





# Evaluación económica de manganeso impregnado con Cu para captura de CO<sub>2</sub> en combustión con transportadores sólidos de oxígeno

## Economic evaluation of Cu-impregnated manganese for CO<sub>2</sub> capture in combustion with solid oxygen carriers

Carmen R. Forero<sup>1</sup>   Eduardo Arango Durango<sup>1</sup>  Francisco J. Velasco<sup>1</sup>  Sandra E. Peña<sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Universidad del Valle, Eidenar, Cali, Colombia.

<sup>2</sup> Universidad de Guayaquil, Guayaquil, Ecuador.

## Resumen

**Introducción:** la combustión con transportadores sólidos de oxígeno (CLC por sus siglas en inglés) es una tecnología prometedora para la captura de CO<sub>2</sub>.

**Objetivo:** este estudio tuvo como objetivo evaluar el mineral de manganeso impregnado con Cu (OXMN009P) como un transportador de oxígeno eficaz para este proceso, utilizando específicamente CO y H<sub>2</sub> como combustibles.

**Metodología:** la metodología implicó análisis termogravimétrico (TGA) y pruebas en un reactor de lecho fluidizado discontinuo (bFB) para evaluar el rendimiento del material.

**Resultados:** los resultados mostraron que OXMN009P exhibió un índice de velocidad de reacción (RI) que oscilaba entre 6.1 y 20.1% /min. También logró altas eficiencias de conversión de combustible, casi el 100% para H<sub>2</sub> y aproximadamente el 70% para CO, lo que demuestra una reactividad y capacidad de transporte de oxígeno mejoradas. Además, la vida útil de las partículas se extendió a 2031 horas, lo que reduce significativamente la las reposiciones anuales de inventario de sólidos.

**Conclusiones:** en conclusión, el análisis económico sugiere que el costo del material de OXMN009P no sería un factor limitante para la implementación de la tecnología CLC.

**Palabras clave:** Transportadores sólidos de oxígeno, Mineral de manganeso, Impregnación de cobre, Índice de velocidad, vida útil de las partículas

## Abstract

**Introduction:** Chemical Looping Combustion (CLC) is a promising technology for CO<sub>2</sub> capture.

**Objective:** this study aimed to evaluate Cu-impregnated manganese ore (OXMN009P) as an effective oxygen carrier for this process, specifically using CO and H<sub>2</sub> as fuels.

**Methodology:** the methodology involved thermogravimetric analysis (TGA) and batch fluidized bed reactor (bFB) testing to assess the material's performance.

**Results:** the results showed that OXMN009P exhibited a reaction rate index (RI) ranging from 6.1 to 20.1% /min. It also achieved high fuel conversion efficiencies, nearly 100% for H<sub>2</sub> and approximately 70% for CO, demonstrating improved reactivity and oxygen transport capacity. Furthermore, the particle lifetime was extended to 2031 hours, significantly reducing the need for annual solids inventory replenishments.

**Conclusions:** in conclusion, the economic analysis suggests that the material cost of OXMN009P would not be a limiting factor for the implementation of CLC technology.

**Keywords:** Chemical looping combustion, Manganese ore, Copper impregnation, Rate index, Particles lifetime.

## ¿Cómo citar?

Forero, C.M., Arango, E., Velasco, F.J., Peña, S.E. Evaluación económica de manganeso impregnado con Cu para captura de CO<sub>2</sub> en combustión con transportadores sólidos de oxígeno. Ingeniería y Competitividad, 2025, 27(1)e-20914807

<https://doi.org/10.25100/iyv.v27i1.14807>

Recibido: 9/9/24

Revisado: 10/20/24

Aceptado: 02/12/25

Online: 02/14/25

## Correspondencia

carmen.forero@correounivalle.edu.co



CrossMark



## Contribución a la literatura

Este estudio se realizó para evaluar el mineral de manganeso impregnado con Cu (OXMN009P) como transportador de oxígeno para la captura de CO<sub>2</sub> en la Combustión Química en Bucle (CLC), utilizando CO y H<sub>2</sub> como combustibles. El objetivo fue impulsar el uso del mineral de manganeso como transportador de oxígeno en la CLC y evaluar la viabilidad económica de modificar materiales de bajo costo con una fase activa de cobre.

### Los resultados más relevantes incluyen:

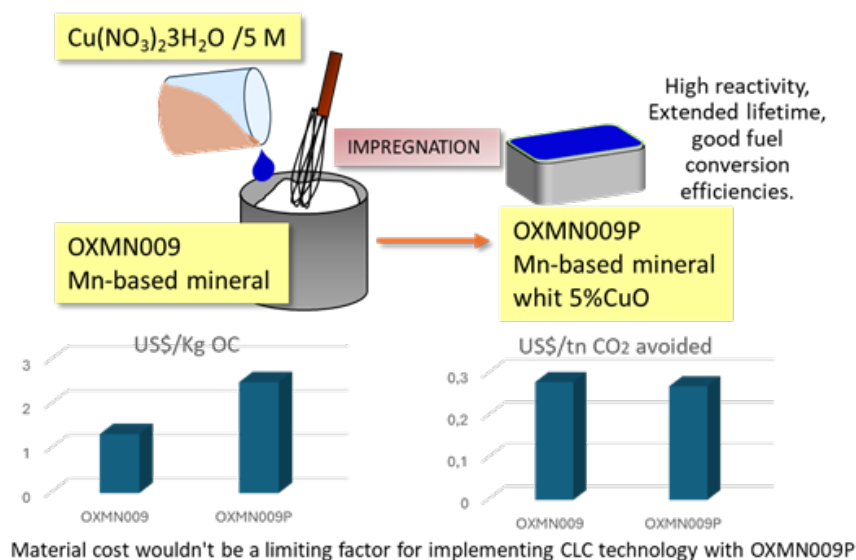
OXMN009P mostró una alta reactividad con un índice de velocidad de reacción de 6,1 a 20,1 %/min.

Demostró altas eficiencias de conversión de combustible, cercanas al 100 % para H<sub>2</sub> y al 70 % para CO.

La vida útil de la partícula se extendió a 2031 horas, superior a la de otros minerales naturales reportados. El análisis económico reveló que el costo del flujo de reposición por tonelada de CO<sub>2</sub> evitada fue similar para OXMN009 y OXMN009P (US\$0,28 y US\$0,27, respectivamente).

### Estos resultados contribuyen a lo siguiente:

Demuestran que OXMN009P es un prometedor transportador de oxígeno a base de manganeso de bajo costo para aplicaciones de CLC de gas de síntesis y combustibles sólidos. La mejora de la reactividad y la mayor vida útil de las partículas logradas mediante la impregnación de cobre compensan el aumento del costo del material. El análisis económico sugiere que el costo del material no sería un factor limitante para la implementación de la tecnología CLC con OXMN009P. Estos hallazgos brindan información valiosa sobre el potencial de los minerales de manganeso como transportadores de oxígeno para aplicaciones de CLC y la viabilidad económica de modificar materiales de bajo costo con una fase activa de cobre.



## Introducción

La combustión química en bucle (CLC) es una tecnología prometedora para la captura y almacenamiento de carbono que se puede utilizar con combustibles neutros en carbono, es decir, biomasa o flujos de desechos de la agroindustria; que se conoce como bioenergía con almacenamiento de captura de carbono (BECCS)(1). Generalmente, el CLC consta de dos reactores de lecho fluidizado interconectados, a saber, un reactor de aire (AR) y un reactor de combustible (FR), donde circula el portador de oxígeno (OC) (ver Figura 1).

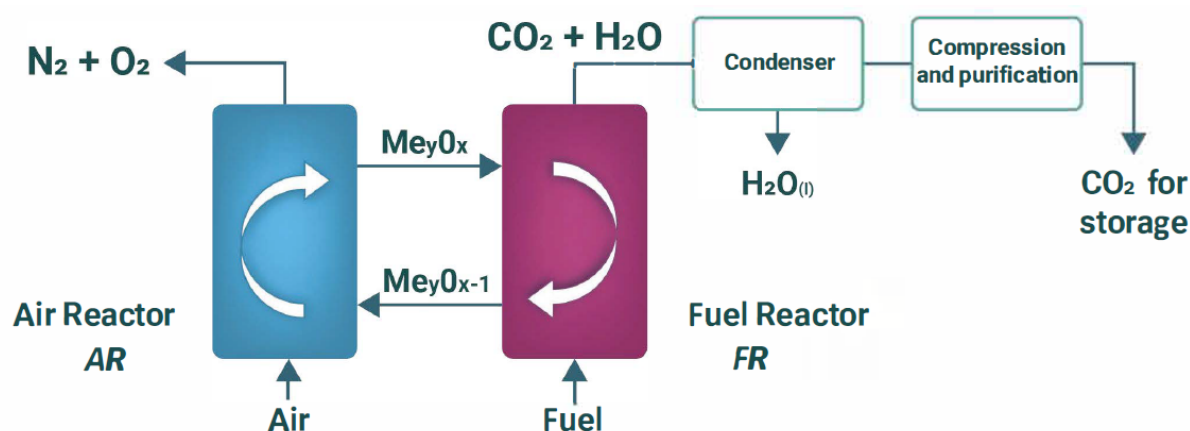
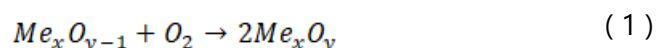
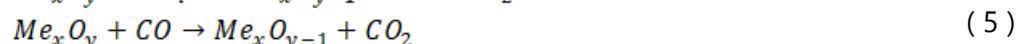
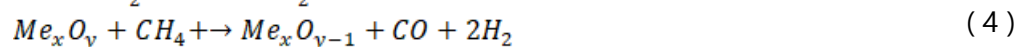
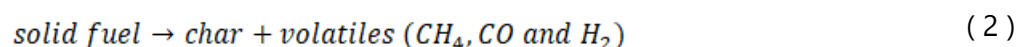


Figura 1. Combustión química en bucle - Esquema de proceso CLC

En el AR, el OC se oxida en presencia de aire, evitando el contacto directo entre el aire y el combustible, y esta reacción puede estar representada por:



En un sistema CLC operado con combustibles sólidos, las reacciones en el FR siguen las siguientes ecuaciones:



Este proceso cíclico elimina la formación de óxidos de nitrógeno (NOx), lo que da como resultado un flujo libre de gas nitrógeno en el efluente FR, lo que facilita la separación de CO2 al condensar la corriente de combustión (2).

El OC es crucial para la implementación exitosa de la tecnología CLC, ya que su rendimiento en relación con otras tecnologías BECCS tendrá un impacto significativo en la eficiencia general y la viabilidad económica del proceso de captura de carbono (CCP). Los OC efectivos deben poseer una combinación de alta capacidad de transporte de oxígeno, oxidación eficiente del combustible, reactividad robusta, durabilidad contra el desgaste, resistencia a la formación de

carbón, excelentes propiedades de fluidización y una huella ambiental mínima. Estas características son cruciales para la estabilidad operativa a largo plazo de los sistemas CLC, donde los OC generalmente se sintetizan impregnando un óxido metálico activo en un soporte inerte. Este método mejora la resistencia mecánica y mantiene la reactividad (3).

La resistencia de OC a la mezcla con cenizas es vital en los sistemas de combustibles sólidos porque entran en contacto directo en el FR. La falta de resistencia puede conducir a la aglomeración y reducción de la reactividad. La prevención de la acumulación de cenizas requiere su eliminación, lo que conduce a pérdidas de OC (4). Por lo tanto, el uso de materiales de bajo costo como OC es muy valioso. En este contexto, existe un creciente interés en identificar los CO de bajo costo (5-9). Particularmente en la gasificación de carbón CLC con combustibles sólidos, los minerales de Mn han demostrado una mayor reactividad en comparación con la ilmenita, como lo indican numerosos estudios (6, 10-13). Sin embargo, su rendimiento depende de su origen (concentración de Mn y presencia de elementos como Fe, Ca y Si) (14, 15). Por otro lado, los óxidos basados en Ni y Cu tienen limitaciones prácticas que restringen su aplicabilidad en los sistemas CLC (16-19). Estos destacan la necesidad de OC alternativos o modificados para superar estos desafíos y mejorar la eficiencia de los CLC. Un ejemplo son los minerales de Mn modificados con pequeñas cantidades de Cu, que aumentan la reactividad y evitan problemas de aglomeración (20-22).

Estudios previos han investigado el comportamiento redox de un mineral colombiano de bajo costo con un alto contenido de manganeso, en el que se proporciona un análisis detallado del desempeño de TGA y bFB de OXMN009 (23). Por lo tanto, este estudio tiene como objetivo avanzar en la utilización de mineral de manganeso como OC en CLC. Para lograr esto, se seleccionó OXMN009 como material de partida y se modificó con cobre. Los OC modificados (OXMN009P) se sometieron a experimentos exhaustivos utilizando análisis termogravimétrico (TGA) y un reactor de lecho fluidizado por lotes (bFB). El objetivo principal fue evaluar la reactividad de estos CO con los componentes del gas de síntesis (CO y H<sub>2</sub>), que son los productos de gasificación derivados de sólidos a base de carbono.

Con el fin de determinar la viabilidad económica de modificar el material de bajo costo con una fase de cobre activa, se aplicaron criterios de diseño. Además, se realizó una comparación de costos entre los materiales modificados y no procesados para evaluar el costo de CO<sub>2</sub> evitado. Los hallazgos de este estudio contribuirán a una comprensión más profunda del potencial de los minerales de manganeso como OC para aplicaciones CLC y proporcionarán información valiosa sobre la viabilidad económica de modificar materiales de bajo costo con una fase de cobre activa.

## Materiales y métodos

Sobre la base de trabajos anteriores en los que el mineral colombiano OXMN009 se ha mostrado prometedor al reaccionar con componentes de gas de síntesis (CO y H<sub>2</sub>) (23), este estudio investiga el procesamiento de OXMN009 con cobre (Cu) utilizando un método establecido en otro lugar (24). Siguiendo la literatura Recomendaciones (20, 22, 25, 26), OXMN009 se infundió con 5 % en peso de CuO a través de una solución de nitrato de cobre. El portador de oxígeno se preparó mediante impregnación de humedad incipiente. Una Solución de 5 M de trihidrato de nitrato de

cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), equivalente al volumen de poro del material. El material se calcinó a una temperatura de 823 K durante 30 minutos y luego se estabilizó a 1123 K en una atmósfera de aire durante 1 hora. El material resultante, OXMN009P, se caracterizó mediante XRF, XRD (Tabla 1), SEM (morfología de partículas, Figura 2) y tamizado (distribución por tamaño). Los detalles de las técnicas utilizadas se presentaron en un trabajo anterior (27).

Tabla 1. Resumen de caracterización de OXMN009 y OXMN009P

Elementos (análisis XRF %m/m)						
OC	SiO2	Fe2O3	Al2O3	CaO	MnO	CuO
OXMN009	4.78	2.16	0.80	0.19	91.33	0.11
OXMN009P	4.80	1.94	0.64	0.20	87.93	3.92
Fases principales (análisis XRD)						
OXMN009	Hausmannita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), Bixbyita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )					
OXMN009P	Hausmannita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), Bixbyita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), Teronita ( $\text{CuO}$ )					

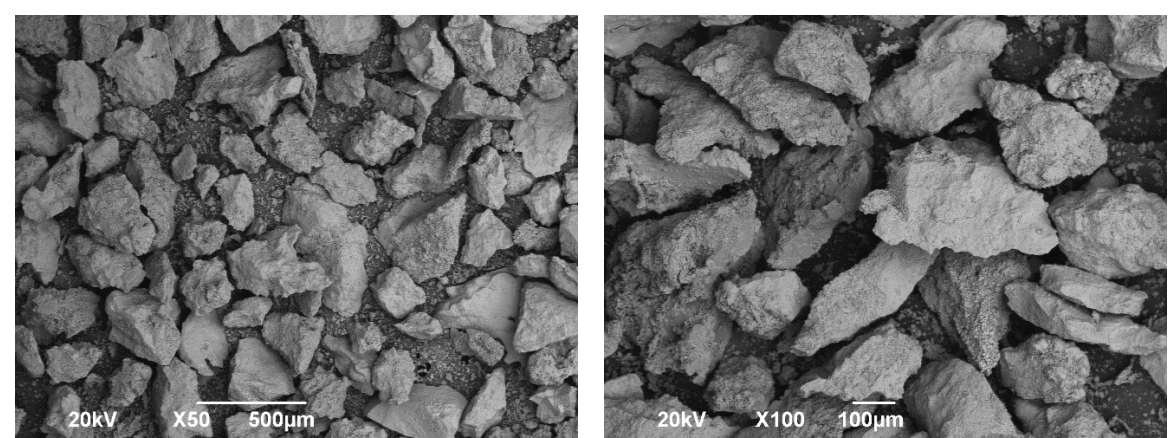


Figura 2. Microscopía electrónica de barrido de OXMN009P con aumento de x50 y x100.

XRD identificó hausmannita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), bixbyita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) y teronita ( $\text{CuO}$ ) en OXMN009P. LiLa temperatura sugiere que el  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  se reduce fácilmente a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , pero la reoxidación es difícil a temperaturas superiores a 800 ° C. Por el contrario, el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  se puede ciclar fácilmente entre  $\text{MnO}$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a través de la reducción y la oxidación (28). No se detectó desacoplamiento de oxígeno durante las purgas posteriores a la oxidación en los ensayos TGA y bFB. En consecuencia, solo el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  En este estudio se consideraron los sistemas / $\text{MnO}$  y  $\text{CuO/Cu}$  (ver Tabla 2).

Tabla 2. Reacciones redox de la fase activa encontradas en OXMN009P

Fase activa	Etapas	Reactivo	Reacción
CuO	Reducción	CO	$\text{CuO} + \text{CO} \rightarrow \text{Cu} + \text{CO}_2$ ( 7 )
		H2	$\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{CO}_2$ ( 8 )
	Oxidación	O2	$2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$ ( 9 )
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	Reducción	CO	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{MnO} + \text{CO}_2$ ( 10 )
		H2	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$ ( 11 )
	Oxidación	O2	$6\text{MnO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4$ ( 12 )



Para evaluar el desempeño de OXMN009P, se realizó un análisis en dos fases. Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) en pequeñas muestras de OXMN009P, que se calentaron en un ambiente controlado y se monitorearon los cambios de peso en diversas condiciones (temperatura, tipo de gas, concentración). Posteriormente, se probó una mayor cantidad de OXMN009P en un reactor de lecho fluidizado por lotes (bFB) para evaluar su rendimiento en condiciones similares a las de los procesos reales de captura de carbono.

Los métodos de experimento y análisis de datos utilizados en este estudio fueron adaptados de (23). Brevemente, las curvas de conversión de reducción ( $X_{red}$ ) y oxidación ( $X_{ox}$ ) se generaron utilizando las siguientes ecuaciones:

$$X_{red} = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad (13)$$

$$X_{ox} = 1 - \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad (14)$$

Donde  $m_{ox}$  y  $m_{red}$  son las masas de OC en estado oxidado y reducido, respectivamente, y  $m$  es la masa en el tiempo  $t$ .

Estas ecuaciones son la base para determinar algunos parámetros como:

Capacidad de transporte de oxígeno: cuánto oxígeno puede absorber y liberar el material.  $R_o$

Índices de velocidad de reacción: qué tan rápido reacciona el material con diferentes gases. Este parámetro se utiliza para comparar el rendimiento obtenido para el OXMN009P con otros CO reportados en la literatura.  $RI$

Durabilidad de partículas: qué tan bien resiste el material el desgaste. para el cual se estimó la vida útil de las partículas (PL).

Eficiencia del sistema: el rendimiento general del material en un proceso de captura de carbono.

Se utilizaron métodos y ecuaciones establecidos para calcular estos parámetros, basados en los datos recopilados durante los experimentos (23).

Aunque el tamaño de partícula de OC está en el rango de 300 a 500  $\mu\text{m}$ , debido a la fricción, algunas partículas alcanzan un tamaño pequeño ( $\leq 45 \mu\text{m}$ ), que a menudo tienen un tiempo de residencia limitado dentro del sistema CLC. Esto conduce a su elutriación, lo que permite la recuperación en filtros y la posterior cuantificación para estimar la vida útil de las partículas (PL) en horas(29), calculado por ecuación:

$$PL = \frac{m_{OC}\Delta t}{m_f \cdot 3600} \quad (15)$$

Donde  $m_f$  es la masa de partículas elutriadas por debajo de 45  $\mu\text{m}$  en un tiempo  $\Delta t$  (en segundos), y  $m_{OC}$  es la masa total de OC introducida en el sistema (inventario de sólidos).

Los principales parámetros para el diseño de un sistema CLC son: (i) velocidad de circulación de OC entre los reactores, (ii) cantidad de OC en el lecho de los reactores y (iii) la fuga de gas entre los reactores debe ser mínima (30).

Los dos primeros parámetros se conocen como velocidad de recirculación () e inventario de sólidos (), y son características de la OC utilizada (reactividad, tipo de óxido metálico, capacidad de transporte de oxígeno, etc.) y pueden determinarse empleando la siguiente metodología propuesta en la literatura<sup>*m<sub>oc</sub><sup>\*</sup>m<sub>oc</sub>*</sup>(31), a partir de las cuales se obtuvieron las ecuaciones (16) a (22).

El inventario sólido requerido para transferir oxígeno en FR y AR depende de la reactividad de OC en las reacciones redox. Para las estimaciones preliminares, se descuidan los efectos de transferencia de masa en el bFB. Para una conversión completa de gas, la cantidad de OC en cada reactor para 1 MW de combustible se puede estimar para las siguientes ecuaciones:

$$m_{oc,j} = m_c^* \left( \frac{\tau_i}{\Phi_j} \right) \quad (16)$$

Donde la velocidad de circulación característica, es un parámetro específico definido por el par OC-combustible, y la reactividad característica  $m_c^* \Phi_j$  (j=FR o AR, según corresponda) se define por:

$$\Phi_j = \left[ \tau_{ir} \left( \frac{dX}{dt} \right) \right]_j \quad (17)$$

El tiempo total de conversión en reacciones redox a la concentración media de gas reactivo en FR y AR se determina mediante una ecuación  $\tau_{ij}$  (24). Suponiendo una mezcla perfecta de sólidos, flujo de pistón en los reactores y ausencia de resistencia al intercambio de gases entre las fases de burbuja y emulsión en el lecho fluidizado, la concentración promedio de gas reactivo en cada reactor se puede obtener en función de la conversión de gas, , por ecuación  $X_g$  (18).

$$\overline{C}_g^n = \frac{\Delta X_g C_0^n}{\int_{X_{g,in}}^{X_{g,out}} \left[ \frac{1 + \varepsilon_g X_g}{(1 - X_g)} \right] dX_g} \quad (18)$$

Donde es la expansión volumétrica del gas después de la reacción, suponiendo un modelo de gas ideal y una temperatura constante en el reactor se puede determinar como:  $\varepsilon_g$

$$\varepsilon_g = \frac{V_{g,X_g=1} - V_{g,X_g=0}}{V_{g,X_g=0}} \quad (19)$$

El valor es igual a cero para la combustión de  $\varepsilon_g$  H<sub>2</sub> y CO, pero en la reacción de oxidación con el aire, es igual a -0,21. Suponiendo una mezcla perfecta de partículas sólidas en el bFB, , puede expresarse en cada reactor en función de la conversión media del sólido en la entrada, (i=o: oxidación o r: reducción, según corresponda) y el cambio de conversión para las siguientes ecuaciones:  $\Phi_j \bar{X}_{i,E} \Delta X$

Para geometría similar a una placa:

$$\phi_j = 1 - \exp\left(-\frac{1 - X_{o,in,j}}{\Delta X} \phi_j\right) \quad (20)$$

Para partículas de grano esférico:

$$\phi_j = 3 \left[ 1 - \bar{X}_{o,in,j}^{\frac{2}{3}} \exp\left(-\frac{1 - \bar{X}_{o,in,j}^{\frac{1}{3}}}{\Delta X} \phi_j\right) \right] - \frac{6\Delta X}{\phi_j} \left[ 1 - \bar{X}_{o,in,j}^{\frac{1}{3}} \exp\left(-\frac{1 - \bar{X}_{o,in,j}^{\frac{1}{3}}}{\Delta X} \phi_j\right) \right] - \frac{6\Delta X^2}{\phi_j^2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{1 - \bar{X}_{o,in,j}^{\frac{1}{3}}}{\Delta X} \phi_j\right) \right] \quad (21)$$

Para la determinación del inventario de sólidos, es un parámetro útil porque es la única función de  $\phi_j \bar{X}_{o,in,j}$ , y, además de ser válido para cualquier reactividad y del OC. Es importante tener en cuenta que el término toma valores entre 0 y 3 para partículas esféricas y entre 0 y 1 para partículas en forma de placa. Finalmente, el inventario de sólidos, en un sistema CLC para un combustible de 1 MW, vendrá dado por:  $\Delta X R_O \phi_j m_{TSO}$

$$m_{OC} = m_{OC,FR} + m_{OC,AR} \quad (22)$$

## Resultados

### Comportamiento del portador de oxígeno en el análisis termogravimétrico

Los datos de TGA, que muestran la variación de masa a lo largo del tiempo permitieron calcular las conversiones de OC en diversas condiciones de operación utilizando ecuaciones 13 y 14. Como se esperaba en un sistema exotérmico, la reactividad aumentaba proporcionalmente con la temperatura (ver Figura 3). Además, se espera que la reactividad aumente con la temperatura de las reacciones endotérmicas, a menos que el equilibrio termodinámico limite la reacción, lo que no es el caso. Además, las concentraciones más altas de reactivos influyeron positivamente en la velocidad de reacción en las reacciones redox. (ver Figura 4).

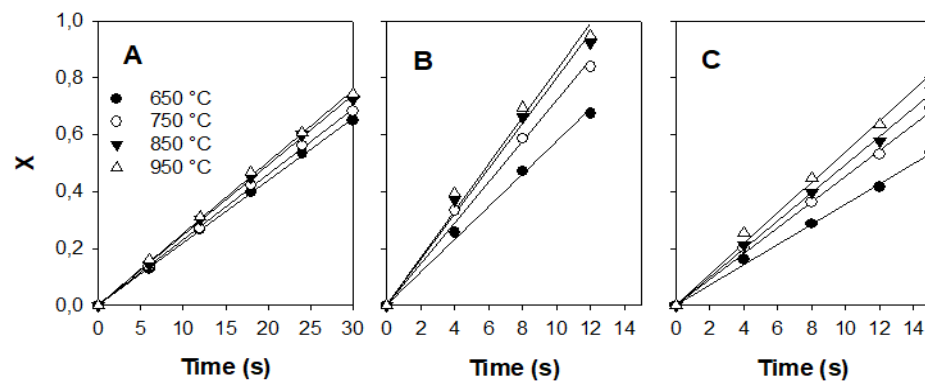


Figura 3. Efecto de la temperatura en la conversión de OXMN009P  $X$  con respecto al tiempo, utilizando reactivos: A) 25 %v/v CO y N<sub>2</sub> equilibrar; B) Balance de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> del 25 %v/v; C) oxidación: 100 %v/v aire.



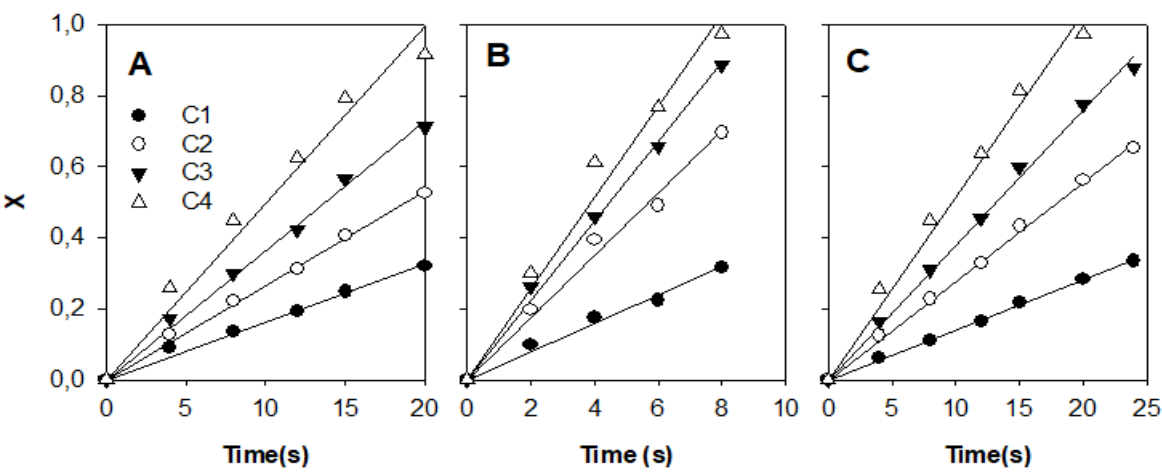


Figura 4. Efecto de la concentración de reactivos en la conversión de OXMN009P X en función del tiempo, utilizando reactivos: A) C1 = 15, C2 = 25, C3 = 35 y C4 = 50 %v/v de balance de CO y N2; B) C1 = 15, C2 = 25, C3 = 35 y C4 = 50 %v/v de H2 y N2 balance; C) C1 = 5, C2 = 10, C3 = 15 y C4 = 21 %v/v de equilibrio de O2 y N2. T = 950 °C.

Los valores obtenidos para OXMN009P y los reportados por otros autores para materiales de bajo costo basados en Mn se resumen en  $RI_{TGA}$  Tabla 3, se puede observar que los valores obtenidos con CO y H2 están dentro del rango indicado por otros autores para materiales basados en Mn de bajo costo y muestra que la impregnación de Cu mejora la reactividad del material.

Tabla 3. (%/min) en ensayos a 950 °C de OXMN009 y materiales de bajo costo basados en Mn reportados por otros autores.  $RI_{TGA}^{un}$  Material calcinado. <sup>b</sup> material utilizado.

$RI_{TGA}$ (%/min)			
Material	CO	H2	O2
OXMN009(23)	5.8 <sup>a</sup>	15.1 <sup>a</sup>	12.5
OXMN009P	6.1 <sup>a</sup>	20.1 <sup>a</sup>	13.8
OXMN010A(27)	17.9	38.8	-
Minerales de Mn (15)	5,1-9,0 <sup>a</sup> (1,4-5,3) <sup>b</sup>	14.2-26.4 (9.0-14.8)	8.4-11.3 (8.1-9.9)

Para verificar la estabilidad de la reacción OXMN009P en función del número de ciclos se realizó un experimento de 20 ciclos consecutivos en TGA. La estabilidad de la reacción fue satisfactoria ya que el y no cambian a través de los ciclos. Este comportamiento es similar a los resultados obtenidos para OXMN009 y OXMN010A en estudios anteriores $RI_{TGA} R_o(27)$ . Cabe destacar que los valores de  $R_o$  para el mineral de Mn mostraron un ligero aumento después de la impregnación de Cu, antes  $R_o$  impregnación,  $R_o$  fue del 7,0% m/m, y después de la impregnación, aumentó al 7,5% m/m (32).

## Cinética de reacción

Los parámetros cinéticos de reacción se determinaron ajustando los datos de tiempo de conversión a un modelo de núcleo de contracción (SCM), un modelo ampliamente utilizado para describir la cinética redox de OC en ambientes gaseosos. (27, 33, 34). Este modelo postula que, a medida que avanza la reacción, el núcleo de la fase de óxido metálico se contrae hacia el centro de la partícula, formando una capa de producto poroso a través de la cual se difunden los reactivos gaseosos y los productos. El ajuste del SCM se realizó asumiendo que las partículas tienen una geometría similar a una placa basada en la información visual proporcionada para las microscopías SEM (ver Figura 2) utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\frac{t}{\tau_j} = X_j \quad (23)$$

donde  $\tau_j$  es el tiempo total de conversión de la reacción, que se puede determinar como:

$$\tau_j = \frac{\rho_m L}{\bar{b} k C_g^n} \quad (24)$$

Al determinar la constante de velocidad específica ( $k$ ), la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor preexponencial ( $k_0$ ) se pueden calcular como funciones de temperatura ( $T$ ) poniendo que se siga la cinética de Arrhenius. Este modelo se aplica a muchas reacciones (35).

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (25)$$

Por ecuación lineal logarítmica (24), el orden de reacción para cada reacción se puede determinar a través de un ajuste de mínimos cuadrados de  $\ln(\tau_j)$  contra  $\ln(C)$ . Del mismo modo, la ecuación (25) permite el cálculo de las energías de activación ajustando  $\ln(k)$  contra  $1/T$  (Figura 5. A y Figura 5. B)

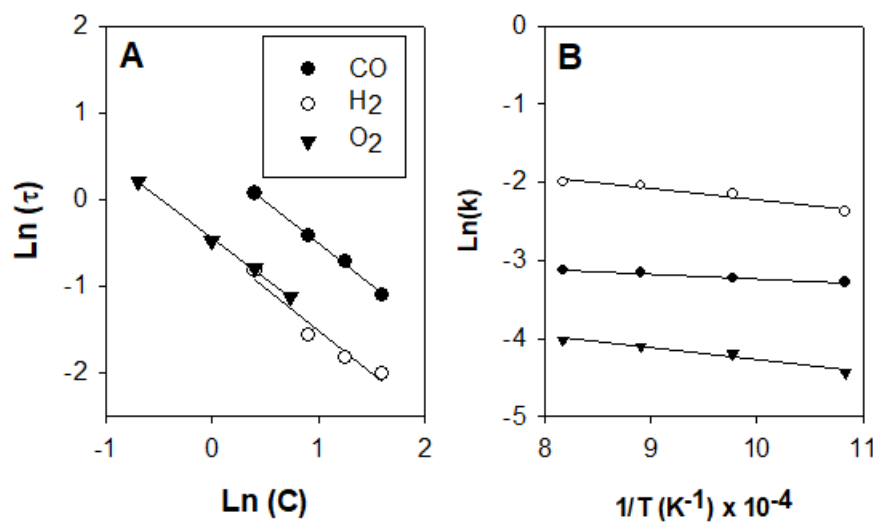


Figura 5. A. Ajustes lineales para determinar los órdenes de reacción ( $n$ ). B. Ajustes lineales para determinar energías de activación ( $E_a$ ) y factores preexponenciales ( $k_0$ )

Los parámetros cinéticos obtenidos para OXMN009P, utilizando CO, H2 y O2 como gases reactivos, se resumen en tabla 3. Los valores encontrados están dentro del intervalo reportado en la literatura para los anticonceptivos orales basados en Mn (0,65 a 1,2)(27, 36-38). Los valores obtenidos para OXMN009P están entre 5,0 y 12,8 kJ/mol, intervalo inferior al reportado para los OC sintéticos y de bajo costo de Fe, Cu, Ni y Mn (10,2 a 80,7 kJ/mol) (27, 36, 39, 40).

Tabla 3. Parámetros cinéticos de OXMN009P

Reactivo	Concentración (% v/v)	n	$E_a$ (kJ/mol)	Temperatura (°C)	$k_0$ ((m/s)(mol/m <sup>3</sup> ) <sup>1-n</sup> )
CO	15 – 50	1.0	5.0	650 – 950	0.07
H2	15 – 50	1.0	12.1	650 – 950	0.46
O2	5 – 21	0.9	12.8	650 – 950	0.06

Comportamiento del portador de oxígeno en el reactor de lecho fluidizado discontinuo (bFB)

OXMN009P evaluación en bFB y se muestra la distribución de gases en la salida en Figura 6. Estos datos permitieron calcular el índice tarifario, las conversiones de combustible y las conversiones de CO con las ecuaciones 9 a 14 de trabajos anteriores (23) , y los resultados se resumen en la tabla 4. Las conversiones de combustible alcanzadas con H2 son mayores que con CO, lo que es consistente con los valores encontrados, y están dentro del intervalo reportado en la literatura para otros CO basados en Mn  $RI_{TGA}RI_{bFB}$ (14, 15, 41). En general, los resultados obtenidos para OXMN009P son mejores que para OXMN009 (23) .

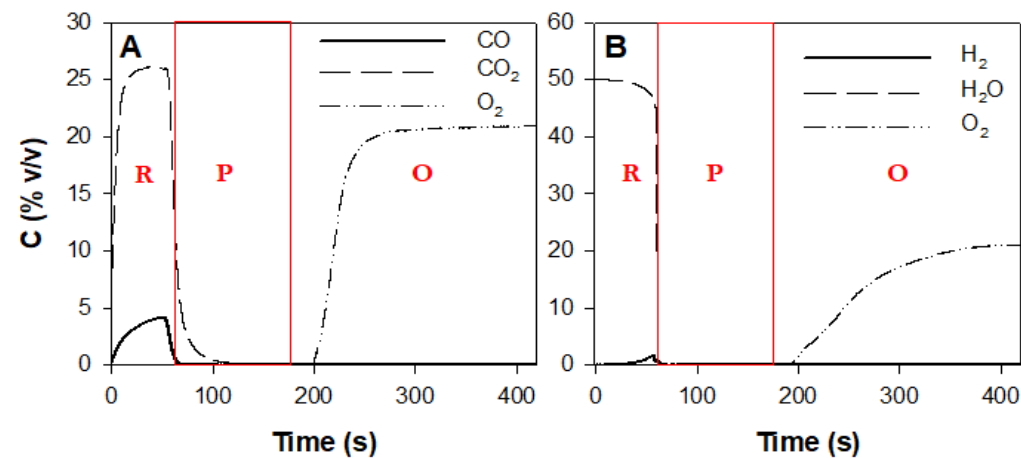


Figura 6. Composición del producto gaseoso durante la reducción (R), la purga (P) y la oxidación (O) en el reactor bFB durante OXMN009 a 950 °C. A. Reducción: 25 % v/v CO, 10 % CO<sub>2</sub> con balance N<sub>2</sub>; purga 100 %v/v N<sub>2</sub>; Oxidación 100 %v/v aire. B. Reducción: 50 %v/v H<sub>2</sub> con balanza N<sub>2</sub>; purga 100 %v/v N<sub>2</sub>; Oxidación 100 %v/v aire.

Tabla 4. Resumen de los resultados de la prueba de bFB.

Materiales	Reactivo	RI	$X_{Fuel}$ (%)
OXMN009	CO	0.9	69.7
	H2	1.6	99.1
OXMN009P	CO	1.5	90.3
	H2	1.7	99.3
OXMN010A(41)	CO	1.4	99
	H2	1.3	92
Minerales de Mn(15)	CO	0.4 – 1.0	
	H2	1.5 – 2.0	99
Minerales de Mn(14)	CH4		5 - 80
	Syngas		50 – 90

Al medir la masa de material elutriado del reactor bFB y capturado por el filtro de efluente, se estimó una vida útil aproximada de la partícula (PL) utilizando la ecuación 15. Esto resultó en un valor de 2031 horas para OXMN009P, que supera los reportados en la literatura para otros minerales naturales (150-1600 horas) (8, 15, 42, 43) y es más alto que OXMN009, que fue de 1531h. En nuestros experimentos, el número de fluidización se estableció en 3, lo que corresponde a una velocidad superficial del gas en el rango de 0,09 m / s - 0,12 m / s. Las velocidades típicas del gas superficial en una unidad CLC son superiores a 4 m/s. Esta considerable diferencia en las velocidades debe tenerse en cuenta, ya que implica que la vida útil de los materiales observada en nuestros experimentos por lotes no corresponderá a la vida útil real en una planta CLC. De todos modos, la tasa de desgaste observada en el lecho fluidizado por lotes sirve como parámetro comparativo para evaluar el rendimiento de diferentes materiales portadores de oxígeno. Una vez que se establecieron las condiciones de operación en estado estacionario, la presión diferencial del reactor se mantuvo relativamente constante, lo que sugiere la ausencia de problemas de aglomeración entre las partículas OXMN009P.

Criterios de diseño

A partir de los datos cinéticos obtenidos en apartados anteriores el inventario de sólidos,  $m_{oc}$ , se decidió para el OXMN009P. La velocidad de recirculación tiene una dependencia inversa; sin embargo, no debe ser superior a para evitar un aumento de los costes de funcionamiento  $m_{oc}^* m_{oc} m_{oc}^* 16 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}$  (31).

La literatura informa que el mínimo en un sistema CLC se obtiene para una situación intermedia entre la reducción completa de OC en FR y la oxidación de OC en AR  $m_{oc}$  (31, 33, 36), para el cual la conversión de insumos en el AR se determinó como  $\bar{X}_{AR,in} = 0.5 + \Delta X/2$  (44). Con el y obtenido, las reactividades características, , se estimaron mediante la ecuación  $\Delta X \bar{X}_o \Phi_j 20$  para la geometría de placa similar.

La concentración media de gas reactivo en cada reactor, se obtuvo mediante la ecuación  $\bar{C}_g$  18, suponiendo un combustible del 100 % (CO o H2) en la entrada de FR, una eficiencia de



combustión del 99,9 % y un exceso de aire del 20 % en AR. Con los valores se determinó el a 950 °C y, finalmente se estimó el inventario mínimo de sólidos para cada reactor. Los resultados se presentan en  $\bar{C}_g \tau_i$  tabla 5.

Tabla 5. Inventario mínimo de sólidos, (kg/MW), requerido en un sistema CLC para lograr 99.9% de CO y  $Hm_{OC_2}$  eficiencia de combustión a 950 °C. Oxidación: aire 100%.

Material	Combustible	$\Delta X$	$\bar{X}_{o,in,RO}$	$\bar{C}_{g,RR}$	$\bar{C}_{g,RO}$	$\tau_r$ (s)	$\tau_o$ (s)	$m_{OC,RR}$	$m_{OC,RO}$	$m_{OC}$
OXMN009	CO	0.05	0.47	12.6%	11.1%	85	41	69	33	102
	H2	0.06	0.47	12.2%	11.1%	40	41	38	39	77
OXMN009P	CO	0.05	0.48	15.2%	11.1%	48	26	48	26	74
	H2	0.06	0.47	14.7%	11.1%	20	34	18	30	48

Los mínimos obtenidos para OXMN009 se encuentran en el intervalo reportado en la literatura para minerales a base de Mn, 97 a 275 kg/MW para combustión con CO y 69 a 85 kg/MW con  $H^{m_{OC_2}}$  como combustible (15); sin embargo, OXMN009P tiene mejores valores, similares a los reportados para la OC sintética basada en Cu y Fe (50 – 87 kg/MW y 37 – 72 kg/MW para CO y H2 respectivamente)(31). Los resultados indicaron una disminución del material procesado con Cu, lo que conlleva a menores costos en la implementación y operación del sistema CLC. Es importante tener en cuenta que los valores mínimos del inventario de sólidos presentados aquí son teóricos y asumen condiciones ideales sin limitaciones de transferencia de masa. En aplicaciones prácticas, el inventario real de sólidos requerido puede ser significativamente mayor, potencialmente de 2 a 10 veces mayor, como se informa en la literatura $m_{oc}$ (45).

Además de las propiedades estudiadas en los apartados anteriores, otra característica esencial de un OC es el coste económico, especialmente para los materiales sintéticos. El costo de un OC es la suma de varios factores, incluido el costo de los óxidos metálicos, el soporte inerte, los costos de transporte de las materias primas y el costo de fabricación. Sin embargo, cuando se utilizan métodos de preparación a escala industrial, los costos de fabricación del CO son insignificantes y el costo final viene dado principalmente por el precio de las materias primas (46), cuyo coste del CO, , puede expresarse de la siguiente manera: $c_{oc}$

$$c_{oc} = x_{Cu}c_{Cu} + (1 - x_{Cu})c_{Mn} + c_m \tag{ 26 }$$

Donde es la fracción de masa de Cu impregnado, es el costo de la solución de trihidrato de nitrato de cobre necesario para producir OXMN009P, es el costo del mineral de Mn $x_{Cu} c_{Cu} c_{Mn}$ (47) y es el costo de fabricación del portador de oxígeno $c_m$ (31), en US\$/kg. A partir de los costos promedio para 2023, se determinó mediante la ecuación 26 y se obtuvieron valores de 2,5 US\$/kg para OXMN009P y 1,33 US\$/kg para OXMN009. Aumentaron casi 2 veces debido al contenido de Cu; sin embargo, otros factores operativos son necesarios para una comparación económica adecuada. Entre los materiales utilizados como CO, los minerales a base de Mn son los más baratos, en comparación con los valores reportados en la literatura $c_{oc} c_{oc}$ (48-49), por lo que el OXMN009 y el OXMN009P son excelentes candidatos para la tecnología CLC.



La principal ventaja del proceso CLC sobre otras tecnologías BECCS es que elimina la necesidad de una separación adicional de CO<sub>2</sub> de los gases de combustión. En consecuencia, el costo por tonelada de CO<sub>2</sub> evitado depende principalmente de las pérdidas que se producen durante los ciclos redox (31). El costo del flujo de reposición del portador de oxígeno OC por tonelada de CO<sub>2</sub> evitado se puede estimar mediante:( $\chi_{OC}$ )

$$\chi_{OC} = 10^3 \mu_{0,OC}^* c_{OC} \quad (27)$$

donde se evita el flujo de nueva OC añadida (kg/s) por kg/s de CO $\mu_{0,OC}^*$ . Este parámetro es una función de , la vida útil de la partícula (, y la entalpía de combustión del combustible () y se puede calcular con las siguientes ecuaciones: $m_{OC} PL) \Delta H_c^0$

$$\mu_{0,OC}^* = \frac{\mu_{OC}}{PL} \quad (28)$$

$$\mu_{OC} = \frac{\Delta H_c^0}{s_g M_{CO_2}} m_{OC} \quad (29)$$

El inventario de sólidos requerido por kg/s de CO<sub>2</sub> evitado, depende del número molar de CO  $\mu_{CO_2}$  producido por mol. Suponiendo un gas de síntesis con 50 % v/v de CO y 50 % v/v de H<sub>2</sub>, la emisión específica, definida como los moles de CO $s_g$  producido por mol de gas combustible es igual a 0,5 y es igual a -0,2829 MJ/mol, los resultados presentados en  $\Delta H_c^0$  Mesa 6 se obtienen.

Tabla 6. Resultados del análisis económico de los materiales de estudio.

Material	$\mu_{OC}$ (kg/(kg/s de CO <sub>2</sub> evitados))	$\mu_{OC}^*$ (kg/s /(kg/s de CO <sub>2</sub> evitados))	$\chi_{OC}$ (US\$/tonelada de CO2 evitado)
OXMN009	1151	2.1 E-04	0.28
OXMN009P	784	1.1 S-04	0.27

El obtenido para OXMN009P es similar al OXMN009. Esto sugiere que el proceso de impregnación no afectó significativamente los beneficios económicos al considerar el CO  $\chi_{OC}$  evitado como criterio de evaluación. Según la literatura, otros aspectos operativos y costos de equipo asociados con la implementación de una planta CLC de 5 MWth utilizando OXMN009P podrían mejorar el costo del flujo de reposición por tonelada de CO<sub>2</sub> Evitar (49). Sin embargo, lograr este objetivo requiere un análisis de ingeniería detallado, datos específicos del proyecto y acceso a referencias y bases de datos de estimación de costos estándar de la industria.

## Conclusiones

Este trabajo sintetizó y evaluó con éxito OXMN009P un portador de oxígeno a base de manganeso de bajo costo derivado de Colombia con resultados prometedores para aplicaciones de CLC de gas de síntesis y combustible sólido. Las pruebas de TGA y bFB con CO y H<sub>2</sub> como combustibles





indican su potencial debido a su alta reactividad, vida útil prolongada y buenas eficiencias de conversión de combustible.

Un análisis económico basado en los costos de los materiales reveló que el flujo de reposición del portador de oxígeno OC por tonelada de CO<sub>2</sub> evitada fue similar tanto para OXMN009 como para OXMN009P (US\$0,28 y US\$0,27, respectivamente). Aunque el OXMN009P sintetizado es dos veces más caro que el mineral de manganeso, la reactividad mejorada y la vida útil de las partículas logradas a través de la impregnación de cobre superan esta diferencia de costo. Por lo tanto, el análisis económico sugiere que el costo del material no sería un factor limitante para implementar la tecnología CLC con OXMN009P.

### Reconocimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero brindado por el Programa Científico Colombia en el marco de la convocatoria Ecosistema Científico (Contrato No. FP44842- 218-2018). También, el apoyo financiero de COLCIENCIAS a través del Contrato de Recuperación Contingente FP44842-14-2017 y el Laboratorio Combustión Combustibles de la Universidad del Valle.

### Declaración de contribución de autoría de CRediT

Conceptualización - Ideas: Carmen Rosa Forero Amórtegui. Curación de datos: Sandra Emperatriz Peña, Eduardo Arango Durango. Análisis formal: Carmen Rosa Forero Amórtegui, Sandra Emperatriz Peña, Eduardo Arango Durango. Adquisición de financiación: Carmen Rosa Forero Amórtegui, Francisco Javier Velasco Sarria. Investigación: Carmen Rosa Forero Amórtegui, Sandra Emperatriz Peña, Eduardo Arango Durango. Metodología: Carmen Rosa Forero Amórtegui, Sandra, Emperatriz Peña, Eduardo Arango Durango, Francisco Javier Velasco Sarria. Dirección de Obra: Carmen Rosa Forero Amórtegui. Recursos: Carmen Rosa Forero Amórtegui, Francisco Javier Velasco Sarria. Supervisión: Carmen Rosa Forero Amórtegui, Francisco Javier Velasco Sarria. Validación: Sandra Emperatriz Peña, Eduardo Arango Durango. Visualización - Preparación: Carmen Rosa Forero Amórtegui. Redacción - borrador original - Preparación: Carmen Rosa Forero Amórtegui. Redacción - revisión y edición - Preparación: Carmen Rosa Forero Amórtegui.

Financiación: no declara. Conflicto de intereses: no declara. Aspectos éticos: no declara.

## Referencias

1. Mendiara T, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Pérez-Astray A, Izquierdo MT, et al. Chemical Looping Combustion of Biomass: An Approach to BECCS. *Energy Procedia*. 2017;114:6021-9. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1737>
2. Lyngfelt A, Hedayati A, Augustsson E. Fate of NO and Ammonia in Chemical Looping Combustion—Investigation in a 300 W Chemical Looping Combustion Reactor System. *Energy & Fuels*. 2022;36(17):9628-47. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00750>
3. Gayán P, Forero CR, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Effect of Support on the Behavior of Cu-Based Oxygen Carriers during Long-Term CLC Operation at Temperatures above 1073 K. *Energy & Fuels*. 2011;25(3):1316-26. <https://doi.org/10.1021/ef101583w>

4. Mendiara T, Gayán P, Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J. Characterization for disposal of Fe-based oxygen carriers from a CLC unit burning coal. *Fuel Processing Technology*. 2015;138:750-7. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.019>
5. Linderholm C, Schmitz M, Knutsson P, Lyngfelt A. Chemical-looping combustion in a 100-kW unit using a mixture of ilmenite and manganese ore as oxygen carrier. *Fuel*. 2016;166:533-42. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.015>
6. Mei D, Soleimanisalim AH, Linderholm C, Lyngfelt A, Mattisson T. Reactivity and lifetime assessment of an oxygen releasable manganese ore with biomass fuels in a 10 kWth pilot rig for chemical looping combustion. *Fuel Processing Technology*. 2021;215:106743. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106743>
7. Ströhle J, Orth M, Eppe B. Chemical looping combustion of hard coal in a 1 MWth pilot plant using ilmenite as oxygen carrier. *Applied Energy*. 2015;157:288-94. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.06.035>
8. Schmitz M, Linderholm C, Hallberg P, Sundqvist S, Lyngfelt A. Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels Using Manganese Ores as Oxygen Carriers. *Energy & Fuels*. 2016;30(2):1204-16. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02440>
9. Pérez-Astray A, Mendiara T, de Diego LF, Abad A, García-Labiano F, Izquierdo MT, et al. Improving the oxygen demand in biomass CLC using manganese ores. *Fuel*. 2020;274:117803. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117803>
10. Linderholm C, Lyngfelt A, Cuadrat A, Jerndal E. Chemical-looping combustion of solid fuels - Operation in a 10 kW unit with two fuels, above-bed and in-bed fuel feed and two oxygen carriers, manganese ore and ilmenite. *Fuel*. 2012;102(0):808. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.010>
11. Frohn P, Arjmand M, Azimi G, Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. On the high-gasification rate of Brazilian manganese ore in chemical-looping combustion (CLC) for solid fuels. *AIChE Journal*. 2013;59(11):4346-54. <https://doi.org/10.1002/aic.14168>
12. Keller M, Leion H, Mattisson T. Mechanisms of Solid Fuel Conversion by Chemical-Looping Combustion (CLC) using Manganese Ore: Catalytic Gasification by Potassium Compounds. *Energy Technology*. 2013;1(4):273-82. <https://doi.org/10.1002/ente.201200052>
13. Arjmand M, Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. Investigation of different manganese ores as oxygen carriers in chemical-looping combustion (CLC) for solid fuels. *Applied Energy*. 2014;113:1883-94. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.015>
14. Sundqvist S, Arjmand M, Mattisson T, Rydén M, Lyngfelt A. Screening of different manganese ores for chemical-looping combustion (CLC) and chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU). *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2015;43:179-88. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.10.027>

15. Mei D, Mendiara T, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, et al. Evaluation of Manganese Minerals for Chemical Looping Combustion. *Energy & Fuels*. 2015;29(10):6605-15. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01293>
16. Siriwardane R, Tian H, Richards G, Simonyi T, Poston J. Chemical-looping combustion of coal with metal oxide oxygen carriers. *Energy & Fuels*. 2009;23(8):3885-92. <https://doi.org/10.1021/ef9001605>
17. Mattisson T, Järnäs A, Lyngfelt A. Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen - Application for chemical-looping combustion. *Energy and Fuels*. 2003;17(3):643-51. <https://doi.org/10.1021/ef020151i>
18. Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2005;44(4):668-76. <https://doi.org/10.1021/ie049420d>
19. de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Gayán P, Abad A, Corbella BM, et al. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel*. 2004;83(13):1749-57. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.03.003>
20. Mungse P, Saravanan G, Uchiyama T, Nishibori M, Teraoka Y, Rayalu S, et al. Copper-manganese mixed oxides: CO<sub>2</sub>-selectivity, stable, and cyclic performance for chemical looping combustion of methane. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014;16(36):19634-42. <https://doi.org/10.1039/C4CP01747A>
21. Xu L, Edland R, Li Z, Leion H, Zhao D, Cai N. Cu-Modified Manganese Ore as an Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion. *Energy & Fuels*. 2014;28(11):7085-92. <https://doi.org/10.1021/ef5017686>
22. Mohammad Pour N, Leion H, Rydén M, Mattisson T. Combined Cu/Mn Oxides as an Oxygen Carrier in Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). *Energy & Fuels*. 2013;27(10):6031-9. <https://doi.org/10.1021/ef401328u>
23. Durango EA, Forero CR, Velasco-Sarria FJ. Use of a Low-Cost Colombian Manganese Mineral as a Solid Oxygen Carrier in Chemical Looping Combustion Technology. *Energy & Fuels*. 2021;35(15):12252-9. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00587>
24. Forero CR, Gayán P, de Diego LF, Abad A, García-Labiano F, Adánez J. Syngas combustion in a 500 Wth chemical-looping combustion system using an impregnated Cu-based oxygen carrier. *Fuel Processing Technology*. 2009;90(12):1471-9. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.07.001>
25. Xu L, Sun H, Li Z, Cai N. Experimental study of copper modified manganese ores as oxygen carriers in a dual fluidized bed reactor. *Applied Energy*. 2016;162:940-7. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.167>

26. Orrego AJ. Tesis de maestría: Preparación y caracterización de transportadores sólidos de oxígeno basados en Fe y Mn modificados con CuO para combustión con captura de CO<sub>2</sub>. Cali: Universidad del Valle; 2017. <https://bibliotecadigital.univalle.edu.co/server/api/core/bitstreams/986adb2e-42f8-4c52-a552-73a55244fa21/content>
27. Velasco-Sarria FJ, Forero CR, Arango E, Adánez J. Reduction and Oxidation Kinetics of Fe-Mn-Based Minerals from Southwestern Colombia for Chemical Looping Combustion. *Energy & Fuels*. 2018;32(2):1923-33. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02188>
28. Stobbe ER, de Boer BA, Geus JW. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides. *Catalysis Today*. 1999;47(1-4):161-7. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00296-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00296-X)
29. Cabello A, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Adánez J. On the attrition evaluation of oxygen carriers in Chemical Looping Combustion. *Fuel Processing Technology*. 2016;148:188-97. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.004>
30. Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO<sub>2</sub> separation; application of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*. 2001;56(10):3101-13. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00007-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00007-0)
31. Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Celaya J. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*. 2007;62(1-2):533-49. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.09.019>
32. Arango E, Vasquez FG. Determinación de los parámetros cinéticos para la combustión usando minerales del suroccidente colombiano como transportadores sólidos de oxígeno. Cali-Colombia: Universidad del Valle; 2016. <https://bibliotecadigital.univalle.edu.co/server/api/core/bitstreams/7db2177b-3ec5-430b-86e4-8b683b521baf/content>
33. García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J, Abad A, Gayán P. Reduction and oxidation kinetics of a copper-based oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2004;43(26):8168-77. <https://doi.org/10.1021/ie0493311>
34. Son SR, Kim SD. Chemical-looping combustion with NiO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006;45(8):2689-96. <https://doi.org/10.1021/ie050919x>
35. Fogler HS. *Elements of Chemical Reaction Engineering*: Prentice Hall PTR; 2006. <https://books.google.com.co/books?id=xuHFGWkuxJsC>
36. Zafar Q, Abad A, Mattisson T, Gevert B, Strand M. Reduction and oxidation kinetics of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg-ZrO<sub>2</sub> oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*. 2007;62(23):6556-67. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.07.011>

37. Perreault P, Patience GS. Chemical looping syngas from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O over manganese oxide minerals. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2016;94(4):703-12. <https://doi.org/10.1002/cjce.22432>
38. Ksepko E, Babiński P, Nalbandian L. The redox reaction kinetics of Sinai ore for chemical looping combustion applications. Applied Energy. 2017;190:1258-74. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.01.026>
39. Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J. Reduction kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO + H<sub>2</sub>) for chemical-looping combustion. Energy and Fuels. 2007;21(4):1843-53. <https://doi.org/10.1021/ef070025k>
40. Abad A, Adánez J, Cuadrat A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion. Chemical Engineering Science. 2011;66(4):689-702. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.11.010>
41. Velasco-Sarria FJ, Forero CR, Adánez-Rubio I, Abad A, Adánez J. Assessment of low-cost oxygen carrier in South-western Colombia, and its use in the in-situ gasification chemical looping combustion technology. Fuel. 2018;218:417-24. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.078>
42. Linderholm C, Knutsson P, Schmitz M, Markström P, Lyngfelt A. Material balances of carbon, sulfur, nitrogen and ilmenite in a 100 kW CLC reactor system. Int J Greenhouse Gas Control. 2014;27:188. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.05.001>
43. Carrillo A, Forero CR. Characterization for Disposal of the Residues Produced by Materials Used as Solid Oxygen Carriers in an Advanced Chemical Looping Combustion Process. Applied Sciences. 2018;8:1787. <https://doi.org/10.3390/app8101787>
44. Adánez J, Cuadrat A, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F. Ilmenite activation during consecutive redox cycles in chemical-looping combustion. Energy and Fuels. 2010;24(2):1402-13. <https://doi.org/10.1021/ef900856d>
45. Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P. Modeling of the chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen-carrier. Combustion and Flame. 2010;157(3):602-15. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.10.010>
46. Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, Gayan P, de Diego LF. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. Progress in Energy and Combustion Science. 2012;38(2):215-82. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001>
47. UPME. Sistema de información minero Colombiano - SIMCO: Unidad de Planeación Minero-energética; 2024 [Available from: <https://www1.upme.gov.co/simco/Cifras-Sectoriales/Paginas/manganeso.aspx>].

48. Cabello A, Mendiara T, Abad A, Adáñez J. Techno-economic analysis of a chemical looping combustion process for biogas generated from livestock farming and agro-industrial waste. *Energy Conversion and Management*. 2022;267:115865. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115865>
49. Fleiß B, Priscak J, Hammerschmid M, Fuchs J, Müller S, Hofbauer H. CO<sub>2</sub> capture costs of chemical looping combustion of biomass: A comparison of natural and synthetic oxygen carrier. *Journal of Energy Chemistry*. 2024;92:296-310. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.01.048>

## Apéndice. Nomenclatura

DE: Air reactor

BCCS: Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> de bioenergía

bFB: Reactor de lecho fluidizado por lotes

CCP: Proceso de captura de carbono

CLC: Combustión química en bucle

$c_{Cu}$ : Costo de la solución de nitrato de cobre trihidrato

$\overline{C}_g^n$ : concentración media de gas reactivo en cada reactor

$c_{Mn}$ : Costo del mineral de Mn

$c_m$ : Costo de fabricación del portador de oxígeno

$c_{OC}$ : Costo del CO

$E_a$ : Energía de activación

FR: Reactor de combustible

$k$ : Constante de velocidad específica

$k_0$ : Factor preexponencial

$L$ : Longitud de la partícula plana

m: Masa del OC en el tiempo t

$m_c^*$ : tasa de circulación característica

$m_f$ : Masa de partículas elutriadas por debajo de 45  $\mu\text{m}$  en un tiempo  $\Delta t$

$m_{OC}$ : Masa total del OC alimentado al sistema

$m_{OC,j}$ : Inventario sólido requerido para transferir oxígeno en el FR y AR

$m_{ox}$ : Masa del estado oxidado OC

$m_{red}$ : Masa del estado reducido de OC

$n$ : Orden de reacción



OC: Portador de oxígeno sólido

PL: Vida útil de las partículas

$p_{TGA}$ : Presión parcial del combustible en el TGA

$R$ : Constante universal de gas

$RI$ : Índice de velocidad de reacción

$RI_{TGA}$ : Índice de velocidad de reacción en la prueba TGA

$RI_{bFB}$ : Índice de velocidad de reacción en la prueba de bFB

$R_o$ : Capacidad de transporte de oxígeno

SCM: Modelo de núcleo de contracción

SEM: Microscopía electrónica de barrido

T: Temperatura

t: Tiempo

TGA: Análisis termogravimétrico

XRD: Difracción de rayos X

XRF: fluorescencia de rayos X

$x_{Cu}$ : Fracción de masa de Cu impregnada

$X_g$ : Conversión de gas

$\bar{X}_{i,E j}$ : Conversión media del sólido en la entrada (i=o: oxidación o r: reducción)

$X_{ox}$ : Conversión de OC en oxidación

$X_{red}$ : conversión de OC en reducción

### Letras griegas

$\epsilon_g$ : Expansión volumétrica del gas después de la reacción

$\Delta X$ : Cambio de conversión de OC

$\Phi_j$ : reactividad característica en j= FR o AR

$\rho_m$ : Densidad molar de la fase activa de OC

$\tau_j$ : Tiempo total de conversión (j=o: oxidación o r: reducción)