

Combustión de biomasa pino con dos transportadores de oxígeno magnéticos basados en óxido de cobre

A. Filsouf*, I. Adánez-Rubio, T. Mendiara, M.T. Izquierdo

¹ Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza, Spain

afilsof@icb.csic.es

Palabras clave: Captura de CO₂, CLOU, transportador de oxígeno magnético, óxido de cobre, biomasa pino.

Introducción

La contribución de las tecnologías de captura de CO₂ en la reducción de emisiones es necesaria para cumplir los objetivos del Acuerdo de París. Dichas tecnologías, permiten generar corrientes concentradas de CO₂ en instalaciones de generación de energía. Concretamente, la denominada combustión con transportadores de oxígeno (*Chemical Looping Combustion - CLC*) destaca como una tecnología prometedora que permite la separación del CO₂ del proceso de combustión con un coste y una penalización en la eficiencia relativamente bajos [1]. En esta tecnología, el oxígeno necesario para la combustión lo aporta un transportador de oxígeno (TO) que circula entre dos reactores interconectados.

La combustión con TOs con desacoplamiento de oxígeno (*Chemical Looping with Oxygen Uncoupling - CLOU*) utiliza TOs como CuO/Cu₂O, Mn₂O₃/Mn₃O₄ y Co₃O₄/CoO, que tienen la capacidad de liberar oxígeno gas, promoviendo una oxidación eficiente del combustible. El presente trabajo analiza el comportamiento en la combustión de biomasa de pino de dos TOs de óxido de cobre (sin y con adición de caolín).

Experimental

Los TOs se sintetizaron utilizando un granulador por pulverización de lecho fluidizado (Glatt W51530 + OPP1). Los reactivos de partida para el proceso de granulación fueron CuO (Panreac), Mn₃O₄ (Micromax, Elkem), Fe₂O₃ (Acros Organics) y caolín (Sumitomo Seik. Se produjeron dos TOs distintos. El TO sin caolín consistía en un 30% en peso de CuO, un 34% en peso de Mn₃O₄ y un 36% en peso de Fe₂O₃. Sobre esta composición, se planteó la adición de caolín con el fin de mejorar las propiedades mecánicas. Se mantuvo en la formulación un 30% en peso de CuO y se fijó un 7.5% en peso de caolín. Las partículas obtenidas se calcinaron a 1050°C durante 4 horas. El tamaño de las partículas de TO utilizado fue de +0,1-0,3 mm. Los TOs fueron identificados como Cu30MnFe-C1050 y Cu30MnFekao7.5-C1050, respectivamente.

Como combustible se utilizó biomasa de pino. Las propiedades de la biomasa se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis inmediato y elemental de la biomasa de pino utilizada.

	(p %)		(p %)	Componente importante de cenizas (% p/p)
Humedad	6.94	C	47.46	Ca 22.8
Volátiles	73.55	H	5.56	K 7
Carbono fijo	17.91	N	0.27	Si 6.33
Cenizas	1.6	S	<0.11	Mg 2.61
LHV (kcal/kg)	4384			

La planta de combustión de 1.5 kWt donde se llevaron a cabo los experimentos ha sido descrita con anterioridad [2]. En total se llevaron a cabo 35 h de fluidización en caliente para el TO de Cu30MnFe-C1050 y 105 h para Cu30MnFekao7.5-C1050.

Resultado y discusión

La eficiencia de la combustión fue casi del 100%, lo que demuestra una alta reactividad de ambos TOs. Se analizaron las propiedades de los materiales fresco y usado en la Tabla 2 y la posible interacción con cenizas de biomasa.

Basado en los resultados del ICP, la cantidad de Mg en el transportador de oxígeno fresco Cu30MnFekao7.5-C1050 aumentó de 0.18% a 0.38% en peso en el TO usado después de 105 horas de operación. Además del Mg, la cantidad de K también aumentó a 0.28% en peso desde 0.12% en el mencionado TO. Esto sugiere que puede haber interacciones entre las cenizas de biomasa y dicho TO. Sin embargo, en el caso de Cu30MnFe-C1050, no se ha observado ninguna interacción, resultado que podía variar al aumentar el tiempo de operación. Los resultados de XRD muestran fases tipo espinela de

Tabla 2. Propiedades de los transportadores de oxígeno.

	Cu30MnFe		Cu30MnFe_kao7.5	
	Fresco	Usado	Fresco	Usado
Contenido de CuO (p%)	30	30	30	30
Dureza	2.2	1.12	1.8	1.43
Permeabilidad magnética μ (-)	3.4	2.45	3.6	2.3
Densidad esquelética (kg/m³)	5125	5070	4720	4617
AJI (%)	0.3	2.8	0.2	3.4

Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ y Cu_{0.5}MnFe_{1.5}O₄ en ambos TOs usados al final de los experimentos. Estas fases justifican las propiedades de permeabilidad magnética de los TOs frescos y usados. Por otro lado, la dureza de los TOs disminuyó durante la operación. Los resultados de las pruebas AJI validan esta disminución, aunque todos los datos se encuentran dentro del rango aceptable.

Conclusiones

Ambos de los transportadores de oxígeno preparados mostraron una eficiencia de combustión completa en la planta. Después del tiempo de operación, las propiedades magnéticas de los portadores de oxígeno, debido a la presencia de las fases Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ y Cu_{0.5}MnFe_{1.5}O₄, fueron lo suficientemente altas como para tener la ventaja de ser separados de las cenizas de biomasa. Además, se ha observado alguna interacción entre el portador de oxígeno y las cenizas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado bajo la ayuda PDC2021-121190-I00/AEI/10.13039/501100011033 financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por "Unión Europea NextGenerationEU/PRTR". Los autores agradecen también la financiación recibida de Combustión y Gasificación T05_20R. I. Adánez-Rubio agradece al MINECO y al CSIC por el contrato post-doctoral Juan de la Cierva-Incorporación (IJC2019-038987-I). Se agradece a Sumitomo Seika Europe el suministro de PEO-1 para la granulación.

Referencias

- [1] J. Adánez, A. Abad, T. Mendiara, P. Gayán, L. F. de Diego, and F. García-Labiano, "Chemical looping combustion of solid fuels," *Progress in Energy and Combustion Science*, Review vol. 65, pp. 6-66, 2018.
- [2] I. Adánez-Rubio, A. Filsouf, M. Durmaz, T. Mendiara, P. Gayán y J. Adánez, Performance of a kaolin-doped, magnetic Cu-based oxygen carrier in biomass combustion, *Powder Technology*, 426, 118668, 2023.