera 12002518

Dr. Rafael Huirache Acuña 11000201

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza EXT19132

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 21 de agosto de 2023.

Dr. Jaime Espino Valencia
Coordinador del Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química.



JEV/mcpa.



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química / Universidad San Nicolás de Hidalgo
Francisco J. Mújica S/N / Col. Felicitas del Río / C.P. 58060 / Morelia, Michoacán / Tél. y Fax: 443 327 3584
<http://posgrado.fiq.umich.mx/>

Dedicatoria

A Dios y a la vida, por permitirme vivir una de las mejores experiencias, llena de alegría, tristezas, sufrimientos y satisfacciones.

A Selene, porque siempre estás conmigo, por apoyarme y por creer en mí cuando todas las cosas no salían como debían. Gracias por todos estos años de cariño y comprensión; simplemente no hay palabras para describir este sentimiento. Te amo.

A Joel y José Gerardo Méndez Chávez, porque son como unos padres, por cuidarme y quererme sobremanera aun cuando no era su responsabilidad, por ser el soporte del que hoy escribe este documento. Por siempre en el corazón.

A Alberto Méndez Alvarado, por ser mi ejemplo de vida y demostrarme que con esfuerzo y constancia se puede salir adelante. Te quiero abuelito.

A Eva Cruz Parra, mujer de gran corazón que me enseñó que no importa que sangre tienes puedes convertirte en parte de la familia. Gracias por el apoyo en esos años difíciles. Gracias por ser una de las personas más importantes en mi vida, pero sobre todo gracias a Dios por cruzar nuestros caminos.

Agradecimientos

A la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, y a todos sus académicos, por la formación otorgada y las herramientas que me brindaron para enfrentar la vida.

Al Dr. Rafael Maya Yescas por el apoyo brindado, por sus enseñanzas y consejos; porque más que un asesor académico es un excelente amigo con el que se puede contar sin importar las adversidades que se presenten.

A la Dra. Gladys Jiménez García por la confianza, la paciencia mostrada y sobre todo por su gran amistad a lo largo de estos años y esperemos de los años venideros.

Al Dr. Fabricio Nápoles Rivera, al Dr. Carlos Omar Castillo Araiza y al Dr. Rafael Huirache Acuña por la colaboración científica, por tomar parte de su tiempo para involucrarse en avances, revisiones y el trabajo que esto conlleva. Además de la amistad que hemos desarrollado en este tiempo.

A todas aquellas personas que navegaron junto a mí en diversos momentos, y que me apoyaron o ayudaron de alguna manera, directa o indirectamente, en el comienzo de mi aventura en la investigación en el mundo de la Ingeniería Química, tan difícil como emocionante.

Agradezco enormemente al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para que este proyecto se llevara a buen término.

Contenido

Índice de tablas.....	5
Índice de figuras.....	6
Resumen.....	7
Abstract.....	8
1. Introducción.....	9
1.1. Antecedentes.....	9
1.2. Justificación.....	12
1.3. Planteamiento del problema.....	13
1.4. Hipótesis.....	13
1.5. Objetivos.....	13
1.5.1 Objetivo General.....	13
1.5.2 Objetivos Particulares.....	13
2. Marco Teórico.....	15
2.1. Funcionamiento de la Combustión en Ciclos Químicos.....	15
2.2. Química y termodinámica del proceso CLC.....	18
2.3. Análisis del combustible empleado para la combustión en ciclos químicos.....	22
2.3.1. Metano.....	22
2.3.2. Gas de síntesis (syngas).....	23
2.3.3. Biogás.....	23
2.3.4. Combustión en ciclos químicos con combustibles líquidos.....	24
2.3.4.1. Vaporización antes de la inyección.....	24
2.3.4.2. Pirolisis antes de la inyección.....	25
2.3.4.3. Inyección directa en el reactor.....	26
2.3.5. Efecto de las especies sulfuradas en el combustible.....	26
2.3.6. Formación de Coque.....	27
2.4. Acarreadores factibles para combustibles gaseosos.....	28
2.5. Acarreadores de oxígeno bimetálicos.....	31
2.6. La ilmenita un acarreador alternativo.....	32
3. Metodología.....	39
4. Resultados y Discusión.....	41
4.1 Análisis Termodinámico.....	41

4.2. Balance de masa	48
4.2.1. Balance de masa para óxido de níquel/níquel metálico (NiO/Ni).....	49
4.2.2. Balance de masa para óxido cúprico/cobre metálico (CuO/Cu)	50
4.2.3. Balance de masa para magnetita/óxido férrico (Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃).....	51
4.3. Balance de energía	52
4.3.1. Balance de energía para el acarreador (NiO/Ni).....	53
4.3.1.1. Caso I: Temperaturas entre reactores iguales (1250° C).....	53
4.3.1.2. Caso II: Temperaturas entre reactores diferentes (ΔT=60° C)	54
4.3.2. Balance de energía para el acarreador (CuO/Cu)	55
4.3.2.1. Caso I: Temperaturas entre reactores iguales (700° C)	55
4.3.2.2. Caso II: Temperaturas entre reactores diferentes (ΔT=100° C).....	56
4.3.3. Balance de energía para la magnetita/óxido férrico (Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃).....	57
4.3.3.1. Caso I: Temperaturas entre reactores iguales (T=800° C)	57
4.3.3.2. Caso II: Temperaturas entre reactores iguales (T=950° C).....	58
4.4. Análisis de la ilmenita “un mineral natural” como alternativa de acarreador	60
4.4.1. Balance de masa para la primer ruta de reacción de la ilmenita	60
4.4.2. Balance de energía con ilmenita con la primer ruta de reacción con metano como combustible.....	61
4.4.3. Balance de energía con ilmenita con la segunda ruta de reacción con metano como combustible.....	62
4.4.4. Balance de masa y energía con ilmenita con la primer ruta de reacción con gas de síntesis como combustible	64
4.4.4.1. Balance de masa y energía con ilmenita con la primer ruta de reacción con hidrógeno como combustible.....	65
4.4.4.2. Balance de masa y energía con ilmenita con la segunda ruta de reacción con hidrógeno como combustible.....	67
4.4.4.3. Balance de masa y energía con ilmenita con la primer ruta de reacción con monóxido de carbono como combustible	68
4.4.4.4. Balance de masa y energía con ilmenita con la segunda ruta de reacción con monóxido de carbono como combustible	70
4.4.5. Análisis de la factibilidad del uso de ilmenita en el proceso CLC para la oxidación de gas de síntesis.....	73
4.5. Mecanismo de reacción heterogéneo propuesto para el sistema CLC.....	75

4.6. Integración de la ilmenita en un proceso de combustión en ciclos químicos.....	81
5. Conclusiones y Recomendaciones	85
5.1. Conclusiones	85
5.2. Recomendaciones para trabajo a futuro	86
Referencias Bibliográficas.....	87

Índice de tablas

Tabla 2.1.	Información relevante de acarreadores en unidades CLC con gas natural como combustible (Adánez & Abad, 2018).	21
Tabla 2.2.	Composición física y propiedades de la ilmenita preoxidada y activada	24
Tabla 2.3.	Propiedades termodinámicas de los componentes de la ilmenita.	26
Tabla 4.1.	Propiedades termodinámicas de compuestos involucrados en el proceso CLC.	33
Tabla 4.2.	Datos termodinámicos del acarreador CuO/Cu.	35
Tabla 4.3.	Valor de las constantes de equilibrio (K_{comb}) en el combustor	36
Tabla 4.4.	Valor de las constantes de equilibrio (K_{reg}) en el regenerador.	37
Tabla 4.5.	Balances de Masa en el Combustor	41
Tabla 4.6.	Balances de Masa en el Regenerador.	42
Tabla 4.7.	Compuestos involucrados en el combustor.	42
Tabla 4.8.	Balances de Masa en el Regenerador	43
Tabla 4.9.	Compuestos involucrados en el combustor.	43
Tabla 4.10	Compuestos que participan en el regenerador	44
Tabla 4.11	Compuestos involucrados en el combustor.	52
Tabla 4.12	Compuestos involucrados en el regenerador.	53
Tabla 4.13	Balance de masa para ilmenita preoxidada en el combustor.	55
Tabla 4.14	Balance de masa con ilmenita preoxidada en el regenerador	55
Tabla 4.15	Condensado de datos obtenidos en los balances de energía.	56
Tabla 4.16	Compuestos involucrados en el combustor.	57
Tabla 4.17	Compuestos involucrados en el regenerador.	57
Tabla 4.18.	Compuestos involucrados en el combustor.	59
Tabla 4.19	Compuestos involucrados en el regenerador.	59
Tabla 4.20.	Compuestos involucrados en el combustor.	61
Tabla 4.21	Compuestos involucrados en el regenerador.	61
Tabla 4.22	Compuestos involucrados en el combustor.	63

Tabla 4.23	Compuestos involucrados en el regenerador.	63
Tabla 4.24	Comparativo de calor requerido utilizando gas de síntesis en un proceso CLC con ilmenita.	64
Tabla 4.25	Condensado de valores termodinámicos para un proceso CLC con ilmenita y gas de síntesis.	66
Tabla 4.26.	Condensado de valores termodinámicos para un proceso CLC con ilmenita y gas de síntesis proveniente de un gasificador	74

Índice de figuras

Figura 1.1.	<i>Esquema del Proceso de Combustión en Ciclos Químicos.</i>	3
Figura 3.1.	<i>Diagrama lógico del desarrollo del proyecto "Evaluación de Rutas Energéticas Alternas en la Combustión en Ciclos Químicos".</i>	31
Figura 4.1.	Gradiente de temperaturas entre el reactor de regeneración y el reactor de combustión, en el proceso CLC, para diferentes conversiones de metano a dióxido de carbono sobre óxidos metálicos.	34
Figura 4.2.	Perfil de cambio de la constante de equilibrio en el combustor.	37
Figura 4.3.	Perfil de cambio de la constante de equilibrio en el regenerado	38
Figura 4.4.	Constante de equilibrio para níquel/óxido de níquel como acarreador.	38
Figura 4.5.	Constante de equilibrio para el óxido cúprico como acarreador.	39
Figura 4.6.	Constante de equilibrio para la magnetita/óxido férrico como acarreador.	40
Figura 4.7.	Esquema general de referencia para el balance de masa en un proceso CLC.	41
Figura 4.8.	Diagrama de decisión sobre el gas de síntesis.	73
Figura 4.9.	Diagrama proceso CLC con gasificador.	74

Resumen

Alrededor de un tercio de las emisiones mundiales de CO₂ provienen del uso de combustibles fósiles en la generación de energía. Existen diferentes tecnologías disponibles y en desarrollo que concentran corrientes de CO₂ de las fuentes de combustión, es decir, tecnologías de pre-combustión, postcombustión y de combustibles oxigenados. Hoy, la mayoría de estas tecnologías experimentan altos costes energéticos a consecuencia de la separación del dióxido de carbono, mismos que implican un aumento en el costo de producción de energía. En este sentido, la combustión en ciclos químicos (CLC) ofrece la posibilidad de evitar el costo asociado a dicha separación. Una de las formas clave de aplicar CLC es encontrar el óxido adecuado desde los puntos de vista cinético y termodinámico, para ciclos reducción - oxidación. La evaluación de los candidatos "acarreadores de oxígeno" para la combustión en ciclos químicos, se basa principalmente en reactividad (tasas y conversiones), resistencia a la acumulación de carbono, y "regenerabilidad" del material en la reducción y oxidación cíclica. Se han encontrado reactividades más altas de los componentes de gas de síntesis, CO y H₂, con respecto a la reactividad del metano. En este reporte se presentan Balances de Energía del proceso CLC, adicionalmente se propone un mecanismo de reacción para evaluar la interacción entre combustible-acarreador.

Palabras clave: balances de energía, acarreador de oxígeno, gas de síntesis, oxidación total, catálisis heterogénea.

Abstract

About one-third of global CO₂ emissions come from the use of fossil fuels in power generation. There are different technologies available and under development that concentrate CO₂ streams from combustion sources, i.e. pre-combustion, post-combustion and oxygenated fuel technologies. Today, most of these technologies experience high energy costs as a result of carbon dioxide separation, which implies an increase in the cost of energy production. In this sense, chemical looping combustion (CLC) offers the possibility of avoiding the cost associated with the separation. One of the keyways to apply CLC is to find the adequate oxide from the kinetic and thermodynamic points of view, for reduction-oxidation cycles. The evaluation of "oxygen carrier" candidates for combustion in chemical cycles is mainly based on reactivity (rates and conversions), resistance to carbon accumulation, and "regenerability" of the material in cyclic reduction and oxidation. Higher reactivity of the synthesis gas components, CO and H₂, has been found with respect to the reactivity of methane. This report presents Energy Balances of the CLC process, additionally proposes a reaction mechanism to evaluate the interaction fuel-carrier.

Keywords: energy balances, oxygen carrier, synthesis gas, total oxidation, heterogeneous catalysis.

1. Introducción

Para noviembre de 2022 se alcanzaron los 8,000 mil millones de humanos sobre la Tierra, esto significa 1,000 millones más que en el año 2010 y 2,000 millones más que en el año 1998. El crecimiento predicho alcanza 8,500 millones en 2030 y aproximadamente 9,700 millones en 2050 de acuerdo con información publicada por las Naciones Unidas. Esto provocará que consumo total de energía del mundo se duplique respecto al 2013 (Ogura, 2013) (ONU, 2023).

Desde el siglo pasado, la mayor parte de la energía mundial se genera a partir de combustibles fósiles. Sin embargo, este abuso del carbón y de los derivados del petróleo está generando problemas de cambio climático que, de seguir así tendrá consecuencias graves para la humanidad. Por tanto, es imperativo no emitir CO₂ a la atmósfera, sino utilizarlo como reactivo en la generación de productos de valor agregado; evitando así la contaminación atmosférica, cerrando el ciclo del carbono de combustión, y generando ganancias que motiven el desarrollo de estos procesos (Thomas & Benson, 2005).

El desarrollo de tecnologías que, a pesar de seguir usando combustión, supriman emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) es de importancia decisiva. La conversión de energía química a energía eléctrica, basada en combustión tradicional, da como resultado la pérdida irreversible de gran cantidad de energía, eliminada hacia la atmósfera. Con el aumento de la preocupación por los problemas ambientales, principalmente la no emisión de CO₂, se desarrolló el proceso de combustión en ciclos químicos, mediante la vía experimental (Ishida & Jin, 1994), el cual es el objetivo de análisis del presente reporte.

1.1. Antecedentes

El cambio climático causado por el incremento de la concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmosfera, entre ellos el dióxido de carbono (CO₂) generado por combustión, está amenazando la supervivencia humana en el planeta. Aun así, el CO₂ es una fuente de carbono C1 no-tóxica y abundante, que se ha posicionado como un sustituto para el CO en la química del carbono C1, esperando poder además retener el carbón natural en las fuentes de reciclo (Olah, Geoppert, & Prakash, 2006; Gao y col., 2012). Esta idea motiva a

proponer el desarrollo esquemas de procesos de captación/concentración de CO₂, que requieran condiciones moderadas de presión y temperatura.

Para resolver simultáneamente problemas energéticos y ambientales, se ha propuesto la combustión en ciclos químicos (CLC); el concepto de esta combustión es completamente diferente del tradicional. Originalmente, Lewis y Gilliland (1954) ofrecieron el concepto de utilizar algún acarreador de oxígeno como catalizador para producir dióxido de carbono de alta pureza. Más tarde, Gaggioli (1983) propuso utilizar el mismo concepto para aumentar la eficiencia térmica de las plantas de producción de energía por combustión de carbón. Ishida et al. (1987) fueron reconocidos como los primeros en introducir el término "Chemical Looping Combustion" ("Combustión en Ciclos químicos", por sus siglas en inglés), en su estudio termodinámico para reducir la pérdida de exergía ocurrida durante el proceso de transformación de combustibles en energía térmica (Adanez et al., 2012). Se propuso CLC para aumentar la eficiencia en la combustión de combustibles y generar CO₂ de alta pureza.

Un proceso CLC típico consiste, primeramente, del combustor (Figura 1.1). Aquí, usando el oxígeno contenido en la red metálica de algún sólido acarreador, que funciona también como catalizador de la combustión, el combustible se oxida completamente, y simultáneamente se produce la reducción del catalizador. La característica más interesante de esta secuencia de pasos es que los gases de escape contienen solo dióxido de carbono y agua (idealmente), los cuales son fácilmente separables, dejando al CO₂ puro y listo como reactivo. Como segundo paso, en el regenerador (Figura 1.1), el catalizador reducido se oxida utilizando oxígeno de una corriente de aire. Así las emisiones de este segundo reactor son, idealmente, nitrógeno más el oxígeno que se haya alimentado como exceso. Como balance global del proceso CLC, en el caso ideal, se observa que hubo la oxidación completa del combustible, y las emisiones gaseosas no mezclaron el dióxido de carbono con el nitrógeno del aire.

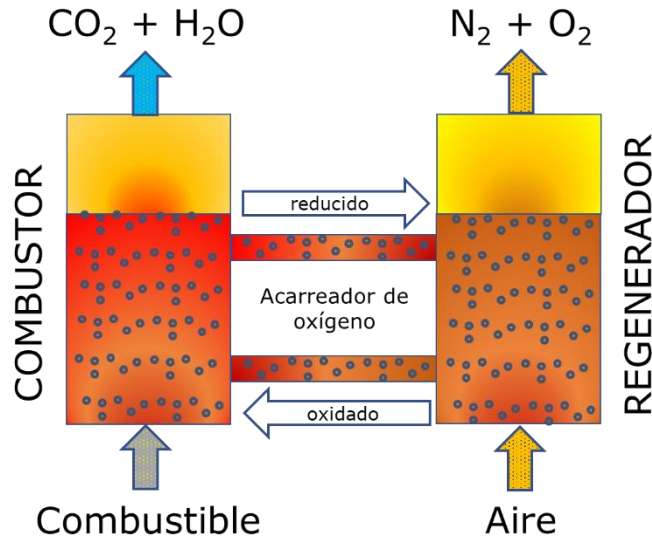
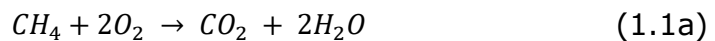


Figura 1.1. Esquema del Proceso de Combustión en Ciclos Químicos.

La cantidad total de calor generada por las reacciones en ambos reactores es, idealmente, la misma que la obtenida por la combustión ordinaria, donde el aire está en contacto directo con el combustible, y en los gases de escape van mezclados N_2 y CO_2 . Dado que el proceso requiere de buen contacto entre el gas y los sólidos, así como del flujo de material sólido entre los reactores de combustible y aire, usualmente se ha propuesto el uso de dos lechos fluidizados interconectados (Lyngfelt, Leckner, & Mattisson, 2001), (Czakiert, Krzywanski, Zylka, & Nowak, 2022).

Tomando como primer ejemplo al metano como combustible (Ec. 1.1a) y al óxido de níquel como catalizador (Ecs. 1.1b, 1.2) se puede proponer el conjunto de reacciones que se llevan a cabo en el proceso CLC.



Combustor:



Regenerador:



En las Ecuaciones (1.1a, 1.1b), el óxido de níquel soportado (NiO), que se transportó al combustor reacciona con el combustible; simultáneamente se obtiene níquel metálico a consecuencia de la reducción del óxido. Las partículas sólidas se envían al regenerador donde, utilizando el oxígeno del aire, el níquel

metálico se vuelve a oxidar. La suma de la entalpía de las dos reacciones, la oxidación del combustible y la regeneración del óxido, completa la correspondiente a la combustión del metano. La reacción de reducción es controlada por el paso de reacción química, y se calculó su energía de activación de 82 kJ/mol (García-Labiano, Diego, Adanez, Abad, & Gayan, 2006).

El uso de gas de síntesis (CO, H₂) en un proceso CLC se ha logrado con éxito en un reactor de funcionamiento continuo de 300 W para acarreadores de oxígeno basados en Mn, Ni y Fe (Abad, Mattisson, Lyngfelt, & Rydén, 2006), (Johansson, Mattisson, Lyngfelt, & Thunman, 2006). Para escalarlo, es necesario conocer tanto el tipo de acarreador de oxígeno como su cinética de reacción con respecto a los gases combustibles y el oxígeno, ya que estos datos afectarán el diseño (es decir, el comportamiento hidrodinámico, el tiempo de residencia, o inventario de sólidos) y optimización del proceso CLC (Abad, García-Labiano, Diego, Gayán, & Adánez, 2007).

1.2. Justificación

Debido a la manera antropomórfica de producir energía eléctrica utilizando combustibles fósiles, se provoca amplia emisión de nuevos montos de CO₂ y de otros gases de efecto invernadero. Es por eso, que se deben sugerir otras rutas de generación de energía, que eviten emitir gases de efecto invernadero sin comprometer el rendimiento, y satisfaciendo la demanda energética.

La reducción de emisiones de CO₂ ha sido estudiada durante muchos años, siendo la más factible la utilización de este gas como materia prima para fabricar productos de valor agregado; sin embargo, a fin de poder utilizar esta materia prima, se requiere que se encuentre pura o altamente concentrada. En las corrientes generadas durante la combustión con aire, el CO₂ suele estar muy diluido por N₂; lo que lleva a la necesidad de utilizar un proceso secundario y costoso para su separación.

El desarrollo de procesos CLC se justifica al utilizar combustión sin contacto aire-combustible, por lo que los gases de escape solo contienen CO₂ y H₂O, fácilmente separables, además de la cantidad de calor generada a lo largo del proceso.

.1.3. Planteamiento del problema

El proceso CLC no es energéticamente eficiente por sí solo, por lo que se requiere integrarlo a otros procesos; esta integración energética debe ser evaluada cuidadosamente, a fin de obtener un balance positivo en la generación de energía eléctrica. Debido a esto se analizan diferentes acarreadores de oxígeno y combustibles para encontrar aquella combinación que favorezca la integración másica del carbono y la generación energética.

1.4. Hipótesis

Si se integra el proceso de combustión en ciclos químicos con otros procesos de generación energía, se mejorará el balance energético obtenido en la combustión en ciclos químicos y adicionalmente se producirá una corriente valiosa de CO₂ puro.

1.5. Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Proponer procesos integrados para realizar combustión de metano y gas de síntesis en ciclos químicos (CLC), incrementando la producción de energía proponiendo un acarreador que pueda satisfacer las necesidades del proceso.

1.5.2 Objetivos Particulares

1.5.2.1. Analizar diferentes acarreadores para aumentar la eficiencia de combustión del metano por el proceso CLC.

- Comparar acarreadores metálicos, estudiados actualmente en la literatura, como los derivados de níquel, hierro y cobre, etc.
- Discriminar de acuerdo con su vida útil, su capacidad de regeneración y capacidad de transferencia de oxígeno.

1.5.2.2. Análisis termodinámico de los acarreadores seleccionados con metano y gas de síntesis.

- Generar balances de masa con una base de cálculo de los combustibles.
- Generar balances de energía a diferentes temperaturas, buscando la región más factible para la operación del proceso.
- Comparar el calor requerido en el sistema para ambos combustibles.

1.5.2.3. Simular el mejor acarreador determinado para el proceso CLC con el syngas tomando diversos intervalos de CO/H₂.

- Generar balances de masa y energía para buscar mayor generación energética al menor costo.
- Simular la obtención de una corriente valiosa de CO₂.
- Determinar la tasa de recambio del acarreador para mantener el equipo en operación continua.

1.5.2.4. Integrar el proceso CLC con otros procesos de generación de energía eléctrica, como gasificación.

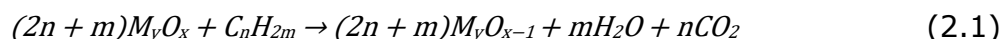
- Integrar térmicamente las corrientes involucradas en ambos reactores del proceso CLC a fin de optimizar el calor generado/requerido en cada etapa del proceso.
- Simular el precalentamiento de las corrientes de aire y de combustible para favorecer las reacciones REDOX.

2. Marco Teórico

La combustión en ciclos químicos (CLC) tiene como objetivo principal dividir la cámara de combustión en dos reactores, interconectados, que siguen esquemas de reacción REDOX complementarios (Figura 1.1). En este Capítulo se discuten las bases teóricas del proceso CLC y de su entorno, a fin de utilizarlo como base de la propuesta de incluirlo dentro de algún ciclo de producción de energía.

2.1. Funcionamiento de la Combustión en Ciclos Químicos

En el combustor, el combustible en fase gaseosa se oxida usando un acarreador de oxígeno de acuerdo con la reacción química (2.1).



Aquí M_yO_x representa al acarreador de oxígeno en su forma oxidada, M_yO_{x-1} representa al acarreador de oxígeno en su forma reducida, y C_nH_{2m} representa al combustible (Lyngfelt, Leckner, & Mattisson, 2001)(Adanez et al., 2018). Al regenerador, el acarreador de oxígeno llega reducido y se oxida usando oxígeno del aire según la reacción química (2.2).



El acarreador circula continuamente entre el combustor y el regenerador, evitando así el contacto directo entre el combustible y el aire de combustión. La principal ventaja de la combustión en ciclos químicos es que el dióxido de carbono y el vapor de agua teóricamente, no se mezclan con resto de los gases de combustión, y así la separación del dióxido de carbono se puede lograr sin penalización energética. El principal inconveniente de la combustión en ciclos químicos es el fuerte estrés químico y térmico que se aplica a los acarreadores de oxígeno en cada ciclo de reducción y oxidación (Adanez y col., 2004). Estas tensiones pueden hacer que los acarreadores de oxígeno disminuyan su eficacia y resistencia mecánica después de varios ciclos de uso.

El material acarreador de oxígeno es clave en la eficiencia energética del sistema CLC. Los acarreadores de oxígeno a base de hierro, níquel y cobre han sido

seleccionados como los materiales más prometedores para ser utilizados en el proceso de CLC (Abad, García-Labiano, Diego, Gayán, & Adánez, 2007). El funcionamiento general de un acarreador contempla que el óxido metálico se soporta en algún soporte poroso inerte, el cual proporciona mayor área superficial específica para la reacción, resistencia mecánica y resistencia al desgaste. En literatura se pueden encontrar varios trabajos sobre el comportamiento de diversos tipos de acarreadores de oxígeno, usando H_2 como combustible, a presión atmosférica y a condiciones presurizadas (Villa y col., 2003), (Readman, Olafsen, Smith, & Blom, 2006); sin embargo, se han realizado menos trabajos sobre la reactividad para CO o gas de síntesis.

Otras investigaciones respecto a acarreadores de oxígeno para el proceso de CLC buscan que sean más efectivos, más baratos y seguros (Nasr y Plucknett, 2014; Hwang et al., 2018; Kwak et al., 2017). Finalmente, el otro punto a considerar es la degradación mecánica del acarreador, así como el desgaste y la aglomeración, conduce a la disminución de su capacidad de trabajo y la pérdida de eficiencia energética del proceso CLC (Baek et al., 2015; Baek et al., 2012; Moore, 1988).

Durante la combustión de metano en un proceso CLC, el CO y el H_2 pueden aparecer en todas las reacciones secundarias y reaccionar con el acarreador de oxígeno, especialmente con los acarreadores de oxígeno a base de hierro. Además, el CO y el H_2 pueden aparecer como productos intermedios durante la combustión de combustibles sólidos, por ejemplo, carbón, en un proceso CLC. Por lo tanto, también es de interés práctico conocer la reactividad de los acarreadores de oxígeno con CO y H_2 para el desarrollo de CLC, utilizando combustibles sólidos o gas natural como combustible.

Ishida y col. en diferentes estudios han concluido mediante análisis termogravimétricos (TGA) que la acumulación de carbono en el acarreador, así como la conversión de la reacción de combustión y las condiciones de operación (temperatura, tamaño de partículas, composición del gas, presión total, etc.) dependen fuertemente de la naturaleza química del material sólido. (Ishida, y col., 2002). Adánez y col. (2004) realizaron un estudio para diferentes acarreadores con un tamaño de partícula menor a $10 \mu m$ a partir de polvos comerciales. Usualmente, temperaturas de sinterización mayores producen acarreadores con una densidad aparente mayor y una porosidad menor.

Dependiendo del óxido metálico a elegir, la reacción en el combustor puede ser endotérmica o exotérmica mientras que la oxidación del acarreador en el regenerador siempre será exotérmica. La cantidad total de calor involucrado en el proceso entre ambos reactores del proceso CLC será la misma que el calor generado en una combustión convencional. Sin embargo, entre los datos termodinámicos a destacar se encuentra que la destrucción de exergía en el proceso CLC es mucho menor, dejando la oportunidad de incrementar la eficiencia energética neta. (Richter & Knoche, 1983) (Anheden & Svedberg, 1998).

La capacidad de transferencia de oxígeno de los acarreadores de oxígeno depende tanto del contenido de óxido metálico activo como del tipo de óxido metálico considerado. En este sentido, la capacidad de transporte de oxígeno para los óxidos metálicos puros, R_o , es mayor para NiO / Ni (0.21) y CuO / Cu (0.20) que para Fe₂O₃ / Fe₃O₄ (0.0341).

Existen varias resistencias que pueden afectar la velocidad de reacción del acarreador de oxígeno con el gas combustible, por ejemplo, transferencia de masa externa e interna o reacción química superficial. Inicialmente, para establecer si la transferencia de masa de película externa y / o la difusión entre partículas afectan la velocidad de reacción, la velocidad de flujo de gas y el peso de la muestra varían en los intervalos 4-6 cm³ y 20 a 80 mg, respectivamente (Jin, Okamoto, & Ishida, 1998).

Se ha observado que la velocidad de reacción no se ve afectada por la cantidad de muestra utilizada o la velocidad de flujo, lo que indica que la difusión externa e interpartícula no son importantes (Abad, García-Labiano, Diego, Gayán, & Adánez, 2007). Además, varios experimentos mostraron que los tamaños de partícula en el intervalo 90-250 μm no afectaron las velocidades de reacción.

Por otro lado, es bien sabido que los NO_x, principalmente el N₂O, es uno de los gases de efecto invernadero más importantes en los problemas ambientales recientes. Muchos intentos de suprimir el NO_x pueden clasificarse principalmente en dos grupos: (1) eliminarlo del gas de escape de la cámara de combustión y (2) disminuir su formación en la etapa inicial de combustión. Dado que en el proceso CLC el combustible y el aire pasan por diferentes reactores, no existen

ni flama ni contacto entre el combustible y el nitrógeno del aire. Por otro lado, la formación de NO_x térmico generalmente aumenta exponencialmente con la temperatura de reacción, que puede llegar a ser superior a 2000°C en cámaras de combustión ordinaria de carbón, por ejemplo.

Para ser considerado como buen acarreador de oxígeno, un catalizador deberá exhibir las siguientes características: (a) selectivo para los productos de reducción y oxidación, (b) estable durante los repetidos ciclos de combustión - regeneración, (c) mecánicamente resistente al estrés de las condiciones de reacción en cada reactor, (d) económicamente factible y ambientalmente amigable (Villa y col., 2003; Hossain & de Lasa, 2007). Un acarreador de oxígeno está compuesto de un metal activo sobre un soporte inerte. El soporte inerte se utiliza para aumentar el área superficial específica, favoreciendo la reactividad del acarreador de oxígeno. También ayuda a mantener la estructura física del acarreador de oxígeno durante los ciclos repetidos de reducción-oxidación, y disminuye la conductividad térmica de las partículas. Con este fin, se han investigado varios materiales como potenciales acarreadores de oxígeno: NiO , CuO , Fe_2O_3 y CoO (Jin y col., 1999; Ishida y col., 2002; Adanez y col., 2004; Mattisson y col., 2004; Corbella y col., 2005); sin embargo, solo un número limitado de estudios se han centrado en las cinéticas de las reacciones que se llevan a cabo en el proceso CLC.

2.2. Química y termodinámica del proceso CLC

Los materiales acarreadores de oxígeno están compuestos de algún metal u óxido metálico activo y un soporte/aglutinante inerte. La función principal del soporte inerte es ayudar a la dispersión de las partículas del metal u óxido metálico, mejorar las características de fluidización e incrementar la resistencia mecánica del acarreador de oxígeno. Se supone que solo la fase de óxido metálico está activa en el proceso de combustión, participando en las reacciones de reducción y oxidación; en consecuencia, se han propuesto los siguientes esquemas de reacción para los portadores de oxígeno comúnmente estudiados para su aplicación al proceso CLC (Adanez y col., 2004; de Diego y col., 2004; Garcia-Labiano y col., 2005; Mattisson y col., 2006):

- Níquel a 1200°C :



$$[\Delta G = -259 \text{ kJ/mol}, \Delta H = 134 \text{ kJ/mol}]$$



$$[\Delta G = -134 \text{ kJ/mol}, \Delta H = -234 \text{ kJ/mol}]$$

- Cobre a 800° C:

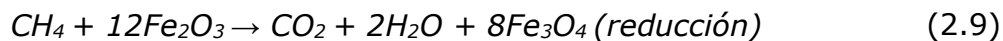


$$[\Delta G = -590 \text{ kJ/mol}, \Delta H = -217 \text{ kJ/mol}]$$



$$[\Delta G = -58 \text{ kJ/mol}, \Delta H = -146 \text{ kJ/mol}]$$

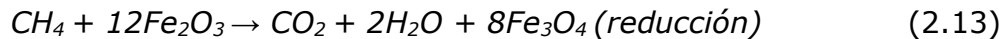
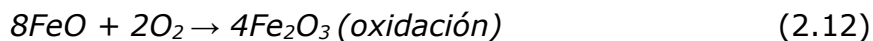
- Hierro a 800° C:



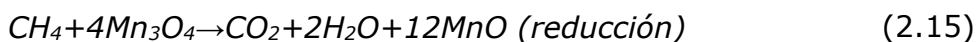
$$[\Delta H = 141 \text{ kJ/mol}]$$



$$[\Delta H = -471.9 \text{ kJ/mol}]$$



- Manganeso a 950° C:



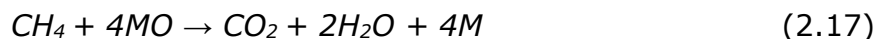
$$[\Delta H = 100.4 \text{ kJ/mol}]$$



$$[\Delta H = -451.4 \text{ kJ/mol}]$$

Jin e Ishida (2004) describieron el siguiente esquema generalizado considerando las principales reacciones permitidas, utilizando gases de la gasificación del carbón como combustible. En este esquema, 'M' se usa para representar al metal.

- Reacciones de combustión:



- Reacción water-gas-shift:



$$[\Delta H = -41 \text{ kJ/mol}]$$

- Reacción de metanogénesis:



- Formación de Coque:



$$[\Delta G = -38 \text{ kJ/mol}, \Delta H = 88 \text{ kJ/mol}]$$

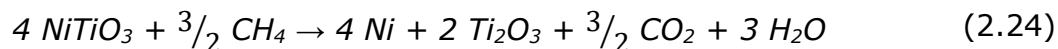


En las últimas cuatro reacciones (ecuaciones 2.20-2.23) el metal actúa como catalizador, en vez de actuar como reactivo. Estas reacciones, catalizadas principalmente por el estado reducido del metal, se consideran indeseables y pueden suprimirse ajustando parámetros de operación, tales como temperatura, presión y flujo de oxígeno en el reactor de aire.

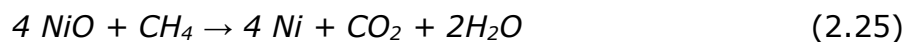
Aunque los óxidos metálicos simples se consideran en los esquemas de reacción anteriores, se pueden formar compuestos complejos debido a las interacciones del soporte con los metales durante la preparación del acarreador. En algunos casos, los complejos resultantes son difíciles de reducir, lo que hace que el acarreador sea inadecuado para ciclos repetidos de oxidación/reducción.

Corbella y col. (2005), teniendo en cuenta las interacciones metal-soporte, dedujeron un valioso esquema de reacción para CLC. Este esquema modela el caso en que existe contribución del material soporte (TiO_2 en este caso) como fuente adicional de oxígeno. Por ejemplo, si la especie activa es óxido de níquel, estos autores consideran la formación de la especie $NiTiO_3$ a $900^\circ C$ y 1 bar. El esquema de reacción propuesto fue:

- Combustor:



$$[\Delta G = -21 \text{ kJ/mol}, \Delta H = 573 \text{ kJ/mol}]$$



$$[\Delta G = -259 \text{ kJ/mol}, \Delta H = 134 \text{ kJ/mol}]$$



$$[\Delta G = -38 \text{ kJ/mol}, \Delta H = 88 \text{ kJ/mol}]$$

- Regenerador de catalizador:



$$[\Delta G = -293 \text{ kJ/mol}, \Delta H = -444 \text{ kJ/mol}]$$



$$[\Delta G = -134 \text{ kJ/mol}, \Delta H = -234 \text{ kJ/mol}]$$



$$[\Delta G = -394 \text{ kJ/mol}, \Delta H = -394 \text{ kJ/mol}]$$

En su estudio, Corbella y col. (2005) también muestran que la especie $NiTiO_3$ formada durante la regeneración del catalizador (Ec. 2.27) es una especie prominente en el acarreo de oxígeno para la combustión (Ec. 2.24). Aunque la segunda reacción (ec. 2.25) es energéticamente favorable, su contribución no es tan significativa como la del $NiTiO_3$; como se puede notar al comparar las reacciones (Ec. 2.24, 2.25).

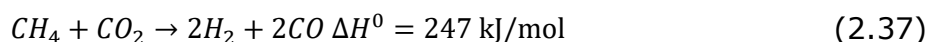
2.3. Análisis del combustible empleado para la combustión en ciclos químicos

Durante la combustión en ciclos químicos uno de los principales factores a evaluar es el acarreador de oxígeno ya que de este depende en gran parte el rendimiento de la reacción. Sin embargo, se debe hacer hincapié en el combustible empleado ya que dependiendo del mismo se complicará el desarrollo del proceso CLC debido a la termodinámica y estabilidad de los compuestos, así como su composición ya que si contienen azufre o nitrógeno se llevan a cabo reacciones indeseables que formarán productos de menor poder calorífico y que reducirán la vida útil del acarreador, algunos de los combustibles más comunes se describen a continuación.

2.3.1. Metano

Los hidrocarburos de baja ramificación, en específico el metano, son considerados los mejores candidatos para utilizarse en el proceso de combustión en ciclos químicos. La valorización del metano respecto a los combustibles líquidos se ha vuelto muy atractivo debido a la amplia disponibilidad del metano debido al petróleo, particularmente por la manera en que se ha desarrollado la explotación del gas shale (Shah & Gardner, 2014), además la contribución del metano como gas de efecto invernadero.

Combinando la valoración del metano con el dióxido de carbono a través de la reformación del metano (DRM) favorece la oportunidad de consumir otro gas de efecto invernadero que contribuye fuertemente al calentamiento global. La reformación del metano produce hidrógeno y monóxido de carbono que a su vez puede ser aprovechado como gas de síntesis, los cuales juntos o separados, se consideran materias primas para diferentes procesos produciendo energía o bien productos químicos (ej. a través de la síntesis de Fischer-Tropsch).



Entre las dificultades encontradas está la formación de coke debido a la descomposición de metano en carbón e hidrógeno o por la ecuación de Boudouard, a altas temperaturas de operación. En ambos casos esto llevará a la formación de carbón y a la probable desactivación del catalizador. Otra complicación de la reformación del metano se debe a la presencia simultánea de

CO₂ (reactivo) e hidrógeno (producto) que llevará a la reacción de wáter gas shift con una pérdida importante en la selectividad.

2.3.2. Gas de síntesis (syngas)

El gas de síntesis es una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂) obtenida de diferentes procesos, por ejemplo, la gasificación; usualmente se puede encontrar en proporción H₂/CO= 2 (Rostrup-Nielsen y col., 2000). Su uso en el proceso de combustión en ciclos químicos se vuelve viable de acuerdo con lo mostrado por las reacciones 1.3a, 1.3b y 1.4, mismas que muestran una reducción de oxígeno necesario para llevar a cabo la combustión lo que permite disminuir la cantidad de ciclos necesarios del acarreador de oxígeno, aumentando la vida útil del mismo.

2.3.3. Biogás

La fermentación anaerobia es un proceso complejo que se puede dividir en cuatro fases: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis/deshidrogenación y metanogénesis. Los diferentes pasos de degradación son llevados a cabo por diferentes consorcios de microorganismos, que se interponen en parte en una interrelación sintrófica y establecen diferentes requisitos sobre el medio (Angelidaki y col., 1999). Los microorganismos de hidrolización y fermentación son responsables del ataque inicial sobre polímeros y monómeros y producen principalmente acetato e hidrógeno, y cantidades variables de ácidos grasos volátiles como propionato y butirato. Los microorganismos hidrolíticos excretan enzimas hidrolíticas, por ejemplo, celulasa, celobiosa, xilanasas, amilasa, lipasa y proteasa. Un complejo consorcio de microorganismos participa en la hidrólisis y fermentación de material orgánico.

La mayoría de los microorganismos son bacterias anaerobias estrictas, tales como los bacteriocidos *Clostridia* y las bifidobacterias. Además, participan algunos anaerobios facultativos como los estreptococos y las enterobacterias. Los ácidos grasos más volátiles se convierten en acetato e hidrógeno mediante bacterias acetogénicas productoras de hidrógeno. La acumulación de hidrógeno puede inhibir el metabolismo de las bacterias acetogénicas. El mantenimiento de una presión parcial de hidrógeno extremadamente baja es, por lo tanto, esencial para las bacterias acetogénicas y productoras de H₂.

Al final de la cadena de degradación, dos grupos de bacterias metanogénicas producen metano a partir de acetato o hidrógeno y dióxido de carbono (Weiland, 2010). Sin embargo, este metano al ser producido por una degradación anaerobia tendrá como subproducto ácido sulfhídrico, el cual además de limitar la conversión de metano a dióxido de carbono puede contaminar el catalizador de CLC, y producir SO_x en la corriente de salida del combustor, lo que dificultará y encarecerá la separación de la corriente rica en dióxido de carbono para su posterior aprovechamiento.

2.3.4. Combustión en ciclos químicos con combustibles líquidos

Las propiedades de diferentes combustibles líquidos son muy valiosas, quizá incluso más que los combustibles gaseosos o los sólidos. Se pueden utilizar desde combustibles con una baja viscosidad como lo es en el caso de los biocombustibles como el etanol, hasta productos semisólidos derivados del petróleo, como lo es el asfalto, que puede tener un alto contenido de impurezas.

Los combustibles líquidos pueden ser petróleo crudo, gasolina, keroseno, diesel, bitumen, etc. Sin embargo, puede resultar muy costoso para ser utilizado a gran escala para la generación de calor. Dependiendo del origen de estos crudos pesados pueden tener una alta concentración de azufre y otras impurezas como vanadio, níquel, y otros metales pesados que puede tener efectos importantes en la conversión del proceso. (Speight, 2006).

Existen algunos detalles que deben ser considerados en el diseño de un reactor para combustibles líquidos, el más importante es la manera de introducir el combustible, son tres las estrategias más importantes empleadas, la vaporización antes de la inyección, la pirólisis antes de la inyección y la inyección directa. Cada una con sus oportunidades y limitaciones como se discute a continuación.

2.3.4.1. Vaporización antes de la inyección

Muchos combustibles tienen un alto potencial de oxidación, tomemos como ejemplo el n-butano y el n-pentano. Ambos con propiedades químicas similares durante la combustión, sin embargo, el punto de ebullición del n-butano es $-1^\circ C$ mientras que el punto de ebullición del n-pentano es $36^\circ C$ a la presión atmosférica por lo que este se encuentra como un líquido en la naturaleza. Por

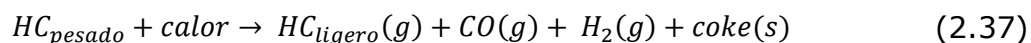
lo que se propone precalentar la corriente de combustibles de bajo punto de ebullición antes de la inyección.

Muchos biocombustibles y combustibles sintéticos como el metanol (65° C), etanol (78° C), aceite de girasol (230° C) pueden ser vaporizados. Una estrategia similar puede ser factible para hidrocarburos ligeros como la gasolina o el keroseno, combustibles cuyo punto de ebullición sea menor a los 300° C. Algunos estudios experimentales han propuesto precalentar el combustible con una corriente de vapor de baja temperatura para reducir la pérdida de calor comparada con la inyección directa. (Moldenhauer y col., 2012, 2014).

Desafortunadamente, la vaporización no es factible para combustibles de mayor peso molecular ya que estos tienen una temperatura de reacción menor que la temperatura de vaporización de los componentes más pesados. Debido a esto, los combustibles pesados están sujetos a la descomposición térmica y formación de coke, por lo que se deben analizar otro tipo de estrategias.

2.3.4.2. Pirolisis antes de la inyección

Los combustibles líquidos pesados como el asfalto o el bitumen no se pueden vaporizar fácilmente. El punto de ebullición de los componentes presentes en el combustible suele ser alto, incluso superior a los 600° C y la descomposición térmica en hidrocarburos más ligeros comienza a una temperatura menor. La descomposición térmica se refiere a un cracking térmico o pirolisis y básicamente es romper las cadenas largas en otras más cortas. Dependiendo del combustible utilizado y las condiciones de operación utilizadas en la pirolisis los productos pueden cambiar. Una baja proporción de hidrógeno/carbono en el combustible y una alta temperatura generalmente resulta en la formación de grandes cantidades de coke como muestra la reacción de la ecuación 2.37.



Se ha demostrado el uso de la pirolisis como pretratamiento del combustible para el proceso CLC con combustibles pesados. Cao y col.(2011) trabajaron atomizando el combustible y pirolizándolo en un recipiente separado al reactor. Posteriormente, el gas resultante es llevado al reactor de oxidación utilizando vapor o dióxido de carbono. El pico de la pirolisis es 900° C y un tiempo de residencia de 2-4 segundos encontrándose rendimientos superiores

al 90% utilizando asfalto. Para los gases oxidados por pirolisis se utilizan acarreadores como el óxido cúprico el cual ha demostrado una conversión de 100% a CO₂. (Markstrom, 2014). Lo atractivo de este concepto depende de la demanda de coke generado como sub-producto. Sin embargo, el coke también ha sido explorado como un combustible sólido para el proceso CLC.

2.3.4.3. Inyección directa en el reactor

Para poder llevar a cabo este proceso el combustible debe ser alimentado al reactor mediante una serie de toberas, esto representa un reto importante debido a la alta temperatura y el comportamiento fluidodinámico del lecho durante una rápida vaporización. Es así, que algunos lechos fluidizados se han acoplado a quemadores de aceite para agregar calor, esto a escalas no comerciales. (Miccio & Osaka 2005).

De cualquier modo, es importante resaltar que la solución existente para utilizar directamente combustibles líquidos pesados es mezclar inmediatamente con aire para evitar la coquización. Esta opción es utilizada en reactores de lecho fluidizado pero no se ha probado en la combustión en ciclos químicos. Sería posible utilizarlo si se utilizará un gas menos oxidante como el vapor de agua o el dióxido de carbono, con la adición de pequeñas cantidades de oxígeno si fuese necesario. (Hoteit, Forret, Pelletant, Roesler, & Gauthier, 2011).

Una gran parte del combustible se comienza a oxidar inmediatamente después de la inyección del combustible, aunque es claro que el coque comenzará a formarse desde que comienza la producción de dióxido de carbono. Esto sugiere que los pasos típicamente considerados para incrementar el tiempo de residencia en el reactor de oxidación como la extracción de carbón y la circulación interna del coque deberán considerar incrementar la captura del dióxido de carbono en el sistema. Se ha reportado que es posible oxidar el 90% del combustible en menos de 2 minutos para todos los combustibles. (Forret, Hoteit, & Gauthier, 2009).

2.3.5. Efecto de las especies sulfuradas en el combustible

El gas natural, el gas de refinería y el gas de síntesis, se consideran combustibles potenciales para el proceso CLC. Comúnmente, estos gases combustibles contienen pequeñas cantidades de compuestos que contienen azufre, tales como H₂S, COS, mecarptanos y tioaromáticos. Estos compuestos azufrados pueden

reaccionar tanto con el oxígeno como con el metal en el combustor. Estas reacciones pueden contribuir no solo a la formación de SO_x sino que también tienen efectos desfavorables desactivando el acarreador de oxígeno por la formación de sulfuros metálicos.

Jerndal y col. (2006) y Mattisson y col. (2006) discutieron los efectos de los componentes de azufre en los procesos CLC. Estos autores estudiaron la termodinámica de las reacciones entre los portadores sólidos de oxígeno con algunos de los compuestos modelo que contienen azufre. Encontraron, principalmente, que los portadores de oxígeno basados en CuO , FeO , MnO pueden convertir completamente H_2S a SO_2 entre $600^\circ C$ y $1200^\circ C$. A condiciones de operación similares, se predice que la conversión de H_2S es algo menor con los portadores de oxígeno; esta reacción está significativamente influenciada por la temperatura y la presión, y la oxidación de H_2S aumenta a temperaturas más altas y presiones más bajas (Hepola & Simell, 1997).

Con respecto a los sulfuros metálicos, su formación depende principalmente del tipo de metal utilizado como acarreador de oxígeno, así como de la concentración de compuestos azufrados en el combustor (Jerndal y col., 2006; Mattisson y col., 2006). Entre los metales considerados para CLC, los sulfuros o sulfatos de Fe no se utilizan por sus propiedades termodinámicas, mientras que el Ni es más propenso a reaccionar con H_2S o SO_2 formando sulfuro de níquel. Por lo tanto, en esos casos y antes de ingresar a la unidad CLC, el combustible debe ser desulfurado para evitar la desactivación del acarreador de oxígeno.

2.3.6. Formación de Coque

La formación de carbón en forma de coque es una posible reacción secundaria en CLC. La pirólisis (Ec. 2.22) y las reacciones de Boudouard (Ec. 2.23) se encuentran entre las reacciones más probables que conducen a la formación de coque (Mattisson y col., 2006). La pirólisis es una reacción endotérmica, favorecida termodinámicamente a altas temperaturas. La reacción exotérmica de Boudouard se favorece a temperaturas más bajas. Cinéticamente, se sabe que tanto la pirólisis como las reacciones de Boudouard tienen una importancia limitada en ausencia de catalizador. Algunos metales como Ni y Fe pueden catalizar la formación de coque. La formación de coque también depende de las condiciones de operación, como son disponibilidad de oxígeno, conversión de

combustible, temperatura y presión (Cho y col., 2005; Ryu y col., 2003; Corbella y col., 2005).

En el proceso CLC, el depósito de carbono en el acarreador de oxígeno limita la eficiencia de captura de CO_2 (Corbella y col., 2005). Por lo tanto, es importante no solo comprender los posibles mecanismos de formación de coque, sino también investigar las estrategias operativas que deben implementarse para evitar dicha formación.

Cho y col. (2005) realizaron una investigación exhaustiva sobre la formación de coque en los portadores de oxígeno CLC utilizando un lecho fluidizado a escala de laboratorio. Su estudio revela que la formación de coque en un vehículo a base de níquel depende en gran medida de la disponibilidad de oxígeno. En la etapa inicial, cuando hay suficiente oxígeno, no se observa formación de coque; sin embargo, cuando se ha consumido más del 80% del oxígeno disponible comienza la formación rápida de coque.

2.4. Acarreadores factibles para combustibles gaseosos

Las características de un acarreador de oxígeno son cruciales para el diseño de un sistema de combustión en ciclos químicos y su desempeño. Diversos sistemas redox se han estudiado y se ha demostrado que tienen la capacidad de ser reducido por el combustible y posteriormente regenerados por aire y al mismo tiempo, permiten una alta selectividad hacia la formación de dióxido de carbono. Los catalizadores que presentan un mejor desempeño son materiales sintéticos a base de Cu, Fe, Ni o Mn como material activo, algunos proponen mezclas de estos óxidos con una estructura de perovskita. (Adanez, Abad, Garcia-Labiano, Gayan, & Diego, 2012).

El mayor costo adicional en un proceso CLC es el reemplazo del acarreador. Estos materiales deben cumplir ciertos criterios para demostrar que es factible emplearlos para este proceso. Entre estos destaca la capacidad de transportar oxígeno (R_{oc}), tener alta reactividad en la reacción de oxidación y reducción lo que permitirá garantizar muchos ciclos redox al acarreador, deberá presentar condiciones termodinámicas favorables en la conversión del combustible a CO_2 y H_2O para el proceso CLC, o CO y H_2 para la reformación en ciclos químicos, la coquización debe ser mínima para evitar que se corte el flujo de aire en el reactor de regeneración, lo que reduce drásticamente la combustión completa. Debe

contar con buena fluidización y nula aglomeración para que operen los reactores interconectados, los problemas ambientales y de salud que pueda provocar el acarreador también deben considerarse para que en el futuro sigan cumpliendo con los altos estándares ambientales. En general, el níquel y el cobalto son considerados materiales de altos riesgo durante la operación. Por el contrario, el hierro es considerado como un material no tóxico, mientras que el cobre y el manganeso podrían presentar algunos problemas ambientales solamente cuando se encuentran ionizados. (Adánez & Abad, 2018).

La resistencia al desgaste es un punto clave a considerar para reducir las pérdidas y reducir los costos de reemplazo del acarreador cuando se trata de operar con reactores de lecho fluidizado. Se le deben realizar pruebas destructivas y de desgaste a condiciones ambientales como indicadores preliminares a los acarreadores a estudiar. Es necesario considerar el estrés químico causado por los ciclos redox combinado con el desgaste del material mismo. Así, este indicador será una buena medida de la vida útil que puede tener un acarreador a nivel industrial. En la tabla 2.1 se muestran algunos acarreadores que han sido estudiados, en el caso de los acarreadores de cobre, estos muestran alta resistencia y su vida útil suele ser superior a las 5000 h para partículas impregnadas con un 14% wt CuO (Cabello, Gayán, & Abad, 2016).

Tabla 2.1. Información relevante de acarreadores en unidades CLC con gas natural como combustible (Adánez & Abad, 2018).

Acarreador de oxígeno	de Tamaño de la unidad	Tiempo de operación (h)	Temperatura (°C)		Desgaste (%h)	Vida útil (h)	Referencia
			FR	AR			
NiO/Al ₂ O ₃	10 kW _{th}	100	≈940	1000	0.0023	40000	(Lyngfelt & Thunman, 2005)
NiO/NiAl ₂ O ₄ MgAl ₂ O ₄	+ 10 kW _{th}	1016	≈940	1000	0.003	33000	(Linderholm, Mattisson, & Lyngfelt, 2009)
NiO/ NiAl ₂ O ₄	10 kW _{th}	160	≈940	100	0.022	4500	(Linderholm, Abad, Mattisson, & Lyngfelt, 2008)
NiO/a- Al ₂ O ₃	500 kW _{th}	70	880	950	0.01	10000	(Adánez, y otros, 2009)

CuO/ γ - Al ₂ O ₃	10 kW _{th}	100	800	800	0.04	2400	(de Diego, y otros, 2007)
CuO/ γ - Al ₂ O ₃	500 kW _{th}	60	800	900	0.09	1100	(Forero, y otros, 2011)
CuO/NiO- Al ₂ O ₃	500 kW _{th}	67	900	950	0.04	2700	(Gayán, y otros, 2011)
CuO14/ γ Al ₂ O ₃ comercial	500 kW _{th}	60	800	850	0.02	5000	(Cabello, Gayán, & Abad, 2016)
Ca _{0.9} Mg _{0.1} Mn _{0.9} O _{3-δ}	10 kW _{th}	55	900	900	0.0085	12000	(Kallen, y otros, 2013)
Ca _{0.9} Mg _{0.1} Mn _{0.9} O _{3-δ}	500 kW _{th}	54	900	900	0.09	1100	(Cabello, y otros, 2014)
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	500 kW _{th}	46	950	950	0.09	1100	(Gayán, y otros, 2012)

La eficiencia de combustión es calculada tomando en cuenta el oxígeno transferido al combustible en relación a la estequiometría para oxidar totalmente el combustible a CO₂ y H₂O (ecuación 2.38). La diferencia entre ambos términos obedece a la ineficiencia de la combustión. Para tener una comparación adecuada se debe experimentar en un regimen con flujos a condiciones controladas.

$$\text{Eficiencia de combustión} = \frac{\text{oxígeno transferido por el acarreador}}{\text{oxígeno necesario para la combustión total}} \quad (2.38)$$

Basado en la estabilidad, termodinámica y reactividad del análisis, el óxido de níquel es un acarreador muy atractivo para la combustión en ciclos químicos. Sin embargo, el NiO no soportado muestra un pobre desempeño en ciclos repetidos, ya que los cristales de níquel se aglomeran. (Jin & Ishida, 2004). Así, en NiO dispersado sobre un soporte de alúmina puede ser considerado como una opción más atractiva, siendo esta estable a altas temperaturas (Cho, Mattisson, & Lyngfelt, 2004). Mejor aún, la γ -Al₂O₃ como soporte tiene buenas propiedades de fluidización, que es una característica ampliamente deseada para el lecho fluidizado en el proceso CLC.

Típicamente un acarreador de oxígeno está compuesto de un óxido metálico primario para asegurar la transferencia de oxígeno y un soporte cerámico para darle estabilidad a la actividad óxido-reducción. Entre las propiedades que se buscan en un acarreador se encuentran:

- Alta actividad en ambos reactores lo que favorezca que el ciclo se repetirá.
- Resistencia a la atrición.
- Resistencia a la aglomeración.
- Formación de coque en el sistema sea baja o nula.
- Bajo impacto ambiental y económico.

2.5. Acarreadores de oxígeno bimetálicos

El amplio uso de los óxidos de níquel como acarreadores sigue obstaculizado debido a su baja selectividad respecto al gas de síntesis. (Chen, Xue, Wang, & Xiang, 2012), su alto costo y la manera en que contamina al medio ambiente. Los óxidos de hierro son más baratos y una alternativa viable. De cualquier manera, estos son menos reactivos y requiere de soportes específicos como la alumina o la zirconia (Edrisi, Mansoori, Dabir, & Shahnazari, 2014), (Guo, Cheng, Liu, Jia, & Ryu, 2014).

La estructura de perovskita mejora la reactividad hacia el CH_4 , con una estabilidad térmica mejorada en condiciones duras y controla la movilidad del oxígeno desde el bulk del Fe_2O_3 hacia la superficie. Así, la selectividad del gas de síntesis se mantiene alta relativamente en cuanto a la relación de oxígeno/metano. Un acarreador de dos óxidos combinados como lo es el Fe_2O_3 - $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es utilizado para combinar la combustión en ciclos químicos con gasificación de vapor en un solo proceso donde la energía necesaria para gasificar el coque puede ser fácilmente suministrada por la fracción exotérmica del proceso CLC. (Siriwardane, Tian, & Fisher, 2015). El metano se alimenta de manera continua después de la reducción completa del acarreador para tener la descomposición del metano y la formación de coque, posteriormente el vapor entra en contacto con el metal reducido y produce el gas de síntesis adicional mediante la reacción con el coque ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$). Después de la remoción total de coque, los metales son oxidados nuevamente con aire.

El NiFe_2O_4 se empleo como acarreador para compararlo con sus respectivos óxidos puros por diversos investigadores (Galvita, Poelman, Detavernier, & Marin, 2015) (Hu, y otros, 2016). El NiFe_2O_4 mostro una desorción más uniforme del oxígeno y mejora gradual de la actividad redox através de los ciclos. Esto indica que puede ser un buen catalizador para un proceso de reformación en ciclos químicos porque una cantidad controlada de oxígeno transferida en la

oxidación del metano puede suprimir la oxidación total, lo que aumentará la selectividad hacia la formación de gas de síntesis.

2.6. La ilmenita un acarreador alternativo

El uso de materiales inertes reduce la cantidad de óxidos metálicos activos en estos portadores de oxígeno y, por lo tanto, se requerirán altas tasas de transferencia de sólidos que reducirán la eficiencia general del proceso. Otra consideración fundamental en los procesos de CLC con combustibles sólidos es que la vida útil del transportador de oxígeno puede verse limitada por reacciones con las cenizas de combustible. Esta situación indeseable puede evitarse mediante el uso de acarreadores de origen natural que son económicos y pueden usarse sin combinarse con soportes inertes.

La ilmenita (un mineral de titanio y hierro) ha emergido como un acarreador de oxígeno muy atractivo para combustibles sólidos y gaseosos (Berguerand & Lyngfelt, 2008). Cuando se emplea la ilmenita como acarreador, su forma más reducida es FeTiO_3 y su forma oxidada es Fe_2TiO_5 (pseudobroquita) + TiO_2 (rutilo). Sin embargo, la relación molar entre el hierro y el titanio es aproximadamente 50:50. Antes de utilizar la ilmenita como acarreador, esta debe llevar un pretratamiento, que consiste en calentarla a 950°C durante 24 h y poder obtener así las partículas con el diámetro deseado. Se debe mencionar que la ilmenita fresca presenta diferentes variables en sus fases presentes. Por ejemplo, la ilmenita noruega estudiada presenta FeTiO_3 , Fe_2O_3 y TiO_2 de acuerdo a Azis y col. La ilmenita fresca tiene una estructura más dura comparada con las ilmenitas sintéticas lo que resulta en una baja conversión de monóxido de carbono durante los primeros ciclos. (Azis, Jerndal, Leion, & Lyngfelt, 2010). Más importante aún el pre tratamiento térmico de las partículas de ilmenita tiene efectos benéficos en su reactividad así una ilmenita pre oxidada se debería preferir sobre una fresca como material inicial. Se han estudiado diversos tipos de ilmenita como la noruega, la sudafricana y la canadiense teniendo cada una composición diferente y destacando como mejor "materia prima" la ilmenita canadiense (Knutsson & Linderholm, 2015).

Tabla 2.2. Composición física y propiedades de la ilmenita preoxidada y activada

Característica	Ilmenita pre-oxidada	Ilmenita activada
-----------------------	-----------------------------	--------------------------

XDR (principales compuestos)	Fe ₂ TiO ₅ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂	Fe ₂ TiO ₅ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂
Fe ₂ O ₃	11.2	22.0
Fe ₂ TiO ₅	54.7	38.5
TiO ₂	28.6	34.0
Inertes	5.5	5.5
Densidad real (kg m ⁻³)	4100	4250
R _{0, ilm} (%)	4.0	3.3
Radio de grano r _g	0.5	1.25
Porosidad (%)	1.2	12.7
Superficie BET (m ² g ⁻¹)	0.8	0.4
Fuerza aplastante N	2.2	2.0

Para llevar a cabo el proceso CLC experimentalmente, se debe calentar el acarreador a las condiciones deseadas de temperatura. Una vez que se alcanzó esta temperatura el experimento comienza exponiendo el acarreador al regenerador para evitar que se mezcle el combustible con el aire, para controlar de una mejor manera este paso, se debe introducir nitrógeno por dos minutos entre el período de oxidación y reducción.

El efecto de los ciclos redox para la ilmenita ha sido analizado previamente por Adánez y colaboradores en 2010. La reactividad de la ilmenita incrementa con el número de ciclos (durante los primeros 20 ciclos), a este período se le conoce como periodo de activación y después de este periodo la reactividad mantendrá constante .El número de ciclos del periodo de activación depende de la conversión que se alcance en cada ciclo. La activación de la ilmenita es un proceso relativamente rápido, así la activación puede hacerse durante el proceso de CLC mismo, sin un pre tratamiento previo, además la fracción de la hematita incrementa a medida que la pseudobroquita lo hace con los ciclos redox como una consecuencia la capacidad de transportar oxígeno de las partículas de ilmenita disminuye con los ciclos redox.

Un parámetro clave para el diseño del proceso CLC son los sólidos en los reactores combustor y regenerador, así como la recirculación de los

acarreadores de oxígeno entre ambos reactores. Ambos parámetros dependen de la reactividad de los materiales y de la capacidad de transportar oxígeno del acarreador.

Existen varias ilmenitas estudiadas tanto naturales como sintéticas, entre las naturales se encuentran la Noruega, la Canadiense y la sudafricana. Generalmente, se ha encontrado una mejor conversión para el gas de síntesis en las Ilmenitas sintéticas preparadas con un exceso de hierro mostrando una conversión total para el monóxido de carbono mayor que las ilmenitas enriquecidas con titanio.

La temperatura de operación referida para la ilmenita se encuentra cercano a los 950° C. De acuerdo con Azis y col., en 2010, se observó que durante la oxidación del combustible la temperatura del reactor aumenta 8° C, mientras que cuando se encuentra en reacción el reactor regenerador la temperatura aumenta hasta 18° C. Para llevar a cabo la activación de la ilmenita se debe operar a temperaturas superiores a 800° C, en los reactores industriales que no cuentan con precalentamiento la ilmenita no puede ser activada in situ y la ilmenita sin actividad requerirá temperaturas mayores en el reactor. La tabla 2.3 muestra los calores de reacción y capacidades caloríficas de los compuestos involucrados a 950° C y 1 bar.

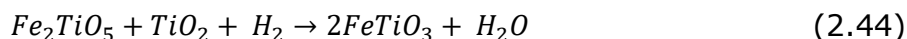
Tabla 2.3. Propiedades termodinámicas de los componentes de la ilmenita.

Calor de reacción	kJ/mol
$2 \text{ Fe} + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	810.3
$2 \text{ FeO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	279.5
$2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 0.5 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$	80.9
$2\text{FeTiO}_3 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$	214.2
$\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + 0.5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_5$	219.0
$2\text{FeTi}_2\text{O}_4 + 1.5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_5 + 3\text{TiO}_2$	938.6
Capacidades caloríficas	J/° C/mol
Hematita (Fe_2O_3) _s	139.8
Magnetita (Fe_3O_4) _s	203.5

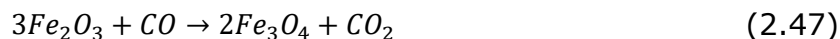
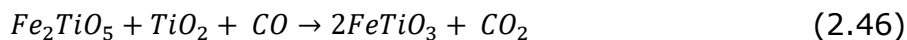
Wustita (FeO) _s	60.6
Hierro FCC (Fe) _s	34.3
Pseudobroquita ferrica (Fe ₂ TiO ₅) _s	217.4
Rutilo (TiO ₂) _s	75.8
Ilmenita (FeTiO ₃) _s	135.3
Ulvospinel (Fe ₂ TiO ₄) _s	197.6
Titanato de hierro (Fe ₂ Ti ₂ O ₄) _s	209.9

La reducción de los componentes de la ilmenita, por ejemplo, la pseudobroquita y la hematita con algunos combustibles gaseosos se da de la siguiente manera:

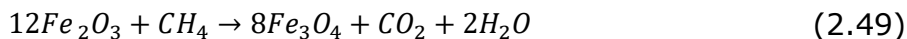
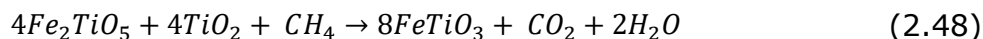
Para la reducción con H₂:



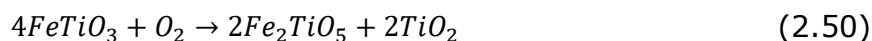
Para la reducción con CO:



Para la reducción con CH₄:



Para la regeneración del acarreador se pueden presentar dos rutas:

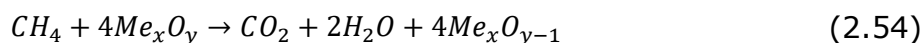
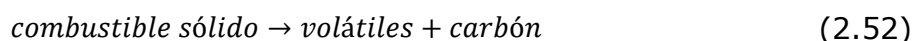


La regeneración de la ilmenita es una reacción rápida y durante un ciclo multi-redox la reoxidación se alcanzará fácilmente. Se ha probado la ilmenita en reactores de lecho fluidizado tipo batch para investigar la influencia del agente gasificante del combustible sólido. (Cuadrat, Abad, Luis, et al., 2012). Se realizaron estudios en una unidad continua de 10 kW utilizando carbón y coke

de petróleo como combustible (Berguerand & Lyngfelt, 2008). Sus resultados muestran una fluidización favorable y alta resistencia a la aglomeración.

La reacción con ilmenita y gas de síntesis muestra que la capacidad para conversión del gas de síntesis es alta, mientras que su capacidad para gasificar es menor respecto a otros acarreadores como lo son los derivados de manganeso y hierro. (Florian, Ajay, Alexander, et al., 2014) (Arjmand, Leion, Mattisson, & Lyngfelt, 2014). La gasificación in-situ es cerca de 30% superior a la gasificación externa. Debido a las bajas temperaturas en la gasificación, esta suele ser químicamente controlada, lo que deriva en que la significancia de la ilmenita en esta parte sea muy poca. Mientras que con una baja gasificación, cierta cantidad de carbón se acumulará en el reactor regenerador con la corriente del acarreador, significando un menor rendimiento. Sin embargo, esto puede cambiar a lo largo de los ciclos redox debido a la activación de la ilmenita natural (Bao, Li, Sun, & Cai, 2013), la cual incrementa la reactividad del acarreador pero disminuye su capacidad de acarrear oxígeno porque es creada una mayor cantidad de hematita y se descompone la broquita. La vida útil estimada para la ilmenita en un reactor fluidizado circulante se estimo en 1700 h (Gayan, y otros, 2015).

Cuando los combustibles sólidos se utilizan para el proceso CLC, la conversión a gas ocurre secuencialmente: a) secado, b) volatilización (ec. 2.52), c) gasificación (ec. 2.53). Los productos volátiles incluyen CO, H₂, CO₂, H₂O, CH₄ e hidrocarburos más pesados. El gas producido por la volatilización y gasificación puede ser oxidado por el acarreador de acuerdo con las reacciones de las ecuaciones 2.55-2.56, mientras que la reacción 2.57 muestra la regeneración del acarreador. Para combustibles con un tamaño de partícula menor a 250 μm, el secado es muy rápido, la volatilización tomará cerca de 1 segundo mientras que la gasificación total del combustible tomará varios minutos a temperaturas cercanas a los 970° C. (Linderholm, Knutsson, Schmitz, Markstrom, & Lyngfelt, 2014).





Es deseable un bajo costo para el acarreador y más cuando se utiliza carbón como combustible ya que es predecible una pérdida notoria en cada ciclo ya que al remover las cenizas para evitar la acumulación en el sistema también se removerá cierta cantidad del acarreador. Es por eso que, utilizar minerales naturales para esta opción luce muy atractivo y en especial la ilmenita. (Bidwe, y otros, 2011).

La ilmenita experimenta un proceso de activación durante su interacción en el combustor, activación que ocurre después de un número de ciclos que depende de la conversión alcanzada en cada ciclo. La reacción en el combustor ocurre en dos pasos: el primer paso es controlado por la reacción química y el segundo es controlado por la difusión. Al inicio de la oxidación se debe cuidar que no existan trazas de oxígeno en el reactor ya que este puede reoxidar la ilmenita y disminuir la eficiencia del ciclo, después de este periodo, aparecerá la curva de crecimiento del oxígeno que será diferente dependiendo de la reactividad del material con la que esta hecho el reactor.

En la literatura se sugiere un sistema interconectado de dos reactores de lecho fluidizado para el proceso CLC. Un reactor regenerador que típicamente es un riser y un reactor combustor como un lecho fluidificado burbujeante (Kronberger, y otros, 2004). las ventajas de este concepto es una producción continua de aire caliente obtenido sin grandes diferencias de temperatura entre los dos reactores. La mayor desventaja debe al transporte del acarreador de oxígeno entre los dos reactores resultando en una necesidad adicional de energía y la separación de las partículas de la corriente de gas que serán administradas a la turbina. esta separación gas sólido representa un reto muy importante para el sistema CLC especialmente para los reactores de lecho fluidizado. (Lyngfelt, Leckner, & Mattisson, 2001).

Cuando la gasificación y la oxidación son integradas y ocurren simultáneamente en el reactor combustor, el tamaño del reactor será controlado por el paso lento de la gasificación de carbón (Keller, Leion, Mattisson, & Lyngfelt, 2011). Una

posibilidad para acelerar la gasificación en el proceso CLC es incrementar la presión del sistema. Se ha demostrado que un sistema presurizado favorece la oxidación/reducción del mineral, comparado con el rendimiento obtenido a presión atmosférica. (Zhang, Saha, Yang, Bhattacharya, & Xiao, 2011). Además, el proceso presurizado proporciona una mejor mezcla de reactivos, y permite la recuperación del calor latente de vaporización del agua de vaporización mediante la integración térmica con un ciclo de vapor.

3. Metodología

El presente proyecto se desarrollará de manera teórica evaluando diferentes combustibles (metano y gas de síntesis) los rendimientos del proceso, a partir de los balances respectivos de masa y energía (bajo diferentes restricciones y condiciones de operación), buscando aquellas que favorezcan el proceso, así mismo, se comparará el comportamiento de catalizadores convencionales respecto al óxido de cerio propuesto como candidato para mejorar las reacciones. Se pondrá especial énfasis en el ensuciamiento del catalizador por la posible coquización, ya que de darse este fenómeno disminuiría considerablemente la vida útil del catalizador.

El desarrollo del proyecto se llevará a cabo siguiendo una evolución lógica (Figura 3.1) del esquema de "Evaluación de Rutas Energéticas Alternas en la Combustión en Ciclos Químicos", haciendo énfasis en los puntos críticos de decisión para avanzar en cada etapa.

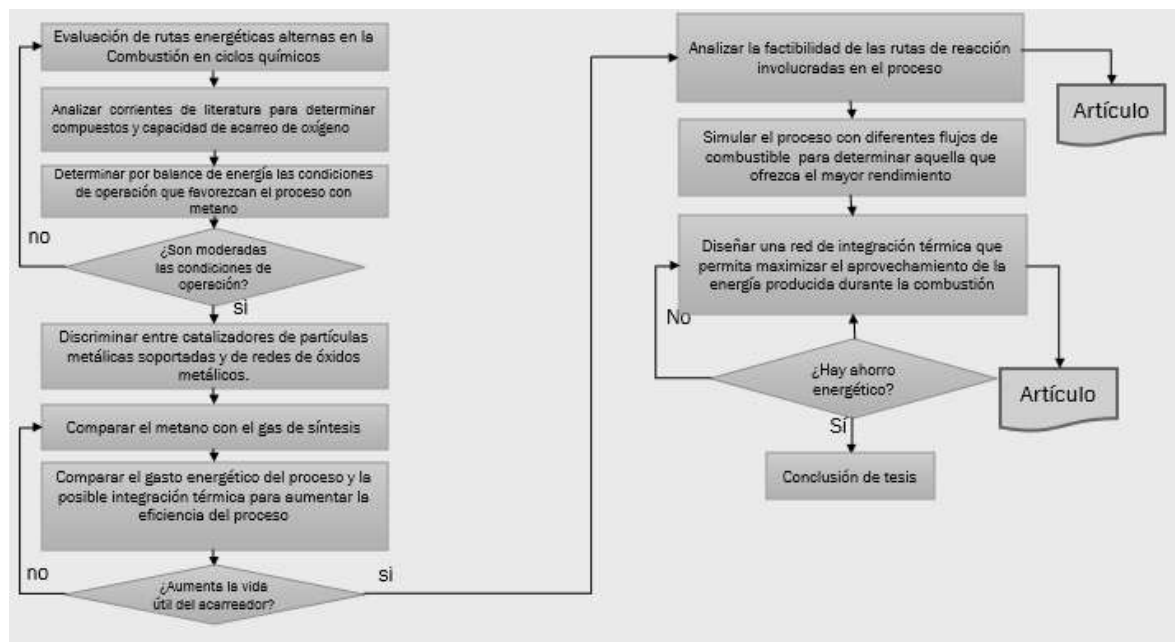


Figura 3.1. Diagrama lógico del desarrollo del proyecto "Evaluación de Rutas Energéticas Alternas en la Combustión en Ciclos Químicos".

4. Resultados y Discusión

4.1 Análisis Termodinámico

Los acarreadores de oxígeno, o catalizadores, estudiados para la combustión en ciclos químicos (CLC) son bastante diversos. Entre los más utilizados para el proceso CLC convencional se encuentran el óxido de níquel, el óxido cúprico y el complejo magnetita-óxido férrico, teniendo este último un inconveniente debido a que se requieren cantidades grandes del acarreador circulando entre los reactores. Algunas propiedades de los acarreadores antes mencionados (Tabla 4.1), se usarán para compararlos, a fin de seleccionar el más eficiente desde el punto de vista de recuperación energética.

Tabla 4.1. Propiedades termodinámicas de compuestos involucrados en el proceso CLC.

Compuesto	ΔH_f^0 (kJ/mol)	ΔS_f^0 (kJ/mol K)	C_p (kJ/mol K)
NiO	-239.70	0.03799	0.04430
Ni	0.00	0.02990	0.02595
CuO	-157.30	0.04263	0.04230
Cu	0.00	0.03315	0.02444
Fe ₃ O ₄	-1118.40	0.14640	0.14330
Fe ₂ O ₃	-824.20	0.08740	0.10385
CH ₄	-74.87	0.18866	0.03573
CO ₂	-393.51	0.21378	0.03711
H ₂ O	-241.82	0.18883	0.03358
O ₂	0.00	0.20513	0.02935

En este estudio del proceso CLC se considera como ejemplo al metano, el gas combustible más simple con el que se ha experimentado. Las reacciones para ambos reactores se describen a continuación (Ecs. 4.1-4.6), clasificándolas por acarreador de oxígeno.

Óxido de níquel	
$CH_4 + 4NiO \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4Ni$ (Combustión)	(4.1)
$4Ni + 2O_2 \rightarrow 4NiO$ (Regeneración)	(4.2)

Óxido cúprico	
$CH_4 + 4CuO \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4Cu$ (Combustión)	(4.3)
$4Cu + 2O_2 \rightarrow 4CuO$ (Regeneración)	(4.4)

Magnetita-óxido férrico	
$CH_4 + 12Fe_2O_3 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8Fe_3O_4$ (Combustión)	(4.5)
$8Fe_3O_4 + 2O_2 \rightarrow 12Fe_2O_3$ (Regeneración)	(4.6)

En literatura, hay abundante investigación reportada sobre estos acarreadores, a diferentes temperaturas, buscando encontrar aquellas regiones óptimas de operación que permitan obtener la mayor conversión de metano a dióxido de carbono, y la posterior regeneración del acarreador de oxígeno. Se ha encontrado que, a mayor conversión del metano, menor será el gradiente de temperatura entre los dos reactores (Figura 4.1).

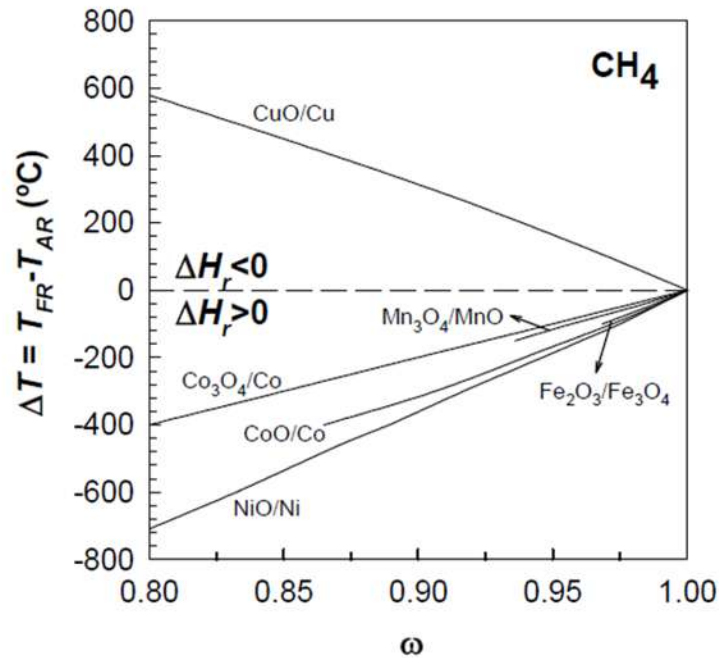


Figura 4.1. Gradiente de temperaturas entre el reactor de regeneración y el reactor de combustión, en el proceso CLC, para diferentes conversiones de metano a dióxido de carbono sobre óxidos metálicos. (Adaptado de Hossein & de Lasa, 2008).

Entre las temperaturas más utilizadas para los estudios realizados en el regenerador del proceso CLC se encuentran el NiO a 1200° C, el CuO sobre los 800° C y la hematita Fe₃O₄ a 900° C. Para la temperatura de operación del reactor combustor se propuso aquella que alcanzara la máxima conversión de metano a dióxido de carbono, tomando como restricciones a las constantes de equilibrio tanto en el reactor de regeneración como en el de combustión. Por tanto, el intervalo de análisis será [700° C, 1300° C], y se siguió el comportamiento teórico de las reacciones a estas temperaturas.

Para el cálculo de la entalpía y la entropía a diferentes condiciones que las de referencia (como ejemplo, Tabla 4.2 para el óxido de cobre), se utilizó el C_p de cada uno de los compuestos involucrados en la reacción. La entropía de la reacción llevada a cabo en cada reactor se calculó mediante la aplicación de la tercera ley de la Termodinámica (Ec. 4.7), la entalpía a la temperatura de estudio por balance de energía y por la ley de Hess (Ecs. 4.8, 4.9).

$$\Delta S = S^0 + \int \frac{C_p}{T} dT = S^0 + C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (4.7)$$

$$\Delta H = \Delta H_{Prod} - \Delta H_{reac} \quad (4.8)$$

$$\Delta H = \Delta H_f^0 + \int C_p \Delta T \quad (4.9)$$

Tabla 4.2. Datos termodinámicos del acarreador CuO/Cu.

Temp (K)	$\Delta H_{comb}(kJ/mol)$	$\Delta H_{reg}(kJ/mol)$	$\Delta H_{Tot}(kJ/mol)$	$\Delta S_{comb}(kJ/molK)$	$\Delta S_{reg}(kJ/molK)$	$\Delta S_{Tot}(kJ/molK)$
973.15	-174.0375	-620.6005	-794.638	0.361429470	-0.35726933	0.004160145
1023.15	-174.1825	-619.9635	-794.146	0.361284170	-0.35663101	0.004653160
1073.15	-174.3275	-619.3265	-794.654	0.361145805	-0.35602316	0.005122647
1123.15	-174.4725	-618.6895	-794.162	0.361013742	-0.35544299	0.005570751
1173.15	-174.6175	-618.0525	-793.670	0.360887432	-0.35488810	0.005999334
1223.15	-174.7625	-617.4155	-793.178	0.360766395	-0.35435637	0.006410027
1273.15	-174.9075	-616.7785	-792.686	0.360650207	-0.35384594	0.006804263
1323.15	-176.0525	-616.1415	-792.194	0.360538496	-0.35335519	0.007183310
1373.15	-176.1975	-614.5045	-791.702	0.360430929	-0.35288263	0.007548297
1423.15	-176.3425	-614.8675	-791.210	0.360327209	-0.35242698	0.007900228
1473.15	-176.4875	-614.2305	-790.718	0.360227072	-0.35198707	0.008240005
1523.15	-176.6325	-613.5935	-790.226	0.360130277	-0.35156184	0.008568441
1573.15	-176.7775	-612.9565	-789.734	0.360036608	-0.35115034	0.008886267

Ahora bien, a partir de la definición termodinámica de la energía libre de Gibbs de reacción (Ec. 4.10), es posible calcular las constantes de equilibrio (Ec. 4.11) tanto en el combustor como en el regenerador.

$$\Delta\hat{G}_{Rxn} = \Delta\hat{H}_{Rxn} - T_{Rxn}\Delta\hat{S}_{Rxn} \quad (4.10)$$

$$K_{eq-Rxn} = e^{\frac{-\Delta\hat{G}_{Rxn}}{R_g T}} \quad (4.11)$$

Los comparativos entre las constantes de equilibrio en el combustor (Tabla 4.3) y sus perfiles de cambio con la temperatura de operación (Figura 4.2) se muestran a continuación.

Tabla 4.3. Valor de las constantes de equilibrio (K_{comb}) en el combustor.

Temperatura / K	K_{comb}		
	$K_{CuO/Cu}$	$K_{Fe3O4/Fe2O3}$	$K_{NiO/Ni}$
973.15	1.8856E+28	1.17569E+19	6.66171E+10
1023.15	6.5479E+27	2.41315E+19	1.67975E+11
1073.15	2.5074E+27	4.59255E+19	3.88058E+11
1123.15	1.0451E+27	8.18943E+19	8.31084E+11
1173.15	4.6901E+26	1.38020E+20	1.66616E+12
1223.15	2.2459E+26	2.21437E+20	3.15248E+12
1273.15	1.1389E+26	3.40260E+20	4.66795E+12
1323.15	6.0763E+25	4.03325E+20	9.74022E+12
1373.15	3.3920E+25	7.19872E+20	1.60782E+13
1423.15	1.9718E+25	9.99200E+20	2.56028E+13
1473.15	1.1888E+25	1.35032E+21	3.94746E+13
1523.15	7.4059E+24	1.78161E+21	4.91181E+13
1573.15	4.7530E+24	2.30057E+21	8.62401E+13

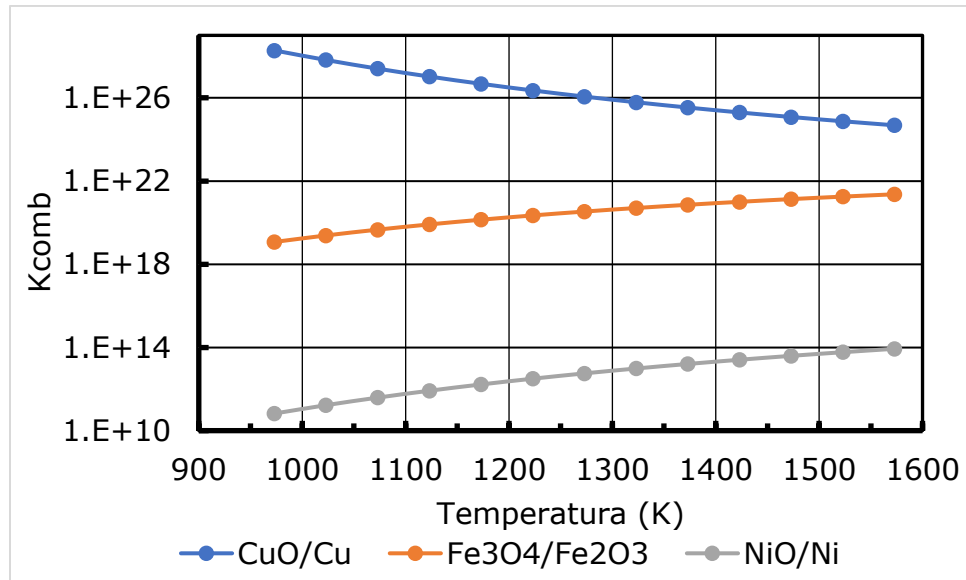


Figura 4.2. Perfil de cambio de la constante de equilibrio en el combustor.

Los comparativos entre las constantes de equilibrio en el regenerador (Tabla 4.4) y sus perfiles de cambio con la temperatura de operación (Figura 4.3) se muestran a continuación.

Tabla 4.4. Valor de las constantes de equilibrio (K_{reg}) en el regenerador.

Temperatura (K)	$K_{CuO/Cu}$	$K_{Fe3O4/Fe2O3}$	$K_{NiO/Ni}$
973.15	4.46627E+14	7.16301E+23	1.26416E+32
1023.15	1.05398E+13	2.85991E+21	4.10857E+29
1073.15	3.53877E+11	1.93207E+19	2.28654E+27
1123.15	1.61246E+10	2.05771E+17	2.02765E+25
1173.15	9.58808E+09	3.25813E+15	2.69893E+23
1223.15	7.20020E+07	7.30280E+13	4.12965E+21
1273.15	6.64266E+06	2.22340E+12	1.33476E+20
1323.15	7.35445E+05	8.87855E+10	4.58799E+18
1373.15	9.57811E+04	4.51316E+09	2.02069E+17
1423.15	1.44233E+04	2.84631E+08	1.11083E+16
1473.15	2.47434E+03	2.17829E+07	7.45136E+14
1523.15	4.77374E+02	1.98437E+06	4.98020E+13
1573.15	1.02418E+02	2.11597E+05	4.64465E+12

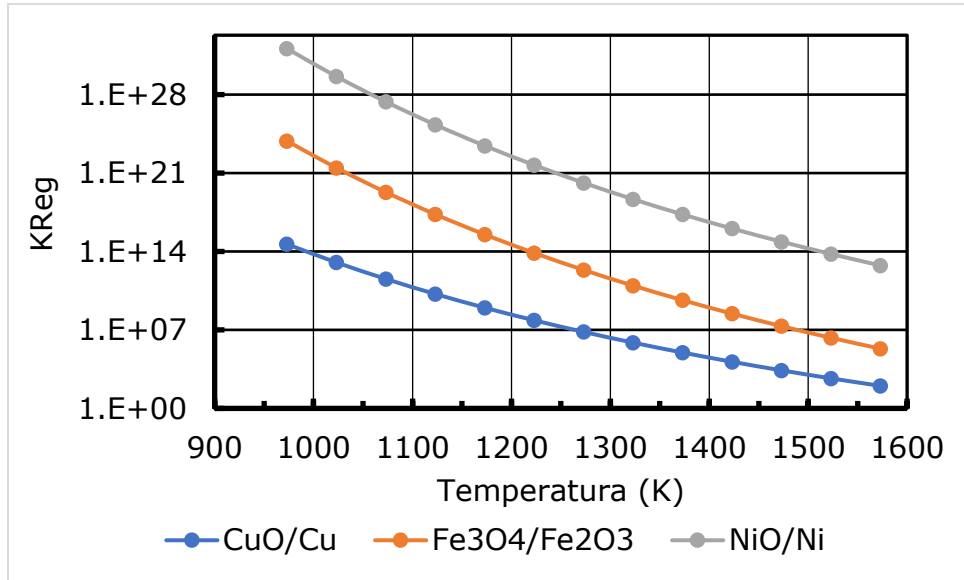


Figura 4.3. Perfil de cambio de la constante de equilibrio en el regenerador.

Para tener información más detallada sobre cada acarreador específico, en un intervalo de temperatura determinado, se graficó la temperatura *versus* la constante de equilibrio, tanto en regenerador como en combustor en el mismo gráfico (Figuras 4.3-4.6).

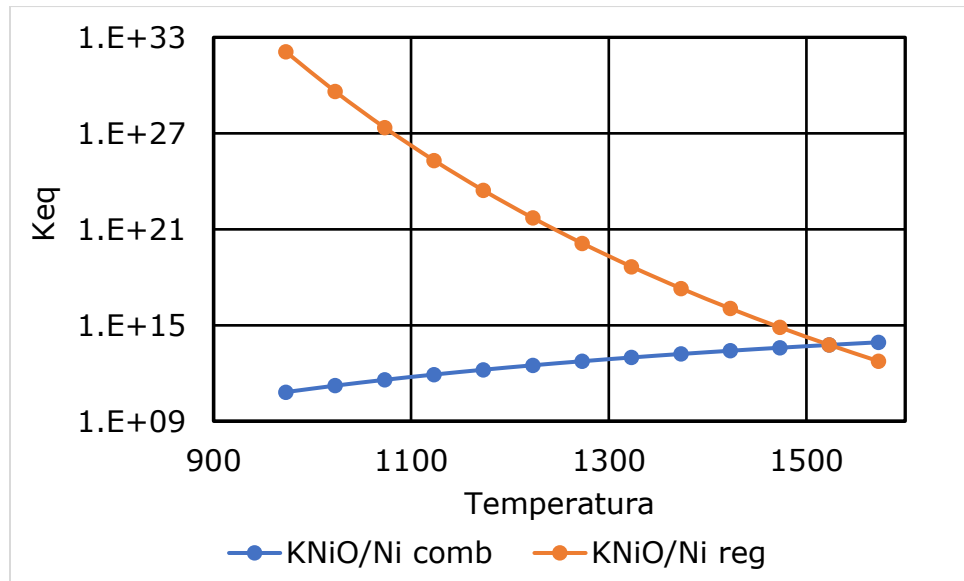


Figura 4.4. Constante de equilibrio para níquel/óxido de níquel como acarreador.

Si se utiliza el acarreador [níquel/óxido de níquel], la temperatura donde se cruzan los valores de las constantes de equilibrio es 1300° C (Figura 4.4). En

este caso, también, se debe hacer la evaluación del acarreador, ya que a pesar de que la temperatura de operación sería mayor, también la capacidad de acarrear oxígeno es mayor que para los otros acarreadores, $R_0 = \frac{NiO}{Ni} = 0.21$. Esto llevará que la cantidad de acarreador necesario sea menor, a fin de llevar a cabo las reacciones propuestas (Ecs. 4.1, 4.2).

Analizando, de manera similar, lo que sucedería si se utiliza el acarreador [cobre/óxido cúprico] se aprecia que, en este caso, la constante de equilibrio tiende a disminuir respecto al incremento de la temperatura (Figura 4.3). Además, no existe un acercamiento significativo entre constantes que permita predecir una oxidación/reducción en equilibrio a la misma temperatura, lo cual reduciría la cantidad de acarreador necesario para llevar a cabo las reacciones (Ecs. 4.3, 4.4).

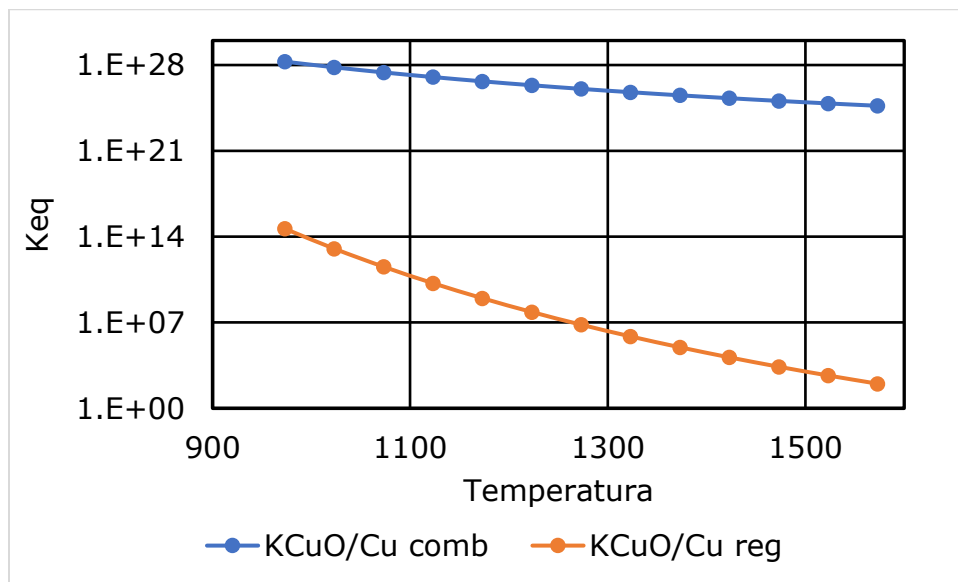


Figura 4.5. Constante de equilibrio para el óxido cúprico como acarreador.

Por otro lado, para el caso del acarreador [magnetita/óxido férrico], se debe evaluar la posibilidad de implementarlo, ya que este alcanza un punto de cruce a 800° C (Figura 4.6), lo que permite predecir éste como el mejor valor. Alternativamente, buscar la región de operación factible entre los 750° C y 850° C. El problema potencial que exhibe este acarreador es la relación de oxígeno que puede aportar, ya que su R_0 se calcula como $R_0 \frac{Fe_2O_3}{Fe_3O_4} = 0.034$, lo que conlleva que la cantidad de acarreador necesario en el sistema sea alta respecto a los

otros acarreadores propuestos en el estudio, a fin de cumplir con el mecanismo establecido en las reacciones (Ecs. 4.5, 4.6).

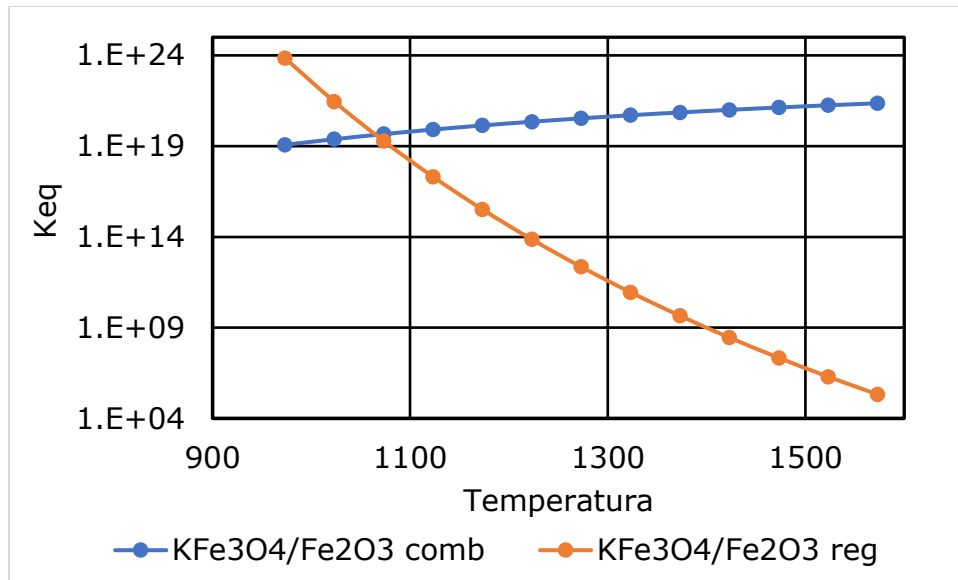


Figura 4.6. Constante de equilibrio para la magnetita/óxido férrico como acarreador.

En los casos de estudio a evaluar se tomará la misma base de cálculo para el metano, 100 moles/h. Se consideran las constantes de equilibrio en el combustor y en el regenerador, como las evaluadas en el punto de operación donde las temperaturas de ambos reactores convergen. La cantidad alimentada de acarreador viene dada en función de la R_0 para cada acarreador. Se estudiará la viabilidad de la magnetita y/o el óxido de níquel como acarreadores para el proceso de combustión en ciclos químicos. Al operar continuamente, como el proceso CLC lo sugiere, sin necesidad de agregar energía a alguno de los reactores, se estarían emulando las mismas condiciones de operación de la combustión directa (Hossain & Lasa, 2008; Abad, García-Labiano, Diego, Gayán, & Adánez, 2007).

4.2. Balance de masa

Se estudió la viabilidad de la magnetita, óxido cúprico y el óxido de níquel como acarreadores para el proceso de combustión en ciclos químicos. El esquema que identifica las corrientes, por ejemplo, la corriente de alimentación de metano al combustor, con flujo 100 moles/h, en la entrada, se identifica como [1] (Figura

4.7), es el que se utiliza para evaluar la operación del proceso CLC para cada uno de los acarreadores propuestos.

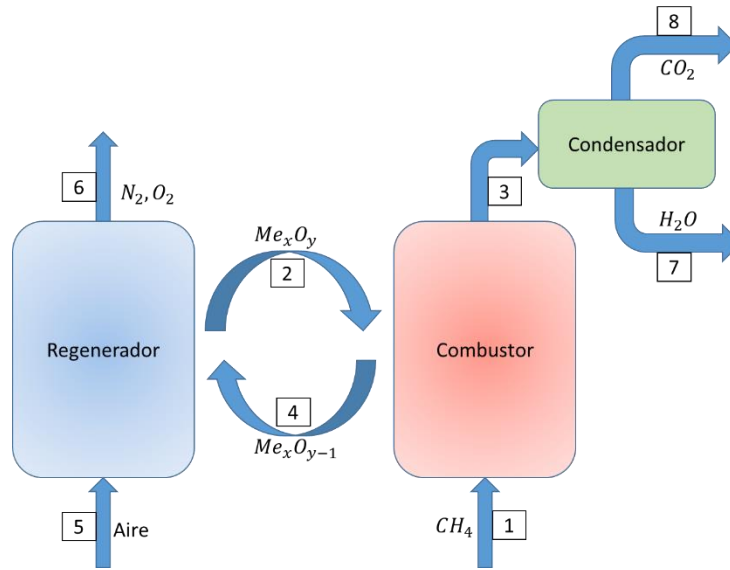


Figura 4.7. Esquema general de referencia para el balance de masa en un proceso CLC.

4.2.1. Balance de masa para óxido de níquel/níquel metálico (NiO/Ni)

Se realizó el cálculo del oxígeno teórico necesario para que se lleve a cabo la reacción de combustión (Ecuación 4.1) a 1250° C, ya que en este punto el valor de las constantes de equilibrio en el combustor y en el regenerador coinciden en 4.98×10^{13} (Figura 4.7). Se necesitan 4 moléculas de oxígeno por cada molécula de metano alimentada, y dado la capacidad del níquel como de acarreador de oxígeno, $R_0 = \frac{NiO}{Ni} = 0.21$, la cantidad de óxido en el sistema será [19.048 moles NiO/mol metano]. De acuerdo con la base de cálculo propuesta se alimentarán [1904.8 moles/h] de óxido de níquel al combustor. El balance de masa de la reacción de combustión (suponiendo $\xi_{CH_4} = 1$) se muestra en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Balances de Masa en el Combustor.

Compuesto	$e^{F_1} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$e^{F_2} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$s^{F_3} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$s^{F_4} \left(\frac{mol}{h} \right)$
CH ₄	100.0	0.0	$0.0 = 100 - \varepsilon_1 = 100(1 - \xi_{CH_4})$	0.0
NiO	0.0	1904.8	0.0	0.0
Ni	0.0	0.0	0.0	1904.8
CO ₂	0.0	0.0	$\varepsilon_1 = 100.0$	0.0

H ₂ O	0.0	0.0	2ε ₁ =200.0	0.0
------------------	-----	-----	------------------------	-----

Para el caso de la regeneración del acarreador, oxidación de níquel metálico a óxido de níquel, en presencia de aire (Ecuación 4.2), se obtienen los siguientes balances de masa (Tabla 4.6).

Tabla 4.6. Balances de Masa en el Regenerador.

Compuesto	$e^{F_4}(\frac{mol}{h})$	$e^{F_5}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_6}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_2}(\frac{mol}{h})$
NiO	0.0	0.0	0.0	1904.8
Ni	1904.8	0.0	0.0	0.0
N ₂	0.0	3206.6	3206.6	0.0
O ₂	0.0	952.4	952.4-0.5ε ₂	0.0

Este análisis realizado para el óxido de níquel se repetirá para analizar, y poder comparar los resultados, el comportamiento de los óxidos de cobre y hierro en estudio.

4.2.2. Balance de masa para óxido cúprico/cobre metálico (CuO/Cu)

El óxido cúprico como acarreador, requiere cuatro moles de este para poder convertir un mol de metano en dióxido de carbono, de acuerdo con la capacidad de acarreo de oxígeno $R_0 \frac{CuO}{Cu} = 0.20$, por lo tanto, se necesita alimentar [20 moles CuO/mol metano], en consecuencia, se requerirá alimentar 2000 mol/h de óxido cúprico. El balance de masa de la reacción de combustión (suponiendo $\xi_{CH_4} = 1$) se muestra en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Compuestos involucrados en el combustor.

Compuesto	$e^{F_1}(\frac{mol}{h})$	$e^{F_2}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_3}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_4}(\frac{mol}{h})$
CH ₄	100.0	0.0	0=100- ε ₁ =100(1-ξ _{CH₄})	0.0
CuO	0.0	2000.0	0.0	0.0
Cu	0.0	0.0	0.0	2000
CO ₂	0.0	0.0	ε ₁ =100.0	0.0
H ₂ O	0.0	0.0	2ε ₁ =200.0	0.0

Para el caso de la regeneración del acarreador en presencia de aire (Ecuación 4.4), se obtienen los siguientes balances (Tabla 4.8).

Tabla 4.8. Balances de Masa en el Regenerador.

Compuesto	$e^{F_4} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$e^{F_5} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$s^{F_6} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$s^{F_2} \left(\frac{mol}{h} \right)$
CuO	0.0	0.0	0.0	2000.0
Cu	2000.0	0.0	0.0	0.0
N ₂	0.0	3761.9	3761.9	0.0
O ₂	0.0	1000.0	1000.0-0.5ε ₂	0.0

4.2.3. Balance de masa para magnetita/óxido férrico (Fe₃O₄/Fe₂O₃)

Se evalúa la combustión en ciclos químicos utilizando la magnetita como acarreador de oxígeno, cumpliendo con las reacciones propuestas de combustión (Ecuación 4.5) y regeneración (Ecuación 4.6). Se requieren 12 moléculas de óxido férrico para convertir un mol de metano en dióxido de carbono, y de acuerdo con la capacidad de acarreo de oxígeno, $R_0 \frac{Fe_2O_3}{Fe_3O_4} = 0.034$, se necesita alimentar [352.941 moles Fe₃O₄/mol metano], por ende, se requieren 35294.11 moles Fe₃O₄/h. El balance de masa de la reacción de combustión (suponiendo $\xi_{CH_4} = 1$) y un solo ciclo del acarreador en ese tiempo como se muestra en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Compuestos involucrados en el combustor.

Compuesto	$e^{F_1} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$e^{F_2} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$s^{F_3} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$s^{F_4} \left(\frac{mol}{h} \right)$
CH ₄	100.0	0.0	0=100- ε ₁ =100(1-ξ _{CH₄})	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	35,294.1	0.0	0.0
Fe ₃ O ₄	0.0	0.0	0.0	23,529.4
CO ₂	0.0	0.0	ε ₁ =100.0	0.0
H ₂ O	0.0	0.0	2ε ₁ =200.0	0.0

En cuanto al regenerador, donde el acarreador se oxida nuevamente para el proceso (Ecuación 4.6), se muestra en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Compuestos que participan en el regenerador.

Compuesto	$e^{F_4}(\frac{mol}{h})$	$e^{F_5}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_6}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_2}(\frac{mol}{h})$
Fe ₃ O ₄	23,529.4	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	35,294.1
N ₂	0.0	22,128.8	22,128.8	0.0
O ₂	0.0	5,882.3	0=5,882.3-2ε ₂	0.0

Las suposiciones tomadas para este ensayo están sujetas a la temperatura de 800° C, donde se cruzan las constantes de equilibrio en el combustor y en el regenerador (1.93×10^{19}), por lo que la conversión en ambos reactores se dará a la misma velocidad.

Por otra parte, de acuerdo con los resultados obtenidos se observa que la cantidad de acarreador necesaria para el complejo magnetita/óxido férrico es muy alta respecto al óxido de níquel. Sin embargo, la temperatura de operación es menor para la magnetita en casi 500° C, lo que conlleva a menor inversión económica para el regenerador.

4.3. Balance de energía

El balance de energía (Ecuación 4.12) considera el sistema como pseudohomogéneo y estacionario, usando como temperatura de referencia 298.15 K. Para fines prácticos, se subdivide en el balance de energía en el combustor (Ecuación 4.13) y el correspondiente al regenerador (Ecuación 4.14). para los acarreadores óxido de níquel, óxido cúprico y magnetita.

$$\text{Acumulación} = \text{Entradas} - \text{Salidas} \mp \text{Generación} \quad (4.12)$$

$$0 = \dot{n}_1 \int_{298.15}^{T_1} \hat{C}_{p1} \cdot dT + \dot{n}_2 \int_{298.15}^{T_2} \hat{C}_{p2} \cdot dT - \dot{n}_3 \int_{298.15}^{T_3} \hat{C}_{p3} \cdot dT - \dot{n}_4 \int_{298.15}^{T_4} \hat{C}_{p4} \cdot dT \quad (4.13)$$

$$+ (-\Delta H_{comb}^0) \cdot \epsilon_1 + \dot{Q}_{comb}$$

$$0 = F_4 \hat{h}_4 + \dot{n}_4 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p1} \cdot dT + F_5 \hat{h}_5 + \dot{n}_5 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p5} \cdot dT - (F_2 \hat{h}_2 \quad (4.14)$$

$$+ \dot{n}_2 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p2} \cdot dT) - (F_6 \hat{h}_6 + \dot{n}_6 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p6} \cdot dT) + (-\Delta H_{reg}^0) \cdot \epsilon_1$$

$$+ \dot{Q}_{reg}$$

La suma final del calor transferido entre los dos reactores será siempre la misma independientemente del acarreador a utilizar (la combustión convencional), sin embargo, la distribución de las entalpías depende del combustible agregado y del acarreador seleccionado para el proceso CLC. La reacción de oxidación siempre es exotérmica. Pero, la reducción puede ser exotérmica o endotérmica dependiendo del sistema redox. La energía involucrada durante la reducción del metano es significativamente diferente a la del gas de síntesis. Así, en la mayoría de los pares redox, la reducción cuando se utiliza metano como combustible es endotérmica, lo contrario ocurrirá si se pretende utilizar gas de síntesis, demostrado por Adanéz y Abad, 2018 para el par CuO/Cu. Cuando la reducción es endotérmica, el acarreador del oxígeno transporta energía del reactor de regeneración al reactor de combustión. La integración térmica entre ambos reactores tiene consecuencias en el sistema de operación (Abad, García-Labiano, Diego, Gayán, & Adánéz, 2007). Dependiendo del acarreador y las condiciones de operación, puede ser necesario remover calor del reactor de oxidación para evitar un exceso de temperatura en el mismo. Esto es esencial para el cobre debido a su bajo punto de fusión lo que podría ocasionar la sinterización del mismo.

4.3.1. Balance de energía para el acarreador (NiO/Ni)

4.3.1.1. Caso I: Temperaturas entre reactores iguales (1250° C)

Para el óxido de níquel, con la base de cálculo de 100 moles/h de metano, se obtiene el siguiente balance de energía (Ecuación 4.15).

$$0 = \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-31.107 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(1904.8 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-185.4325 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (4.15)$$

$$- \left[\left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-348.0502 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(200 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-200.6845 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right] - \left(1904.8 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(31.7887 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$$

$$+ \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-150.5665 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{comb}$$

$$\dot{Q}_{comb} = 356,988.39 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = 99.16 \text{ kW} \quad (4.15a)$$

En cuanto al reactor regenerador este balance se resolverá con la cantidad mínima de aire para regenerar el acarreador, este se presenta en la ecuación 4.16.

$$0 = \left(1904.8 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(31.7887 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (4.16)$$

$$+ \left[\left(3206.64 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{\text{N}_2}) + \left(952.4 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(35.9537 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right] \\ - \left(1904.8 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-185.4325 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(3206.64 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{\text{N}_2}) \\ + \left(1904.8 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(940.7925 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{reg}$$

$$\dot{Q}_{reg} = -2,240,026.8 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = -622.23 \text{ kW} \quad (4.16a)$$

Así, el valor total del calor en el proceso de combustión en ciclos químicos será como se muestra en la ecuación 4.17 para el caso de acarreador necesario para los 100 moles/h de metano.

$$Q_T = \dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_{reg} = 99.16 - 622.23 = -523.07 \text{ kW} \quad (4.17)$$

4.3.1.2. Caso II: Temperaturas entre reactores diferentes ($\Delta T=60^\circ \text{ C}$)

De acuerdo con algunos estudios propuestos en la literatura como Lyngfelt y col., 2005; Linderholm, Mattinson, & Lyngfelt, 2009; entre otros sugieren una temperatura de operación para el reactor de combustión cercana a los 1000° C , mientras que el reactor regenerador opera a 940° C .

$$0 = \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-40.0332 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(1904.8 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-199.1655 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (4.18)$$

$$- \left[\left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-357.3277 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right. \\ \left. + \left(200 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-209.0795 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right] - \left(1904.8 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(25.3012 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\ + \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-151.7815 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{comb}$$

$$\dot{Q}_{comb} = 369,196.97 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = 102.55 \text{ kW} \quad (4.18a)$$

En cuanto al reactor regenerador este balance se resolverá con la cantidad mínima de aire para regenerar el acarreador, este se presenta en la ecuación 4.19a.

$$0 = \left(1904.8 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(25.3012 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (4.19)$$

$$+ \left[\left(3206.64 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2}) + \left(952.4 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(26.8552 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right] \\ - \left(1904.8 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-199.1655 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(3206.64 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2}) \\ + \left(1904.8 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(945.3495 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{reg}$$

$$\dot{Q}_{reg} = -2,253,842.79 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = -626.07 \text{ kW} \quad (4.19a)$$

Así, el valor total del calor en el proceso de combustión en ciclos químicos será como se muestra en la ecuación 4.20 para el caso de acarreador necesario para los 100 moles/h de metano.

$$Q_T = \dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_{reg} = 102.55 - 626.07 = -523.52 \text{ kW} \quad (4.20)$$

4.3.2. Balance de energía para el acarreador (CuO/Cu)

4.3.2.1. Caso I: Temperaturas entre reactores iguales (700° C)

Para el óxido cúprico, con la base de cálculo de 100 moles/h de metano, se obtiene el siguiente balance de energía (Ecuación 4.18). Se consideraron 700° C como la temperatura de operación, debido a que ese es el punto más cercano entre las constantes de equilibrio en el combustor y el regenerador (Figura 4.5).

$$0 = \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-50.7522 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(2000 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-128.7475 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\ - \left[\left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-368.46075 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right. \\ \left. + \left(200 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-219.1535 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right] - \left(2000 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(16.497 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (4.21)$$

$$+ \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(175.0375 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{comb}$$

$$\dot{Q}_{comb} = 197,386.695 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = 54.8296 \text{ kW} \quad (4.21a)$$

En cuanto al reactor regenerador este balance se resolvió con la cantidad mínima de aire para regenerar el acarreador, este se presenta en la ecuación 4.19.

$$0 = \left(2000 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(16.497 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left[\left(3761.9 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2}) + \left(1000 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(19.8112 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left(2000 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-128.7475 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(3761.9 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2}) \quad (4.22)$$

$$+ \left(2000 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(620.6005 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{reg}$$

$$\dot{Q}_{reg} = -1,551,501.2 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = -430.97 \text{ kW} \quad (4.22a)$$

Así, el valor total del calor en el proceso de combustión en ciclos químicos es como se muestra en la ecuación 4.23 para el caso de acarreador necesario para los 100 moles/h de metano.

$$Q_T = \dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_{reg} = 54.83 - 430.97 = -376.14 \text{ kW} \quad (4.23)$$

4.3.2.2. Caso II: Temperaturas entre reactores diferentes ($\Delta T=100^\circ \text{ C}$)

Forero y col. en 2011 propusieron un estudio para una planta de 500 kW_{th} con una vida útil del catalizador aproximada en 2700 horas con temperaturas de operación de 800° C en el reactor regenerador y 900° C en el reactor combustor.

$$0 = \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-43.6062 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(2000 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-120.2875 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left[\left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-361.0387 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(200 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-212.4375 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] - \left(2000 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(21.3850 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (4.24)$$

$$+ \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(175.6175 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{comb}$$

$$\dot{Q}_{comb} = 191,552.5 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = 53.21 \text{ kW} \quad (4.24a)$$

En cuanto al reactor regenerador este balance se resolvió con la cantidad mínima de aire para regenerar el acarreador, este se presenta en la ecuación 4.19.

$$\begin{aligned}
0 &= \left(2000 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(18.941 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\
&\quad + \left[\left(3761.9 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{\text{N}_2}) + \left(1000 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(22.7462 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right] \\
&\quad - \left(2000 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-124.5175 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(3761.9 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{\text{N}_2}) \\
&\quad + \left(2000 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(619.3265 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{reg} \\
\dot{Q}_{reg} &= -1,548,316.2 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = -430.09 \text{ kW}
\end{aligned} \tag{4.25}$$

$$\dot{Q}_{reg} = -1,548,316.2 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = -430.09 \text{ kW} \tag{4.25a}$$

Así, el valor total del calor en el proceso de combustión en ciclos químicos será como se muestra en la ecuación 4.26 para el caso de acarreador necesario para los 100 moles/h de metano.

$$Q_T = \dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_{reg} = 53.21 - 430.09 = -376.88 \text{ kW} \tag{4.26}$$

4.3.3. Balance de energía para la magnetita/óxido férrico ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$)

4.3.3.1. Caso I: Temperaturas entre reactores iguales ($T=800^\circ \text{C}$)

$$\begin{aligned}
0 &= \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-47.1792 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(35,294.11 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-743.71625 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\
&\quad - \left[\left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-364.7497 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right. \\
&\quad \left. + \left(200 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-215.7955 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right] \\
&\quad - \left(23,529.40 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-1007.3425 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\
&\quad + \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-116.6935 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{comb} \\
\dot{Q}_{comb} &= 2,483,389.95 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = 689.83 \text{ kW}
\end{aligned} \tag{4.27}$$

$$\dot{Q}_{comb} = 2,483,389.95 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = 689.83 \text{ kW} \tag{4.27a}$$

En cuanto al reactor regenerador, de acuerdo con el balance de masa de la tabla 4.6 se necesitan 23,529.4 moles/h de magnetita para cumplir la base de cálculo de metano propuesta, este balance se presenta en la ecuación 4.28.

$$\begin{aligned}
0 &= F_4 \hat{h}_4 + \dot{n}_4 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p4} \cdot dT + F_5 \hat{h}_5 + \dot{n}_5 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p5} \cdot dT - (F_2 \hat{h}_2 + \dot{n}_2 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p2} \cdot dT) - (F_6 \hat{h}_6 \\
&\quad + \dot{n}_6 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p6} \cdot dT) + (-\Delta H_{reg}^0) \varepsilon_1 + \dot{Q}
\end{aligned}$$

$$0 = \left(23,529.40 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-1007.3425 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (4.28)$$

$$+ \left[\left(22,128.84 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2}) + \left(5,882.35 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(22.7462 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right]$$

$$- \left(35,294.11 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-743.71625 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(22,128.84 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2})$$

$$+ \left(2941.175 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(911.3475 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{reg}$$

$$\dot{Q}_{reg} = -5,361,930.93 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = -1489.42 \text{ kW} \quad (4.28a)$$

Así, el valor total del calor en el proceso de combustión en ciclos químicos se muestra en la ecuación 4.29 para el caso de acarreador necesario para los 100 moles/h de metano.

$$Q_T = \dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_{reg} = 689.83 - 1489.42 = -799.59 \text{ kW} \quad (4.29)$$

Se debe resaltar el este cálculo de calor en el sistema, ya que este representa la operación de ambos reactores a la misma temperatura donde se considera que todas las corrientes co-existentes en ambos reactores se encuentran a la misma temperatura. Sin embargo, el oxígeno disponible en el aire difícilmente se encontrará a esa temperatura al entrar al reactor.

Cuando la reducción es endotérmica el reactor de oxidación se enfría debido a la materia sólida (acarreador) que circula entre ambos reactores. Para prevenir una alta caída de temperatura, la cantidad de sólido circulando debe aumentarse a fin de disminuir la conversión del acarreador en este reactor.

4.3.3.2. Caso II: Temperaturas entre reactores iguales ($T=950^\circ \text{ C}$)

Gayán y col. (2012), propusieron como temperatura de operación para el complejo de óxido férrico soportado en alumina 950° C , para lo cual encontraron una vida útil de 1100 horas, estos datos fueron obtenidos en un modelo de una unidad de 500 kW_{th} .

$$\begin{aligned}
0 = & \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-41.8197 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(35,294.11 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-728.1387 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\
& - \left[\left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-359.1832 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right. \\
& \left. + \left(200 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-210.7585 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right] \\
& - \left(23,529.40 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-985.8475 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\
& + \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-112.0045 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{comb}
\end{aligned} \tag{4.30}$$

$$\dot{Q}_{comb} = 2,439,919.61 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = 677.75 \text{ kW} \tag{4.30a}$$

En cuanto al reactor regenerador, de acuerdo con el balance de masa de la tabla 4.6 se necesitan 23,529.4 moles/h de magnetita para cumplir la base de cálculo de metano propuesta, este balance se presenta en la ecuación 4.31.

$$\begin{aligned}
0 = & F_4 \hat{h}_4 + \dot{n}_4 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p4} \cdot dT + F_5 \hat{h}_5 + \dot{n}_5 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p5} \cdot dT - (F_2 \hat{h}_2 + \dot{n}_2 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p2} \cdot dT) - (F_6 \hat{h}_6 \\
& + \dot{n}_6 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p6} \cdot dT) + (-\Delta H_{reg}^0) \varepsilon_1 + \dot{Q}
\end{aligned}$$

$$0 = \left(23,529.40 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-985.8475 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \tag{4.31}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[\left(22,128.84 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(\hat{h}_{N_2}\right) + \left(5,882.35 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(27.1487 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right] \\
& - \left(35,294.11 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-728.1387 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(22,128.84 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(\hat{h}_{N_2}\right) \\
& + \left(2941.175 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(905.1825 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{reg}
\end{aligned}$$

$$\dot{Q}_{reg} = -5,324,517.27 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = -1,479.03 \text{ kW} \tag{4.31a}$$

Así, el valor total del calor en el proceso de combustión en ciclos químicos será como se muestra en la ecuación 4.32 para el caso de acarreador necesario para los 100 moles/h de metano.

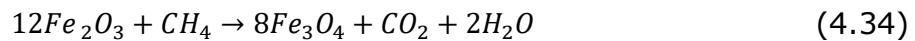
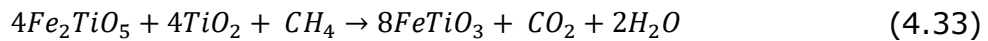
$$Q_T = \dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_{reg} = 677.75 - 1479.03 = -801.28 \text{ kW} \tag{4.32}$$

4.4. Análisis de la ilmenita "un mineral natural" como alternativa de acarreador

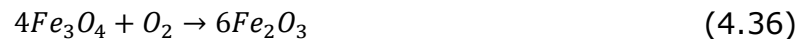
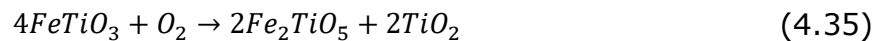
4.4.1. Balance de masa para la primer ruta de reacción de la ilmenita

Se realiza un balance de masa y energía de la misma forma que se generaron con los acarreadores convencionales, de modo que se pueda comparar el calor requerido en todos los sistemas. Los balances se llevaron a cabo de acuerdo con las ecuaciones 4.33-4.36, mismas que describen las rutas de reacción entre el metano y el acarreador. El balance se genera suponiendo los 100 moles de metano, para cada una de las rutas de forma independiente.

Para la reducción con CH₄:



Para la regeneración del acarreador se pueden presentar dos rutas:



Se analizaron la ecuación 4.33 en el reactor de oxidación y la ecuación 4.35 en el regenerador donde la pseudobroquita se reduce a ilmenita sólida la cual completa el ciclo en el regenerador. Se debe tomar en cuenta que la capacidad de acarreo de la pseudobroquita es 6.7% para determinar así la cantidad teórica de acarreador requerida.

Tabla 4.11. Compuestos involucrados en el combustor.

Compuesto	$e^{F_1} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$e^{F_2} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$s^{F_3} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$s^{F_4} \left(\frac{mol}{h} \right)$
CH ₄	100.0	0.0	$0=100-\epsilon_1=100(1-\xi_{CH_4})$	0.0
Fe ₂ TiO ₅	0.0	5,970.1	0.0	0.0
TiO ₂	0.0	5,970.1	0.0	0.0
FeTiO ₃	0.0	0.0	0.0	11,940.2
CO ₂	0.0	0.0	$\epsilon_1=100.0$	0.0
H ₂ O	0.0	0.0	$2\epsilon_1=200.0$	0.0

En cuanto al regenerador, donde el acarreador se oxida nuevamente para el proceso (Ecuación 4.37), se muestra en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Compuestos involucrados en el regenerador.

Compuesto	$e^{F_4}(\frac{mol}{h})$	$e^{F_5}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_6}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_2}(\frac{mol}{h})$
FeTiO ₃	11,940.2	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ TiO ₅	0.0	0.0	0.0	5,970.1
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	5,970.1
N ₂	0.0	11,223.88	11,223.88	0.0
O ₂	0.0	2,985.1	0=2,985.1-ε ₂	0.0

4.4.2. Balance de energía con ilmenita con la primer ruta de reacción con metano como combustible

Se tomaron como temperatura de operación en ambos reactores 950° C. De acuerdo con el estudio reportado por Adané y col., 2018.

$$\begin{aligned}
 0 = & \left(100 \frac{mol}{h}\right) \left(-74.87 \frac{kJ}{mol}\right) + \left(5,970.1 \frac{mol}{h}\right) \left(-1,364.205 \frac{kJ}{mol}\right) \\
 & + \left(5,970.1 \frac{mol}{h}\right) \left(-110.375 \frac{kJ}{mol}\right) \\
 & - \left[\left(100 \frac{mol}{h}\right) \left(-359.1832 \frac{kJ}{mol}\right) \right. \\
 & \left. + \left(200 \frac{mol}{h}\right) \left(-210.7585 \frac{kJ}{mol}\right)\right] \tag{4.37}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \left(11,940.2 \frac{mol}{h}\right) \left(-1,110.07 \frac{kJ}{mol}\right) + \left(100 \frac{mol}{h}\right) \left(3,721.2 \frac{kJ}{mol}\right) \\
 & + \dot{Q}_{comb} \\
 \dot{Q}_{comb} = & -4,893,770.78 \frac{kJ}{h} = \mathbf{1,359.38kW} \tag{4.37a}
 \end{aligned}$$

En cuanto al reactor regenerador, de acuerdo con el balance de masa de la tabla 4.12 se necesitarán 11,940.2 moles/h de ilmenita para cumplir la base de cálculo de metano propuesta, este balance se presenta en la ecuación 4.38.

$$\begin{aligned}
 0 = & F_4 \hat{h}_4 + \dot{n}_4 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p4} \cdot dT + F_5 \hat{h}_5 + \dot{n}_5 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p5} \cdot dT - (F_2 \hat{h}_2 + \dot{n}_2 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p2} \cdot dT) - (F_6 \hat{h}_6 \\
 & + \dot{n}_6 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p6} \cdot dT) + (-\Delta H_{reg}^0) \varepsilon_1 + \dot{Q}
 \end{aligned}$$

$$0 = \left(11,940.2 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-1,110.07 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (4.38)$$

$$+ \left[\left(2,807.1 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2}) + \left(2,985.1 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(27.1487 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right]$$

$$- \left(5,970.1 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-1,364.205 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$$

$$- \left(5,970.1 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-110.375 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(2,807.1 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2})$$

$$+ \left(2,985.1 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-1,464.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{reg}$$

$$\dot{Q}_{reg} = -8,740,212.57 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = -2,427.83 \text{kW} \quad (4.38a)$$

Así, el valor total del calor en el proceso de combustión en ciclos químicos será como se muestra en la ecuación 4.32 para el caso de acarreador necesario para los 100 moles/h de metano.

$$Q_T = \dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_{reg} = 1,359.38 - 2,427.83 = -1,068.45 \text{kW} \quad (4.39)$$

4.4.3. Balance de energía con ilmenita con la segunda ruta de reacción con metano como combustible

Para esta ruta el acarreador involucrado es el complejo ferrita-magnetita, que se lleva de forma similar a lo descrito en la sección 4.3.3, sin embargo, la temperatura propuesta en el estudio de Adanéz y col. es completamente diferente, por lo que la evaluación termodinámica de este caso en particular se encuentra disponible en la sección 4.3.3.2 "Caso II. Temperaturas entre reactores iguales". Se proponen los mismos 100 moles de metano como en la primera ruta y se toma la capacidad de acarreo de 3.3 %. El resultado del balance de energía entre los reactores se muestra en la ecuación 4.40.

$$Q_T = \dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_{reg} = 677.75 - 1479.03 = -801.28 \text{kW} \quad (4.40)$$

Como se puede observar, la primer ruta desprende una cantidad de calor de 1,068.25 kW, mientras que la segunda ruta es desprende 801.28 kW logrando así ser este acarreador mucho más atractivo para el proceso. Es de mencionar que estas rutas deben coexistir ya que la ilmenita es un mineral que presenta una mezcla de los compuestos involucrados en ambas rutas. De acuerdo con la tabla 2.2 que muestra la composición de la ilmenita activada y "cruda" y con un balance de masa y energía se puede llevar a cabo un análisis paralelo de las

reacciones determinando así el calor involucrado en ambos reactores. Mostrando en la tabla 4.13 el balance de masa en el combustor y posteriormente en la tabla 4.14 el balance de masa para el regenerador.

Tabla 4.13. Balance de masa para ilmenita preoxidada en el combustor.

Compuesto	$e^{F1}(\frac{mol}{h})$	$e^{F2}(\frac{mol}{h})$	$s^{F3}(\frac{mol}{h})$	$s^{F4}(\frac{mol}{h})$
CH ₄	100.0	0.0	$0=100-\varepsilon_1-$	0.0
<i>Fe₂TiO₅</i>	0.0	3,980.3	0.0	0.0
<i>Fe₂O₃</i>	0.0	12,123.6	0.0	0.0
<i>FeTiO₃</i>	0.0	0.0	0.0	7,960.6
<i>Fe₃O₄</i>	0.0	0.0	0.0	8,082.4
CO ₂	0.0	0.0	$\varepsilon_1+\varepsilon_2=100.0$	0.0
H ₂ O	0.0	0.0	$2\varepsilon_1+2\varepsilon_2=200.0$	0.0

Tabla 4.14. Balance de masa con ilmenita preoxidada en el regenerador.

Compuesto	$e^{F4}(\frac{mol}{h})$	$e^{F5}(\frac{mol}{h})$	$s^{F6}(\frac{mol}{h})$	$s^{F2}(\frac{mol}{h})$
Fe ₃ O ₄	8,082.4	0.0	0.0	0.0
<i>FeTiO₃</i>	7,960.6	0.0	0.0	0.0
<i>Fe₂TiO₅</i>	0.0	0.0	0.0	3,980.3
<i>Fe₂O₃</i>	0.0	0.0	0.0	12,123.6
N ₂	0.0	15,088.1	15,088.1	0.0
O ₂	0.0	4,010.7	$0=4,010.7-\varepsilon_3-\varepsilon_4$	0.0

Una vez obtenido el balance de masa se realizó el balance de energía correspondiente. A continuación, se muestra un concentrado de los datos obtenidos para todos los casos estudiados de los balances de energía. (tabla 4.15).

Tabla 4.15. Condensado de datos obtenidos en los balances de energía.

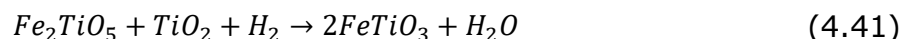
Sistema	NiO/Ni (kW)		CuO/Cu (kW)		Ilmenita (kW)	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ (kW)	
	Caso I	Caso II	Caso I	Caso II	Mezcla preox	Caso I	Caso II
Combustor	90.41	169.4	64.55	8.25	1052.10	684.30	671.18
Regenerador	373.04	406.24	258.58	331.79	-988.67	-4.79	-1.45x10 ⁻³
Total	463.45	575.64	328.13	340.04	63.43	679.51	671.17

De acuerdo con lo obtenido, podemos asumir que la ilmenita en mezcla es un excelente candidato para utilizarse en el proceso CLC utilizando metano como combustible, ya que, aunque se requiere una cantidad de energía para el sistema, esta será mucho menor a comparación con los óxidos metálicos convencionales, sin mencionar que la ilmenita no requiere ser soportada para poder utilizarse.

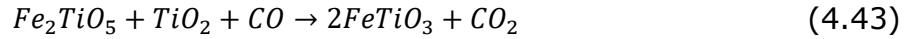
4.4.4. Balance de masa y energía con ilmenita con la primer ruta de reacción con gas de síntesis como combustible

Una vez concluido el análisis con el metano y determinada la viabilidad de la ilmenita, lo siguiente es llevar a cabo una evaluación para otros combustibles como es el gas de síntesis el cual, es una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono que de acuerdo con la estequiometría propuesta en las ecuaciones 4.41-46 puede ocurrir de varias formas, por lo que se plantea un balance de masa y energía para cada caso, los cuales se muestran en las siguientes secciones.

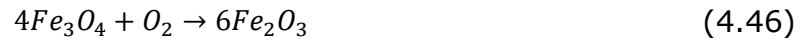
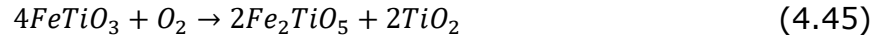
Para la oxidación del H₂:



Para la oxidación del CO:



Para la regeneración del acarreador:



4.4.4.1. Balance de masa y energía con ilmenita con la primer ruta de reacción con hidrógeno como combustible

Se analizó la ecuación 4.41 en el reactor de oxidación donde la pseudobroquita se reduce a ilmenita sólida la cual completa el ciclo en el regenerador. Se debe tomar en cuenta que la capacidad de acarreo de la pseudobroquita es 6.7% para determinar así la cantidad teórica de acarreador requerida.

Tabla 4.16. Compuestos involucrados en el combustor.

Compuesto	$e^{F_1} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$e^{F_2} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$s^{F_3} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$s^{F_4} \left(\frac{mol}{h} \right)$
H ₂	100.0	0.0	$0=100-\varepsilon_1=100(1-\xi_{H_2})$	0.0
Fe ₂ TiO ₅	0.0	1,492.5	0.0	0.0
TiO ₂	0.0	1,492.5	0.0	0.0
FeTiO ₃	0.0	0.0	0.0	2,985.0
H ₂ O	0.0	0.0	$\varepsilon_1=100.0$	0.0

En cuanto al regenerador, donde el acarreador se oxida nuevamente para el proceso (Ecuación 4.42), se muestra en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17. Compuestos involucrados en el regenerador.

Compuesto	$e^{F_4} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$e^{F_5} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$s^{F_6} \left(\frac{mol}{h} \right)$	$s^{F_2} \left(\frac{mol}{h} \right)$
FeTiO ₃	2,985.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ TiO ₅	0.0	0.0	0.0	1,492.5
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	1,492.5
N ₂	0.0	2,807.1	2,807.1	0.0
O ₂	0.0	746.2	$0=746.2-\varepsilon_2$	0.0

El balance de energía correspondiente al combustor se muestra en la ecuación 4.47.

$$\begin{aligned}
 0 &= \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(26.6585 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(1,492.5 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-1,364.205 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\
 &\quad + \left(1,492.5 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-110.375 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\
 &\quad - \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-210.7585 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\
 &\quad - \left(2,985.0 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-1,110.07 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(983.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\
 &\quad + \dot{Q}_{comb} \\
 \dot{Q}_{comb} &= -1,234,790 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = -342.99 \text{ kW}
 \end{aligned} \tag{4.47}$$

En cuanto al reactor regenerador, de acuerdo con el balance de masa de la tabla 4.17 se necesitarán 2,985 moles/h de ilmenita para cumplir la base de cálculo de hidrógeno propuesta, este balance se presenta en la ecuación 4.48.

$$\begin{aligned}
 0 &= F_4 \hat{h}_4 + \dot{n}_4 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p4} \cdot dT + F_5 \hat{h}_5 + \dot{n}_5 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p5} \cdot dT - (F_2 \hat{h}_2 + \dot{n}_2 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p2} \cdot dT) - (F_6 \hat{h}_6 \\
 &\quad + \dot{n}_6 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p6} \cdot dT) + (-\Delta H_{reg}^0) \varepsilon_1 + \dot{Q} \\
 0 &= \left(2,985 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-1,110.07 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\
 &\quad + \left[\left(2,807.1 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2}) + \left(746.2 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(27.1487 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)\right] \\
 &\quad - \left(1,492.5 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-1,364.205 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\
 &\quad - \left(1,492.5 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-110.375 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(2,807.1 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2}) \\
 &\quad + \left(746.2 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-1,464.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{reg} \\
 \dot{Q}_{reg} &= 2,184,926.74 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = 606.92 \text{ kW}
 \end{aligned} \tag{4.48}$$

Así, el valor total del calor en el proceso de combustión en ciclos químicos será como se muestra en la ecuación 4.49 para el caso de acarreador necesario para los 100 moles/h de metano.

$$Q_T = \dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_{reg} = -342.99 + 606.92 = 263.93 \text{ kW} \quad (4.49)$$

4.4.4.2. Balance de masa y energía con ilmenita con la segunda ruta de reacción con hidrógeno como combustible

Para el desarrollo del balance de masa y energía se tomaron en consideración la ecuación 4.42 para el combustor y la ecuación 4.46 para el regenerador. Los condensados para el combustor y regenerador se muestran en la tabla 4.18 y 4.19 respectivamente. La base de cálculo respecto al combustible será de 100 moles/h. Recordar que la capacidad de acarreo de oxígeno del óxido férrico es 3.3 %.

Tabla 4.18. Compuestos involucrados en el combustor.

Compuesto	$e^{F_1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)$	$e^{F_2} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)$	$s^{F_3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)$	$s^{F_4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)$
H ₂	100.0	0.0	$0 = 100 - \varepsilon_1 = 100(1 - \xi_{H_2})$	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	9,090.9	0.0	0.0
Fe ₃ O ₄	0.0	0.0	0.0	6,060.6
H ₂ O	0.0	0.0	$\varepsilon_1 = 100.0$	0.0

Tabla 4.19. Compuestos involucrados en el regenerador.

Compuesto	$e^{F_4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)$	$e^{F_5} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)$	$s^{F_6} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)$	$s^{F_2} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)$
Fe ₃ O ₄	6,060.6	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	9,090.9
N ₂	0.0	5,696.9	5,696.9	0.0
O ₂	0.0	1,515.1	$0 = 1,515.1 - \varepsilon_2$	0.0

A continuación, se generaron los balances de energía correspondientes para determinar el calor total requerido en el sistema.

El balance de energía correspondiente al combustor se muestra en la ecuación 4.50.

$$0 = \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(26.6585 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(9,090.9 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-694.885 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(6,060.6 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-930.1625 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (4.50)$$

$$- \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-210.7585 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-40.23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{comb}$$

$$\dot{Q}_{comb} = 660,068.50 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = \mathbf{183.35kW} \quad (4.50a)$$

En cuanto al reactor regenerador, de acuerdo con el balance de masa de la tabla 4.19 se necesitarán 6,060.6 moles/h de hematita para cumplir la base de cálculo de hidrógeno propuesta, este balance se presenta en la ecuación 4.51.

$$0 = F_4 \hat{h}_4 + \dot{n}_4 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p4} \cdot dT + F_5 \hat{h}_5 + \dot{n}_5 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p5} \cdot dT - (F_2 \hat{h}_2 + \dot{n}_2 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p2} \cdot dT) - (F_6 \hat{h}_6 + \dot{n}_6 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p6} \cdot dT) + (-\Delta H_{reg}^0) \varepsilon_1 + \dot{Q}$$

$$0 = \left(6,060.6 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-930.1625 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (4.51)$$

$$+ \left[\left(5,696.9 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2}) + \left(1,515.1 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(27.1487 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right] - \left(9,090.9 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-694.885 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(5,696.9 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2}) + \left(1,515.1 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(475.8087 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{reg}$$

$$\dot{Q}_{reg} = -1,441,817.95 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = \mathbf{-400.5kW} \quad (4.51a)$$

Así, el valor total del calor en el proceso de combustión en ciclos químicos será como se muestra en la ecuación 4.52 para el caso de acarreador necesario para los 100 moles/h de hidrógeno.

$$Q_T = \dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_{reg} = \mathbf{183.35 - 400.5 = -217.15kW} \quad (4.52)$$

4.4.4.3. Balance de masa y energía con ilmenita con la primer ruta de reacción con monóxido de carbono como combustible

Se analizó la ecuación 4.41 en el reactor de oxidación donde la pseudobroquita se reduce a ilmenita sólida la cual completa el ciclo en el regenerador. Se debe

tomar en cuenta que la capacidad de acarreo de la pseudobroquita es 6.7% para determinar así la cantidad teórica de acarreador requerida.

Tabla 4.20. Compuestos involucrados en el combustor.

Compuesto	$e^{F_1}(\frac{mol}{h})$	$e^{F_2}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_3}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_4}(\frac{mol}{h})$
CO	100.0	0.0	$0=100-\epsilon_1=100(1-\xi_{H_2})$	0.0
Fe ₂ TiO ₅	0.0	1,492.5	0.0	0.0
TiO ₂	0.0	1,492.5	0.0	0.0
FeTiO ₃	0.0	0.0	0.0	2,985.0
H ₂ O	0.0	0.0	$\epsilon_1=100.0$	0.0

En cuanto al regenerador, donde el acarreador se oxida nuevamente para el proceso (Ecuación 4.45), se muestra en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21. Compuestos involucrados en el regenerador.

Compuesto	$e^{F_4}(\frac{mol}{h})$	$e^{F_5}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_6}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_2}(\frac{mol}{h})$
FeTiO ₃	2,985.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ TiO ₅	0.0	0.0	0.0	1,492.5
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	1,492.5
N ₂	0.0	2,807.1	2,807.1	0.0
O ₂	0.0	746.2	$0=746.2-\epsilon_2$	0.0

El balance de energía correspondiente al combustor se muestra en la ecuación 4.53.

$$\begin{aligned}
 0 = & \left(100 \frac{mol}{h}\right) \left(-83.157 \frac{kJ}{mol}\right) + \left(1,492.5 \frac{mol}{h}\right) \left(-1,364.205 \frac{kJ}{mol}\right) \\
 & + \left(1,492.5 \frac{mol}{h}\right) \left(-110.375 \frac{kJ}{mol}\right) \\
 & - \left(100 \frac{mol}{h}\right) \left(-210.7585 \frac{kJ}{mol}\right) \tag{4.53}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \left(2,985.0 \frac{mol}{h}\right) \left(-1,110.07 \frac{kJ}{mol}\right) + \left(100 \frac{mol}{h}\right) \left(1,021.6 \frac{kJ}{mol}\right) \\
 & + \dot{Q}_{comb} \\
 \dot{Q}_{comb} = & -1,227,668.45 \frac{kJ}{h} = -341.02 kW \tag{4.53a}
 \end{aligned}$$

En cuanto al reactor regenerador, de acuerdo con el balance de masa de la tabla 4.21 se necesitarán 2,985 moles/h de ilmenita para cumplir la base de cálculo de hidrógeno propuesta, este balance se presenta en la ecuación 4.54.

$$0 = F_4 \hat{h}_4 + \dot{n}_4 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p4} \cdot dT + F_5 \hat{h}_5 + \dot{n}_5 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p5} \cdot dT - (F_2 \hat{h}_2 + \dot{n}_2 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p2} \cdot dT) - (F_6 \hat{h}_6 + \dot{n}_6 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p6} \cdot dT) + (-\Delta H_{reg}^0) \varepsilon_1 + \dot{Q}$$

$$0 = \left(2,985 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-1,110.07 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (4.54)$$

$$+ \left[\left(2,807.1 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2}) + \left(746.2 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(27.1487 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right] - \left(1,492.5 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-1,364.205 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(1,492.5 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-110.375 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(2,807.1 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2}) + \left(746.2 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-1,464.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{reg}$$

$$\dot{Q}_{reg} = 2,184,926.74 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = 606.92 \text{ kW} \quad (4.54a)$$

Así, el valor total del calor en el proceso de combustión en ciclos químicos será como se muestra en la ecuación 4.55 para el caso de acarreador necesario para los 100 moles/h de monóxido de carbono. Como se puede apreciar, el balance de energía en el regenerador será igual independientemente de si el combustible es hidrógeno o monóxido, ya que la estequiometría es igual en ambos casos.

$$Q_T = \dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_{reg} = -341.02 + 606.92 = 265.90 \text{ kW} \quad (4.55)$$

4.4.4.4. Balance de masa y energía con ilmenita con la segunda ruta de reacción con monóxido de carbono como combustible

Para el desarrollo del balance de masa y energía se tomó en consideración la ecuación 4.42 para el combustor y la ecuación 4.46 para el regenerador. Los condensados para el combustor y regenerador se muestran en la tabla 4.18 y 4.19 respectivamente. La base de cálculo respecto al combustible será de 100 moles/h. Recordar que la capacidad de acarreo de oxígeno del óxido férrico es 3.3 %.

Tabla 4.22. Compuestos involucrados en el combustor.

Compuesto	$e^{F_1}(\frac{mol}{h})$	$e^{F_2}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_3}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_4}(\frac{mol}{h})$
CO	100.0	0.0	$0=100-\epsilon_1=100(1-\xi_{H_2})$	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	9,090.9	0.0	0.0
Fe ₃ O ₄	0.0	0.0	0.0	6,060.6
H ₂ O	0.0	0.0	$\epsilon_1=100.0$	0.0

Tabla 4.23. Compuestos involucrados en el regenerador.

Compuesto	$e^{F_4}(\frac{mol}{h})$	$e^{F_5}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_6}(\frac{mol}{h})$	$s^{F_2}(\frac{mol}{h})$
Fe ₃ O ₄	6,060.6	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	9,090.9
N ₂	0.0	5,696.9	5,696.9	0.0
O ₂	0.0	1,515.1	$0=1,515.1-\epsilon_2$	0.0

A continuación, se generaron los balances de energía correspondientes para determinar el calor total requerido en el sistema.

El balance de energía correspondiente al combustor se muestra en la ecuación 4.56.

$$0 = \left(100 \frac{mol}{h}\right) \left(-83.157 \frac{kJ}{mol}\right) + \left(9,090.9 \frac{mol}{h}\right) \left(-694.885 \frac{kJ}{mol}\right) - \left(6,060.6 \frac{mol}{h}\right) \left(-930.1625 \frac{kJ}{mol}\right) - \left(100 \frac{mol}{h}\right) \left(-210.7585 \frac{kJ}{mol}\right) + \left(100 \frac{mol}{h}\right) \left(-40.23 \frac{kJ}{mol}\right) \quad (4.56)$$

$$+ \dot{Q}_{comb} \\ \dot{Q}_{comb} = 671,050.05 \frac{kJ}{h} = \mathbf{186.40kW} \quad (4.56a)$$

En cuanto al reactor regenerador, de acuerdo con el balance de masa de la tabla 4.23 se necesitarán 6,060.6 moles/h de hematita para cumplir la base de cálculo de hidrógeno propuesta, este balance se presenta en la ecuación 4.57. De la misma forma que en la sección anterior, el balance de masa en el regenerador será igual independientemente del combustible, sea hidrógeno o monóxido de carbono, la estequiometría es igual.

$$0 = F_4 \hat{h}_4 + \dot{n}_4 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p4} \cdot dT + F_5 \hat{h}_5 + \dot{n}_5 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p5} \cdot dT - (F_2 \hat{h}_2 + \dot{n}_2 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p2} \cdot dT) - (F_6 \hat{h}_6 + \dot{n}_6 \int_{298.15}^T \hat{C}_{p6} \cdot dT) + (-\Delta H_{reg}^0) \varepsilon_1 + \dot{Q}$$

$$0 = \left(6,060.6 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-930.1625 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (4.57)$$

$$+ \left[\left(5,696.9 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2}) + \left(1,515.1 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(27.1487 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right] - \left(9,090.9 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(-694.885 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(5,696.9 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) (\hat{h}_{N_2}) + \left(1,515.1 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) \left(475.8087 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \dot{Q}_{reg}$$

$$\dot{Q}_{reg} = -1,441,817.95 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = -400.5 \text{ kW} \quad (4.57a)$$

Así, el valor total del calor en el proceso de combustión en ciclos químicos será como se muestra en la ecuación 4.58 para el caso de acarreador necesario para los 100 moles/h de monóxido de carbono.

$$Q_T = \dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_{reg} = 184.17 - 400.5 = -214.1 \text{ kW} \quad (4.58)$$

En la tabla 4.24 se muestra un comparativo entre las dos rutas de la ilmenita disponibles en literatura para la oxidación total de gas de síntesis utilizado como combustible.

Tabla 4.24. Comparativo de calor requerido utilizando gas de síntesis en un proceso CLC con ilmenita.

Ruta de reacción	H ₂ (Fe ₂ TiO ₅)	H ₂ (Fe ₂ O ₃)	CO (Fe ₂ TiO ₅)	CO (Fe ₂ O ₃)
Combustor (kW)	-342.99	183.35	-341.02	186.40
Regenerador (kW)	606.92	-400.5	606.92	-400.5
Total (kW)	263.93	-217.15	265.90	-214.1

Como se observa, la cantidad de calor en el regenerador es la misma independientemente del combustible, aplicando solo en este caso, ya que la estequiometría es igual para el hidrógeno y para el monóxido de carbono y ninguno de estos está involucrado en el regenerador, por lo que lo único que

cambiará en estos será la cantidad de calor en el combustor. La segunda ruta a partir del complejo hematita/óxido férrico aparenta ser más atractivo ya que genera un balance de 217.15 kW. Es por eso por lo que el siguiente paso debe ser evaluar la constante de equilibrio y la espontaneidad de la reacción a partir de datos termodinámicos a la temperatura de operación propuesta (950° C).

4.4.5. Análisis de la factibilidad del uso de ilmenita en el proceso CLC para la oxidación de gas de síntesis

De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, la energía libre de Gibbs permite determinar la espontaneidad de una reacción, así como el sentido en que se lleva a cabo o si la misma está en equilibrio. La segunda ley de la termodinámica indica que si aumenta la entropía del universo ($\Delta S > 0$) nos encontramos con un proceso espontáneo. Adicionalmente, la energía libre de Gibbs se puede definir a una presión y temperatura constante como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Así, cuando el ΔG es negativo nos encontramos ante un proceso espontáneo en el sentido original de la reacción, formando productos.

En química, un proceso espontáneo es aquel que ocurre sin la necesidad de suministrar energía adicional al sistema. Este proceso, sin embargo, se puede llevar a cabo de forma rápida o lenta, pues la espontaneidad no se correlaciona con la cinética o la tasa de reacción. Otro aspecto para resaltar es que las reacciones espontáneas pueden ser tanto exo- como endo- térmicas, ya que esta cualidad dependerá del cambio total de entalpía. De este modo, tendremos que:

- Cuando $\Delta G < 0$, el proceso es exergónico y ocurrirá espontáneamente en sentido directo para formar más productos.
- Cuando $\Delta G > 0$, el proceso es endergónico y no es espontáneo en el sentido directo. Por el contrario, ocurrirá espontáneamente en el sentido inverso para producir más reactivos.
- Cuando $\Delta G = 0$, el sistema está en equilibrio y las concentraciones de productos y reactivos permanecerán constantes.

En la tabla 4.25 se muestra un concentrado de los datos termodinámicos con ambas rutas de reacción para cada uno de los componentes del gas de síntesis. Es de recordar, que las reacciones en el regenerador son iguales para ambos

combustibles, por lo que el valor del regenerador será el mismo. La temperatura de operación para este estudio fue de 950° C.

Tabla 4.25. Condensado de valores termodinámicos para un proceso CLC con ilmenita y gas de síntesis.

combustible	$\Delta H_{comb}(kJ/mol)$	$\Delta H_{reg}(kJ/mol)$	$\Delta H_{Tot}(kJ/mol)$	$\Delta S_{comb}(kJ/molK)$	$\Delta S_{reg}(kJ/molK)$	$\Delta S_{Tot}(kJ/molK)$
H2 (1)	-982.992	1464.00125	481.00925	-0.03965273	-0.03755633	-0.07720906
H2 (2)	40.23	-475.80875	-435.57875	0.4207094	-0.27275273	0.14795668
CO (1)	-1021.60125	1464.00125	442.4	-0.07709977	-0.03755633	-0.11465609
CO (2)	-51.69625	-475.80875	-527.505	0.04049843	-0.27275273	-0.23225429

Tabla 4.25. Condensado de valores termodinámicos para un proceso CLC con ilmenita y gas de síntesis (continuación).

combustible	$\Delta G_{comb}(kJ/mol)$	$\Delta G_{reg}(kJ/mol)$	$\Delta G_{tot}(kJ/mol)$	Kcomb	Kreg
H2 (1)	-934.490762	1509.93827	575.447512	8.10745E+39	3.27894E-65
H2 (2)	-474.360706	-142.191254	-616.55196	1.81265E+20	1181677.689
CO (1)	-927.296672	1509.93827	582.641602	3.99622E+39	3.27894E-65
CO (2)	-101.231908	-142.191254	-243.423162	21050.69231	1181677.689

Al finalizar este análisis, se puede concluir que la primer ruta para oxidación de gas de síntesis a partir de la pseudobroquita no es espontanea primero, por unidad en el regenerador, mientras que en el combustor si lo es. Sin embargo, al obtener el cambio de energía libre de Gibbs en todo el sistema, este será positivo tanto con CO como con H₂. Por otra parte, el cálculo de las constantes de equilibrio en este punto permite comprobar la nula reactividad en el regenerador, ya que la K tiene un valor de 3.27x10⁻⁶⁵ con cualquiera de los componentes del gas de síntesis. La ruta de oxidación a partir del óxido férrico y la hematita promete ser mucho más viable, ya que es una reacción espontanea de acuerdo con su ΔG negativo. Otro dato interesante obtenido de este estudio es el cambio de entalpía total en el sistema con la segunda ruta de reacción el cuál será ligeramente más favorable en caso de utilizar monóxido de carbono respecto al oxígeno, por lo cual podríamos decir que una corriente de gas de síntesis más "rica" en CO tendrá un mejor rendimiento. Es por lo que se debe llevar a cabo un estudio donde se analice un gas de síntesis de diferente calidad, para así determinar aquel que sea "óptimo" o más rentable para nuestro

proceso. Un aliciente para este proceso con un combustible alternativo es la necesidad de menor cantidad de acarreador, mismo que se reduce a una cuarta parte de acuerdo con la estequiometría propuesta en las secciones anteriores.

4.5. Mecanismo de reacción heterogéneo propuesto para el sistema CLC

Existen dos tipos de cinética química para estudiar una reacción la homogénea global y la heterogénea, la cual tiene como objetivo involucrar los sitios activos del catalizador sólido que estarán en contacto con los reactivos en fase gaseosa formando en primer lugar un sitio adsorbido, posteriormente llevando a cabo la reacción y solo entonces se presenta la desorción del producto final para incorporarse en la corriente de salida del reactor. Existen catalizadores sólidos máscicos en los cuales el 100% de la masa presente se considera como catalizador, por otra parte también existen los catalizadores soportados; ahí, las especies activas se fijan a una matriz sólida conocida como soporte (como ya se ha mostrado previamente en el documento).

Para considerar una cinética efectiva, se deben considerar una serie de pasos como se muestra a continuación:

1. Transferencia de reactivo en la interfase.
2. Difusividad del reactivo.
3. Adsorción del reactivo en el catalizador.
4. Reacción superficial (Interacción entre sitios).
5. Desorción.
6. Difusividad del producto.
7. Transferencia de producto en la interfase.

De los pasos mencionados, serán los puntos 3-5 lo que se considere como cinética heterogénea intrínseca, dentro de los estudios realizados en esta área se encuentran los modelos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) considerado el modelo base de la cinética heterogénea, que propone la interacción descrita en los 7 puntos anteriores, publicado en el siglo XX, posteriormente se tienen estudios específicos como el Mars van Krevelen que propone un mecanismo de oxidación-reducción en los sitios activos, la cinética de Ealy-Riley que es una simplificación de lo propuesto en la LHHW, ya que en esta se considera que existe un solo tipo de sitios activos y que estos se encuentran distribuidos en el sistema de forma uniforme.

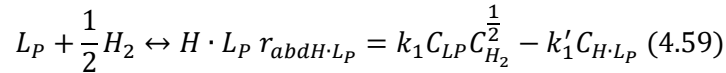
Se presenta a continuación el desarrollo del mecanismo de reacción de las reacciones de oxidación en el proceso CLC entre el gas de síntesis y la ilmenita en el Combustor.

Nomenclatura:

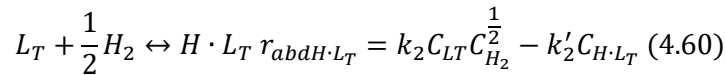
$$\begin{aligned}L_P &= \text{Pseudobroquita} \\L_T &= \text{Titania} \\L_I &= \text{Ilmenita}\end{aligned}$$

Propuesta 1: Se adsorbe un hidrógeno en la pseudobroquita y el otro en la Titania.

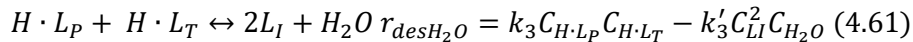
Paso 1: Adsorción de hidrógeno en L_P :



Paso 2: Adsorción del hidrógeno en L_T :



Paso 3: Desorción de agua:



Se involucran las constantes de equilibrio en las reacciones para determinar las ecuaciones correspondientes a los sitios ocupados por el hidrógeno.

$$K_{adsH \cdot L_P} = \frac{k_1}{k'_1} = \frac{C_{H \cdot L_P}}{C_{L_P} C_{H_2}^{\frac{1}{2}}}, \quad \text{así} \quad C_{H \cdot L_P} = K_{adsH \cdot L_P} C_{L_P} C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \quad (4.62)$$

$$K_{adsH \cdot L_T} = \frac{k_2}{k'_2} = \frac{C_{H \cdot L_T}}{C_{L_T} C_{H_2}^{\frac{1}{2}}}, \quad \text{así} \quad C_{H \cdot L_T} = K_{adsH \cdot L_T} C_{L_T} C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \quad (4.63)$$

$$K_{desH_2O} = \frac{k_3}{k'_3} = \frac{C_{L_I}^2 C_{H_2O}}{C_{H \cdot L_P} C_{H \cdot L_T}}, \quad \text{así} \quad C_{L_I} = \left(\frac{K_{desH_2O} C_{H \cdot L_P} C_{H \cdot L_T}}{C_{H_2O}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.64)$$

Sustituyendo las ecuaciones 4.62-4.64 para eliminar los sitios de gas adsorbido.

$$C_{LI} = \left(\frac{K_{desH_2O} K_{adsH \cdot LP} K_{adsH \cdot LT} C_{LP} C_{LT} C_{H_2}}{C_{H_2O}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.64')$$

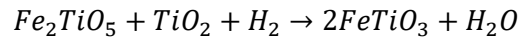
Por lo que el balance de sitios totales quedará como se muestra en la ecuación 4.65.

$$C_T = C_{LP} + C_{LT} + C_{H \cdot LP} + C_{H \cdot LT} + C_{LI} \quad (4.65)$$

Se supondrán desorción instantánea, por lo que los sitios ocupados por el combustible se consideran como cero. Así, los sitios totales quedarán en función de la concentración de los compuestos involucrados en la reacción en el combustor.

$$C_T = C_{LP} + C_{LT} + \left(\frac{K_{desH_2O} K_{adsH \cdot LP} K_{adsH \cdot LT} C_{LP} C_{LT} C_{H_2}}{C_{H_2O}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.66)$$

Retomando la reacción general de combustor:



La velocidad de la reacción viene dada por la ecuación 4.67.

$$r_A = k_{r1} C_{LP} C_{LT} C_{H \cdot LP} C_{H \cdot LT} - k'_{r2} C_{LI}^2 C_{H_2O} \quad (4.67)$$

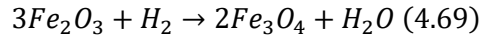
Reacomodando la ecuación con la suposición de sitios adsorbidos y sustituyendo los sitios de ilmenita se obtendrá:

$$r_A = k_{r1} C_{LP} C_{LT} - k'_{r1} \left(\frac{K_{desH_2O} K_{adsH \cdot LP} K_{adsH \cdot LT} C_{LP} C_{LT} C_{H_2}}{C_{H_2O}} \right)^{\left(\frac{1}{2}\right)^2} C_{H_2O}$$

Considerando $K_{desH_2O} K_{adsH \cdot LP} K_{adsH \cdot LT} = K_{comb}$

$$r_A = k_{r1} C_{LP} C_{LT} - k'_{r1} (K_{comb} C_{LP} C_{LT} C_{H_2}) \quad (4.68)$$

Se parte ahora de la segunda reacción involucrada en el reactor combustor, donde el óxido férrico será el encargado de la oxidación total del gas de síntesis como se muestra en la ecuación 4.69.



Nomenclatura:

L_{OF} = Óxido férrico

L_H = Hematita

Paso 1: Adsorción del combustible

$$3L_{OF} + H_2 \leftrightarrow 3H_2 \cdot L_{OF} \quad r_{adsH_2} = k_1 C_{L_{OF}}^3 C_{H_2} - k_1' C_{H_2 \cdot L_{OF}}^3 \quad (4.70)$$

Paso 2: Desorción de agua

$$3H_2 \cdot L_{OF} \leftrightarrow 2L_H + H_2O \quad r_{desH_2O} = k_2 C_{H_2 \cdot L_{OF}}^3 - k_2' C_{L_H}^2 C_{H_2O} \quad (4.71)$$

Se involucran las constantes de equilibrio en las reacciones para determinar las ecuaciones correspondientes a los sitios ocupados por el hidrógeno.

$$K_{adsH_2 \cdot L_{OF}} = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{C_{H_2 \cdot L_{OF}}^3}{C_{L_{OF}}^3 C_{H_2}}, \quad \text{así} \quad C_{H_2 \cdot L_{OF}} = (K_{adsH_2 \cdot L_{OF}} C_{L_{OF}}^3 C_{H_2})^{1/3} \quad (4.72)$$

$$K_{desH_2O} = \frac{k_2}{k_2'} = \frac{C_{L_H}^2 C_{H_2O}}{C_{H_2 \cdot L_{OF}}^3}, \quad \text{así} \quad C_{L_H} = \left(\frac{K_{desH_2O} C_{H_2 \cdot L_{OF}}^3}{C_{H_2O}} \right)^{1/2} \quad (4.73)$$

Se sustituye la ecuación 4.72 en la 4.73 para eliminar los sitios adsorbidos del combustible.

$$C_{L_H} = \left(\frac{K_{desH_2O} K_{adsH_2 \cdot L_{OF}} C_{L_{OF}}^3 C_{H_2}}{C_{H_2O}} \right)^{1/2} \quad (4.73')$$

La concentración total de sitios disponibles vendrá establecido en la ecuación 4.74.

$$C_T = C_{L_{OF}} + C_{L_H} + C_{H_2 \cdot L_{OF}} \quad (4.74)$$

Se supone desorción espontánea de $H_2 \cdot L_{OF}$ por lo que los sitios libres totales estarán en función del óxido férrico y la hematita.

$$C_T = C_{L_{OF}} + \left(\frac{K_{desH_2O} K_{adsH_2 \cdot L_{OF}} C_{L_{OF}}^3 C_{H_2}}{C_{H_2O}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.75)$$

La velocidad de la reacción general se expresa en la ecuación 4.76.

$$r_A = k_{r_2} C_{L_{OF}}^3 C_{H_2 \cdot L_{OF}} - k'_{r_2} C_{LH}^2 C_{H_2O} \quad (4.76)$$

Reacomodando la ecuación con la suposición de sitios adsorbidos y sustituyendo los sitios de hematita se obtendrá:

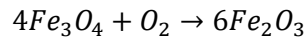
$$r_A = k_{r_2} C_{L_{OF}}^3 - k'_{r_2} K_{desH_2O} K_{adsH_2 \cdot L_{OF}} C_{L_{OF}}^3 C_{H_2}$$

Considerando $K_{desH_2O} K_{adsH_2 \cdot L_{OF}} = K_{comb_2}$

$$r_A = k_{r_2} C_{L_{OF}}^3 - k'_{r_2} K_{comb_2} C_{L_{OF}}^3 C_{H_2} \quad (4.77)$$

Mecanismo de reacción propuesto para la recuperación del acarreador (regenerador)

Se debe resaltar que, para ambos combustibles, tanto CO y el H₂ el mecanismo será similar ya que la estequiometría de la reacción es la misma. Adicionalmente, se debe recordar que la propuesta de combustión en ciclos químicos para un gas de síntesis se vuelve atractiva para una alimentación de gas de síntesis pobre (H₂/CO ≈ 1). Ahora bien, se debe desarrollar el mecanismo de las reacciones que ocurren en el regenerador, las cuales presentan dos rutas de acuerdo con la literatura. Sin embargo, se demostró mediante en análisis termodinámico que la producción de pseudobroquita es una reacción no espontánea, por lo que la reacción no es reversible. Es por eso que se pasará directamente al análisis de la regeneración del óxido férrico como se muestra a continuación:



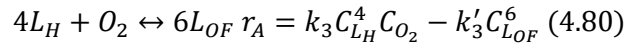
Paso 1: Adsorción de la hematita en L_H:

$$4L_H + O_2 \leftrightarrow 4L_{H \cdot O_2} \quad r_{adsL_{H \cdot O_2}} = k_1 C_{L_H}^4 C_{O_2} - k'_1 C_{L_{H \cdot O_2}}^4 \quad (4.78)$$

Paso 2: Producción de ilmenita

$$4L_{H \cdot O_2} \leftrightarrow 6L_{OF} \quad r_{prodL_{OF}} = k_2 C_{L_{H \cdot O_2}}^4 - k'_2 C_{L_{OF}}^6 \quad (4.79)$$

Se supondrá reacción instantánea, por lo que se pueden sustituir los sitios adsorbidos con la ecuación 4.78, obteniéndose 4.80.



Tomando en consideración la constante de equilibrio del sistema, se obtendrá la ecuación 4.81.

$$K_{r_3} = \frac{k_3}{k'_3} = \frac{C_{L_{OF}}^6}{C_{L_H}^4 C_{O_2}} \quad (4.81)$$

A partir de la ecuación 4.81, se puede aplicar el concepto de coordenada de reacción para generar una ecuación que involucre la constante de equilibrio en el sistema con el avance de la reacción. Se debe generar una ecuación para la fracción molar de cada compuesto involucrado en la reacción (ecuaciones 4.82-4.84).

$$y_{L_H} = \frac{n_{L_H} - 4\varepsilon}{n_T + \varepsilon} \quad (4.82)$$

$$y_{O_2} = \frac{n_{O_2} - \varepsilon}{n_T + \varepsilon} \quad (4.83)$$

$$y_{L_{OF}} = \frac{n_{L_{OF}} + 6\varepsilon}{n_T + \varepsilon} \quad (4.84)$$

Se sustituyen las fracciones molares en la ecuación de la constante de equilibrio (ec. 4.81).

$$K_{r_3} = \frac{\left(\frac{n_{L_{OF}} + 6\varepsilon}{n_T + \varepsilon}\right)^6}{\left(\frac{n_{L_H} - 4\varepsilon}{n_T + \varepsilon}\right)^4 \left(\frac{n_{O_2} - \varepsilon}{n_T + \varepsilon}\right)} = \frac{(n_{L_{OF}} + 6\varepsilon)^6}{(n_T + \varepsilon)(n_{O_2} - \varepsilon)(n_{L_H} - 4\varepsilon)^4} \quad (4.85)$$

Aquí:

n_T = número de moles totales alimentados al sistema

$n_{L_{OF}}$ = moles de óxido férrico alimentados al sistema

n_{L_H} = moles de Hematita presentes en el sistema

n_{O_2} = moles de oxígeno alimentados al regenerador

ε = coordenada de reacción

K_{r_3} = Constante de equilibrio del regenerador

4.6. Integración de la ilmenita en un proceso de combustión en ciclos químicos

Hasta este punto, ha quedado demostrado que la ilmenita representa una mejora en cuanto a la disminución de calor requerido en la implementación del proceso de combustión en ciclos químicos. Se evaluó el gas de síntesis como potencial combustible para el mismo. Sin embargo, es conocido que un gas de síntesis de buena calidad (relación H_2/CO) se puede canalizar a otro tipo de procesos, es por lo que el uso del gas de síntesis como combustible se debe plantear para acoplarse a un proceso de gasificación con una calidad baja como se muestra en la figura 4.8.

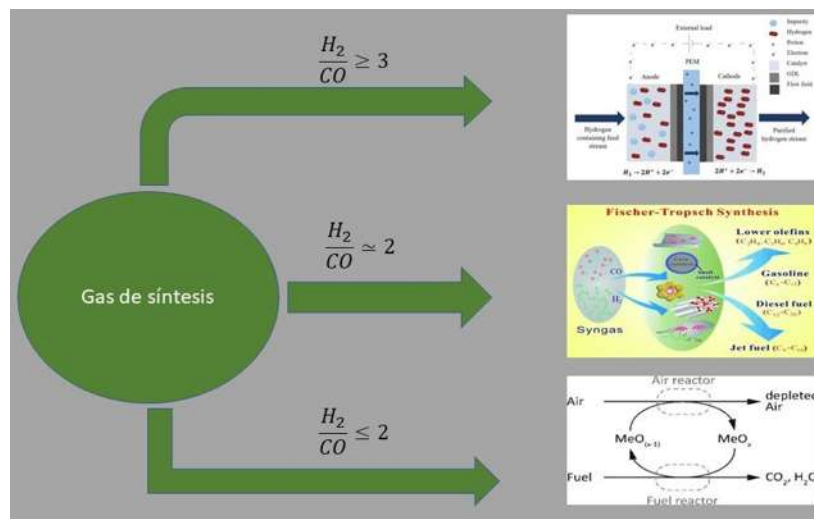


Figura 4.8. Diagrama de decisión sobre el gas de síntesis.

Así pues, se realizará el balance de energía correspondiente, considerando un gas de síntesis con relación $H_2/CO=1$ obtenido de un gasificador a $650^\circ C$, tomando aire a $25^\circ C$. El diagrama de proceso se muestra en la figura 4.9.

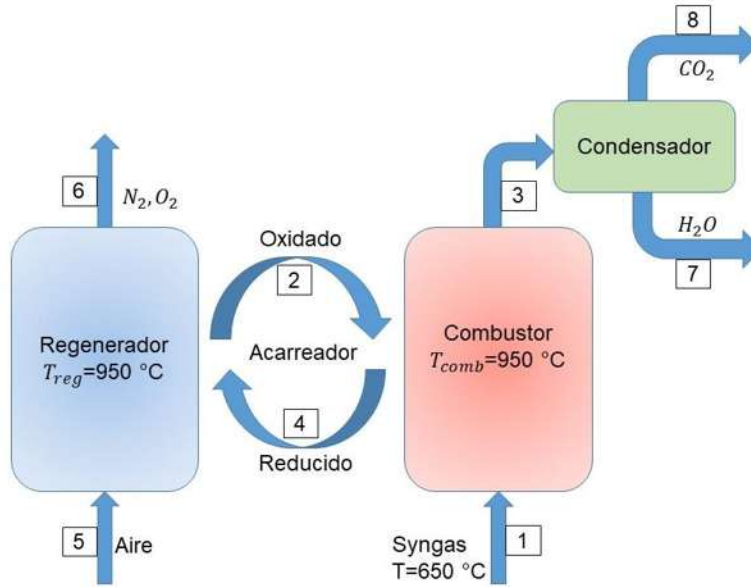


Figura 4.9. Diagrama proceso CLC con gasificador.

En la tabla 26 se muestra el condensado de los valores termodinámicos obtenidos, donde se puede encontrar un aumento en la constante de equilibrio en el combustor, misma que pasa de 21,050 a un valor de 29,322 esto para la ruta de reacción demostrada como factible en función de la energía libre de Gibbs en el sistema, mientras que la constante de equilibrio en el regenerador de mantiene en el orden de 10^{-65} lo que comprueba la irreversibilidad de la ruta de la pseudobroquita. Finalmente, la constante de equilibrio en el regenerador para la ruta con óxido férrico también se ve favorecida por hasta 500,000 unidades.

Tabla 4.26. Condensado de valores termodinámicos para un proceso CLC con ilmenita y gas de síntesis proveniente de un gasificador

combustible	$\Delta H_{comb}(kJ/mol)$	$\Delta H_{reg}(kJ/mol)$	$\Delta H_{Tot}(kJ/mol)$	$\Delta S_{comb}(kJ/molK)$	$\Delta S_{reg}(kJ/molK)$	$\Delta S_{Tot}(kJ/molK)$
H ₂ (1)	-971.842	1454.095	482.253	-0.01949005	-0.05546992	-0.07495997
H ₂ (2)	8.98	-472.965	-463.985	0.36419965	-0.26761034	0.09658931
CO (1)	-1012.445	1454.095	441.65	-0.06054241	-0.05546992	-0.11601233
CO (2)	-48.915	-472.965	-521.88	0.0455278	-0.26761034	-0.22208254

Tabla 4.26. Condensado de valores termodinámicos para un proceso CLC con ilmenita y gas de síntesis proveniente de un gasificador (continuación).

combustible	$\Delta G_{\text{comb}}(\text{kJ/mol})$	$\Delta G_{\text{reg}}(\text{kJ/mol})$	$\Delta G_{\text{tot}}(\text{kJ/mol})$	Kcomb	Kreg
H2 (1)	-948.002743	1521.94303	573.94029	3.0615E+40	1.00705E-65
H2 (2)	-436.490804	-145.637415	-582.128219	4.37542E+18	1.658E+06
CO (1)	-938.392554	1521.94303	583.550479	1.18992E+40	1.00705E-65
CO (2)	-104.60233	-145.637415	-250.239744	29322.8025	1.658E+06

5. Conclusiones y Recomendaciones

5.1. Conclusiones

Después de realizar los balances de masa y energía para el proceso de combustión en ciclos químicos se encontró una reducción cercana a 500 % en cuanto a la cantidad de calor requerida por mol de combustible utilizando la ilmenita como acarreador de oxígeno, lo que favorece la factibilidad del proceso.

Por otro lado, el utilizar gas de síntesis como combustible reduce la cantidad de oxígeno necesario durante el proceso, lo que significa una menor cantidad de acarreador entre los reactores y disminuye también el calor perdido por arrastre entre reactores (reportado aproximadamente como 8° C).

Se encontró que, dentro de las rutas de reacción propuestas para la ilmenita, una de ellas no es reversible, por lo que la reacción controlante en el sistema será con el par hematita-óxido férrico, lo que aumenta la capacidad del acarreador a lo largo de los ciclos como lo proponen algunos investigadores como Knuttson, Rhida, Adanéz, entre otros.

Finalmente, si la corriente de alimentación proviniera de un gasificador a una temperatura aproximada de 650° C, se obtienen aproximadamente 35,000 kW/kmol de gas de síntesis utilizados, suponiendo la relación $H_2/CO = 1$.

5.2. Recomendaciones para trabajo a futuro

1. Evaluar diferentes procesos alternos a la combustión en ciclos químicos como la reformación de metano en ciclos químicos donde se podría aprovechar de mejor manera el gas de síntesis obtenido en el proceso, siempre y cuando la relación entre hidrógeno y monóxido de carbono lo permita.
2. Realizar un comparativo entre las propiedades de la ilmenita comercial y la ilmenita sintética, producida en el laboratorio a fin de evaluar el desgaste del acarreador y la rapidez (en ciclos) a la cual se convierte el óxido férrico en el acarreador dominante.
3. Mediante la cinética heterogénea propuesta, buscar el diseño de un reactor para determinar el tamaño óptimo del equipo, lo que favorece en menor inversión generando el tiempo de residencia adecuado.
4. Simular una planta de proceso donde se acople la combustión en ciclos químicos para encontrar el mejor punto de operación, determinando las toneladas de dióxido de carbono que se podría prevenir emitir por año, con esto se puede generar la evaluación económica del ahorro en las penalizaciones por emisión de este gas de efecto invernadero.

Referencias Bibliográficas

- Abad, A., Adánez, J., Cuadrat, A., García-Labiano, F., & de-Diego, P. (2011). Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 689-702.
- Abad, A., García-Labiano, F., Diego, L. d., Gayán, P., & Adánez, a. J. (2007). Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-Based Oxygen Carriers Using Syngas (CO + H₂) for Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels*, 21, 1843-1853.
- Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A., & Rydén, M. (2006). Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier. *Fuel*, 85, 1174-1185.
- Abu El-Rub, Z., Bramer, E., & Brem, G. (2004). Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 6911.
- Adánez, J., & Abad, A. (2018). Chemical-looping combustion: Status and research needs. *Proceedings of the Combustion Institute*, 0, 1-15.
- Adanez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., & Diego, L. d. (2012). Progress in chemical looping combustion and reforming technologies. *Prog. Energ. Combust.*, 38, 215-282.
- Adanez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., & Luis, F. (2012). Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 38, 215-282.
- Adánez, J., Cuadrat, A., Gayán, P., de-Diego, L., & García-Labiano, F. (2010). Ilmenite activation during consecutive redox cycles in chemical looping combustion. *Energy and Fuels*, 24, 1402-1413.
- Adanez, J., Diego, L. F., Garcia-Labiano, F., & Abad, P. G. (2004). Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels*, 18, 371-377.
- Adánez, J., Diego, L. F., García-Labiano, F., & P. Gayán, a. A. (2004). Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels*, 18, 371-377.
- Adánez, J., Dueso, C., Diego, C. d., García-Labiano, F., Gayán, P., & Abad, A. (2009). Methane Combustion in a 500 Wth Chemical-Looping Combustion System Using an Impregnated Ni-Based Oxygen Carrier. *Energy Fuels*, 23, 130-142.

- Angelescu, E., Pavel, O., Birjega, R., Florea, M., & Zavoianu, R. (2008). The impact of the "memory effect" on the catalytic activity of Mg/Al; Mg,Zn/Al; Mg/Al,Ga hydrotalcite-like compounds used as catalysts for cyclohexene epoxidation. *Appl. Catal. A: Gen.*, 341, 50-57.
- Angelidaki, I., Ellegard, L., & Ahring, B. (1999). A comprehensive mode of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnol Bioeng*, 63:363–372.
- Anheden, M., & Svedberg, G. (1998). Exergy analysis of chemical-looping combustion systems. *Energy Conversion and Management*, 39,1967-1980.
- Anpo, M., Yamashita, H., Ikeue, K., Fujii, Y., Zhang, S., Ichihashi, Y., . . . Tatsumi, T. (1998). Characterization of Titanium–Silicon Binary Oxide Catalysts Prepared by the Sol–Gel Method and Their Photocatalytic Reactivity for the Liquid-Phase Oxidation of 1-Octanol. *Catal. Today*, 44, 327.
- Ansari, M., & Park, S. (2012). Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis. *Energy Environ. Sci.*, 5, 9419-9437.
- Arjmand, M., Keller, M., Leion, H., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2012). Oxygen release and oxidation rates of MgAl₂O₄-supported CuO oxygen carrier for chemical looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU). *Energy Fuels*, 26, 6528–39.
- Arjmand, M., Leion, H., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2014). Investigation of different manganese ores as oxygen carriers in chemical looping combustion (CLC) for solid fuels. . *Appl Energy*, 113; 1883–94.
- Assabumrungrat, S., Charoenseri, S., Laosiripojana, N., Kiatkittipong, W., & Praserttham, P. (2009). Effect of oxygen addition on catalytic performance of Ni/SiO₂-MgO toward carbon dioxide reforming of methane under periodic operation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 6211–6220.
- Azis, M., Jerndal, M., Leion, H., & Lyngfelt, T. (2010). On the evaluation of synthetic and natural ilmenite using syngas as fuel in chemical-looping-combustion (CLC). . *Chemical Engineering Research and Design.*, 88, 1505-1514.
- Baek, J., Yun, H., Yun, D., Choi, Y., & Yi, J. (2012). Preparation of Highly Dispersed Chromium Oxide Catalysts Supported on Mesoporous Silica for the Oxidative Dehydrogenation of Propane Using CO₂: Insight into the Nature of Catalytically Active Chromium Sites. *ACS Catal.*, 1893-1903.
- Baek, J.-I., Yang, S.-R., Eom, T., Lee, J., & Ryu, C. (2015). Effect of MgO addition on the physical properties and reactivity of the spray-dried

- oxygen carriers prepared with a high content of NiO and Al₂O₃. *Fuel*, 144, 317–326.
- Balat, M. (2009). Gasification of Biomass to Produce Gaseous Products. *Energy Sources, Part A*, 31, 516.
- Baltes, C., Vukojevic, S., & Schuth, F. (2008). Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *J. Catal.*, 258, 334–344.
- Bao, J., Li, Z., Sun, H., & Cai, N. (2013). Continuous test of ilmenite-based oxygen carriers for chemical looping combustion in a dual fluidized bed reactor system. *Ind Eng Chem Res*, 52, 14817–27.
- Bao, J., Li, Z., Sun, H., & Cai, N. (2013). Experiment and rate equation modeling of Fe oxidation kinetics in chemical looping combustion. *Combustion flame*, 160, 808–817.
- Bayham, S., Kim, H., Wang, D., Tong, A., Zeng, L., McGiveron, O., & al., e. (2013). Iron based coal direct chemical looping combustion process: 200-h continuous operation of a 25-kWth subpilot unit. *Energy Fuels*, 27, 1347–56.
- Bellman, R., Lee, E. S., & Wang, a. K. (1977). Invariant Imbedding and Solid-Fluid Reactions-The Unreacted Core Model. *Chem. Eng. Sci.*, 32, 1051–1054.
- Berguerand, N., & Lyngfelt, A. (2008). Design and operation of a 10 kWth chemical-looping-combustor for solid fuels testing with South African coals. *Fuel*, 87, 2713–2726.
- Berguerand, N., & Lyngfelt, A. (2008). Design and operation of a 10 kWth chemical-looping combustor for solid fuels – Testing with South African coal. *Fuel*, 87 (12), 2713–2726.
- Berguerand, N., & Lyngfelt, A. (2008). The use of petroleum coke as fuel in a 10 kWth chemical-looping combustor. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2, 169–79.
- Bhavsar, S., & Vesper, G. (2013). Reducible supports for Ni-based oxygen carriers in chemical looping combustion. *Energ. Fuel*, 27, 2073–2084.
- Bhavsar, S., & Vesper, G. (2013). Reducible supports for Ni-based oxygen carriers in chemical looping combustion. *Energ. Fuel*, 27, 2073–2084.
- Bhavsar, S., Najera, M., & Vesper, G. (2012). Chemical looping dry reforming as novel, intensified process for CO₂ activation. *Chem. Eng. Technol.*, 35, 1281–1290.

- Bhavsar, S., Najera, M., & Vesper, G. (2012). Chemical looping dry reforming as a novel, intensified process for CO₂ activation. *Chem. Eng. Technol.*, 35, 1281-1290.
- Bhavsar, S., Najera, M., Solunke, R., & Vesper, G. (2014). Chemical looping: To combustion and beyond. *Catal. Today*, 228, 96-105.
- Bhavsar, S., Najera, M., Solunke, R., & Vesper, G. (2014). Chemical looping: To combustion and beyond. *Catal. Today*, 228, 96-105.
- Bidwe, A., Hawthorne, C., Mayer, F., Charitos, A., Schuster, A., & Scheffknecht, G. (2011). Use of ilmenite as oxygen-carrier in chemical looping combustion batch and continuous dual fluidized bed investigation. *Energy Procedia*, 4, 433-440.
- Bohn, C. D., Muller, C. R., Cleeton, J. P., Hayhurst, A. N., Davidson, J. F., Scott, S. A., & Dennis, J. S. (2008). Production of Very Pure Hydrogen with Simultaneous Capture of Carbon Dioxide using the Redox Reactions of Iron Oxides in Packed Beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, (20), 7623-7630.
- Burri, D., Choi, K., Han, D., Koo, J., & Park, S. (2006). CO₂ utilization as an oxidant in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over MnO₂-ZrO₂ catalysts. *Catal. Today*, 115, 242-247.
- Cabello, A., Abad, A., Gayán, P., Diego, L. d., García-Labiano, F., & Adánez, J. (2014). Effect of Operating Conditions and H₂S Presence on the Performance of CaMg_{0.1}Mn_{0.9}O_{3-δ} Perovskite Material in Chemical Looping Combustion (CLC). *Energy Fuels*, 28, 1262-1274.
- Cabello, A., Gayán, P., & Abad, A. (2016). Long-lasting Cu-based oxygen carrier material for industrial scale in Chemical Looping Combustion. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 52, 120-129.
- Cao, Y. L. (2011). Investigation of asphalt (bitumen)-fuelled chemical looping combustion using durable copper-based oxygen carrier. *Energy Procedia*, 4, 457-464.
- Cha, K., Kim, H., Yoo, B., Lee, Y., Kang, K., Park, C., & al, e. (2009). Reaction characteristics of two-step methane reforming over a Cu-ferrite/Ce-ZrO₂ medium. *Int J Hydrog Energy*, 34, 1801-8.
- Chen, S., Xue, Z., Wang, D., & Xiang, W. (2012). An integrated system combining chemical looping hydrogen generation process and solid oxide fuel cell/gas turbine cycle for power production with CO₂ capture. *J. Power Sources*, 215, 89-98.
- Cheng, X., Wang, H., Wei, Y., Li, K., & Zhu, X. (2010). Preparation and characterization of Ce-Fe-Zr-O(x)/MgO complex oxides for selective oxidation of methane to synthesize gas. *J Rare Earths*, 28, 316-21.

- Chiesa, P., Lozza, G., Malandrino, A., Romano, M., & Piccolo, V. (2008). Three-reactors chemical looping process for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (9), 2233–2245.
- Chiu, P. C., Wu, H. C., Ku, Y., Shiu, S. H., Kuo, Y. L., & Tseng, Y. H. (September 2012). Isopropanol solution as liquid fuel for chemical looping combustion by bench scale moving bed reactor. *Proceedings of the 2nd international conference on chemical looping*.
- Cho, P., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2004). Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel*, 83, 1215-1225.
- Cho, P., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2005). Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 668–676.
- Cho, P., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2006). Defluidization conditions for a fluidized bed of iron oxide-, nickel oxide-, and manganese oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 968–977.
- Cleeton, J. P., Bohn, C. D., Muller, C. R., Dennis, J. S., & Scott, S. (2009). Clean hydrogen production and electricity from coal via chemical looping: Identifying a suitable operating regime. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (1), 1–12.
- Corbella, B. M., Diego, L. F., Garcia-Labiano, F., Adanez, J., & Palacios, a. J. (2005). The Performance in a Fixed-Bed Reactor of Copper-Based Oxide on Titania as Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Methane. *Energy Fuels*, 19, 433–441.
- Corma, A., & Sauvanaud, L. (2013). FCC testing at bench scale: New units, new processes, new feeds. *Catal. Today*, 218, 107-114.
- Crowley, T., & Berner, R. (2001). CO₂ and Climate Change. *Science*, 292, 870-872.
- Cuadrat, A., Abad, A., Adánez, J., de-Diego, L., García-Labiano, F., & Gayán, P. (2012). Behavior of ilmenite as oxygen carrier in chemical looping combustion. *Fuel Processing Technology*, 94, 101-112.
- Cuadrat, A., Abad, A., Luis, F., & al., e. (2012). Prompt considerations on the design of chemical-looping combustion of coal from experimental tests. *Fuel*, 97; 219–32.
- Dahl, I., Bakken, E., Larring, Y., Spjelkavik, A., Håkonsen, S., & Blom, R. (2009). On the development of novel reactor concepts for chemical looping combustion. *Energy Proc*, 1, 1513-1519.

- Damiani, D., Litynski, J., McIlvried, H., Vikara, D., & Srivastava, R. (2011). Greenhouse Gas. *Science Technology*, 1, 1-11.
- Demoulin, O., Navez, M., Mugabo, J., & Ruiz, P. (2007). The oxidizing role of CO₂ at mild temperature on ceria-based catalysts. *Appl. Catal. B*, 70, 284-293.
- Dennis, J. S., & Scott, S. A. (2010). In situ gasification of a lignite coal and CO₂ separation using chemical looping with a Cu-based oxygen carrier. *Fuel*, 89 (7), 1623-1640.
- Der Drift, A. v., Doorn, J., van, & Vermeulen, J. W. (2001). Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification. *Biomass Bioenergy*, 20, 45-56.
- Devi, L., Ptasinia, K. J., & Janssen, F. J. (2003). *Biomass Bioenergy*, 24, 125.
- Diego, L. d., García-Labiano, F., Gayán, P., Celaya, J., Palacios, J., & Adánez, J. (2007). Operation of a 10 kWth chemical-looping combustor during 200 h with a CuO-Al₂O₃ oxygen carrier. *Fuel*, 86, 1036-1045.
- Dorner, R., Hardy, D., Williams, F., & Willauer, H. (2010). Heterogeneous catalytic CO₂ conversion to value-added hydrocarbons. *Catal. Commun.*, 11, 816-819.
- Dueso, C., García-Labiano, F., Adánez, J., Diego, L. d., Gayán, P., & Abad, A. (2009). Syngas combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier. *Fuel*, 88, 2357-2364.
- Ebbesen, S., Knibbe, R., & Mogensen, M. (2012). Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide in Solid Oxide Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 482-489.
- Edrisi, A., Mansoori, Z., Dabir, B., & Shahnazari, A. (2014). Hydrogen, nitrogen and carbon dioxide production through chemical looping using iron-based oxygen carrier – A Green plant for H₂ and N₂ production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 10380-10391.
- Eliasson, B., Liu, C., & Kogelschatz, U. (2000). Co-generation of Syngas and Higher Hydrocarbons from CO₂ and CH₄ Using Dielectric-Barrier Discharge: Effect of Electrode Materials. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 1221-1227.
- Erri, P., & Varma, A. (2007). Spinel-Supported Oxygen Carriers for Inherent CO₂ Separation during Power Generation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 8597-8601.
- Fan, L., Li, F., & Ramkumar, S. (2008). Utilization of chemical looping strategy in coal gasification processes. *Particuology*, 6 (3), 131-142.

- Fathi, M., Bjorgum, E., Viig, T., & Rokstad, O. (2000). Partial oxidation of methane to synthesis gas: elimination of gas phase oxygen. *Catal Today*, 63, 489–97.
- Florian, M., Ayay, R., Alexander, S., & al., e. (2014). Comparison of a new micaceous iron oxide and ilmenite as oxygen carrier for chemical looping combustion with respect to syngas conversion. *Appl Energy*, 113; 1863–8.
- Forero, C., Gayán, P., García-Labiano, F., Diego, L. d., Abad, A., & Adánez, J. (2011). High temperature behaviour of a CuO/ γ Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, 659-667.
- Forret, A., Hoteit, A., & Gauthier, T. (2009). Chemical looping combustion process applied to liquid fuels. *In Proceedings of 4th European combustion meeting*, 14-17.
- Forster, M. (2004). Theoretical investigation of the system SnOx/Sn for the thermochemical storage of solar energy. *Energy*, 29, 789–99.
- Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I., & Cabrita, I. (2003). The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. *Fuel*, 82, 835.
- Frandsen, F. J. (2005). Utilizing biomass and waste for power production—a decade of contributing to the understanding, interpretation and analysis of deposits and corrosion products. *Fuel*, 84, 1277-1294.
- Galucci, F., Hamers, H., Zanten, M., & Sint-Annaland, M. (2015). Experimental demonstration of chemical-looping combustion of syngas in packed bed reactors with ilmenite. *Chemical Engineering Journal*, 274, 156-168.
- Galvita, V., Poelman, H., Detavernier, C., & Marin, G. (2015). Catalyst-assisted chemical looping for CO₂ conversion to CO. *Appl Catal. B—Environ.*, 164, 184-191.
- Gangeri, M., Perathoner, S., Caudo, S., Centi, G., Amadou, J., Begin, D., . . . Schlogi, R. (2009). Fe and Pt carbon nanotubes for the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to oxygenates. *Catal. Today*, 143, 57-63.
- Gao, P., Li, F., Xiao, F., Zhao, N., Wei, W., Zhong, L., & Sun, Y. (2012). Effect of hydrotalcite-containing precursors on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts for CO₂ hydrogenation: Introduction of Cu²⁺ at different formation stages of precursors. *Catal. Today*, 194, 9-15.
- García-Labiano, F., Diego, L. F., Adánez, J., Abad, A., & Gayán, P. (2006). Effects of Pressure on the Behavior of Copper-, Iron-, and Nickel-Based Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels*, 20, 26–33.

- García-Labiano, F., Diego, L. F., Adanez, J., Abad, A., & Gayan, a. P. (43, 8168–8177). Reduction and Oxidation Kinetics of a Copper-Based Oxygen Carrier Prepared by Impregnation for Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004.
- Gayán, P., Forero, C., Abad, A., Diego, L. d., García-Labiano, F., & Adánez, J. (2011). Effect of Support on the Behavior of Cu-Based Oxygen Carriers during Long-Term CLC Operation at Temperatures above 1073 K. *Energy Fuels*, 25, 1316-1326.
- Gayan, P., García-Labiano, F., Cabello, A., Luis, F., Abad, A., & Adánez, J. (2015). Evaluation of the oxygen carrier particle lifetime in a Chemical Looping Combustion process. *22th CFB*, Turku, Finland.
- Gayán, P., Pans, M., Ortiz, M., Abad, A., Diego, L., Garcia-Labiano, F., & Adánez, J. (2012). Testing of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit. *Fuel Processing Technology*, 96, 37-47.
- Giasnnakeas, N., Lea-Langton, A., Dupont, V., & & Twigg, M. V. (2012). Hydrogen from scrap tyre oil via steam reforming and chemical looping in a packed bed reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 249-257.
- Go, K., Son, S., & Kim, S. (2008). Reaction kinetics of reduction and oxidation of metal oxides for hydrogen production. *Int J Hydrog Energy*, 33, 5986-95.
- Guo, Q., Cheng, Y., Liu, Y., Jia, W., & Ryu, H. (2014). Coal Chemical Looping Gasification for Syngas Generation Using an Iron-Based Oxygen Carrier. *Ind. Eng. Chem. Res*, 53, 78-86.
- Guo, X., Mao, D., Lu, G., Wang, S., & Wu, G. (2011). The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 345, 60-68.
- He, F., Wei, Y., Li, H., & Wang, H. (2009). Synthesis Gas Generation by chemical-looping reforming using Ce-based oxygen carriers modified with Fe, Cu, and Mn Oxides. *Energy Fuels*, 23, 2095–102.
- Hepola, J., & Simell, P. (1997). Sulphur poisoning of nickel-based hot gas cleaning catalysts in synthetic gasification gas II. Chemisorption of hydrogen sulphide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 14, 305–321.
- Herranz, T., Rojas, S., Perez-Alonso, F., Ojeda, A., Terreros, P., & Fierro, J. (2006). Hydrogenation of carbon oxides over promoted Fe-Mn catalysts prepared by the microemulsion methodology. *Appl. Catal.*, 311, 66-75.

- Hong, Q., & Liu, Z. (2010). Mechanism of CO₂ hydrogenation over Cu/ZrO₂($\bar{1}12$) interface from first-principles kinetics Monte Carlo simulations. *Surf. Sci.*, 604, 1869-1876.
- Hossain, M. M., & Lasa, a. H. (2007). Reactivity and Stability of Co-Ni/Al₂O₃ Oxygen Carrier in Multicycle Chemical-Looping Combustion. *AIChE J.*, 53, 1817-1829.
- Hossain, M. M., & Lasa, H. I. (2008). Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations—a review. *Chemical Engineering Science*, 63, 4433 - 4451.
- Hossain, M., & de Lasa, H. (2010). Reduction and oxidation kinetics of Co-Ni/Al₂O₃ oxygen carrier involved in a chemical-looping combustion cycles. *Chem. Eng. Sci.*, 65, 98-106.
- Hoteit, A., Forret, A., Pelletant, W., Roesler, J., & Gauthier, T. (2011). Chemical looping combustion with different types of liquid fuels. *Oil and Gas Science and Technology*, 66, 193-199.
- Hu, B., Guild, C., & Suib, S. (2013). Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and . *value-added products*, 1, 18-27.
- Hu, B., Stancovski, V., Morton, M., & Suib, S. (2010). Enhanced electrocatalytic reduction of CO₂/H₂O to paraformaldehyde at Pt/metal oxide interfaces. *Appl. Catal. A: General*, 277-283.
- Hu, J., Buelens, L., Theofanidis, S.-A., Galvita, V., Poelman, H., & Marin, G. (2016). CO₂ conversion to CO by auto-thermal catalyst-assisted chemical looping. *Journal of CO₂ Utilization*, 16, 8-16.
- Huang, A., Xia, G., Wang, J., Suib, S., Hayashi, Y., & Matsumoto, H. (2000). CO₂ Reforming of CH₄ by Atmospheric Pressure ac Discharge Plasmas. *J. Catal.*, 189, 349-359.
- Huffman, G., Shah, N., Zhao, J., Huggins, F., Hoost, T., Halvorsen, S., & Goodwin, J. (1995). In-Situ XAFS Investigation of K-Promoted Co Catalysts. *J. Catal.*, 151, 14-25.
- Hwang, J., Son, E., Lee, R., Kim, S., Baek, J., Ryu, H., . . . Sohn, J. (2018). A thermogravimetric study of CoTiO₃ as oxygen carrier for chemical looping combustion. *Catalysis Today*, 303, 13-18.
- Ikeue, K., Nozaki, S., Ogawa, M., & Anpo, M. (2002). Characterization of self-standing Ti-containing porous silica thin films and their reactivity for the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O. *Catal. Today*, 74, 241.

- Ikeue, K., Yamashita, H., & Anpo, M. (1999). Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Ti-β Zeolite Photocatalysts: Effect of the Hydrophobic and Hydrophilic Properties. *Chem. Lett.*, 1134-1136.
- Ipsakis, D., Heracleous, E., Silvester, L., Bukur, D., & Lemonidou, A. (2017). Reduction and oxidation kinetic modeling of NiO-based oxygen transfer materials. *Chem. Eng. J.*, 308, 840-852.
- Ishida, M., & Jin, H. (1994). A new advanced power generation system using chemical looping-combustion. *Energys Int. Journal*, 19, 415.
- Ishida, M., & Jin, H. (1994). A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction kinetics. *Chem. Eng. Japan*, 27, 296.
- Ishida, M., Ohba, T., & Yamamoto, T. (2002). Experimental Results of Chemical-Looping Combustion with NiO/NiAl₂O₄ Particle Circulation at 1200°C. *Energy Convers. Mgmt.*, 43, 1469-1478.
- Ishida, M., Yamamoto, M., & Ohba, T. (2002). Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl₂O₄ particle circulation at 1200° C. *Energy Convers. Manag.*, 1469-1478.
- Jerndal, E., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2006). Thermal analysis of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Research and Design*, 84, 795-806.
- Jin, H., & Ishida, M. (2001). Reactivity study on a novel hydrogen fueled chemical-looping combustion. *Int. J. Hydro. Energy*, 26, 889-894.
- Jin, H., & Ishida, M. (2004). A new type of coal gas fueled chemical-looping combustion. *Fuel*, 83, 2411-2417.
- Jin, H., Okamoto, T., & Ishida, M. (1998). Development of a Novel Chemical-Looping Combustion: Synthesis of a looping material with a double metal oxide CoO-NiO. *Research Laboratory of Resource Utilization*, 226, 8503.
- Jin, H., Okamoto, T., & Ishida, M. (1999). Development of a Novel Chemical-Looping Combustion: Synthesis of a Solid Looping Material of NiO/NiAl₂O₄. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 126-132.
- Johansson, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A., & Thunman, H. (2006). A 300 W laboratory reactor system for chemical-looping combustion with particle circulation. *Chem. Eng. Res. Des.*, 84, 819-827.
- Johansson, M., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2004). Investigation of Fe₂O₃ with MgAl₂O₄ for chemical-looping combustion. *Ind Eng Chem Res*, 43, 6978-87.

- Kallen, M., Rydén, M., Dueso, C., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2013). CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} as Oxygen Carrier in a Gas-Fired 10 kWth Chemical-Looping Combustion Unit. *Ind. Eng. Chem. Res*, 52, 6923-6932.
- Kang, K., Kim, C., Bae, K., Cho, W., Kim, W., Kim, Y., & al., e. (2010). Redox cycling of CuFe₂O₄ supported on ZrO₂ and CeO₂ for two-step methane reforming/water splitting. *Int J Hydrog Energy*, 35, 568-76.
- Keller, M., Leion, H., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2011). Gasification inhibition in chemical looping combustion with solid fuels. *Combust Flame*, 158, 393-400.
- Khadilkar, A., Rozelle, P., & Pisupati, P. (2014). Models of agglomerate growth in fluidized bed reactors: critical review, status and applications. *Powder Technol*, 264: 216.
- Kim, S., Bae, J., Lee, Y., & Jun, K. (2008). Synthesis and characterization of a highly active alumina catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether. *Catal. Commun.*, 9, 2269-2273.
- Kirubakaran, V., Sivaramakrishnan, V., Nalini, R., & Sekar, T. (2009). A review on gasification of biomass. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 13, 179-186.
- Knutsson, P., & Linderholm, C. (2015). Characterization of ilmenite used as oxygen carrier in a 100 kW chemical-looping combustor for solid fuels. *Applied Energy*.
- Kodama, T., Ohtake, H., Matsumoto, S., Aoki, A., Shimizu, T., & Kitayama, Y. (2000). Thermochemical methane reforming using a reactive WO₃/W redox system. *Energy*, 25, 411-25.
- Kodama, T., Shimizu, T., Satoh, T., Nakata, M., & Shimizu, K. (2002). Stepwise production of CO-rich syngas and hydrogen via solar methane reforming by using a Ni(II)-ferrite redox system. *Sol Energy*, 73, 363-74.
- 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. *Chem. Eng. Technol.*, 27, 1318-1326.
- Kumar, B., Llorente, M., Froehlich, J., Dang, T., Sathrum, A., Kubiak, C., & Annu. (2012). Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂. *Rev. Phys. Chem.*, 63, 541-569.
- Kwak, B., Park, N.-K., Ryu, S., Baek, J.-I., Ryu, H.-J., & Kang, M. (2017). Improved reversible redox cycles on MTiO_x (M = Fe, Co, Ni, and Cu) particles afforded by rapid and stable oxygen carrier capacity for use in chemical looping combustion of methane. *Chem. Eng. J.*, 309, 617-627.

- Lasa, H. d. (1992). *University of Western Ontario Patente nº US10220363B2*.
- Lea-Langton, A., Zin, R. M., Dupont, V., & Twigg, M. V. (2012). Biomass pyrolysis oils for hydrogen production using chemical looping reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 2037-2043.
- Lee, S., Jang, J., Lee, B., Kim, J., Kang, M., Lee, S., . . . Chung, S. (2004). Promotion of hydrocarbon selectivity in CO₂ hydrogenation by Ru component. *J. Mol. Catal.*, 210, 131-141.
- Leibold, H., Hornung, A., & Seifert, H. (2008). HTHP syngas cleaning concept of two stage biomass gasification for FT synthesis. *Powder Technol.*, 180, 265.
- Leion, H., Lyngfelt, A., Johansson, M., Jerndal, E., & Mattinsson, T. (2008). The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical looping combustion. *Chemical Engineering Research and Design*, 86, 1017-1026.
- Lewis, N., & Nocera, D. (2006). Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 103, 15729-15735.
- Li, C., Sakata, Y., Arai, T., Domen, K., Maruya, K., & Onishi, T. (1989). Carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on cerium oxide studied by fourier-transform infrared spectroscopy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 185, 929-943.
- Li, K., Wang, H., Wei, Y., & Yan, D. (2011). Transformation of methane into synthesis gas using the redox property of Ce-Fe mixed oxides: effect of calcination temperature. *Int J Hydrog Energy*, 36, 3471-82.
- Li, S., Li, Y., Gan, Y., Xie, K., & Meng, G. (2012). Direct electrolysis of CO₂ using an oxygen-ion conducting solid oxide electrolyzer based on La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} electrode. *J. Power Sources*, 218, 244-249.
- Lide, D. (2006). *CRC Handbook of Chemistry and Physics - Weast*. Florida: Taylor and Francis Group.
- Lim, H. S., Kang, D., & Lee, J. W. (2017). Phase transition of Fe₂O₃-NiO to NiFe₂O₄ in perovskite catalytic particles for enhanced methane chemical looping reforming-decomposition with CO₂ conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 175-183.
- Lim, H., Jun, H., Park, M., Kim, H., Bae, J., Ha, K., . . . Jun, K. (2010). Optimization of methanol synthesis reaction on Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ catalyst using genetic algorithm: Maximization of the synergetic effect by the optimal CO₂ fraction. *J. Chem. Eng.*, 27, 1760-1767.
- Linderholm, C., Abad, A., Mattinsson, T., & Lyngfelt, A. (2008). 160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-

- based oxygen carrier. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, 520-530.
- Linderholm, C., Knutsson, P., Schmitz, M., Markstrom, P., & Lyngfelt, A. (2014). Material balances of carbon, sulfur, nitrogen and ilmenite in a 100 kW CLC reactor system. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 27, 188-202.
- Linderholm, C., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2009). Long-term integrity testing of spray-dried particles in a 10-kW chemical-looping combustor using natural gas as fuel. *Fuel*, 88, 2083-2096.
- Liu, F., Chen, L., Yang, L., Fan, Z., Nikolic, H., Richburg, L., & al., e. (2016). Application of chemical looping process for continuous high purity hydrogen production by methane thermocatalytic decomposition. *Int J Hydrog Energy*, 41, 4592-602.
- Liu, X., Song, F., & Wen, Z. (2014). A novel dimensionless form of unreacted shrinking core model for solid conversion during chemical looping combustion. *Fuel*, 129, 231-237.
- Luo, M., Wang, S., Wang, L., & Lv, M. (2014). Reduction kinetics of iron-based oxygen carriers using methane for chemical-looping combustion. *J. Power Sources*, 270, 434-440.
- Lyngfelt, A. (2010). Oxygen carriers for Chemical-looping-combustion-operational experience. *Proceedings of the Ninth International Conference on Chemical Looping*, IFP-Lyon, France.
- Lyngfelt, A., & Thunman, H. (2005). *Construction and 100 h of operational experience of a 10-kW chemical-looping combustor*, in: DC Thomas, SM Benson (Eds.), *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO₂ capture project*, 1. London: Elsevier, Oxford.
- Lyngfelt, A., Leckner, B., & Mattisson, T. (2001). A Fluidized-Bed Combustion Process with Inherent CO₂ Separation: Application of Chemical-Looping Combustion. *Chem. Eng. Sci.*, 56, 3101-3113.
- Markstrom, P. L. (2014). *Applied Energy*, 113, 1830-1835.
- Martin, M. (2003). Materials in thermodynamic potential gradients. *J Chem Thermodyn*, 8, 1291-1308.
- Matsumoto, H., Tanabe, S., Okitsu, K., Hayashi, Y., & Suib, S. (1999). Profiles of Carbon Dioxide Decomposition in a Dielectric-Barrier Discharge-Plasma System. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 2567-2571.
- Mattisson, T., Johansson, M., & Lyngfelt, A. (2006). The use of NiO as an oxygen carrier in chemical looping combustion. *Fuel*, 85, 736-747.

- Mattisson, T., Leion, H., & Lyngfelt, A. (2009). Chemical-looping with oxygen uncoupling using CuO/ZrO₂ with petroleum coke. *Fuel*, 88, 683–690.
- Mattisson, T., Lyngfelt, M., & Johansson, A. (2004). Multicycle Reduction and Oxidation of Different Types of Iron Oxide Particles—Application to Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels*, 18, 628–637.
- Miccio, F. &. (2005). Fluidized bed combustion and desulfurization of a heavy liquid fuel. *Chemical Engineering Journal*, 105, 81-89.
- Miller, D. D., Siriwardane, R., & Poston, J. (2015). Fluidized-bed and fixed-bed reactor testing of methane chemical looping combustion with MgO-promoted hematite. *Applied Energy*, 146, 111-121.
- Minutillo, M., & Perna, A. (2010). Renewable energy storage system via coal hydrogasification with co-production of electricity and synthetic natural gas. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 4014-4020.
- Moghtaderi, B. (2010). Dielectric Properties of Typical Australian Wood-Based Biomass Materials at Microwave Frequency. *Energy Fuels*, 24 (1), 190–198.
- Moldenhauer, P. R. (2012). Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming of kerosene in a circulating 300W laboratory reactor. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 9, 1-9.
- Moldenhauer, P. R. (2014). The use of ilmenite as oxygen carrier with kerosene in a 300W CLC laboratory reactor with continuous circulation. *Applied Energy*, 113, 1846-1854.
- Monazam, E., Breault, H., & Siriwardane, R. (2015). Reaction kinetics of mixed CuO–Fe₂O₃ with methane as oxygen carriers for chemical looping combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 11966–11974.
- Monazam, E., Breault, R., & Siriwardane, R. (2014). Kinetics of hematite to wustite by hydrogen for chemical looping combustion. *Energy Fuels*, 28, 5406–5414.
- Monazam, E., Siriwardane, R., Breault, R., Tian, H., Shadle, L., Richards, G., & Carpenter, S. (2012). Kinetics of the reduction of CuO/bentonite by methane (CH₄) during chemical looping combustion. *Energy Fuels*, 26, 2779–2785.
- Moore, R. (1988). Physical properties of a new synthetic oxygen carrier. *Biomater. Artif. Cells Artif. Organs*, 16, 443-445.
- Mori, K., Yamashita, H., & Anpo, M. (2012). Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide photocatalysts. *RSC Advances*, 3165.

- Nasr, S., & Plucknett, K. (2014). Kinetics of iron ore reduction by methane for chemical looping combustion. *Energy Fuels*, 28, 1387–1395.
- Neophytides, S., Marchi, A., & Froment, G. (1992). Methanol synthesis by means of diffuse reflectance infrared Fourier transform and temperature-programmed reaction spectroscopy. *Appl. Catal.*, 86, 45–64.
- Nishida, K., Atake, I., Li, D., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T., & Takehira, K. (2008). Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water-gas shift reaction: Catalyst preparation by adopting “memory effect” of hydrotalcite. *Appl. Catal. A: Gen.*, 337, 48–57.
- Noorman, S., Sint-Annaland, M. V., & Kuipers, J. (2006). Chemical looping combustion in a periodically operated packed bed reactor. *17th Int. Congr. Chem. Process Eng.*
- Noorman, S., Van-Sint-Annaland, M., & Kuipers, H. (2007). Packed bed reactor technology for chemical-looping combustion. *Ind Eng Chem Res*, 46; 4212–4220.
- Norskov, J., & Christensen, C. (2006). Toward efficient hydrogen production at surfaces. *Science*, 312 1322–3.
- Ogura, K. (2013). Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene: Mechanistic approach. *Journal of CO₂ Utilization*, 1, 43–49.
- Olah, G., Geoppert, A., & Prakash, G. (2006). *Beyond Oil and Gas the Methanol Economy*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Olah, G., Prakash, G., & Goeppert, A. (2011). Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 12881–12898.
- Ortiz, M., Abad, A., de Diego, L., García-Labiano, F., Gayán, P., & Adánez, J. (2011). Optimization of hydrogen production by chemical-looping auto-thermal reforming working with ni-based oxygen-carriers. *Int J Hydrog Energy*, 36, 9663–72.
- Ortiz, M., F., G., Snijkers, F., Noyen, J. V., Louradour, E., Tournigant, D., & al., e. (2014). Development and testing of ilmenite granules for packed bed chemical looping combustion. *Chem. Eng. J.*, 245, 228–240.
- Ortiz, M., Gallucci, F., Snijkers, F., Noyen, J. V., Louradour, E., Tournigant, D., & al., e. (2014). Development and testing of ilmenite granules for packed bed chemical looping combustion. *Chem. Eng. J.*, 245, 228–240.
- Otsuka, K., Ushiyama, T., & Yamanaka, I. (1993). Partial oxidation of methane using the redox of cerium oxide. *Chem Lett*, 22, 1517–20.

- Otsuka, K., Wang, Y., & Nakamura, M. (1999). Direct conversion of methane to synthesis gas through gas–solid reaction using CeO₂–ZrO₂ solid solution at moderate temperature. *Appl Catal A: Gen*, 183, 317–24.
- Parker, J. (2014). CFD model for the simulation of chemical looping combustion. *Powder Technol.*, 265, 47–53.
- Penthor, S., Zerobin, F., Mayer, K., Pröll, T., & H, H. (2015). Investigation of the performance of a copper based oxygen carrier for chemical looping combustion in a 120 kW pilot plant for gaseous fuels. *Appl Energy*, 145, 52–59.
- Perez-Alonso, F., Ojeda, M., Herranz, T., Rojas, S., Gonzalez-Carballo, J., Terreros, P., & Fierro, J. (2008). Carbon dioxide hydrogenation over Fe–Ce catalysts. *Catal. Commun.*, 9, 1945–1948.
- Pimenidou, P., Rickett, G., Dupont, V., & Twigg, M. V. (2010). Chemical looping reforming of waste cooking oil in packed bed reactor. *Bioresource Technology*, 101, 6389–6397.
- Pimenidou, P., Rickett, G., Dupont, V., & Twigg, M. V. (2010). High purity H₂ by sorption enhanced chemical looping reforming of waste cooking oil in a packed bed reactor. *Bioresource Technology*, 101, 9279–9286.
- Pontzen, F., Liebner, W., Gronemann, V., Rothaemel, M., & Ahlers, B. (2011). CO₂-based methanol and DME – Efficient technologies for industrial scale production. *Catal. Today*, 171, 242–250.
- Rashidi, H., Ebrahim, H., & Dabir, B. (2013). Application of random pore model for synthesis gas production by nickel oxidoreduction with methane. *Energy Convers. Manag.*, 74, 249–260.
- Raveendran, K., Ganesh, A., & Khilart, K. C. (1995). Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*, 74, 1812–1822.
- Readman, J. E., Olafsen, A., Smith, J. B., & Blom, R. (2006). Chemical Looping Combustion Using NiO/NiAl₂O₄: Mechanisms and Kinetics of Reduction–Oxidation (Red-Ox) Reactions from In Situ Powder X-ray Diffraction and Thermogravimetry Experiments. *Energy Fuels*, 20, 1382–1387.
- Rhodes, C., Hutchings, G., & Ward, A. (1995). Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. *Catalysis Today*, 23, 43–58.
- Richardson, J., Scates, R., & Twigg, a. M. (2003). X-ray Diffraction Study of Nickel Oxide Reduction by Hydrogen. *Appl. Catal. A*, 246, 137–150.
- Richardson, J., Scates, R., & Twigg, a. M. (2004). *Appl. Catal. A*, 267, 35–46.
- Richter, H. J., & Knoche, K. F. (1983). Reversibility of Combustion Processes. *ACS Symp. Ser.*, 235, 71–85.

- Ridha, F. N., Duchesne, M. A., Lu, X., Lu, D. Y., Filippou, D., & Hughes, R. W. (2016). Characterization of an ilmenite ore for pressurized chemical looping combustion. *Applied Energy*, 323-333.
- Riedel, T., Schaub, G., Jun, K., & Lee, K. (2001). Kinetics of CO₂ Hydrogenation on a K-Promoted Fe Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1355-1363.
- Rostrup-Nielsen, J., Dybkjaer, I., & Aasberg-Petersen, K. (2000). *Prepr. ACS Petr. Chem. Div.*, 45, (2) 186.
- Ryden, M., Cleverstam, E., M, J., Lyngfelt, A., & Mattisson, T. (2010). Fe₂O₃ on Ce-, Ca-, or Mg-stabilized ZrO₂ as oxygen carrier for chemical-looping combustion using NiO as additive. *AIChE Journal*, 56, 2211-20.
- Ryu, H.-..., Bae, D.-..., Jo, S.-..., & Jin, G.-.. (2004). Reaction characteristics of Ni and NiO based oxygen carrier particles for chemical-looping combustor. *Korean Chemical Engineering Research*, 42, 107-114.
- Salaices, E., Serrano, B., & de Lasa, H. (2010). Biomass Catalytic Steam Gasification Thermodynamics Analysis and Reaction Experiments in a CREC Riser Simulator. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 15, 6834-6844.
- Sato, S., Morikawa, T., Saeki, S., Kajino, T., & Motohiro, T. (2010). Visible-Light-Induced Selective CO₂ Reduction Utilizing a Ruthenium Complex Electrocatalyst Linked to a p-Type Nitrogen-Doped Ta₂O₅ Semiconductor. *Angew. Chem. Int.*, 49, 5101-5105.
- Schaub, T., & Paciello, R. (2011). A Process for the Synthesis of Formic Acid by CO₂ Hydrogenation: Thermodynamic Aspects and the Role of CO. *Angew. Chem. Int.*, 50, 7278-7282.
- Schwebel, G., Filippou, D., Hudon, G., Tworkowski, M., Gipperich, A., & Krumm, W. (2014). Experimental comparison of two different ilmenites in fluidized bed and fixed bed chemical-looping combustion. *Appl Energy*, 113, 1902-8.
- Sedor, K. E., Hossain, M. M., & Lasa, a. H. (2008). Reduction Kinetics of a Fluidizable Nickel-Alumina Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion. *Can. J. Chem. Eng.*, 86:323-334.
- Shah, Y., & Gardner, T. (2014). Dry Reforming of Hydrocarbon Feedstocks. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 56, 476-536.
- Shen, L., Wu, J., Xiao, J., Song, Q., & Xiao, R. (2009). Chemical-Looping Combustion of Biomass in a 10 kWth Reactor with Iron Oxide As an Oxygen Carrier. *Energy Fuels*, 23 (5), 2498-2505.
- Shioya, Y., Ikeue, K., Ogawa, M., & Anpo, M. (2003). Synthesis of transparent Ti-containing mesoporous silica thin film materials and their unique

- photocatalytic activity for the reduction of CO₂ with H₂O. *Appl. Catal. A: Gen.*, 251-254.
- Sim, A., Cant, N., & Trimm, D. (2010). Ceria-zirconia stabilised tungsten oxides for the production of hydrogen by the methane-water redox cycle. *Int J Hydrog Energy*, 35:8953-61.
- Siriwardane, R., Tian, H., & Fisher, J. (2015). Production of pure hydrogen and synthesis gas with Cu-Fe oxygen carriers using combined processes of chemical looping combustion and methane decomposition/reforming. *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 1698-1708.
- Skoulou, V., Kantarelis, E., Arvelakis, S., Yang, W., & Zabaniotou, A. (2009). Effect of biomass leaching on H₂ production, ash and tar behavior during high temperature steam gasification (HTSG) process. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 5666-5673.
- Smieja, J., Benson, E., Kumar, B., Grice, K., Seu, C., Miller, A., . . . Kubiak, C. (2012). Kinetic and structural studies, origins of selectivity, and interfacial charge transfer in the artificial photosynthesis of CO. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 109, 15646-15650.
- Song, C., & Wei, P. (2004). Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios. *Catal. Today*, 463-484.
- Sornumpol, R., Uraisakul, W., Kuchonthara, P., Chalermssinsuwan, B., & Piumsomboon, P. (2017). CFD simulation of fuel reactor in chemical looping combustion. *Energy Procedia*, 138, 979-984.
- Spallina, V., Gallucci, F., Romano, M., Chiesa, P., Lozza, G., & Sint-Annaland, M. v. (2013). Investigation of heat management for CLC of syngas in packed bed reactors. *Chem. Eng. J.*, 225, 174-191.
- Speight, J. (2006). *The chemistry and technology of petroleum*. Boca Raton, USA: CRC Press.
- Spencer, L., & Gallimore, A. (2011). Efficiency of CO₂ Dissociation in a Radio-Frequency Discharge. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 31, 79-89.
- Staudt, T., Lykhach, Y., Tsud, N., Skala, T., Prince, K., Matolin, V., & Libuda, J. (2010). Ceria reoxidation by CO₂: A model study. *J. Catal.*, 275, 181-185.
- Takahashi, H., Kori, T., Onoki, T., Tohji, K., & Yamasaki, N. (2008). Hydrothermal processing of metal based compounds and carbon dioxide for the synthesis of organic compounds. *J. Mater. Sci.*, 43, 2487-2491.

- Tang, M., Xu, L., & Fan, M. (2015). Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review. *Applied Energy*, 151, 143-156.
- Thomas, D., & Benson, S. (2005). *The CO₂ Capture and Storage Project (CCP) for Carbon Dioxide Storage in Deep Geologic Formations For Climate Change Mitigation, Volume I - Capture and Separation of Carbon Dioxide From Combustion Sources*. Nueva York: Elsevier.
- Thon, A., Kramp, M., Hartge, E.-U., Heinrich, S., & Werther, J. (2014). Operational experience with a system of coupled fluidized beds for chemical looping combustion of solid fuels using ilmenite as oxygen carrier. *Appl Energy*, 118, 309-17.
- Trimm, D. (1995). Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. *Catalysis Today*, 37, 233-8.
- Villa, R., Cristiani, C., Groppi, G., Lietti, L., Forzatti, P., & Rossini, U. C. (2003). Ni Based Mixed Oxide Materials for CH₄ Oxidation Under Redox Cycle Conditions. *J. Mol. Catal. A*, 204-205, 637-646.
- Villa, R., Cristiani, C., Groppi, G., Lietti, L., Forzatti, P., U., C., & Rossini, S. (2003). Ni based mixed oxide materials for CH₄ oxidation under redox cycle conditions. *J Mol. Catal. A: Chem.*, 204-5, 637-646.
- Wang, L., Hanna, M. A., Weller, C. L., & Jones, D. D. (2009). Technical and economical analyses of combined heat and power generation from distillers grains and corn stover in ethanol plants. *Energy Convers. Manage.*, 50, 1704.
- Wei, Y., Wang, H., & Li, K. (2010). Ce-Fe-O mixed oxide as oxygen carrier for the direct partial oxidation of methane to syngas. *J Rare Earths*, 28, 560-5.
- Wei, Y., Wang, H., He, F., Ao, X., & Zhang, C. (2007). CeO₂ as the oxygen carrier for partial oxidation of methane to synthesis gas in molten salts: thermodynamic analysis and experimental investigation. *J Nat Gas Chem*, 16, 6-11.
- Weiland, P. (2010). Biogas production: current state and perspectives. *Appl Microbiol Biotechnol*, 85:849-860.
- Wu, G., Wang, X., Wei, W., & Sun, Y. (2010). A General Approach to Noble Metal-Metal Oxide Dumbbell Nanoparticles and Their Catalytic Application for CO Oxidation. *Appl. Catal. A: Gen.*, 377, 107-113.
- Xiang, W., Chen, S., Xue, Z., & Sun, X. (2010). Investigation of coal gasification hydrogen and electricity co-production plant with three-reactors chemical looping process. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (16), 8580-8591.

- Xu, C., Donald, J., Byambajav, E., & Ohtsuka, Y. (2010). Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH₃ from biomass gasification. *Fuel*, 89, 1784-1795.
- Yadav, R., Baeg, J., Oh, G., Park, N., Kong, K., Kim, J., . . . Biswas, S. (2012). A Photocatalyst–Enzyme Coupled Artificial Photosynthesis System for Solar Energy in Production of Formic Acid from CO₂. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 11455-11461.
- Yamashita, H., Ikeue, K., Takewaki, T., & Anpo, M. (2002). In situ XAFS Studies on the Effects of the Hydrophobic–Hydrophilic Properties of Ti-Beta Zeolites in the Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O. *Top. Catal.*, 18, 95.
- Yaremchenko, A., Kharton, V., Veniaminov, S., Belyaev, V., Sobyanin, V., & Marques, F. (2007). Methane oxidation by lattice oxygen of CeNbO₄+δ. *Catal Commun*, 8, 335–9.
- Yoon, J., Kim, H., Kim, J., Lee, D., Baek, J.-I., & Ryu, H.-J. (2017). Solid circulation characteristics of oxygen carrier for chemical-looping combustion system at ambient temperature and pressure. *Trans. Korean Hydrog. New Energy Soc.*, 28, 384–391.
- Zafar, Q., Mattisson, T., & Gevert, B. (2006). Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on SiO₂ and MgAl₂O₄. *Energy & Fuels*, 20, 34–44.
- Zhan, Z., Kobsiriphat, W., Wilson, J., Pillai, M., Kim, I., & Barnett, S. (2009). Syngas Production By Coelectrolysis of CO₂/H₂O: The Basis for a Renewable Energy Cycle. *Energy Fuels*, 23, 3089-3096.
- Zhang, S., Saha, C., Yang, Y., Bhattacharya, S., & Xiao, R. (2011). Use of Fe₂O₃-containing industrial wastes as the oxygen carrier for chemical-looping combustion of coal: effects of pressure and cycles. *Energy Fuels*, 25, 4357–66.
- Zheng, Y., Li, K., Wang, H., Zhu, X., Wei, Y., Zheng, M., & al., e. (2016). Enhanced activity of CeO₂–ZrO₂ solid solutions for chemical-looping reforming of methane via tuning the macroporous structure. *Energy Fuels*, 30, 638–47.
- Zhu, X., Du, Y., Wang, H., Wei, Y., Li, K., & Sun, L. (2014). Chemical interaction of Ce-Fe mixed oxides for methane selective oxidation. *J Rare Earths*, 32, 824–30.
- Zhu, X., Li, K., Wei, Y., Wang, H., & Sun, L. (2014). Chemical-looping steam methane reforming over a CeO₂-Fe₂O₃ oxygen carrier: Evolution of its structure and reducibility. *Energy Fuels*, 28, 754-760.

- Zhu, X., Wang, H., Wei, Y., Li, K., & Cheng, X. (2011). characteristics of chemical-looping steam methane reforming over a Ce–ZrO₂ solid solution oxygen carrier. *Mendeleev Commun*, 21, 221–3.
- Zhu, X., Wang, H., Wei, Y., Li, K., & Cheng, X. (2011). Hydrogen and syngas production from two-step steam reforming of methane using CeO₂ as oxygen carrier. *J Nat Gas Chem*, 20, 281–6.
- Zhu, X., Wei, Y., Wang, H., & Li, K. (2013). Ce–Fe oxygen carriers for chemical-looping steam methane reforming. *Int J Hydrog Energy*, 38, 4492–501.
- Zlamal, M., Macak, J., Schmuki, P., & Krýsa, J. (2007). Electrochemically assisted photocatalysis on selforganizad TiO₂ nanotubes. *Electrochemistry*, 2822-2826.

■